

COMPUESTOS DE DINITROGÉNO, ETILENO Y OXIDO NÍTRICO DE ELEMENTOS DE LAS SERIES DE TRANSICIÓN: DERIVADOS DE MO, W E IR.

por

+
483

Pedro José Pérez Romero

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARÍA GENERAL

Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 177 número 76 del libro
correspondiente. 1991
Sevilla, 1991

Trabajo presentado para aspirar al
Título de Doctor en Química.
Sevilla, Junio de 1991.

El Jefe del Negociado de Tesía,

Alfonso Raffetto

Pedro José Pérez Romero

Fdo.: Pedro José Pérez Romero

El Director:

E. Carmona

Fdo.: Ernesto Carmona Guzmán
Catedrático de Química Inorgánica



AGRADEZCO:

Al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla las facilidades prestadas que han hecho posible la realización de esta Tesis.

Al Ministerio de Educación y Ciencia y a la DGICYT la concesión de una Beca durante el tiempo de realización de esta Tesis (PB86-0653).

Al Director de este trabajo, Dr. Ernesto Carmona Guzmán su inestimable ayuda y constante estímulo.

Al Dr. Manuel López Poveda su valiosísima colaboración.

A los Dres. Enrique Gutiérrez-Puebla y Angeles Monge de la Universidad Complutense de Madrid, la determinación de las estructuras cristalinas de algunos de los compuestos descritos en esta Memoria.

A los Servicios de Microanálisis y RMN de la Universidad de Sevilla su eficaz colaboración.

A la firma Bruker la realización de los espectros de RMN de alto campo (1D y 2D) de uno de los compuestos descritos en esta Memoria, que han permitido la caracterización del mismo.

A todos los compañeros del laboratorio la ayuda que en todo momento me prestaron.

A MI ESPOSA, MARIA.

INDICE

I. INTRODUCCION.....	1
I.1. COMPUESTOS DE COORDINACION CONTENIENDO LIGANDOS DINITROGENO U OXIDO NITRICO COORDINADO.....	2
I.1.1. Compuestos de dinitrógeno de los metales de transición.....	2
I.1.2. Complejos de los metales de transición conteniendo óxido nítrico coordinado.....	7
I.2. COMPUESTOS OLEFINICOS DE LOS METALES DE TRANSICION.	
I.2.1. Estructura, enlace y preparación.....	14
I.2.2. Activación en enlaces carbono-hidrógeno.....	20
a) En alcanos.....	21
b) En alquenos.....	24
c) Dimerización de olefinas.....	30
 II. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.....	 37
II.1. SINTESIS DE DINITROGENO Y NITROSIL COMPLEJOS DE Mo Y W.	
II.1.1. Síntesis de compuestos de dinitrógeno de molibdeno (0).....	39
II.1.2. Nitrosil complejos de Mo y W en estados de oxidación 0 y II.....	41
II.2. COMPUESTOS DE ETILENO DE MOLIBDENO E IRIDIO.....	48
II.2.1. Síntesis de bis-etilen-complejos de molibdeno (0).....	48
II.2.2. Compuestos de iridio que contienen al ligando hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato, Tp*	51

III. RESULTADOS Y DISCUSION.....	57
III.1. DINITROGENO Y NITROSIL COMPLEJOS DE Mo Y W.....	58
III.1.1. Compuestos de dinitrógeno de Mo(0).....	58
III.1.2. Nitrosil complejos de Mo y W en estados de oxidación 0 y II.....	73
III.2. COMPUESTOS DE ETILENO DE MOLIBDENO E IRIDIO.....	95
III.2.1 Compuestos de etileno de molibdeno.....	95
III.2.2 Compuestos de iridio que contienen al ligando hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato, Tp* .	111
IV. CONCLUSIONES.....	153
V. BIBLIOGRAFIA.....	158

I. INTRODUCCION

I.1. COMPUESTOS DE COORDINACION CONTENIENDO LIGANDOS DINITROGENO U OXIDO NITRICO COORDINADO.

I.1.1. Compuestos de dinitrógeno de los metales de transición.

Como es bien sabido, la molécula de dinitrógeno, N_2 , es muy inerte hasta el punto que todos los intentos realizados para reducir catalíticamente este gas a amoníaco, bajo condiciones de reacción suaves, similares a las de la enzima nitrogenasa, han resultado infructuosos. Entre las escasas transformaciones que esta molécula experimenta en condiciones moderadas figuran la formación de nitruros de Li y Mg y la de complejos con los metales de transición.¹

Se conoce un elevado número de complejos de esta clase en la mayoría de los cuales la molécula de N_2 se une de forma terminal, encontrándose en consecuencia enlazada al centro metálico a través de uno de los átomos de nitrógeno (Figura 1a). Las características estructurales y de enlace de estos compuestos, así como el estudio de su reactividad y otros aspectos importantes relacionados con los mismos se han discutido con detalle, y en algunos casos de forma exhaustiva y pormenorizada, en las diversas revisiones

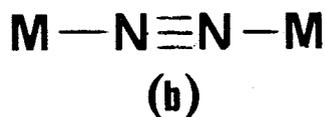
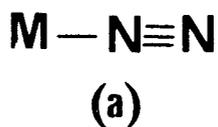


FIGURA 1

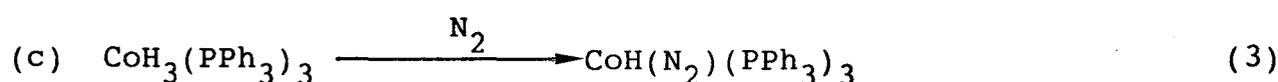
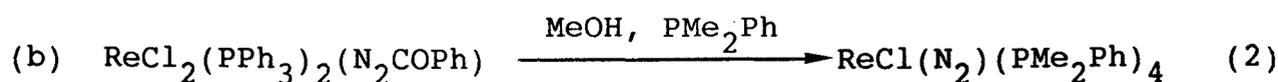
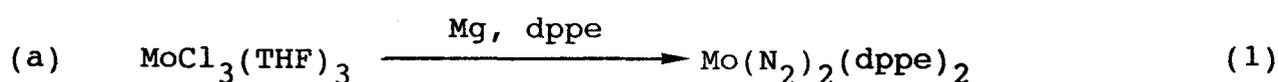
bibliográficas que sobre esta interesante línea de trabajo se han publicado en los últimos años. Por otra parte, en contribuciones

realizadas con anterioridad² por nuestro grupo de trabajo se han analizado algunos de los aspectos más significativos de la química de estos complejos. Por estas razones en la discusión que sigue se hará una breve mención de las propiedades y características generales de estas especies, con entendimiento de que los aspectos particulares de interés relacionados con su química se encuentran descritos en los trabajos antes mencionados, los cuales se corresponden con las referencias 3-5 de esta Tesis Doctoral.

La molécula de N_2 es isoelectrónica con la de monóxido de carbono, por lo que pueden efectuarse algunas comparaciones entre ellas. La de CO posee un orbital de tipo σ lleno, localizado sobre el átomo de carbono. Este es el orbital responsable del enlace sigma con el metal mientras que para la retrodonación electrónica $M \rightarrow CO$ se utiliza un orbital molecular Π^* vacío de esta molécula. La de N_2 posee orbitales análogos a los anteriores. Sin embargo, el orbital σ presenta menor energía que su homólogo del CO, probablemente debido a la mayor electronegatividad del nitrógeno, y por tanto el enlace sigma $M-N$ es más débil que el $M-CO$. Por otra parte, el orbital Π^* de la molécula de N_2 se encuentra muy localizado entre los dos átomos de nitrógeno y origina un solapamiento relativamente pequeño con los orbitales de la simetría apropiada del metal. Como resultado de todo ello el dinitrógeno se une al centro metálico más débilmente que el monóxido de carbono. Por otro lado, la retrodonación $M \rightarrow N_2$ juega un papel muy importante en la estabilidad del complejo y por ello sólo los fragmentos metálicos fuertemente básicos forman complejos estables con la molécula de N_2 . A diferencia del CO, las dos

mitades de la molécula de N_2 tienen idénticas características de enlace y en consecuencia el dinitrógeno puede también actuar como un ligando puente entre dos átomos metálicos (Figura 1b).

El primer complejo de dinitrógeno, $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$, fué aislado por Allen y Senoff en 1965 al intentar sintetizar el compuesto $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ por reacción del $RuCl_3$ con la hidrazina.⁶ En general, la preparación de los complejos de dinitrógeno se suele efectuar mediante alguno de los procedimientos siguientes: (a) reducción de un haluro metálico en presencia de ligandos estabilizadores apropiados (b) degradación de un ligando que contenga nitrógeno y (c) desplazamiento de un ligando lábil por dinitrógeno (ecs 1, 2 y 3).

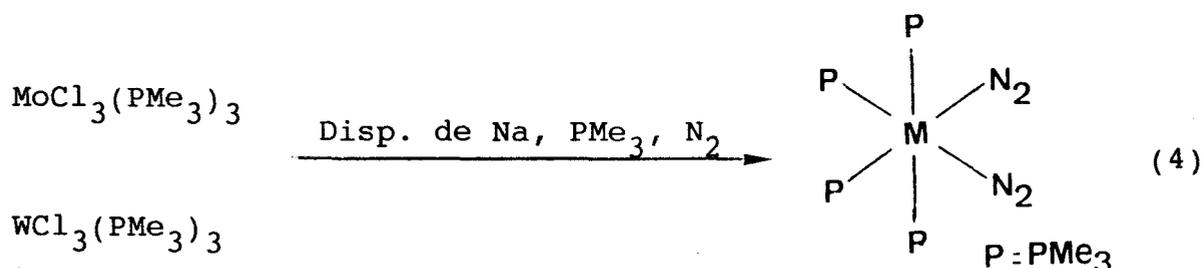


Los detalles experimentales concernientes a los procedimientos anteriores así como la aplicabilidad de estas transformaciones y otros aspectos de interés relacionados con las mismas se pueden encontrar en las referencias 7-9.

Un gran número de los estudios realizados con los complejos de N_2 se refiere³ a los elementos del grupo 6d, es decir, Cr, Mo y W, y en particular a los dos últimos. En general los compuestos de cromo suelen ser especies poco estables y muy reactivas por lo

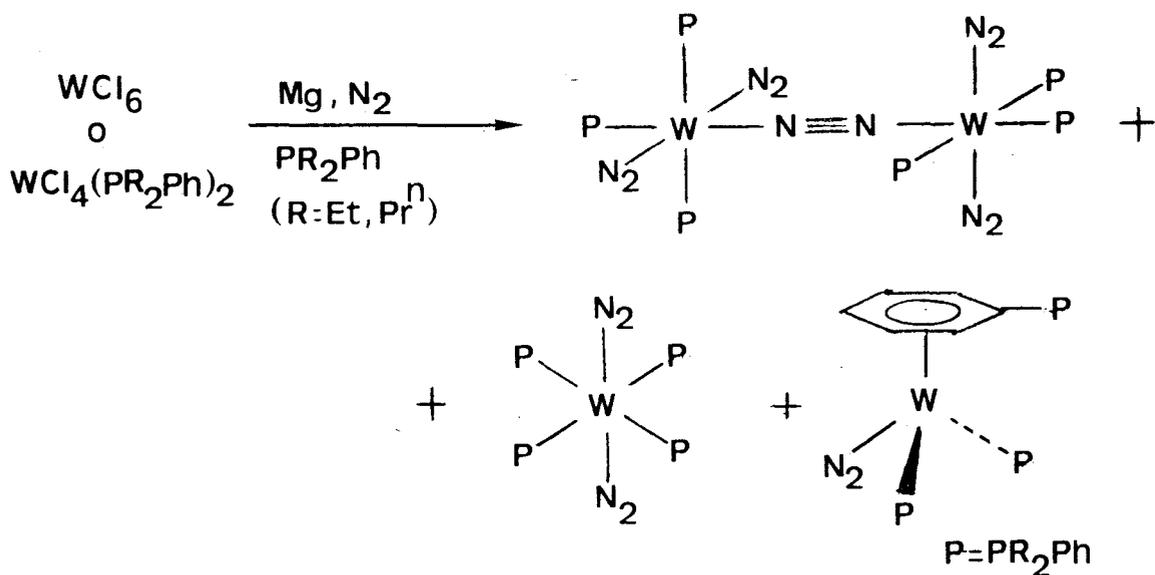
que su estudio entraña mayor dificultad. Así, los compuestos $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_2$ ¹⁰ y $\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{N}_2$ ¹¹ se han investigado en matrices a 20°K, mientras que el derivado de PMe_3 , $\text{cis-Cr}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ es mucho menos estable que los análogos de Mo y W^{12,13} y sólo se ha descrito en forma preliminar.¹⁴

Se conocen muchos compuestos de composición $\text{M}(\text{N}_2)_2\text{L}_4$ (M = Mo, W) en los que L representa a un ligando neutro, generalmente de tipo fosfina.⁴ Por su relación con los trabajos que se describen en esta Tesis pueden destacarse entre ellos los derivados de PMe_3 , $\text{cis-M}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$,^{12,13} que se preparan de acuerdo con las reacciones siguientes (ec. 4):



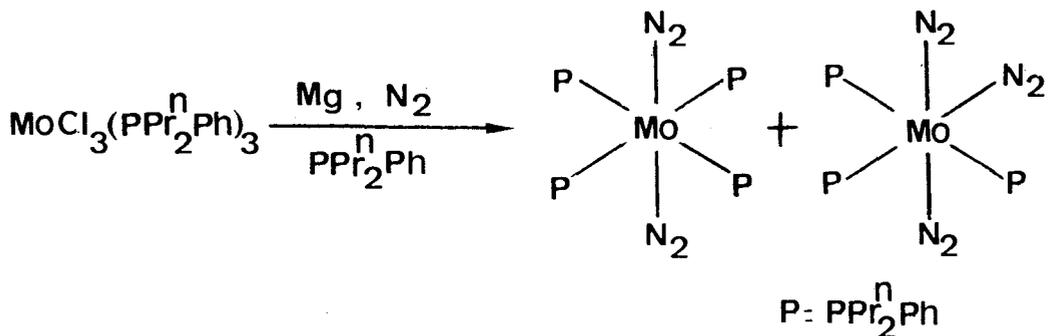
Resulta interesante destacar que la naturaleza del ligando fosfina ejerce una influencia importante en la naturaleza de los productos obtenidos y así la reducción de WCl_6 , o la de los complejos $\text{WCl}_4(\text{PR}_2\text{Ph})_2$ (R = Et, Prⁿ), con magnesio, en presencia de la correspondiente fosfina PR_2Ph , produce una mezcla de compuestos como se muestra en el Esquema I.¹⁵

Curiosamente, la reacción análoga de los complejos $\text{MoCl}_3(\text{PR}_2\text{Ph})_3$ origina resultados ligeramente diferentes. Así, cuando R = Et se aísla únicamente el complejo $\text{trans-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_4$, aunque existen evidencias espectroscópicas que indican¹⁶ la presencia en disolución de la



ESQUEMA I

especie binuclear $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_3]_2(\mu\text{-N}_2)$, análoga a la de wolframio que aparece en el Esquema I. Sin embargo, la reducción del compuesto $\text{MoCl}_3(\text{P}^n\text{Pr}_2\text{Ph})_3$ da lugar a una mezcla de compuestos identificados como las especies mononucleares que aparecen en el Esquema II. De ellas, el complejo $\text{mer-Mo}(\text{N}_2)_3(\text{PR}_2\text{Ph})_3$,



ESQUEMA II

caracterizado estructuralmente mediante difracción de rayos X, es

el primer compuesto estable de un metal de transición que contiene tres moléculas de N_2 coordinado.¹⁵

En trabajos anteriores, nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de diversos compuestos de dinitrógeno de los elementos Mo y W. Entre ellos figuran los ya mencionados $cis-M(N_2)_2(PMe_3)_4$,^{12,13} así como diversos mono(dinitrógenos)^{12,13} y otras especies conteniendo ligandos fosfina polidentados. Con objeto de completar estos estudios, en la presente Tesis Doctoral se ha analizado el sistema análogo de PEt_3 , cuyo desarrollo ha permitido, como se discutirá más adelante, la síntesis y caracterización del compuesto binuclear $[Mo(N_2)_2(PEt_3)_3]_2(\mu-N_2)$. Se han investigado algunas propiedades químicas de esta sustancia y en particular se han ensayado sus reacciones con H_2 , PMe_3 y C_2H_4 , cuyos resultados se describirán con detalle en la sección apropiada.

I.1.2. Complejos de los metales de transición conteniendo óxido nítrico coordinado.

Los nitrosil derivados de los metales de transición han sido intensamente estudiados en las últimas décadas.¹⁷ Las interesantes características estructurales de este grupo de sustancias, en parte derivadas de los distintos modos de enlace del ligando NO con el átomo metálico, unidas a la reactividad química del óxido nítrico coordinado y a la influencia de los diferentes modos de coordinación en la reactividad de sus compuestos organometálicos,¹⁸ han impulsado considerablemente el desarrollo de este campo de la Química.

En estado gaseoso, el óxido nítrico existe como una especie monómera que manifiesta un comportamiento paramagnético debido a la existencia de un electrón desapareado. Según la Teoría de Orbitales Moleculares, el electrón impar se sitúa en un orbital Π antienlazante (Figura 2) de forma que la configuración electrónica de esta molécula es $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\sigma_2, \Pi)^6(\Pi^*)$. La pérdida del electrón Π^* resulta relativamente fácil, como se desprende del bajo potencial de ionización del óxido nítrico (9.23 eV) y origina el catión nitrosonio, NO^+ , isoelectrónico con las moléculas de CO y N_2 . A diferencia de éstas, el óxido nítrico puede adoptar distintas geometrías en su coordinación a un centro metálico,

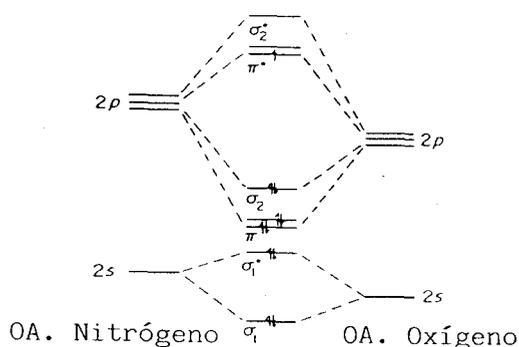


FIGURA 2

conociéndose nitrosil derivados que contienen a la agrupación NO con geometría lineal y angular.¹⁹ La geometría lineal es similar al modo de coordinación del monóxido de carbono. En esta forma de unión, el ligando nitrosilo actúa como donador de tres electrones, considerándosele formalmente como el catión NO^+ . Esta geometría implica una importante contribución de la componente Π al enlace M-NO (Figura 3). Para la geometría angular de la agrupación M-N-O existe únicamente una estructura de Lewis (Figura 3b) y en este

modo de enlace el ligando nitrosilo actúa formalmente como donador de un electrón, esto es, se comporta como el anión NO^- . Este modo

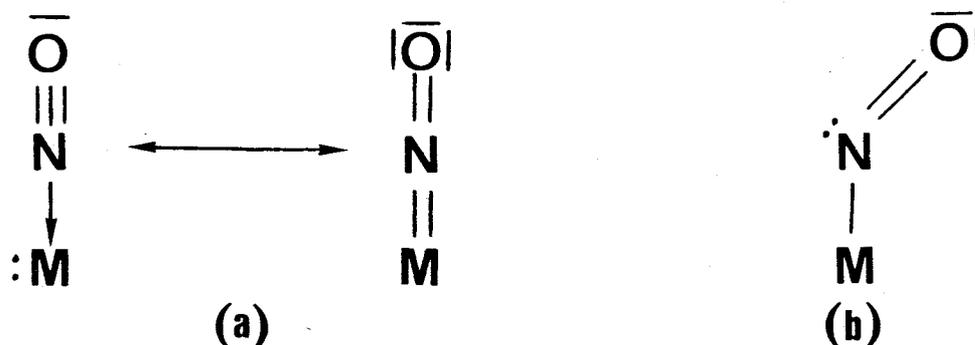


FIGURA 3

de coordinación fué propuesto por primera vez por Ibers y Hodgson en 1968 en el compuesto $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^+$.²⁰ De acuerdo con estas consideraciones, la formación del enlace entre la molécula de óxido nítrico y un ión metálico puede ocurrir, siempre en un sentido formal, a través de dos vías diferentes: donación de un electrón del NO al metal (originando NO^+) o donación de un electrón por el metal (con producción de NO^-). En ambos casos la especie resultante donaría al centro metálico el par de electrones no compartidos del átomo de nitrógeno.

Los valores de la frecuencia correspondiente a la vibración de tensión del enlace N-O, ν_{NO} , en los nitrosilos metálicos pueden proporcionar, en principio, información sobre el modo de coordinación del óxido nítrico. No obstante, al igual que sucede en la coordinación del monóxido de carbono, el grado de retrodonación en el modo lineal del enlace M-N-O está fuertemente influenciado por la carga del complejo, el estado de oxidación del metal y la naturaleza de los ligandos. De aquí que los valores de ν_{NO} se encuentren en un amplio rango de frecuencia (2000-1600

Tabla I. Datos estructurales y de IR de Complejos Nitrosilos Mononucleares

(A) Lineales

Complejo	$\nu(\text{NO})$ (cm^{-1})	$M-N-O$ ($^\circ$)	$M-N$ (Å)	$N-O$ (Å)
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	1944	178	1.63	1.13
$[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO}_2)_4\text{NO}]^{2-}$	1907	180	1.75	1.13
$[\text{RuCl}_3(\text{NO})]^{2-}$	1887	177	1.74	1.13
$[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	1845	180	1.74	1.16
$[\text{Os}(\text{OH})(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	1840	179	1.71	1.25
$[\text{Ni}(\text{Cp})\text{NO}]^{\text{a}}$	1820	180	1.68	1.10
$[\text{IrH}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]^{\text{a,b}}$	1780	175	1.68	1.21
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NO}]$	1759	180	1.80	1.15
$[\text{Os}(\text{CO})_2\text{NO}(\text{PPh}_3)_2]^+$	1750	177	1.89	1.12
$[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$	1725	174	1.66	1.21
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{NO}(\text{PPh}_3)]$	1713	178	1.78	1.15
$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{dppc})_2]^{\text{a}}$	1673	174	1.74	1.20
$[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}(\text{PPh}_3)_2]$	1661	174	1.76	1.18
$[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$	1660	176	1.71	1.21
$[\text{RuH}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]$	1640	176	1.80	1.18
$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNBu}^{\text{a}})_3\text{NO}]$	1630	173	1.73	1.15
$[\text{MoCp}_2(\text{Me})\text{NO}]$	1600	178	1.76	1.23
$[\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]$	1600	180	1.67	1.24

^aDatos de microondas. ^bIsómero negro.

(B) Angulares

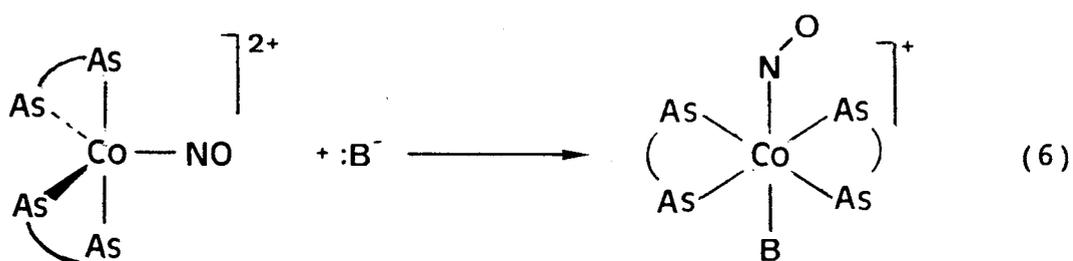
Complejo	$\nu(\text{NO})$ (cm^{-1})	$M-N-O$ ($^\circ$)	$M-N$ (Å)	$N-O$ (Å)
$[\text{Cr}(\text{NCO})\text{Cp}(\text{NO})_2]$	1818, 1783	171	1.72	1.16
$[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3\text{NO}]$	1803	170	1.72	1.17
$[\text{Ir}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^{\text{a}}$	1760, 1715	164	1.77	1.21
$[\text{IrH}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]^{\text{a,c}}$	1720	167	1.77	1.20
$[\text{IrI}(\text{CO})\text{NO}(\text{PPh}_3)_2]^{\text{a}}$	1720	125	1.89	1.17
$[\text{Ni}(\text{N}_2)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$	1710	153	1.69	1.16
$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3\text{NO}]$	1690	170	1.72	1.10
$[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^{\text{a}}$	1687	136	1.87	1.17
$[\text{IrCl}(\text{CO})\text{NO}(\text{PPh}_3)_2]^{\text{a}}$	1680	124	1.97	1.16
$[\text{Co}(\text{Ea})\text{NO}]^{\text{b}}$	1654	122	1.82	
$[\text{Co}(\text{Eb})\text{NO}]^{\text{c}}$	1635	123	1.83	
$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3\text{NO}]$	1630	135	1.75	1.07
$[\text{Os}(\text{OH})(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^{\text{a}}$	1630	128	1.98	1.12
$[\text{CoCl}(\text{NO})(\text{en})_2]^{\text{a}}$	1611	121	1.81	1.11
$[\text{Co}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]^{\text{a,d}}$	1610	119	1.87	1.15
$[\text{IrCl}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$	1560	123	1.94	1.03
$[\text{IrI}(\text{Me})\text{NO}(\text{PPh}_3)_2]$	1525	120	1.92	1.23

^aIsómero marrón. ^b $\text{E}_a = \text{N,N}'$ -etilenbis(acetilacetoininato)

^c $\text{E}_b = \text{N,N}'$ -etilenbis(benzoylacetoiminato). ^dIsómero negro.

cm^{-1}) como se muestra en la Tabla I, en la que se recogen los valores de ν_{NO} y del ángulo M-N-O para diversos nitrosilos metálicos. De estos datos puede inferirse que el valor de ν_{NO} no puede utilizarse para asignar de manera inequívoca una u otra geometría.

Atendiendo a las cargas formales, la coordinación de los iones NO^+ y NO^- se diferencia en dos electrones por lo que la interconversión de ambos modos de enlace podría tener lugar a través de una reacción redox intramolecular, si el ión metálico al que se encuentra enlazado el óxido nítrico tuviera dos estados de oxidación complementarios. Enemark y Feltham²¹ han demostrado que la simple adición de un nuevo ligando puede provocar un cambio en el modo de coordinación del grupo nitrosilo, como se muestra en la ec. 5, en la que se observa que el ligando nitrosilo coordinado modifica su geometría pasando de la lineal Co-N-O a una estructura angular. El compuesto que resulta es mucho más estable que un hipotético aducto de $20 e^-$.



Se conocen complejos de NO con iones metálicos de configuración d^n y diferentes números de coordinación. Entre estos, el cinco es el más común para los derivados de NO^- e iones metálicos de configuración d^6 . Todos estos compuestos presentan

geometría de pirámide cuadrada, con el ligando NO angular dispuesto en el vértice de la pirámide (Figura 4).¹⁸

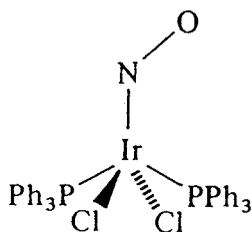


FIGURA 4

En cambio, en los compuestos análogos en los que la agrupación M-N-O es lineal, la geometría más común es la de bipyramide trigonal, con el ligando NO en una posición ecuatorial. Así ocurre, por ejemplo, en los compuestos $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NO})$,²² $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^+$ ²³ y $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$.²⁴ Además de éstas y otras muchas especies mononucleares, se conocen algunos compuestos en los que el ligando nitrosilo actúa como puente entre dos centros metálicos. Muchos de estos compuestos se han caracterizado estructuralmente mediante técnicas de difracción de rayos X pero la naturaleza de esta forma de enlace no se ha esclarecido de modo completo. Como ejemplo de especies de esta clase pueden mencionarse los compuestos $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NO})_2$ ²⁵ y $\text{Mn}_2(\text{NO}_2)(\text{II-Cp})_2(\text{NO})_3$ ²⁶ (Figura 5) los cuales presentan dos grupos NO que actúan como puentes entre dos centros metálicos.

Por lo que respecta a los elementos del grupo 6d, y en concreto al molibdeno y al wolframio, objeto de los estudios descritos en esta Memoria, se conoce en la actualidad un número

muy elevado de nitrosilos,⁴ aunque la inmensa mayoría de ellos contiene además un ligando ciclopentadienilo. Algunos de

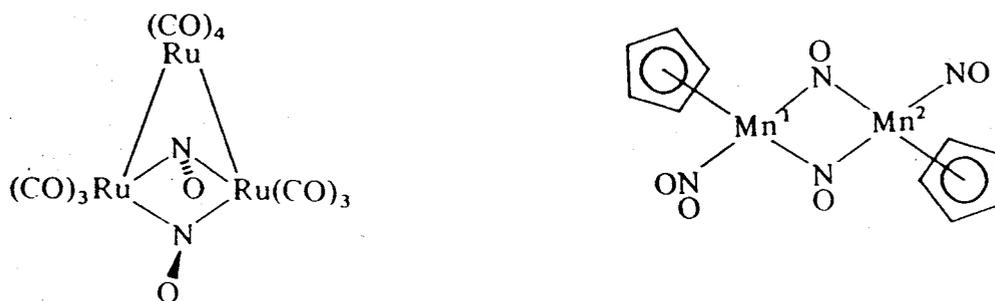


FIGURA 5

estos compuestos presentan propiedades químicas poco usuales, pudiéndose destacar en este sentido la reactividad característica que exhiben los compuestos de composición $Cp(M(NO)R_2)$ ($M = Mo, W$), descritos recientemente por Legzdins y col., frente al oxígeno y el azufre.²⁷⁻²⁹ Mientras que, como se acaba de indicar, los nitrosil derivados de molibdeno y wolframio que contienen grupos ciclopentadienilo son muy numerosos, los compuestos análogos que poseen como coligandos iones halogenuro o fosfinas terciarias son muchos más escasos, circunstancia que refleja probablemente las dificultades experimentales asociadas a la síntesis de estos compuestos. De hecho, con frecuencia las reacciones directas de los halo-fosfina complejos de Mo y W con NO conducen a especies que poseen grupos oxo u óxido de fosfina coordinados.³⁰

En los últimos años nuestro grupo de trabajo ha llevado a

cabo la preparación de una gran variedad de complejos de Mo y W en estado de oxidación cero, conteniendo PMe_3 y moléculas insaturadas como las de CO , N_2 , CO_2 , C_2H_4 y otras similares como ligandos.^{12,13,31} Para completar estos estudios se ha investigado durante la realización de esta Tesis el sistema análogo de óxido nítrico. Estas investigaciones han permitido el aislamiento de nitrosil derivados de composición $\text{MCl}_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$ y $\text{MCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) y el estudio de sus propiedades químicas. En particular, se han desarrollado diversas reacciones del monocloro complejo de molibdeno $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$ que incluyen la interacción con ligandos aniónicos bidentados NaS_2CX ($\text{X} = \text{NMe}_2, \text{OMe}$) y con moléculas neutras como el monóxido de carbono, el terc-butyl isonitrilo y el disulfuro de carbono. Los resultados de estos estudios, que se describen en una sección posterior de esta Memoria, se han publicado en fechas recientes.³²

I.2. COMPUESTOS OLEFINICOS DE LOS METALES DE TRANSICION.

I.2.1. Estructura, enlace y preparación.

El etileno, y en general las olefinas, constituyen un importante tipo de ligandos en Química Organometálica, de tal manera que en la actualidad se conoce un gran número de compuestos de estos hidrocarburos con los metales de transición. Estas especies juegan un importante papel en numerosas reacciones que transcurren en fase homogénea catalizadas por compuestos organometálicos de los metales de transición, y entre las que figuran las de hidrogenación, oligomerización, polimerización,

ciclación, hidroformilación, isomerización y oxidación de olefinas.³³

El primer compuesto olefínico de un metal de transición fue preparado por Zeise³⁴ en 1831 al calentar el PtCl_4 en etanol a ebullición. La estructura de la sal de Zeise no se determinó sin embargo hasta mediados del presente siglo cuando se demostró que se trata de hecho del compuesto $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura 6a).

La naturaleza de la unión entre la olefina y el metal en la sal de Zeise y en otros compuestos análogos se puede explicar mediante el modelo de Dewar, Chatt y Duncanson.³⁵ El enlace se

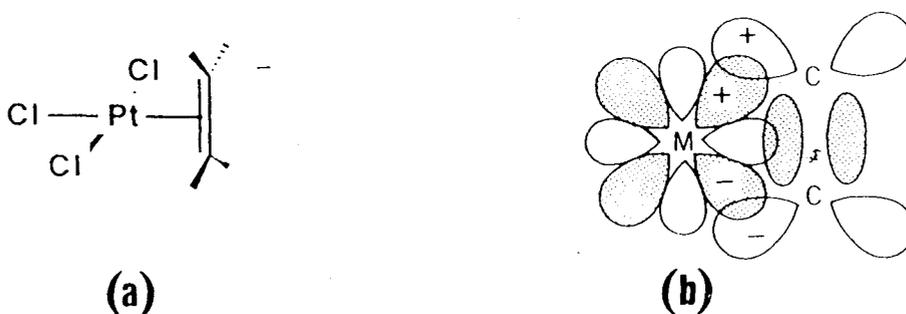


FIGURA 6

origina por una donación de los electrones π del enlace $\text{C}=\text{C}$ a un orbital $d\sigma$ vacío del metal acompañada por una retrodonación desde un orbital $d\pi$ lleno del centro metálico al nivel π^* vacío del alqueno (Figura 6b). Obviamente, la primera componente del enlace es de tipo σ y la segunda de tipo π . Al igual que sucede en los carbonilos metálicos, la componente σ del enlace es insuficiente para estabilizar el complejo y por ello sólo los metales capaces de efectuar la retrodonación de carga forman complejos estables con los alquenos.¹

La interacción metal-olefina produce un alargamiento de la

distancia que existe entre los dos átomos de carbono debido al debilitamiento del enlace C-C, consecuencia de la ocupación parcial del nivel Π antienlazante. El grado de retrodonación juega un papel primordial en este proceso y en algunos casos llega a ser tan elevado que el orden del enlace carbono-carbono se reduce hasta valores próximos a la unidad. La sal de Zeise presenta una distancia carbono-carbono de 1.375 Å, muy próxima a la observada para el etileno libre (1.337 Å),³⁶ mientras que en el complejo $Ta(\eta^5-C_5Me_5)(CHCMe_3)(\eta^2-C_2H_4)(PMe_3)$ la distancia entre los dos átomos de carbono es de 1.477 Å.³⁷ Estos dos casos constituyen ejemplos extremos de la agrupación metal-olefina: la sal de Zeise posee un ligando etileno en el que la retrodonación metal \rightarrow olefina es pequeña (Figura 7a). Por el contrario en el complejo de Ta antes mencionado la situación se asemeja más a la de un grupo metalaciclopropano (Figura 7b), en el que los átomos de carbono



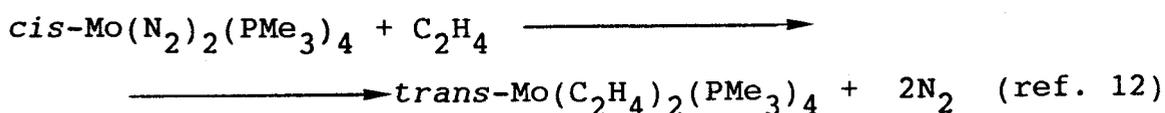
FIGURA 7

presentan una hibridación más próxima a la sp^3 que a la sp^2 típica de las olefinas libres.¹ Estas diferencias en la magnitud de la interacción M-olefina se manifiestan en algunas propiedades espectroscópicas de estos compuestos, como se comentará en el capítulo de Resultados y Discusión.

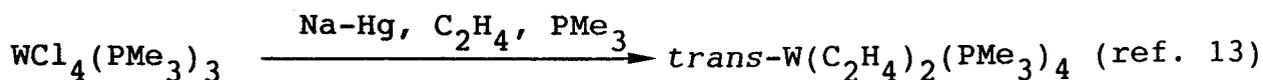
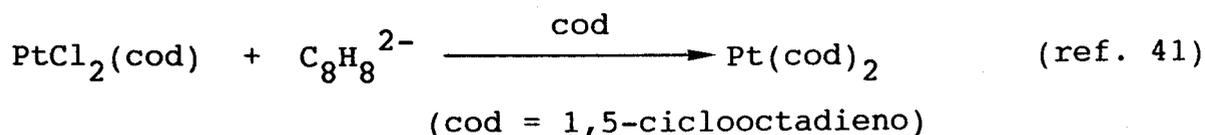
Al igual que los compuestos de dinitrógeno, los derivados olefínicos de los metales de transición constituyen un importante grupo de compuestos de características bien conocidas, ampliamente discutidas en numerosos textos y monografías especializadas.^{38,39} Por ello, y aparte de las consideraciones simples, y por otro lado bien conocidas, que se acaban de realizar sobre la naturaleza del enlace M-olefina, en esta sección se hará únicamente referencia a determinados aspectos de carácter general de los alqueno complejos que estén directamente relacionados con las investigaciones que se describen en esta Memoria.

Se conocen diversos procedimientos para la obtención de estos compuestos, de los cuales a continuación se mencionan algunos de los de carácter más general:

1. Reacciones de sustitución de ligandos lábiles:



2. Reducción, en presencia de la olefina, de un complejo metálico en estado de oxidación superior:



Una característica estructural importante de los complejos con olefinas es la existencia de una marcada preferencia conformacional en estado sólido, tendencia que se ha demostrado para muchos sistemas olefínicos mediante técnicas de difracción de rayos X. Así, en los complejos de geometría plano-cuadrada de iones de configuración d^8 (por ejemplo, la sal de Zeise) la molécula de olefina se dispone perpendicularmente al plano formado por el ión metálico y los restantes ligandos, mientras que en los complejos octaédricos de los iones de configuración d^6 y en los compuestos tipo sandwich angular, las conformaciones más favorables son las que se muestran en la Figura 8. De otro lado

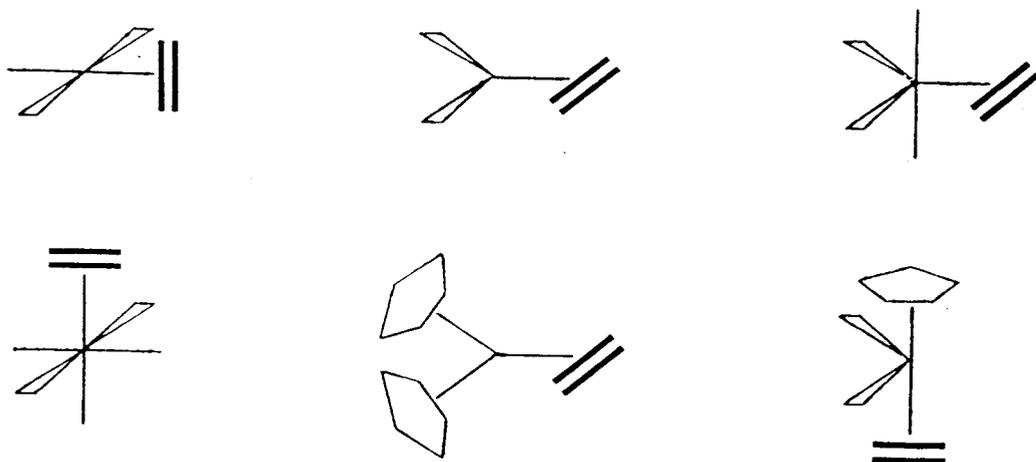


FIGURA 8

resulta interesante destacar que de las cuatro conformaciones posibles para los compuestos de tipo $trans-M(C_2H_4)_2L_4$ (Figura 9), en los que M es un ión de configuración d^6 , la más favorable, de acuerdo con los cálculos teóricos desarrollados por Veillard y sus colaboradores,⁴² es aquella en la que las dos moléculas de etileno se disponen mutuamente alternadas pero eclipsando los

correspondientes vectores *trans*-L-M-L del plano ecuatorial. Estas predicciones teóricas se han confirmado experimentalmente por nuestro grupo de investigación con la preparación y caracterización estructural, mediante técnicas de difracción de

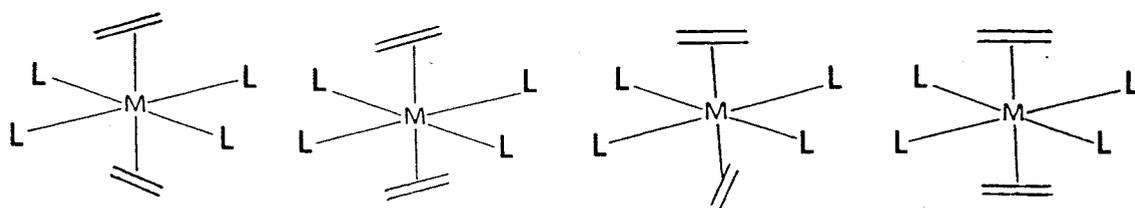


FIGURA 9

rayos X, de varios compuestos de esta clase.^{12,13}

La molécula de olefina coordinada puede rotar alrededor del eje del enlace M-olefina y la barrera de energía que dificulta la rotación suele ser de un orden de magnitud tal que el proceso se puede generalmente investigar mediante estudios de RMN de ^1H y ^{13}C a temperatura variable. El primer análisis de este fenómeno se realizó con el complejo $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ⁴³ en 1969 y desde entonces se han investigado otros muchos sistemas de este tipo.⁴⁴

Como continuación de los estudios realizados con anterioridad por nuestro grupo sobre etileno complejos de los metales de transición,^{12,13,31} se ha considerado de interés abordar, durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, la preparación de

nuevos complejos que contengan a esta molécula coordinada a un centro metálico. Se han investigado dos grupos de compuestos que corresponden a los elementos molibdeno e iridio. Los primeros se han escogido fundamentalmente con la finalidad de investigar los factores que hacen posible el acoplamiento de una molécula de C_2H_4 con otra de CO_2 en la esfera de coordinación de un metal para dar ácido acrílico o un grupo acrilato coordinado e incluyen, entre otros, al compuesto *trans*- $Mo(C_2H_4)_2(PMe_2Ph)_4$, el cual exhibe un comportamiento químico similar al derivado de PMe_3 ya estudiado por nosotros.^{12,31} En cuanto a los compuestos de iridio, se ha pretendido abrir una nueva línea de investigación con el estudio de un problema de gran interés y actualidad en Química Organometálica: la activación de los enlaces C-H de hidrocarburos saturados e insaturados. La discusión de este importante tema se pospone hasta la sección siguiente. Por el momento, y en lo que se refiere a los complejos etilénicos de Mo, cabe señalar que se ha preparado y caracterizado la especie *trans*- $Mo(C_2H_4)_2(PMe_2Ph)_4$ y se ha estudiado su reactividad frente a las moléculas de H_2 , N_2 , CO , $CNBU^t$ y CO_2 . Esta última interacción ha permitido el aislamiento de un acrilato complejo binuclear análogo al de PMe_3 ya descrito.^{31b}

I.2.2. Activación de enlaces carbono-hidrógeno.

La activación selectiva de los enlaces C-H y la subsiguiente funcionalización del fragmento orgánico que resulta, en condiciones experimentales suaves, constituyen un área de investigación de gran interés dentro de la Química Organometálica

moderna.⁴⁵ Estas transformaciones son de gran importancia en la actualidad, no sólo por su interés teórico, sino también por las posibilidades que ofrecen de conseguir, con alta selectividad, la conversión de materiales de partida fácilmente asequibles en otros de gran valor para la industria química que en el momento presente se obtienen mediante procesos claramente mejorables en términos prácticos o económicos.

La mayoría de los estudios realizados en la última década sobre la activación de enlaces C-H corresponden a hidrocarburos saturados, aunque muy recientemente han adquirido una considerable importancia las transformaciones análogas de los alquenos, en especial del C_2H_4 . Aunque en esta Memoria se consideran únicamente estos últimos procesos, por su interés se efectuará a continuación una breve descripción de diversas transformaciones en las que se produce la activación de enlaces C-H mediante complejos mononucleares de los metales de transición tanto en los alquenos como en los alcanos.

(a) Activación de enlaces C-H en alcanos.

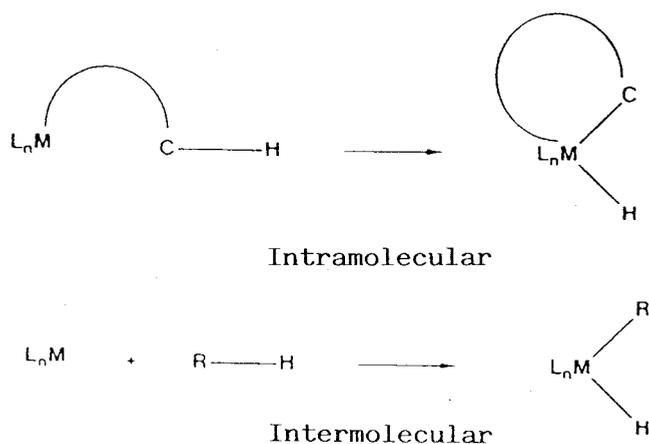
Estas reacciones pueden en principio transcurrir mediante alguno de los mecanismos siguientes:³⁹ adición oxidante, activación homolítica o activación heterolítica del enlace C-H. Alguno de estos mecanismos son también aplicables a la activación de los enlaces de los alquenos, como se discutirá más adelante.

Adición oxidante.

Dentro de este mecanismo resulta conveniente distinguir entre

dos vías posibles de adición, la intramolecular y la intermolecular (Esquema III). En ambos casos se forma un enlace metal-hidrógeno. En la reacción puede producirse, aunque no es necesario, un incremento de dos unidades en el estado de oxidación formal del metal.

Un ejemplo de activación de enlaces C-H por adición oxidante intramolecular lo constituye la pirólisis del complejo de platino⁴⁶ $\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2(\text{PEt}_3)_2$ (ec. 6), que corresponde a una



ESQUEMA III

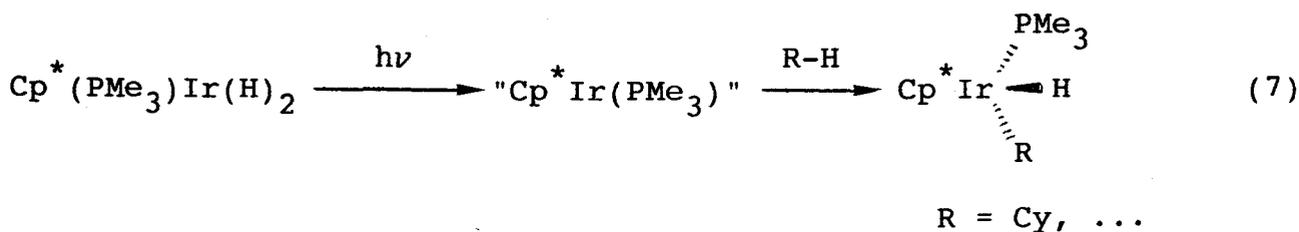
reacción de ciclometalación:



La pérdida de neopentano ocurre de manera concertada, mediante reacción de γ -eliminación por uno de los ligandos neopentilo, el cual forma el ciclo y expulsa al otro ligando alquilo como neopentano. En este caso no se produce cambio alguno en el estado de oxidación formal del metal.

La primera observación directa de adición oxidante de un

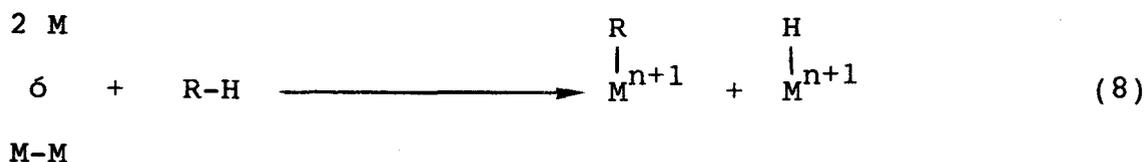
enlace C-H de un hidrocarburo saturado a un centro metálico fué hecha por Janowicz y Bergman⁴⁷ en 1982 (ec. 7) y constituyó la base para el desarrollo de las investigaciones de activación de los alcanos por los complejos de metales de transición.



Los numerosos datos experimentales disponibles indican que las especies del tipo "Cp* IrL" (L = CO, PMe₃, C₂H₄) son las responsables de estos procesos de activación de enlaces C-H tanto en los alcanos como en las olefinas.

Activación homolítica.

La activación homolítica de los enlaces carbono-hidrógeno inducida por dos centros metálicos transcurre según se muestra en la ec. 8:

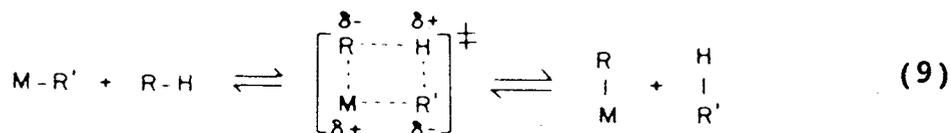


Este proceso es extremadamente raro³⁹ puesto que la reacción en el sentido de izquierda a derecha es termodinámicamente desfavorable, observándose de hecho con frecuencia la transformación inversa.

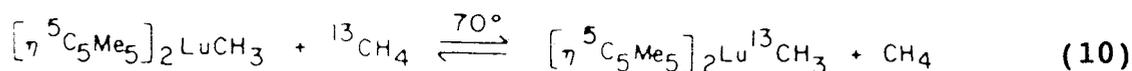
Activación heterolítica.

Un centro metálico de naturaleza electrofílica y un ligando

de carácter básico pueden atacar los enlaces carbono-hidrógeno de un hidrocarburo a través de un estado de transición de cuatro centros como se muestra en la ec 9:



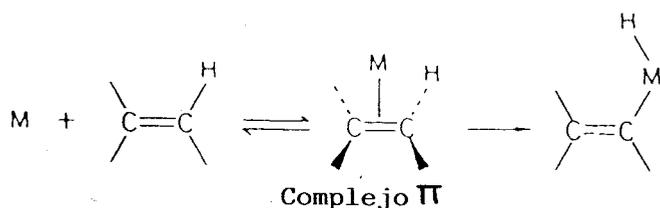
Como un ejemplo de este tipo de activación de enlaces C-H se puede mencionar el intercambio del grupo metilo del complejo $(Cp^*)_2LuCH_3$ ⁴⁸ con metano enriquecido isotópicamente en ¹³C (ec 10).



Este proceso se hace viable merced al alto grado de electrofilia del centro metálico de lutecio.

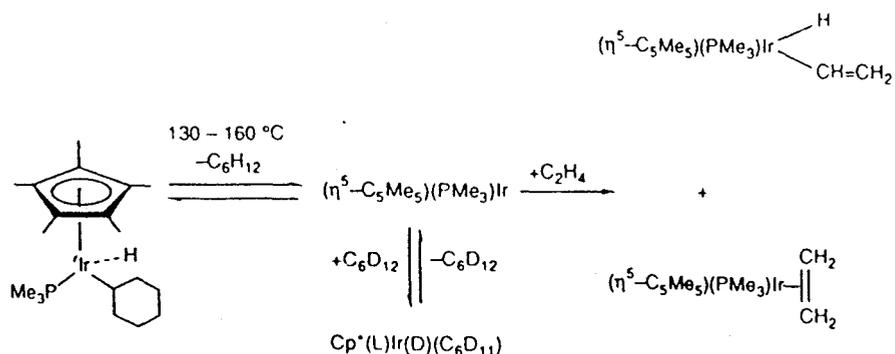
b) Activación de los enlaces C-H olefínicos.

Aunque los enlaces C-H de los hidrocarburos etilénicos y aromáticos son más fuertes que los de los alcanos (≈ 110 kcal.mol⁻¹ vs 96-102 kcal.mol⁻¹) los primeros se activan por lo general con mayor facilidad que los segundos en presencia de los complejos de los metales de transición. Este hecho se ha explicado por la posibilidad de coordinación del átomo metálico al sistema Π adyacente al átomo de H, como se muestra en el Esquema IV:



ESQUEMA IV

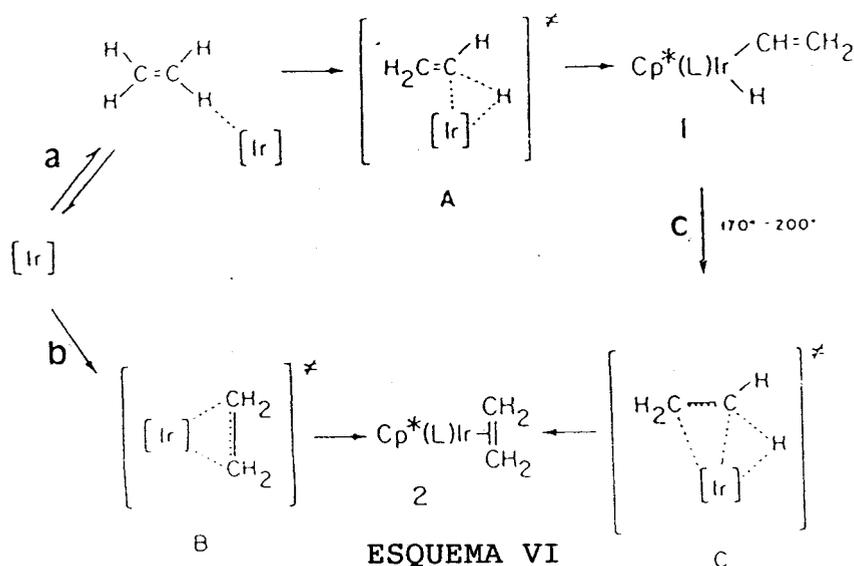
En el caso de los arenos, la necesidad de coordinación en la forma η^2 -areno se ha demostrado de forma concluyente en diversos compuestos de rodio⁴⁹ aunque la generalización de esta situación a otros sistemas metálicos no es inmediata. Por lo que respecta a la activación de los enlaces C-H olefínicos las evidencias experimentales existentes sugieren que, además de la coordinación II existe un camino de reacción directo que implica la adición oxidante de un enlace C-H.^{50,51} Las evidencias más concluyentes sobre la posibilidad de que la activación de los enlaces C-H de una olefina como el etileno ocurra de forma directa proceden de los estudios descritos recientemente por Bergman y colaboradores.⁵² Como se muestra en el Esquema V el calentamiento



ESQUEMA V

del complejo $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_{11})$ ($\text{Cp}^* \equiv \text{C}_5\text{Me}_5$), en ciclohexano genera el fragmento " $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)$ " el cual, en presencia de C_2H_4

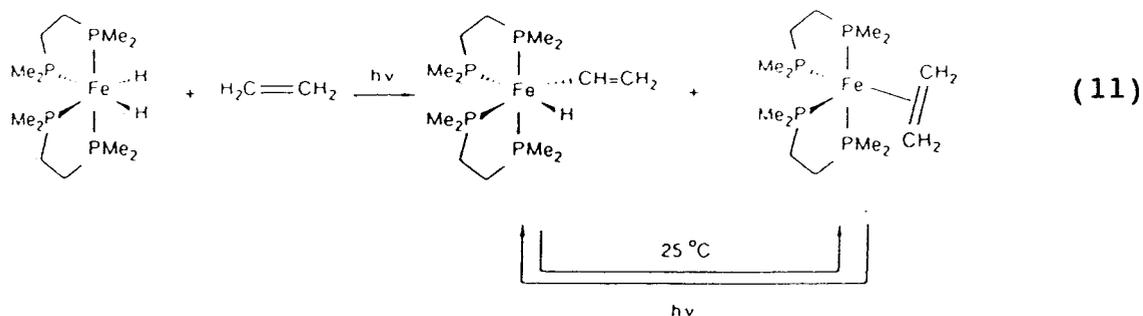
produce una mezcla de dos compuestos, un hidruro vinilo $\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{H})(\text{CH}=\text{CH}_2)$ y un complejo de etileno, $\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$. La proporción de estos productos es independiente de la temperatura y del tiempo de reacción y por ello es razonable suponer que ambos se forman mediante caminos de reacción diferentes. Como por otra parte el hidruro-vinilo se transforma en el complejo de etileno por calentamiento prolongado a temperaturas próximas a los 200°C se deduce que éste (es decir, el complejo de etileno) no puede ser un intermedio en la reacción de formación de aquél (el hidruro-vinilo). En el Esquema VI se muestra el mecanismo propuesto para explicar las transformaciones



anteriores, que incluye la existencia de tres caminos de reacción independientes: (a) que origina directamente el hidruro-vinilo; (b) que produce el complejo II y (c) que permite la conversión del primero en el segundo.

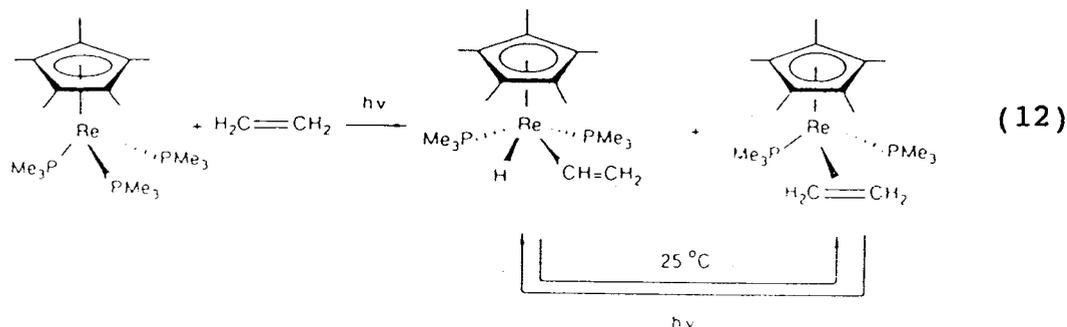
Los estudios de Bergman que se acaban de comentar se han extendido a otros sistemas. La especie $[\text{Fe}(\text{depe})_2]$,⁵¹ (depe = 1,2-bis(dietilfosfina)etano), generada fotoquímicamente a partir

del dihidruro $\text{Fe}(\text{H})_2(\text{depe})_2$, reacciona con el etileno en un proceso similar al anterior. Así, la irradiación de las disoluciones del complejo $\text{Fe}(\text{H})_2(\text{depe})_2$ en presencia de etileno produce una mezcla de los correspondientes complejos de hidruro-vinilo y etileno, en una proporción de 9:1 (ec. 11):

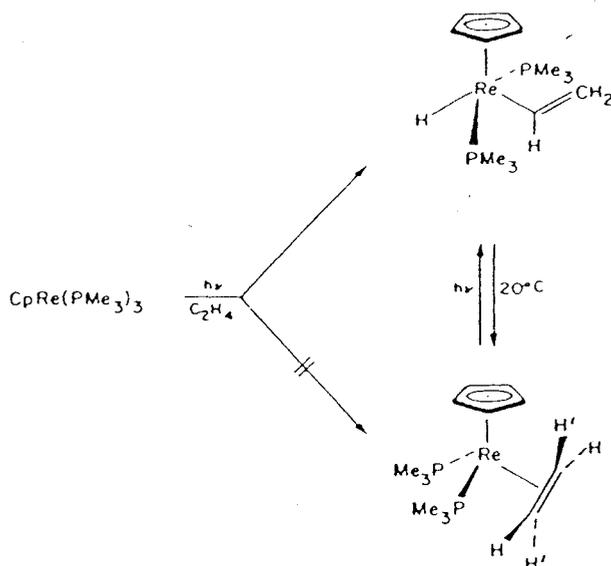


El complejo de hidruro-vinilo se transforma en el derivado de etileno por calentamiento mientras que éste se convierte en aquél por irradiación, hasta obtenerse de nuevo la mezcla de equilibrio 9:1. Los datos experimentales están de acuerdo con los de Bergman e indican una vez más que el complejo η^2 -etileno no es un intermedio en la reacción de inserción que conduce al hidruro-vinilo.

El complejo $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{PMe}_3)_3$ ⁵³ reacciona también con etileno, bajo radiación ultravioleta, a la temperatura ambiente, produciendo el aducto de etileno y el hidruro-vinil complejo en proporción de 1 a 10 (ec. 12). Dado que a esta temperatura tiene

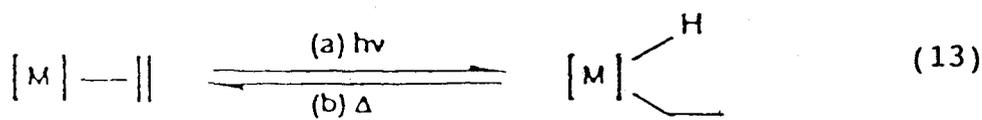


lugar la isomerización del complejo vinílico al aducto etilénico, el primero debe ser el producto cinético de la reacción, o lo que es lo mismo, el complejo etilénico no debe producirse directamente sino a través del hidruro-vinilo (Esquema VII).



ESQUEMA VII

Es importante destacar que la mayoría de los complejos mononucleares del tipo hidruro-vinilo que se conocen son termodinámicamente inestables respecto a sus isómeros de etileno, es decir, originan éstos por calentamiento, mientras que aquellos se pueden obtener por irradiación ultravioleta de los compuestos de etileno (ec. 13).⁵¹⁻⁵⁷ Esta situación se invierte sin embargo en complejos bi- y polinucleares debido probablemente a que en estas especies el grupo vinilo interacciona con más de un átomo metálico.



En la Tabla II se recogen algunos ejemplos representativos de los complejos que se ajustan a esta descripción. Se conocen no obstante dos sistemas^{58,59} en los que el orden de estabilidad se invierte. Estos últimos se recogen en la Tabla III y corresponden, como se observa, a complejos de Ir en un caso con un ligando de tipo hidrottris(pirazolil)borato y en el otro con una olefina funcionalizada (éster acrílico).

TABLA II

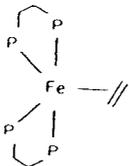
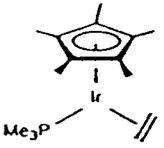
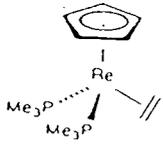
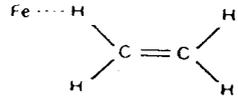
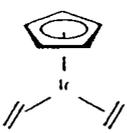
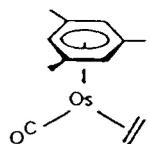
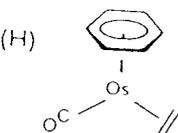
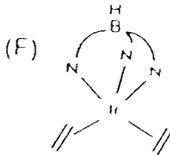
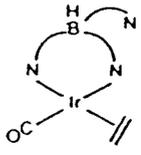
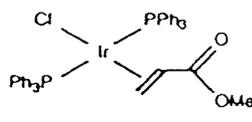
				
Ref.	51	52	53	54
			(H) 	(F) 
Ref.	55	56	56	57

TABLA III

		
Ref.	58	
		59

(c) Dimerización de olefinas.

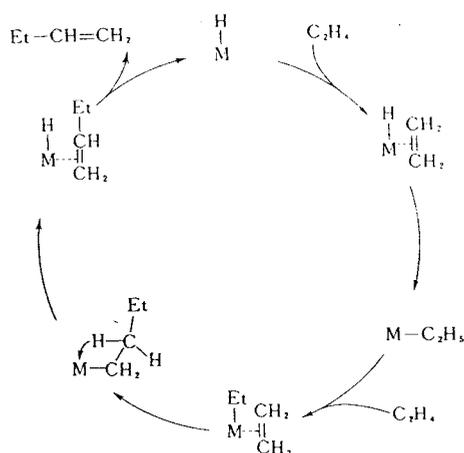
Un aspecto de gran importancia de la química de los compuestos con olefinas es el que se refiere a los procesos de oligo o polimerización de alquenos para dar olefinas superiores o polímeros.^{38,39} Entre dichos procesos conviene destacar, por su relación con algunos de los resultados que se describen en esta Memoria, las reacciones de dimerización, que en muchos casos constituyen importantes rutas para la síntesis de olefinas de alto peso molecular.

La dimerización de C_2H_4 , C_3H_6 y otras α -olefinas se puede catalizar mediante una gran variedad de sistemas, algunos de los cuales son catalizadores de tipo Ziegler. Uno de los más estudiados es el constituido por mezclas de sales de Ni ($NiCl_2$, $Ni(acac)_2$, etc) y $AlEt_3$. Estas mezclas originan un etil derivado de níquel, el cual es inestable respecto a la β -eliminación de hidrógeno y forma en consecuencia un hidruro que es al parecer la especie catalíticamente activa en el proceso de dimerización.⁶⁰ El ciclo catalítico correspondiente se muestra en el Esquema VIII, en el que para simplificar se han omitido los ligandos unidos al átomo metálico.

El proceso se inicia con la inserción de C_2H_4 en el enlace Ni-H para dar un etilo complejo, el cual puede experimentar la inserción de una segunda molécula de C_2H_4 formando un butil derivado. La eliminación de un átomo de H en β regenera el hidruro de níquel y produce 1-buteno, es decir, el producto de la dimerización.

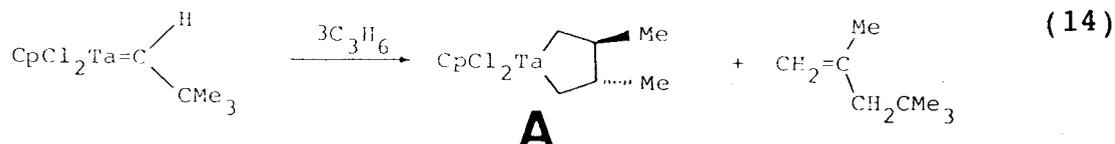
Los avances realizados en los últimos años en la química de

los metalaciclos han permitido proponer un mecanismo alternativo para la dimerización selectiva de olefinas (por ejemplo del



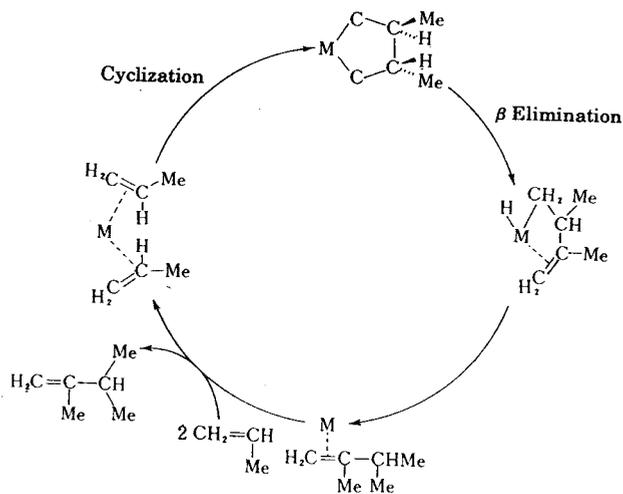
ESQUEMA VIII

propeno, que en principio puede dar lugar a ocho olefinas isoméricas). La reacción del compuesto $\text{CpTa(=CHCMe}_3\text{)Cl}_2$ con C_3H_6 , transcurre⁶¹ con formación de un tantalaciclopentano, como se muestra en la ecuación 14. El complejo A actúa como catalizador de



la dimerización del propeno y produce 2,3-dimetilbuteno-1 con una selectividad superior al 95%, a 35°C. En el Esquema IX se muestra el ciclo propuesto, en el que, para mayor simplicidad, no se han representado los ligandos unidos al átomo metálico. Como puede observarse, la eliminación de un átomo de H en β origina un hidruro-alkilo cuya eliminación reductora produce 2,3-dimetilbuteno-1. La coordinación de dos moléculas de olefina al fragmento metálico resultante regenera el catalizador y

permite, en consecuencia, reiniciar el ciclo. La elevada selectividad de esta transformación, a la que se ha hecho

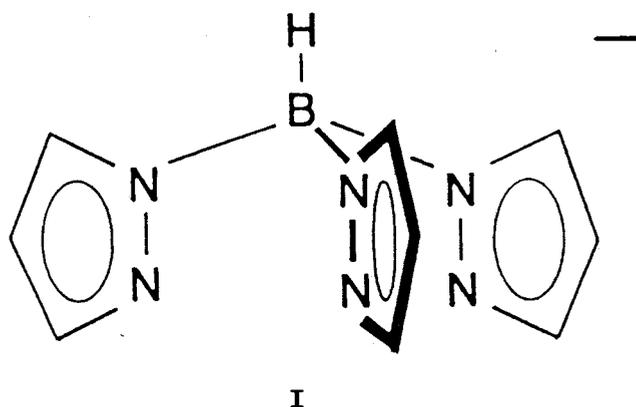


ESQUEMA IX

referencia, se puede atribuir al mayor impedimento estérico que supondría la unión al metal a través del átomo de carbono central.

A la vista del interés que suscita la activación de los enlace C-H por los complejos de los metales de transición (y en particular Rh e Ir), se decidió iniciar una nueva línea de trabajo en la que se abordara este problema utilizando complejos de Ir(I). La química de los derivados de este elemento conteniendo ligandos de tipo ciclopentadienilo es bien conocida y ha producido importantes resultados en este área. Dada la semejanza que existe entre los grupos ciclopentadienilo y los ligandos de tipo hidrottris(pirazolil)borato (Estructura I), puesta de manifiesto en

la bibliografía especializada en los últimos años se decidió llevar a cabo la preparación de compuestos de Ir(I) conteniendo



ligandos de este tipo. Al iniciarse nuestro trabajo existían pocos precedentes en la literatura sobre complejos de los elementos del grupo 9d con estos ligandos^{58,62} aunque durante la realización del mismo Oro y Crabtree^{57a,b} han descrito algunos compuestos similares a los investigados en esta Memoria. El trabajo que aquí se presenta toma como base de partida al compuesto $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (Tp^* = hidrottris(3,5-dimetil-1-pirazolil)-borato) cuya preparación y caracterización espectroscópica se describen. El estudio de sus propiedades químicas es de gran interés, y ha permitido obtener además de algunos compuestos de sustitución de fórmula general $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{dmpe}$), diversos complejos resultantes de la activación de un enlace C-H de una de las moléculas de C_2H_4 coordinadas (por ejemplo, $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C}_2\text{H}_4$), de reacciones de acoplamiento de los ligandos etileno o incluso de transformaciones más complejas. Todos estos resultados se describirán en la sección correspondiente de esta Tesis Doctoral.

Aunque al término de los distintos apartados de que consta esta Introducción se han indicado de forma resumida los estudios realizados en las respectivas áreas durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral, conviene, para facilitar la lectura y el análisis de la misma, efectuar una breve recapitulación en la que se recojan, siempre de forma resumida, dichos estudios.

Pueden distinguirse dos grandes capítulos, divididos cada uno a su vez en dos subapartados. La denominación de los mismos y su contenido se indica a continuación de manera esquemática.

III.1 Compuestos de dinitrógeno y óxido nítrico.

A. *Compuestos de dinitrógeno*: síntesis y caracterización espectroscópica del compuesto $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_3)_3]_2(\mu\text{-N}_2)$. Estudio de su reactividad frente a H_2 , PMe_3 y C_2H_4 . Compuestos 1 a 5.

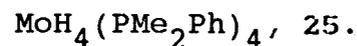
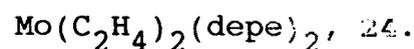
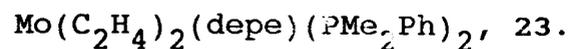
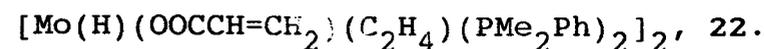
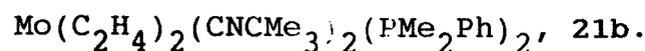
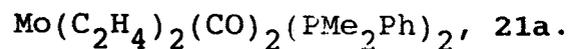
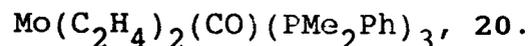
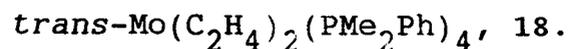
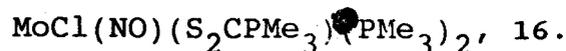
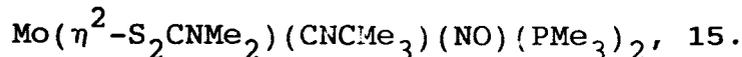
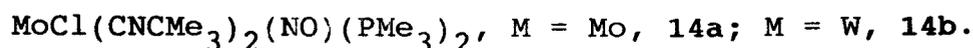
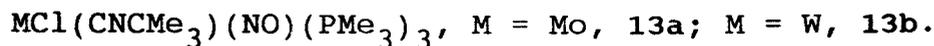
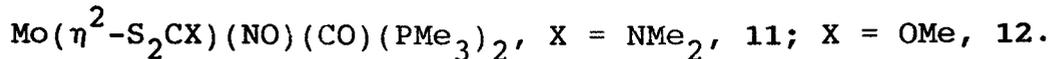
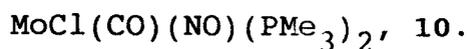
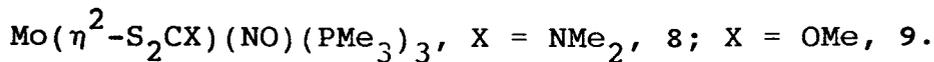
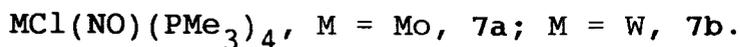
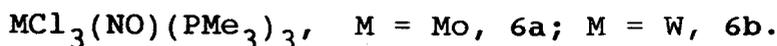
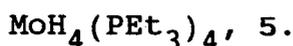
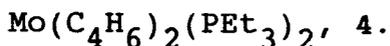
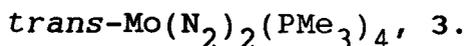
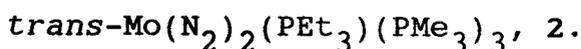
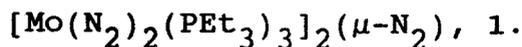
B. *Complejos de óxido nítrico*: preparación de los compuestos $\text{MCl}_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$ y $\text{MCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Reactividad del $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$ frente a: NaS_2CX ($\text{X} = \text{NMe}_2, \text{OMe}$), CO , CNBu^t y CS_2 . Compuestos 6 a 17.

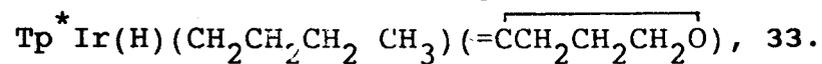
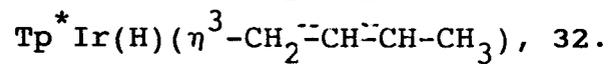
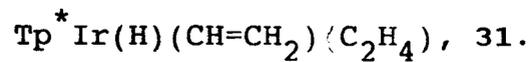
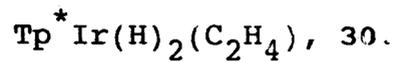
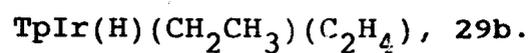
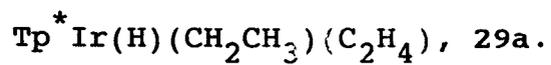
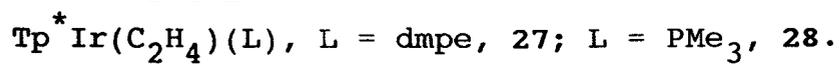
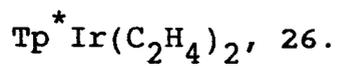
III.2 Compuestos de etileno.

A. *Complejos de molibdeno*: síntesis, estructura y reactividad (frente a H_2 , N_2 , CO , CNBu^t y CO_2) del compuesto *trans*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$. Compuestos 18 a 25.

B. *Derivados de iridio con ligandos hidrotris(pirazolil)-borato*: preparación del $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. Reacciones con PMe_3 , *dmpe*, H_2 , y tetrahidrofurano; activación térmica y fotoquímica. Se incluyen en este apartado los complejos 26 a 33.

A continuación se presenta una relación ordenada de los nuevos compuestos investigados durante la realización de esta Tesis.





II. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.

Los análisis elementales de los nuevos compuestos sintetizados en este trabajo se han realizado en el centro Pascher Microanalytical Laboratory, Remagen, Alemania, o en el Servicio de Microanálisis de la Universidad de Sevilla. Los espectros de IR se han registrado en espectroscopios Perkin-Elmer, modelos 684 y 883, y los de RMN en un espectrómetro Varian, modelo XL-200. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^{31}P se han determinado con respecto a H_3PO_4 (85%) como referencia externa, mientras que los de ^1H y ^{13}C están referenciados con respecto al tetrametilsilano, usando respectivamente las señales de resonancia de ^1H y ^{13}C del disolvente como referencia interna.

Como la mayoría de los compuestos preparados y de los reactivos utilizados reaccionan rápidamente con el oxígeno y el vapor de agua atmosféricos, todas las preparaciones y operaciones se han llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenck para este tipo de trabajos.⁶³

Los disolventes se han empleado completamente anhidros, eliminándose asimismo el oxígeno disuelto antes de su uso. El éter de petróleo empleado corresponde a la fracción con un intervalo de ebullición de 40-60°C.

Los ligandos trimetilfosfina,^{64a} trietilfosfina,^{64a} dimetilfenilfosfina,^{64b} terc-butil isonitrilo,⁶⁵ hidrotris(1-pirazolil)borato de potasio⁶⁶ e hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato de potasio⁶⁶ se han preparado mediante los procedimientos descritos en la bibliografía. Las fosfinas quelatantes $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$, dmpe, y $\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$, depe, se han obtenido a partir del derivado comercial 1,2-bis(diclorofosfina)etano,

$\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCl}_2$ por reacción con $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$ o $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{I}$, respectivamente. Los compuestos $\text{MoCl}_3(\text{L})_3$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$,^{67a} PMe_2Ph ^{67b}), $\text{WCl}_3(\text{PMe}_3)_3$ ^{67c} e $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ ⁶⁸ se han sintetizado siguiendo los métodos descritos en la bibliografía.

II.1. SINTESIS DE DINITROGENO Y NITROSIL COMPLEJOS DE MO Y W.

II.1.1. Síntesis de compuestos de dinitrógeno de molibdeno (0).

Preparación de $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_3)_3]_2(\mu\text{-N}_2)$, 1.

2.8 g (5 mmol) del compuesto $\text{MoCl}_3(\text{THF})_3$,^{67b} disueltos en 100 ml de THF, y 3 equivalentes de PEt_3 (2.3 ml, 15 mmol) se transvasan a un reactor de vidrio en el que pueden efectuarse reacciones con gases a presiones moderadas (2-5 atm) y en el que previamente se ha preparado amalgama de sodio al 1% (0.6 gr, 60 g de Hg). Una vez efectuado el transvase, el recipiente se carga con 3 atm de N_2 observándose que la mezcla de reacción, inicialmente de color rojo, vira a verde y se oscurece poco a poco hasta tomar nuevamente el color rojo a medida que progresa la reacción. Al cabo de 6 h de agitación se desaloja el gas hasta alcanzar la presión atmosférica y la mezcla que resulta se centrifuga. El disolvente se evapora bajo vacío y el residuo se extrae con acetona (20 ml), se centrifuga y se concentra bajo presión reducida. Por enfriamiento a -30°C se obtienen cristales de color rojo del complejo 1. Rdto: 50%.

Reacción del compuesto 1 con PMe_3 . Síntesis de los complejos $\text{trans-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_3)(\text{PMe}_3)_3$, 2, y $\text{trans-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$, 3.

trans-Mo(N₂)₂(PEt₃)(PMe₃)₃, 2.

Sobre una disolución del compuesto 1 (0.2 g, 0.20 mmol) en éter de petróleo (30 ml) se añaden 1.2 mmol de PMe₃ (1.2 ml de una disolución 1 M en THF) y se agita la mezcla durante 3 h a la temperatura ambiente. Al cabo de este tiempo se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo se disuelve en una mezcla éter de petróleo-Et₂O 1:3 (20 ml). Por enfriamiento a -20°C se obtienen cristales anaranjados del compuesto 2. Rdto: 80%.

trans-Mo(N₂)₂(PMe₃)₄, 3.

Aunque este complejo ha sido preparado anteriormente a este trabajo en este Departamento por otro procedimiento,⁶⁹ el descrito a continuación elimina algunas complicaciones de dicha síntesis, conduciendo a un único producto final, de elevada pureza y con un alto rendimiento.

Sobre una disolución del compuesto 1 (0.3 g, 0.3 mmol) en éter de petróleo (40 ml) se añaden 10 equivalentes de PMe₃ (3 mmol, 3 ml de una disolución 1 M en THF). La mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 18 h observándose la aparición de un sólido de color naranja que se filtra y se lava con éter de petróleo (2 x 20 ml). Este sólido se disuelve en Et₂O (40 ml) y se centrifuga la mezcla resultante obteniéndose una disolución que, por evaporación parcial del disolvente bajo vacío y enfriamiento a -20°C, origina cristales de color naranja del complejo 3. Rdto: 85%.

Reacción del complejo 1 con C₂H₄. Preparación de

$\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PEt}_3)_2$, 4.

0.25 g (0.25 mmol) del compuesto $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_3)_3]_2(\mu\text{-N}_2)$ se disuelven en éter de petróleo y se introducen mediante una cánula en un reactor de presión que se carga con 2 atm de C_2H_4 . La mezcla se agita durante 8 h a la temperatura ambiente, observándose una variación gradual del color de la mezcla de reacción desde el rojo inicial hasta prácticamente incoloro. Después de eliminar el exceso de C_2H_4 , se centrifuga la mezcla y el disolvente se evapora bajo vacío, extrayéndose el residuo con 30 ml de una mezcla de éter de petróleo y Et_2O (2:1), cuyo enfriamiento a -20°C proporciona cristales incoloros del compuesto 4. Rdto: 50%.

Reacción del complejo 1 con hidrógeno.

Una disolución del compuesto 1 (0.1 g, 0.1 mmol) en Et_2O (20 ml) se agita bajo una presión parcial de H_2 de 3 atm durante 6 h. El disolvente se evapora bajo presión reducida y el residuo se extrae con una mezcla de éter de petróleo- Et_2O 1:2 (15 ml). Por evaporación parcial del disolvente y enfriamiento a -20°C se obtienen cristales incoloros del compuesto $\text{MoH}_4(\text{PEt}_3)_4$ (5). Este compuesto se encuentra descrito en la bibliografía.⁷⁰

II.1.2. Nitrosil complejos de Mo y W en estados de oxidación 0 y II.

Preparación de los complejos $\text{MCl}_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$ ($M = \text{Mo}$, 6a; $M = \text{W}$, 6b).

A través de una disolución de $\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3$ (1.6 g, 3.7 mmol) en THF (40 ml) se burbujea óxido nítrico a una temperatura de 0°C

durante tres minutos, observándose la precipitación instantánea de un sólido de color amarillo que se filtra, se lava con éter y se seca bajo vacío. La adición de 20 ml de CH_2Cl_2 permite la disolución de este sólido y por centrifugación, evaporación parcial del disolvente bajo vacío y enfriamiento a -20°C se obtienen cristales de color amarillo-rojizo del compuesto **6a**, que pierden el brillo al secarse. Rdto: 75%.

El enfriamiento de la disolución de THF en la que se forma el compuesto produce cristales de color anaranjado del complejo que presentan la calidad suficiente para un estudio de difracción de rayos X. El compuesto análogo de wolframio, **6b**, se prepara de manera similar y se obtiene en forma de cristales de color naranja que también pierden el brillo al secarse. Rdto: 65%.

*Síntesis de los complejos $\text{MCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$ ($M = \text{Mo}$, **7a**; $M = \text{W}$, **7b**).*

1.8 g (3.86 mmol) del compuesto **6a** se suspenden en 50 ml de THF y se hacen reaccionar con amalgama de sodio al 1% (0.25 g de Na, 25 g de Hg) en presencia de un ligero exceso de PMe_3 (0.5 ml, 5 mmol). La mezcla se agita durante 6 h, se centrifuga y el disolvente se evapora bajo presión reducida hasta un volumen final de aproximadamente 5 ml. La adición de éter de petróleo (40 ml) origina la precipitación de un sólido de color amarillo que se filtra, se lava con éter de petróleo (2 x 20 ml) y se seca bajo vacío. El compuesto **7a** así obtenido se cristaliza por enfriamiento de disoluciones en THF a -20°C , resultando cristales de color amarillo. Rdto: 80%.

El complejo análogo de wolframio, **7b**, se prepara siguiendo un procedimiento similar y se obtiene como sólido cristalino de color amarillo con un rendimiento del 55%.

*Preparación de $\text{Mo}(\eta^2\text{-S}_2\text{CX})(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{X} = \text{NMe}_2$, **8**; $\text{X} = \text{OMe}$, **9**).*

Las reacciones de preparación de estos dos compuestos son similares. A modo de ejemplo representativo se describe con detalle la del complejo **8**.

0.6 gr (1.3 mmol) del compuesto **7a** se disuelven en THF (40 ml) y se hacen reaccionar con un equivalente de la sal de sodio del ditiocarbamato de dimetilo (0.19 g, 1.3 mmol). La mezcla de reacción, que adquiere instantáneamente un color rojo intenso, se agita durante 2 h, se evapora a continuación el disolvente bajo presión reducida y el residuo se extrae con una mezcla éter de petróleo-Et₂O 4:1 (25 ml). Se centrifuga, se concentra por evaporación parcial del disolvente y se enfría a -20°C, obteniéndose cristales de color rojo del compuesto **8**. Rdto: 60%.

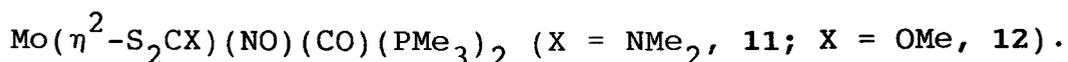
Utilizando la sal de potasio del xantato de metilo y siguiendo el procedimiento anterior se obtiene el complejo **9** en forma de cristales de color verde.

*Reacciones de los complejos **7a**, **8** y **9** con monóxido de carbono. Síntesis de $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$, **10**, y $\text{Mo}(\eta^2\text{-S}_2\text{CX})(\text{NO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{NMe}_2$, **11**; $\text{X} = \text{OMe}$, **12**).*

$\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$, **10**.

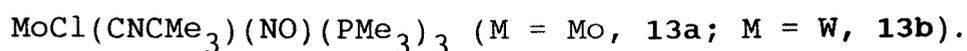
Una disolución del compuesto **7a** (0.4 g, 0.86 mmol) en THF (30

ml) se agita bajo una presión total de CO de 4 atm, a la temperatura ambiente, durante 4 h. El disolvente se evapora bajo presión reducida y el residuo se extrae con una mezcla éter de petróleo-Et₂O 4:1 (25 ml). Por enfriamiento a -20°C se obtienen cristales de color amarillo del complejo 10. Rdto: 65%.



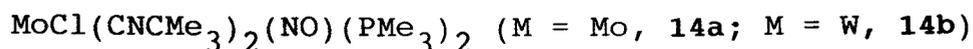
Mediante el procedimiento anterior y haciendo uso del material de partida apropiado (compuestos 8 y 9) disuelto en éter de petróleo se obtienen los complejos $\text{Mo}(\eta^2\text{-S}_2\text{CNMe}_2)(\text{NO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$, 11, y $\text{Mo}(\eta^2\text{-S}_2\text{COME})(\text{NO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$, 12, en forma de cristales de color rojo, por enfriamiento de disoluciones concentradas de los mismos en éter de petróleo. Rdto: 50%.

Reacciones de los compuestos 7a, 7b y 8 con *terc*-butil isonitrilo. Síntesis de los complejos $\text{MoCl}(\text{CNCMe}_3)(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$ ($M = \text{Mo}$, 13a; $M = \text{W}$, 13b), $\text{MoCl}(\text{CNCMe}_3)_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$ ($M = \text{Mo}$, 14a; $M = \text{W}$, 14b), y $\text{Mo}(\eta^2\text{-S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CNCMe}_3)(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$, 15.



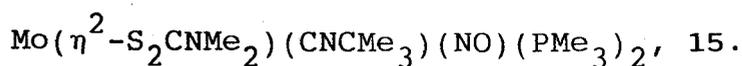
Sobre una disolución del compuesto 7a (0.46 g, 1 mmol) en THF (30 ml) se añade un equivalente de CNCMe_3 (1 ml de una disolución 1 M en THF) y la mezcla se agita durante 3 h al cabo de las cuales se evapora bajo presión reducida el disolvente y se extrae el residuo con THF (20 ml). La mezcla se centrifuga, se concentra por evaporación parcial del disolvente y se enfría a -20°C. Resultan así cristales de color amarillo del compuesto 13a con un rendimiento del 60%.

La preparación del compuesto análogo de wolframio requiere ligeras modificaciones del procedimiento anterior. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 60°C durante 12 h y se obtienen cristales de color amarillo con un rendimiento del 60%.



0.3 g (0.65 mmol) del compuesto 7a se disuelven en THF (40 ml) y se hacen reaccionar con 1.4 ml de una disolución 1 M de CNCMe₃ en THF. La sustitución de un segundo ligando fosfina del complejo 7a requiere 24 h de agitación a la temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo el disolvente se evapora bajo presión reducida y el residuo se extrae con 25 ml de THF. Se filtra y se enfría a -20°C, obteniéndose cristales de color amarillo del compuesto 14a. Rdto: 65%.

La síntesis del compuesto análogo de wolframio, 14b, se efectúa de manera similar, aunque la reacción se lleva a cabo a 60°C durante 3 h. Rdto: 75 %.



Sobre una disolución del compuesto 8 (0.25 g, 0.52 mmol) en THF (30 ml) se adicionan 1.5 ml de una disolución 1 M de CNCMe₃ en el mismo disolvente. Después de agitar durante 12 h a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción adquiere color rojo anaranjado. Se centrifuga, se evapora el disolvente bajo presión reducida y se extrae el residuo con 25 ml de una mezcla 4:1 de éter de petróleo-Et₂O. Al centrifugar de nuevo, concentrar bajo presión reducida y enfriar a -20°C se obtienen cristales de color

rojo del compuesto 15, que pierden el brillo al secarse. Rdto: 75%.

Reacción del compuesto 7a con CS₂. Síntesis del complejo MoCl(NO)(S₂CPMe₃)(PMe₃)₂, 16.

Se disuelven 0.65 g (1.4 mmol) del compuesto 7a en 40 ml de THF y se hacen reaccionar con un equivalente de CS₂ (1.5 ml de una disolución 1 M en THF) durante 24 h. Al término de la reacción se evapora el disolvente bajo vacío y el sólido que resulta se disuelve en CHCl₃ (10 ml), se centrifuga la mezcla, se concentra bajo vacío y se enfría a 0°C. Se obtienen de esta forma cristales incoloros del compuesto 16, algunos de los cuales presentan la calidad suficiente para un estudio de difracción de rayos X. Rdto: 75%.

La preparación de una muestra del complejo 16 enriquecida al 50% en ¹³CS₂ se lleva a cabo de forma análoga a la descrita para la especie de composición natural, mediante la utilización de una disolución de CS₂ en THF preparada con cantidades equimoleculares de ¹²CS₂ y ¹³CS₂.

Reacción del compuesto 16 con NaS₂CNMe₂. Síntesis de Mo(η²-S₂CNMe₂)(S₂CPMe₃)(NO)(PMe₃), 17.

Sobre una suspensión del complejo 16 (0.47 g, 1 mmol) en THF (40 ml) se añaden 0.15 g de dimetilditiocarbamato de sodio. La mezcla se agita durante 12 h a la temperatura ambiente, tiempo durante el cual adquiere color amarillo, el disolvente se evapora bajo vacío y el residuo se extrae con tolueno (10 ml) y se filtra

y concentra. Por enfriamiento a -20°C se obtienen cristales de color amarillo del compuesto 17 que pierden el brillo al secarse. Rdto: 50%.

Tabla IV. Datos analíticos de los compuestos 1-17				
Análisis % (a)				
Compuesto	Color	C	H	N
1	rojo	41.5 (41.0)	9.0 (8.5)	13.6 (13.3)
2	naranja	36.0 (36.1)	8.5 (8.4)	11.2 (11.2)
3	naranja	31.8 (31.5)	8.6 (7.8)	11.8 (12.2)
4	blanco	54.7 (54.5)	10.1 (9.5)	
5	blanco	50.0 (50.3)	11.6 (11.1)	
6a	amarillo	24.0 (23.4)	5.8 (5.8)	2.5 (3.0)
6b	naranja	19.6 (19.6)	4.8 (4.9)	2.1 (2.5)
7a	amarillo	30.9 (30.9)	7.6 (7.7)	2.7 (3.0)
7b	amarillo	26.5 (26.0)	6.4 (6.5)	2.5 (2.5)
8	rojo	30.9 (30.3)	6.7 (6.9)	5.1 (5.9)
9	verde	29.1 (28.6)	6.5 (6.5)	2.7 (3.0)
10	amarillo	28.5 (28.7)	6.3 (6.4)	3.0 (3.3)
11	rojo	28.3 (28.1)	5.7 (5.6)	6.4 (6.5)
12	rojo	26.5 (26.1)	5.1 (5.0)	3.3 (3.3)
13a	amarillo	36.0 (34.9)	7.8 (7.4)	5.8 (5.8)
14a	amarillo	40.0 (40.0)	7.5 (7.5)	8.7 (8.7)
14b	amarillo	34.5 (33.8)	6.6 (6.3)	7.2 (7.4)
15	rojo	28.3 (28.1)	5.7 (5.6)	6.4 (6.5)
16	amarillo pálido	26.2 (25.7)	5.7 (5.8)	2.6 (3.0)
17	amarillo	24.9 (25.3)	4.6 (5.0)	5.1 (5.9)

^aValores calculados entre paréntesis.

II.2. COMPUESTOS DE ETILENO DE MOLIBDENO E IRIDIO.

II.2.1. Síntesis de bis-etilen complejos de molibdeno (0).

Preparación de trans-Mo(C₂H₄)₂(PMe₂Ph)₄, 18.

Se agitan 3.1 g (5 mmol) del compuesto MoCl₃(PMe₂Ph)₃ disueltos en THF (100 ml) vigorosamente en presencia de amalgama de sodio al 1% (1 g de Na, 100 g de Hg) y un equivalente de PMe₂Ph al tiempo que se burbujea C₂H₄ a través de la mezcla de reacción. Tras 3 h de agitación la suspensión resultante se transvasa a otro matraz y se añaden 125 ml de THF, agitando fuertemente hasta la total disolución del sólido de color naranja suspendido. La disolución así obtenida se centrifuga para separar el NaCl formado durante la reacción. Tras evaporar el disolvente bajo presión reducida, el residuo se lava, en frío, con éter de petróleo, y se seca en vacío. Se obtienen 2.1 g del compuesto 18 en forma de sólido de color naranja. Rdto: 60%.

El compuesto 18 solo resulta soluble cuando se trabaja bajo atmósfera de dinitrógeno. Al trabajar en estas condiciones la especie existente en disolución es en realidad el derivado *trans-mer-Mo(C₂H₄)₂(N₂)(PMe₂Ph)₃*, 19, que constituye el material de partida para las siguientes preparaciones. Conviene señalar que además de este compuesto se encuentra presente un equivalente de PMe₂Ph como consecuencia de su disociación del compuesto 18.

Reacción del complejo 18 con monóxido de carbono. Preparación de los compuestos Mo(C₂H₄)₂(CO)(PMe₂Ph)₃, 20, y Mo(C₂H₄)₂(CO)₂(PMe₂Ph)₂, 21a.

Las reacciones de preparación de estos compuestos son muy

similares. A través de una disolución del complejo 18 (0.3 g, 0.42 mmol) en THF (30 ml) enfriada a -80°C se burbujea CO durante 5 min. El color anaranjado de la disolución inicial vira hacia amarillo. El disolvente se evapora bajo presión reducida y el residuo se extrae con una mezcla éter de petróleo-Et₂O 1:1 (20 ml). Se centrifuga, se concentra bajo vacío y se enfría a -20°C , obteniéndose cristales de color amarillo del compuesto 20. Rdto: 60%.

El complejo 21a se sintetiza mediante un procedimiento análogo al anterior, llevando a cabo la reacción a la temperatura ambiente. Por enfriamiento de sus disoluciones en éter de petróleo-Et₂O (4:1) se obtiene en forma de cristales incoloros. Rdto: 75%.

Síntesis de $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNCMe}_3)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$, 21b.

0.2 g (0.28 mmol) del compuesto 18 se disuelven en THF (40 ml) y se añaden mediante una jeringa 2.2 equivalentes de terc-butil isonitrilo (2.2 ml de disolución 1 M en THF). Tras 2 h de agitación se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo se disuelve en éter de petróleo (10 ml). Se filtra, se concentra bajo vacío y se enfría a -20°C . Se obtienen así cristales de color amarillo del compuesto 21b, con un rendimiento del 75%.

Reacción del compuesto 18 con dióxido de carbono. Síntesis del complejo $[\text{Mo}(\text{H})(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]_2$, 22.

A través de una disolución del compuesto 18 (0.25 g, 0.35

mmol) en THF (30 ml) se burbujea CO_2 durante 15 min. El disolvente se evapora bajo presión reducida y el residuo se extrae con acetona. Se filtra y se concentra bajo vacío y al enfriar a -20°C se obtienen cristales incoloros del compuesto 22. Rdto: 60%.

Preparación de los complejos $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})_{2-n}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{2n}$ ($n = 1, 23; n = 0, 24$).

A una disolución de color naranja del compuesto 18 (0.35 g, 0.5 mmol) en THF (30 ml) se le añaden 0.5 ml de una disolución de depe, 1 M en THF. La mezcla de reacción se agita 30 min observándose durante este tiempo un enrojecimiento del color de la misma. Tras evaporar el disolvente bajo vacío y extraer el residuo con acetona (50 ml), se enfría a -20°C resultando cristales de color rojo del compuesto 23. Rdto: 80%.

El complejo 24 se obtiene de manera análoga al anterior, aunque usando 2 equivalentes de depe y llevando a cabo la reacción a 60°C durante 3 h. Por enfriamiento a -20°C de disoluciones de acetona se obtienen cristales blancos del complejo 24.

Reacción del complejo 18 con hidrógeno.

Una disolución del complejo 18 (100 mg, 0.14 mmol) en THF (15 ml) se hace reaccionar con hidrógeno mediante burbujeo de este gas a través de una cánula inmersa en la disolución. La mezcla de reacción toma color amarillo muy pálido, y tras evaporar el disolvente y extraer el residuo con acetona (10 ml) se obtienen, por enfriamiento, cristales incoloros del complejo $\text{MoH}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$, 25 descrito con anterioridad en la bibliografía.⁷¹

II.2.2. Compuestos de iridio que contienen al ligando hidrottris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato, Tp^* . Síntesis del complejo $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (26).

A pesar de estar descrita en la bibliografía la preparación del compuesto $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$,⁶⁸ material de partida de los compuestos de esta sección, resulta conveniente indicar su preparación:

Se suspenden 10 g de $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ en una mezcla de agua (90 ml), isopropanol (50 ml) y cicloocteno (20 ml) y se calienta a reflujo durante 8 h. Al cabo de este tiempo se deja decantar, se tira el líquido sobrenadante y se añaden 125 ml de etanol sobre el sólido aceitoso de color anaranjado que se ha formado durante la reacción. Se agita vigorosamente y se filtra. Se repite esta operación una vez más con etanol y otra con éter de petróleo. Se seca en vacío a 60°C durante 1 h obteniéndose el producto deseado en forma de sólido anaranjado. Rdto: 80%.

El complejo 26 se prepara como sigue: se suspende 1 g (1.11 mmol) del compuesto $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ en 80 ml de THF a -20°C y a través de la mezcla se burbujea etileno durante 10 min. Al cabo de este tiempo sobre la disolución incolora así obtenida se añaden 0.75 g (2.23 mmol) del tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borohidruro de potasio, KTp^* , disueltos en 40 ml de THF. La mezcla de reacción toma un color amarillo, que se oscurece gradualmente durante el curso de la reacción y tras 8 h de agitación a la temperatura ambiente la disolución presenta un comportamiento dicróico, observándose una coloración azul-verdosa pálida a la luz reflejada

y rojiza a la luz transmitida. El disolvente se evapora a sequedad bajo presión reducida y el residuo se extrae con una mezcla de Et_2O y CH_2Cl_2 1:1 (50 ml), se centrifuga para eliminar el KCl formado en la reacción y se concentra bajo vacío. Por enfriamiento a -20°C se obtienen cristales de color verde muy pálido, casi blanco, del compuesto 26. Rdto: 70%.

Preparación de $\text{Tp}^\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{dmpe})$, 27.*

Se disuelven 0.2 g (0.37 mmol) del compuesto 26 en 30 ml de THF y sobre esta disolución se añade 1 equiv de dmpe (0.4 ml de una disolución 1 M en THF). La mezcla se agita durante 8 h, al cabo de las cuales se evaporan las sustancias volátiles bajo vacío. La extracción del residuo con una mezcla $\text{Et}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1 (40 ml), seguida de filtración, concentración por evaporación parcial del disolvente y enfriamiento a -20°C permite la obtención de cristales de color amarillo pálido del compuesto $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{dmpe})$ con un rendimiento del 75%.

Reacción del $\text{Tp}^\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con PMe_3 . Preparación del complejo $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$, 28.*

Sobre una disolución del compuesto 26 (0.2 g, 0.37 mmol) en THF (40 ml) se adicionan 0.4 ml de disolución de PMe_3 1 M en THF. Al cabo de 6 h de agitación a la temperatura ambiente se evapora el disolvente bajo vacío y el residuo se extrae con una mezcla 2:1 de éter de petróleo- Et_2O (30 ml). Se filtra, se evapora parcialmente el disolvente y se enfría a -20°C . Se obtiene así un sólido microcristalino de color blanco identificado como el

compuesto $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)$ (28). Rdto: 65%.

Reacción del compuesto $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con H_2 . Aislamiento de las especies $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$ (29a) y $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ (30).

Una disolución del compuesto 26 (0.3 g, 0.55 mmol) en THF (30 ml) se hace reaccionar con hidrógeno a la temperatura ambiente bajo una presión total de este gas de 2 atm, durante 12 h. Al término de este período de tiempo se purga al exterior el exceso de H_2 y se evapora el disolvente hasta sequedad. El espectro de ^1H RMN del residuo indica la existencia de dos especies en proporción aproximada de 3:2. La cristalización del producto bruto así obtenido desde sus disoluciones en éter de petróleo, Et_2O , acetona o mezclas de estos disolventes conduce, en todos los casos, a sólidos cristalinos de la mezcla original. La separación efectiva de ambos productos se consigue mediante cromatografía en columna, utilizando gel de sílice como soporte y éter de petróleo como eluyente. De esta manera se pueden obtener ambos productos con un grado de pureza analítica. En primer lugar se separa el complejo $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$ (29a) mientras que el segundo compuesto se identifica como $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ (30). Una vez separados, ambos complejos se pueden cristalizar desde disoluciones de éter de petróleo, obteniéndose en forma de cristales incoloros.

Resulta conveniente señalar que la proporción en la que se obtienen los complejos anteriores (3:2, 29a:30) es independiente del tiempo de reacción y se mantiene invariable para períodos comprendidos entre 2 y 48 h. También conviene hacer notar que no se observa interconversión de los compuestos 29a y 30 bajo las

condiciones experimentales que se indican a continuación:

- Reacción de 29a con H₂ (2 atm), en THF, durante 24 h.

- Reacción de 30 con C₂H₄ (2 atm), en THF, durante 24 h.

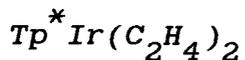
La reacción del compuesto análogo al 26, $\text{TpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$,^{57a,b} en el que Tp representa al ligando tris(1-pirazolil)borohidruro, previamente descrito por Crabtree y Oro, con hidrógeno, en las condiciones establecidas anteriormente, conduce, con independencia del tiempo de reacción a una única especie, el complejo $\text{TpIr}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$, 29b, que se obtiene en forma de cristales de color amarillo pálido por enfriamiento de disoluciones concentradas de éter de petróleo-Et₂O 2:1.

Activación fotoquímica del complejo $\text{Tp}^\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (26).*

Preparación de $\text{Tp}^\text{Ir}(\text{H})(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)$, 31.*

Cuando una disolución del compuesto 26 (0.2 g, 0.37 mmol) en benceno o Et₂O (50 ml) se fotoliza con una lámpara de filamento de mercurio (500W, luz ultravioleta) durante 2 h se obtiene una mezcla de dos productos en una proporción aproximada de 6:1 (según datos de ¹H RMN). Como en el caso anterior, las correspondientes sustancias puras no se pueden obtener por cristalización fraccionada pero pueden sin embargo separarse mediante cromatografía en columna (soportada en gel de sílice, con éter de petróleo como eluyente). El primer producto que se eluye es el hidruro vinilo $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)$, 31, mientras que el segundo no se ha podido caracterizar de manera completa, debido por una parte al bajo rendimiento con que se obtiene y por otra a su descomposición parcial durante el proceso cromatográfico.

Reacciones de transformación térmica del complejo



a) Síntesis del hidruro-alilo $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{H})(\eta^3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3)$, 32.

0.25 g (0.46 mmol) del compuesto 26 se disuelven en ciclohexano, C_6H_{12} , (10 ml) y la disolución que resulta se calienta durante 24 h a 60°C . Al cabo de este tiempo el disolvente se evapora bajo presión reducida y el residuo se extrae con éter de petróleo (10 ml). Por enfriamiento de esta disolución se obtiene un sólido microcristalino de color blanco del complejo $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{H})(\eta^3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3)$ (32). Rdto:80%.

b) Preparación del alquilideno complejo $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(=\overline{\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}})$, 33.

Una disolución del complejo 26 (150 mg, 0.27 mmol) en THF (10 ml) se agita a 60°C durante 5 h. Al cabo de este tiempo el disolvente se evapora bajo vacío y el residuo se analiza mediante RMN de ^1H , detectándose la presencia de dos especies en una proporción de 2:3. La primera de ellas se identifica fácilmente como el complejo 32 mientras que la especie mayoritaria se ha caracterizado como el carbeno complejo arriba indicado. La separación de ambos compuestos se hace efectiva mediante cristalización fraccionada desde disoluciones de éter de petróleo, recogándose ambos productos como sólidos microcristalinos de colores amarillo pálido (33, primer producto en cristalizar) y blanco (32, segundo producto en cristalizar), respectivamente.

Tabla V. Datos analíticos de los compuestos 20-33

Compuesto	Color	Análisis % (a)		
		C	H	N
20	amarillo	58.9 (58.6)	7.0 (6.9)	
21a	blanco	54.6 (54.5)	6.2 (6.2)	
22	amarillo	52.6 (53.4)	6.4 (6.3)	
23	rojo	55.9 (56.8)	8.5 (8.5)	
24	blanco	49.8 (51.0)	9.3 (9.9)	
26	verde pálido	41.1 (41.8)	5.8 (5.5)	15.0 (15.4)
28	blanco	41.9 (42.5)	6.7 (6.3)	13.2 (13.5)
29a	amarillo	41.8 (41.7)	6.0 (5.8)	14.9 (15.3)
30	blanco	39.5 (39.2)	5.6 (5.4)	16.3 (16.1)
31	blanco	41.8 (41.8)	5.7 (5.5)	15.4 (15.4)
32	blanco	41.8 (41.8)	5.7 (5.5)	15.4 (15.4)
33	amarillo	43.7 (44.7)	6.3 (6.1)	13.0 (13.6)

^aValores calculados entre paréntesis.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

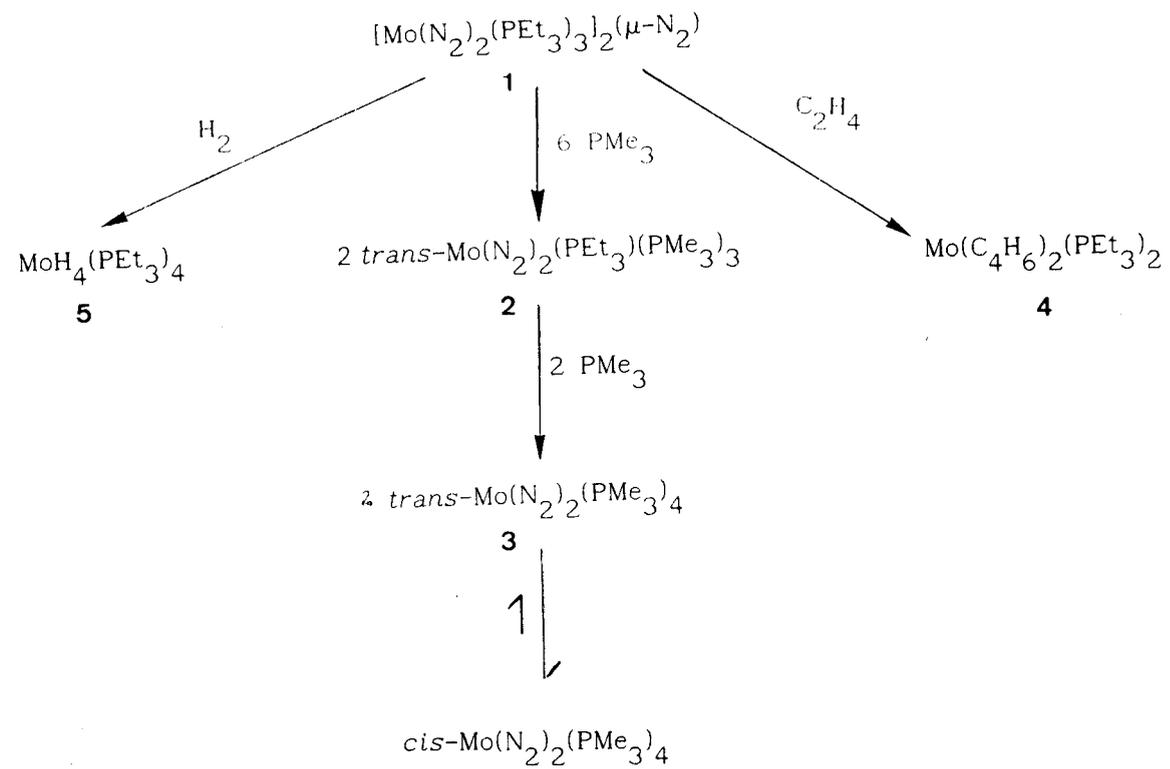
III.1. COMPUESTOS DE DINITROGENO Y NITROSIL DERIVADOS DE MO Y W.

En esta sección se describen la síntesis y caracterización espectroscópica de diversos complejos que contienen a los ligandos dinitrógeno u óxido nítrico unidos a un átomo metálico (Mo o W). La discusión se iniciará con el estudio de los complejos de dinitrógeno de Mo(0) con PEt_3 y PMe_3 como coligandos y de las reacciones de éstos con etileno e hidrógeno. En un segundo apartado se describirán diversos nitrosil complejos de Mo y W en estado de oxidación bajo (0 y II).

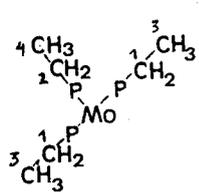
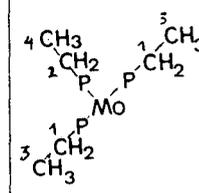
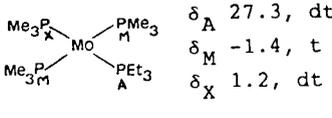
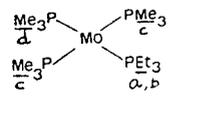
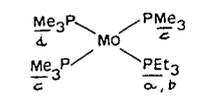
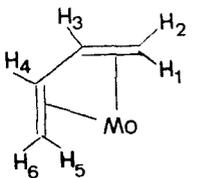
III.1.1. Compuestos de dinitrógeno de Mo(0).

Los datos analíticos y espectroscópicos correspondientes a estos compuestos se recogen en las Tablas IV y VI. El Esquema X muestra las reacciones que dan lugar a los mismos.

En trabajos realizados con anterioridad en nuestro Departamento se ha descrito la formación de los compuestos de dinitrógeno $\text{cis-M}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ y $\text{M}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_5$ ($\text{M} = \text{Mo y W}$)^{12,13} y su reactividad frente a diversos ligandos como el etileno y el dióxido de carbono.^{31a} El interés de estos compuestos hizo aconsejable la extensión de su estudio a otros análogos conteniendo ligandos fosfina diferentes. La adición de una disolución de $\text{MoCl}_3(\text{PEt}_3)_3$ en THF, a una suspensión de amalgama de sodio al 1% en el mismo disolvente, origina la formación de un producto que puede aislarse en forma de cristales de color rojo y para el que los datos analíticos indican composición $\text{Mo}_2(\text{N}_2)_5(\text{PEt}_3)_6$ (ec. 15). El espectro de IR de esta sustancia



ESQUEMA X

Compuesto	RMN ^a			IR ^b
	³¹ P	¹ H	¹³ C	
1	22.7, t $2J_{PP} = 16$ 19.6, d	 δ_1 1.78, ct, $3J_{HH} = 7.5$ $2J_{HPapar} = 2$ δ_2 1.53, cd, $3J_{HH} = 8$ $2J_{HP} = 4.6$ δ_3 1.1, m δ_4 0.95, dt, $3J_{HH} = 7.5$ $3J_{HP} = 13$	 δ_1 18.3, t, $J_{CPapar} = 8$ δ_2 21.5, d, $1J_{CP} = 15$ δ_3 7.8, s δ_4 8.3, s	$\nu_{N_2} = 1950$
2	 δ_A 27.3, dt δ_M -1.4, t δ_X 1.2, dt $2J_{AM} = 2J_{MX} = 7.5$ $2J_{AX} = 107.5$	 δ_a 1.05, dt, $3J_{HP} = 13$ $3J_{HH} = 7.5$ δ_b 1.69, dc, $3J_{HH} = 7.5$ $2J_{HP} = 4.7$ δ_c 1.30, t, $J_{HPapar} = 2.2$ δ_d 1.28, d, $2J_{HP} = 5.3$	 δ_a 8.7, s δ_b 22.9, d, $1J_{CP} = 14.3$ δ_c 21.6, t, $J_{CPapar} = 7$ δ_d 20.2, d, $1J_{CP} = 15.5$	$\nu_{N_2} = 1950$
3	0.34, s $W_{1/2} = 5$ Hz	1.27, pst, $J_{HPapar} = 2$	21.0, psq, $J_{CPapar} = 4.5$	$\nu_{N_2} = 1930$
4	27.7, s $W_{1/2} = 4$ Hz	 H_3 } 4.3, m H_4 } 3.4, m H_2 } 1.4, m H_6 } 1.3, m H_1 -0.65, m H_5 -0.86, m 1.5, m, PCH ₂ CH ₃ 0.87, m, PCH ₂ CH ₃	81.6, s, =CH- 68.5, s, =CH- 41.6, t, =CH ₂ 36.9, sa, =CH ₂ 20.4, m, PCH ₂ CH ₃ 8.7, s, PCH ₂ CH ₃	—
5	45.1, s	1.55, m, PCH ₂ CH ₃ 1.1, m, PCH ₂ CH ₃ -4.43, q, $2J_{HP} = 30$ Hz		$\nu_{Mo-H} = 1800, 1710$ 1670

^a δ en ppm; J en Hz. Disolvente deuterado empleado: C₆D₆. ct, cuartete de tripletes; cd, cuartete de dobles; q, quintete; dc, doblete de cuartetos; pst, pseudotriplete; psq, pseudoquintete; sa, singlete ancho. ^bEmulsión en nujol; en cm⁻¹.



presenta una absorción intensa a 1950 cm^{-1} que sugiere la existencia de ligandos dinitrógeno terminales enlazados al metal. La observación de un única banda correspondiente a los ligandos dinitrógeno indica que las dos moléculas de N_2 unidas a cada átomo de Mo, que pueden proponerse para esta especie sobre la base de los datos existentes y de otros descritos en la bibliografía para sustancias análogas,⁴ ocupan posiciones mutuamente trans.

Los estudios de espectroscopía de RMN (nucleos de ^1H , ^{13}C y ^{31}P) ponen de manifiesto la existencia de tres ligandos trietilfosfina en distribución meridional. Ello se deduce de manera inequívoca de la observación en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de un triplete y un doblete con relación de intensidades 1:2 (sistema AX_2 : δ_{A} , 22.7; δ_{X} , 19.6 ppm; $^2J_{\text{PP}} = 16 \text{ Hz}$). El espectro de ^1H resulta algo más complicado aunque se encuentra en buen acuerdo con los datos anteriores (Tabla VI).

La Figura 10 muestra la región del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ correspondiente a los grupos etilo de los ligandos fosfina. Los grupos metileno de los dos ligandos PEt_3 equivalentes y mutuamente trans aparecen como un triplete de acoplamiento virtual⁷² (δ 18.3 ppm, sistema AXX' , $J_{\text{CPapar}} = 8 \text{ Hz}$) mientras que el grupo CH_2 de la trietilfosfina singular origina un doblete (δ 21.5 ppm; $^1J_{\text{CP}} = 15 \text{ Hz}$). Los grupos metilo aparecen como singletes al no existir acoplamiento aparente con los núcleos de fósforo (δ 8.3 y 7.8 ppm; relación de intensidades $\approx 1:2$, respectivamente).

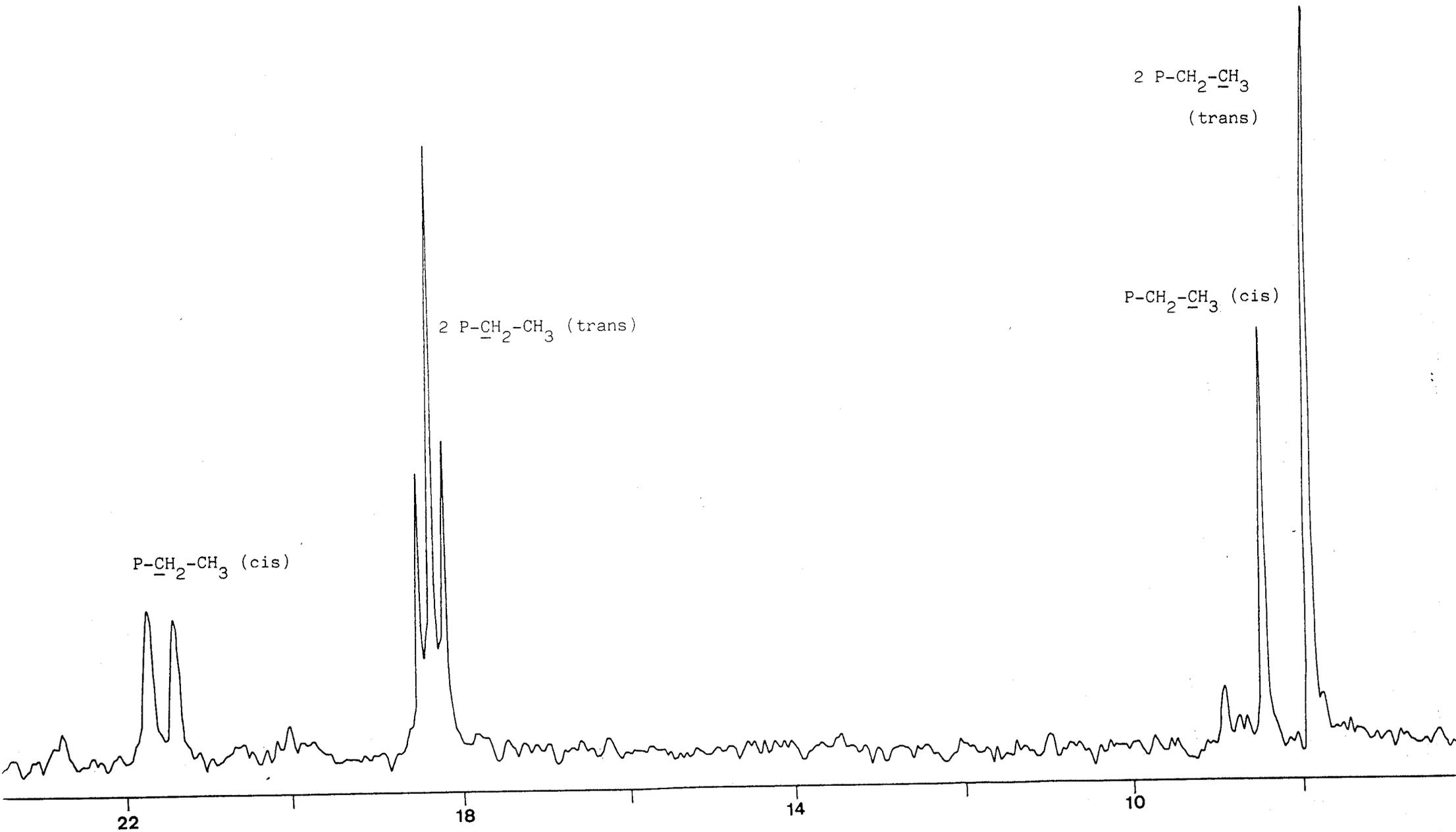
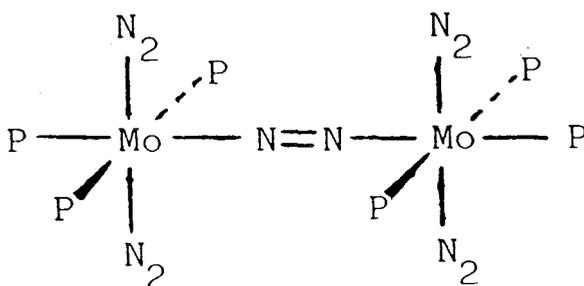


Figura 10. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_3)_2(\mu\text{-N}_2)]$, 1 (C_6D_6).

Los estudios espectroscópicos de IR y RMN ponen claramente de manifiesto como se acaba de indicar la presencia de tres ligandos PEt_3 en disposición meridional. Asimismo, la disposición de los ligandos dinitrógeno terminales debe ser tal que no se encuentren en posiciones mutuamente cis. Sobre la base de estas observaciones y de los datos analíticos obtenidos para este compuesto se puede proponer para el mismo la estructura II:



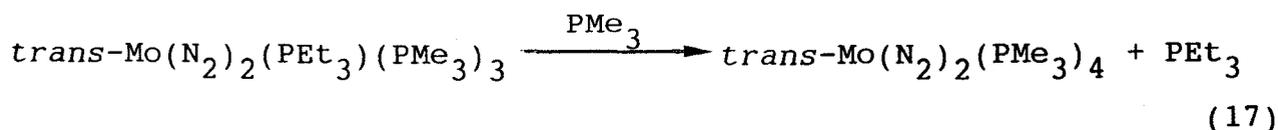
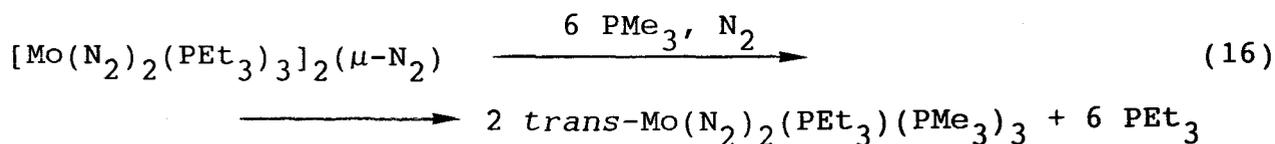
II

Recientemente, Richards y colaboradores han descrito y caracterizado mediante difracción de rayos X un complejo de wolframio similar al 1, $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_3]_2(\mu\text{-N}_2)$.¹⁵ Este compuesto, como el de molibdeno al que se acaba de hacer referencia, se obtiene mediante reacciones que, con otros ligandos fosfina como PMe_3 ,¹³ PMe_2Ph ,⁷³ PMePh_2 ,⁷³ etc, originan especies de composición $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PR}_3)_4$. La formación, bajo las mismas condiciones de reacción, de especies de naturaleza binuclear como el compuesto 1 se puede atribuir a la naturaleza del ligando fosfina, es decir, a sus características electrónicas (basicidad) y a sus requerimientos estéricos, obviamente relacionados estos últimos con el tamaño, de tal forma que los ligandos fuertemente básicos que sean al mismo tiempo muy voluminosos no formarán,

probablemente, complejos estables del tipo $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PR}_3)_4$. El ligando PEt_3 tiene un ángulo cónico $\theta = 132^\circ$ mientras que el correspondiente a la trimetilfosfina es 118° .⁷⁴ Esta diferencia en los valores de θ , que indica que la PEt_3 es considerablemente más voluminosa que la PMe_3 , y ello unido a la mayor basicidad de la primera, puestas de manifiesto en los valores del parámetro de Tolman⁷⁴ (2061.7 y 2064.0 cm^{-1} , respectivamente para la PEt_3 y la PMe_3) podría ser la causa de la adopción de estequiometrías diferentes por los compuestos que se están considerando.

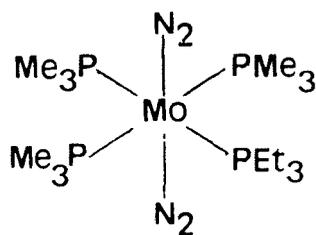
Reacción del complejo $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_3)_3]_2(\mu\text{-N}_2)$ con PMe_3 .
Aislamiento de los compuestos $\text{trans-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_3)(\text{PMe}_3)_3$, 2, y $\text{trans-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$, 3.

La reacción del complejo $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_3)_3]_2(\mu\text{-N}_2)$ con trimetilfosfina permite el aislamiento de dos especies diferentes cuya naturaleza depende de la cantidad de fosfina puesta en juego. Así, la adición de tres equivalentes de fosfina al complejo 1 origina la formación del compuesto $\text{trans-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_3)(\text{PMe}_3)_3$, 2, el cual en presencia de cantidades adicionales de PMe_3 produce la especie $\text{trans-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$, 3 (ecs 16 y 17). Estos compuestos se



han caracterizado mediante las técnicas analíticas y espectroscópicas que se emplean habitualmente en este tipo de trabajos. Así, el estudio de estos complejos mediante espectroscopía IR muestra la presencia de una absorción en la zona correspondiente a dinitrógeno coordinado (1950 cm^{-1} , 2; 1930 cm^{-1} , 3) indicativa de una disposición mutuamente trans de los dos ligandos dinitrógeno.

Los estudios de RMN llevados a cabo con los compuestos 2 y 3 ponen de manifiesto la presencia en cada uno de ellos de cuatro ligandos fosfina, aproximadamente coplanares con el átomo de molibdeno (Tabla VI). El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo 2 (Figura 11) está de acuerdo con estas observaciones y consta de un conjunto de líneas característico de un sistema de espín de tipo AM_2X (δ_{A} , 27.3; δ_{M} , -1.41; δ_{X} , 1.17 ppm; $^2J_{\text{AM}} = 7.5$; $^2J_{\text{MX}} = 7.5$; $^2J_{\text{AX}} = 107.5\text{ Hz}$) en el que A representa al átomo de fósforo del ligando PEt_3 mientras que M y X corresponden a los tres ligandos PMe_3 . A partir de estos y otros datos incluidos en la Tabla VI se puede proponer la estructura III para el complejo 2:



III

La existencia de la especie $\text{trans-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ se había propuesto en trabajos realizados con anterioridad en nuestro

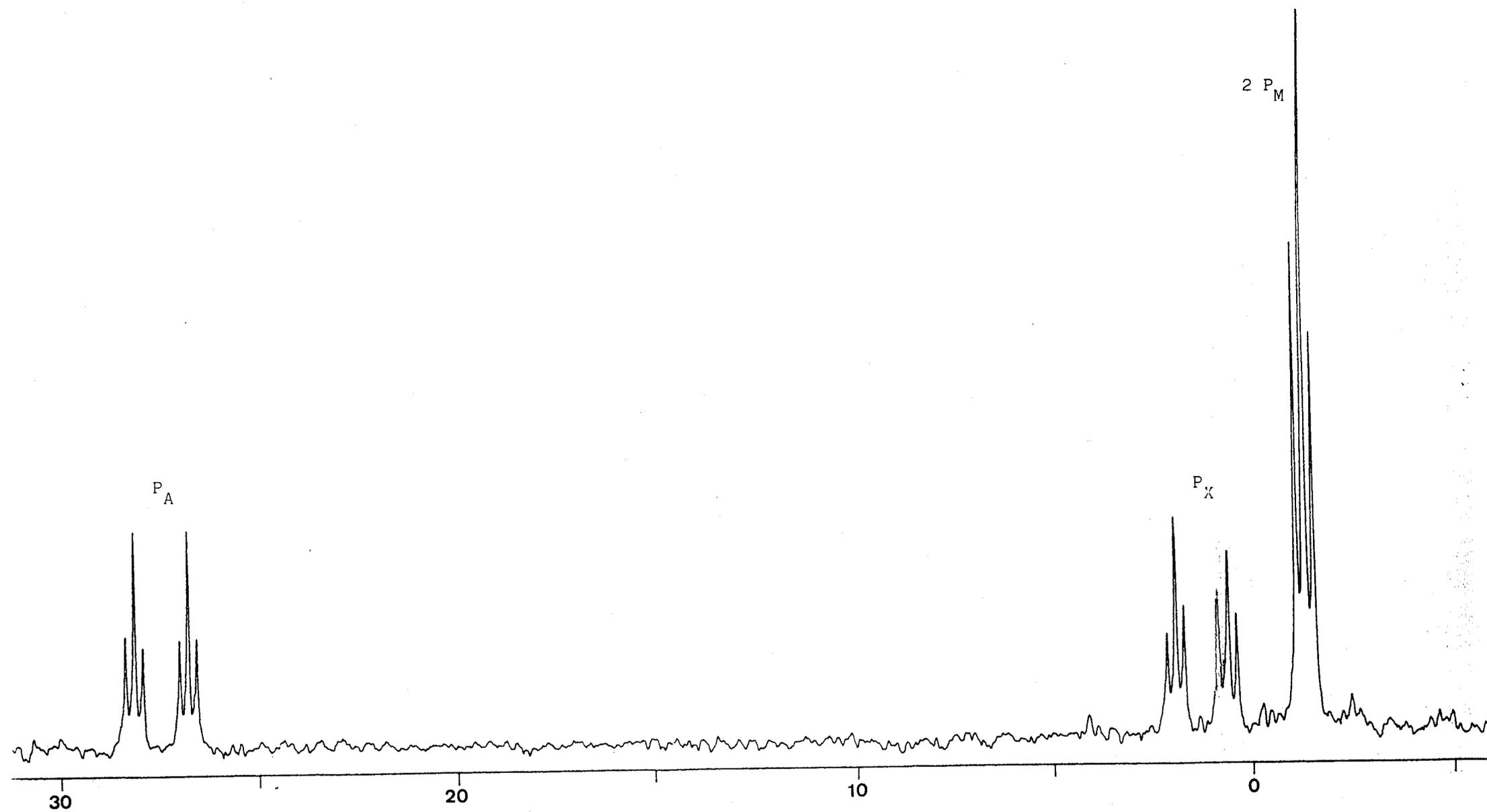


Figura 11 . Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{trans-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_3)(\text{PMe}_3)_3, 2 (\text{C}_6\text{D}_6)$.

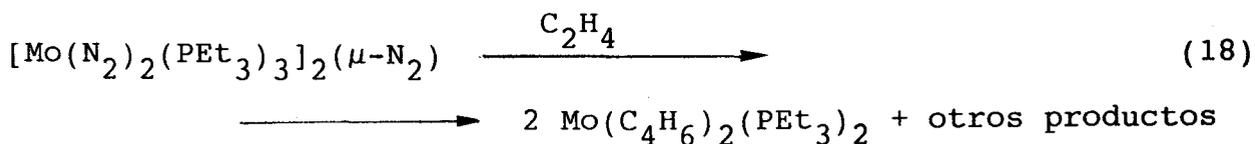
Departamento.⁶⁹ La reducción del compuesto $\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3$ con amalgama de sodio, en presencia de PMe_3 , bajo atmósfera de N_2 origina un sólido cristalino de composición " $\text{MoCl}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_4$ ", para el que los estudios espectroscópicos y de reactividad química indican que se trata de una mezcla equimolecular de las especies $\text{trans-MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ y $\text{trans-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$. La ruta de preparación que ahora se presenta (reacción del complejo 1 con PMe_3) resulta más adecuada desde un punto de vista experimental y proporciona el complejo 3 con un grado de pureza analítico y con rendimientos aceptables. La característica espectroscópica más sobresaliente de este compuesto es probablemente la aparición de una intensa absorción infrarroja a 1930 cm^{-1} , correspondiente a $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ de las moléculas de N_2 coordinadas. Otros datos analíticos y espectroscópicos de interés se recogen en las Tablas IV y VI.

El descubrimiento de un camino de síntesis del isómero $\text{trans-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ permite la determinación de su estabilidad termodinámica, relativa a la de la especie $\text{cis-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$, esta última ampliamente investigada por nuestro grupo de trabajo. Para llevar a cabo este estudio se prepararon muestras muy puras de los isómeros cis y $\text{trans-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$, las cuales se disolvieron por separado en C_6D_6 seco y desoxigenado, y se transfirieron a sendos tubos de RMN, los cuales se sellaron con ayuda de un soplete. Para evitar la posible activación fotoquímica de estas transformaciones los tubos se recubrieron con papel de aluminio. Las muestras se dejaron en reposo a una temperatura constante de 30°C y se siguió el curso de la reacción mediante espectroscopía de RMN. Al cabo de 48 horas se observó la

consecución del equilibrio termodinámico en el tubo que contenía al isómero *trans*, el cual dió lugar a una mezcla termodinámica *cis:trans* 3:1. Este valor es semejante al encontrado para el sistema análogo de PMe_2Ph ,⁷⁵ para el que se observa una proporción *cis:trans* de 2.5:1. Los resultados obtenidos con la muestra del complejo *cis*- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ no proporcionan sin embargo la información deseada. Este compuesto reacciona con facilidad con trazas de PMe_3 que puedan disociarse al medio de reacción formando la especie conocida $\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_5$. En consecuencia, tras el periodo de 40 h de calentamiento a 30°C se obtuvo una mezcla de los compuestos *cis*- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ y $\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_5$ junto con pequeñas cantidades de productos de descomposición.

Reacción del complejo 1 con etileno.

La interacción del complejo 1 con C_2H_4 en condiciones apropiadas (20°C, 2 atm de C_2H_4 , 8 h) origina la formación de un compuesto para el que los datos analíticos y espectroscópicos que se discutirán a continuación (Tablas IV y VI) indican formulación $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PEt}_3)_2$, 4 (ec. 18).



El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo 4 está constituido por una sola señal, un singlete que aparece a δ 27.7 ppm, que demuestra la equivalencia de los dos ligandos PEt_3 . El espectro de

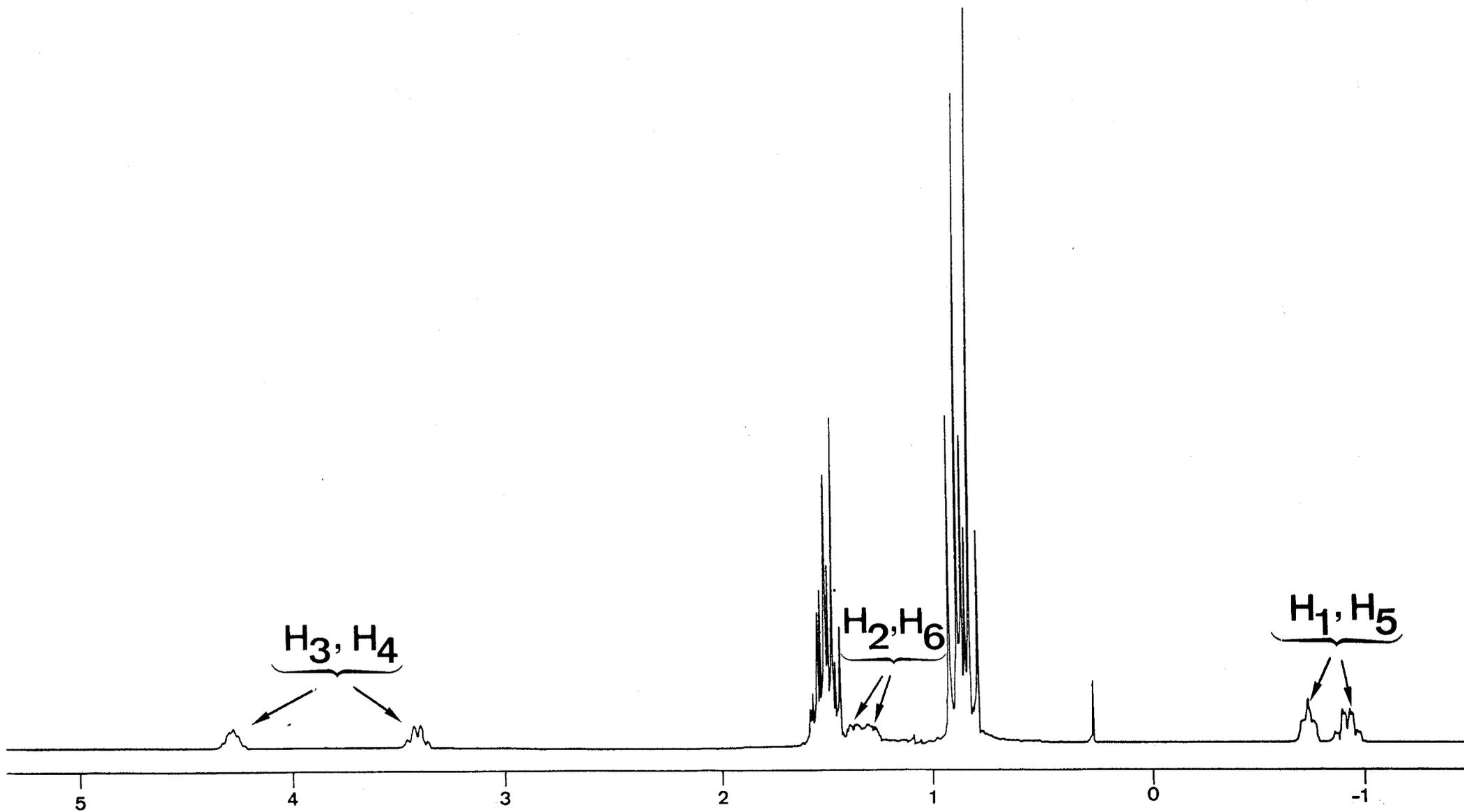
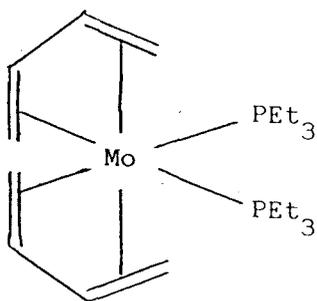


Figura 12. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PEt}_3)_2$, 4 (C_6D_6).

protón (Figura 12) proporciona información de gran interés acerca de la naturaleza de los ligandos unidos al centro metálico. Además de las señales debidas a los grupos etilo de los ligandos trietilfosfina que aparecen como multipletes centrados a 1.5 (P-CH₂-CH₃) y 0.87 ppm (P-CH₂-CH₃) se observan seis resonancias centradas a 4.3, 3.4, 1.4, 1.3, -0.65 y -0.86 ppm, cada una de ellas con intensidad relativa correspondiente a dos protones. La irradiación selectiva de las mismas permite su asignación a los seis átomos de hidrógeno del ligando butadieno. El espectro de ¹³C{¹H} de esta sustancia, que se muestra en la Figura 13, presenta cuatro resonancias bien diferenciadas para los átomos de carbono de las moléculas de butadieno equivalentes (δ 81.6, s, =CH-; δ 68.5, s, =CH-; δ 41.6, t, CH₂=; δ 36.9 ppm, CH₂=, sa) además de las características de los dos ligandos PEt₃, asimismo equivalentes (δ 20.4, m, P-CH₂-CH₃; 8.7 ppm, s, P-CH₂-CH₃). A partir de estos datos se puede deducir de manera inequívoca la distribución de los ligandos PEt₃ y C₄H₆ en la esfera de coordinación del metal, que resulta ser la que muestra la estructura IV:



IV

En un sentido formal la reacción del complejo 1 con C₂H₄ para

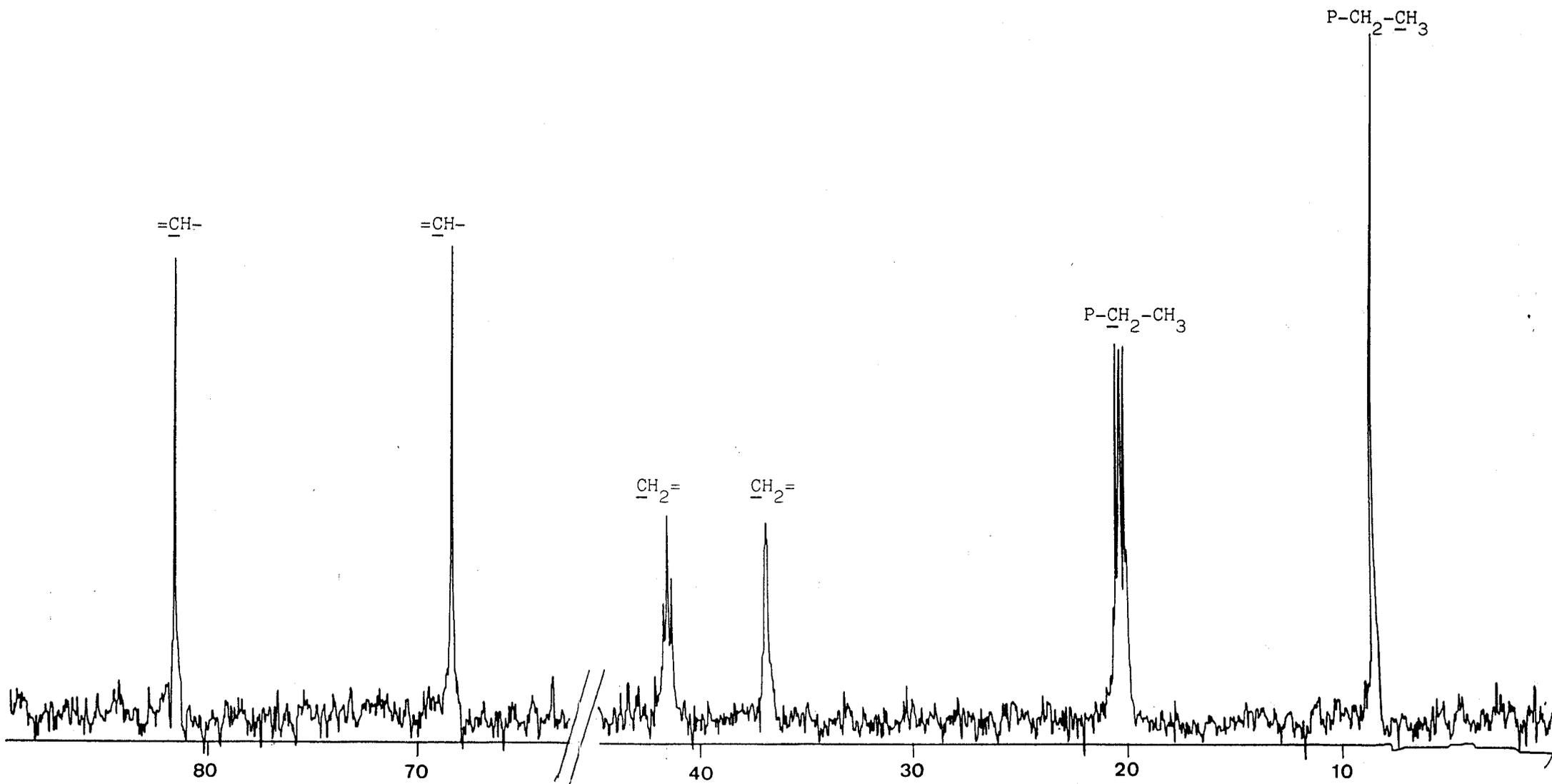
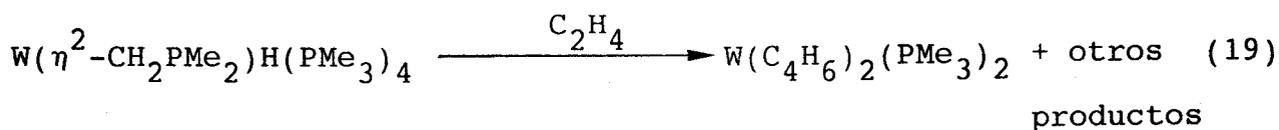


Figura 13 . Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PEt}_3)_2$, **4** (C_6D_6).

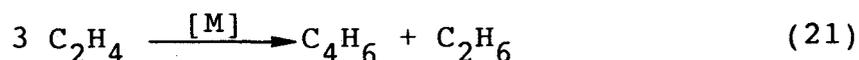
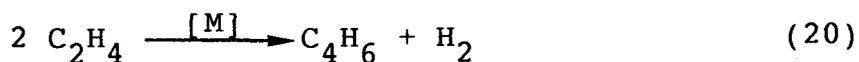
dar el derivado de butadieno 4 se puede considerar como una dimerización oxidante del C_2H_4 a 1,3-butadieno. Aunque la dimerización del etileno a 1-buteno es un proceso bien conocido⁷⁶ existen pocos casos bien definidos en los que se observa su transformación en butadieno. Entre los ejemplos descritos figura la reacción de los compuestos de titanio $[Ti_2(\mu, \sigma:\eta^5-C_5H_4)(\eta^5-C_5H_5)_3]$ ó $[Ti_2(\mu-\eta^5:\eta^2-C_{10}H_8)(\mu-H)_2(\eta^5-C_5H_5)_2]$ ⁷⁷ con etileno o la de la especie mononuclear $(\eta-C_5Me_5)_2Ti(C_2H_4)$ ⁷⁸ con la misma sustancia. En ambos casos se produce butadieno aunque no se obtiene ninguna sustancia que contenga a este hidrocarburo coordinado al átomo metálico.

De especial interés por su relación con los resultados aquí descritos son los compuestos $M(C_4H_6)_2(PMe_3)_2$ ($M = Mo, W$),^{79,80} es decir, los análogos de PMe_3 , de Mo y W, de nuestro compuesto 4. El complejo de wolframio⁷⁹ se obtiene de acuerdo con la ec. 19 a



partir del hidruro complejo $W(\eta^2-CH_2PMe_2)H(PMe_3)_4$ y etileno. Si se sigue el curso de la reacción mediante RMN se detecta la formación del compuesto de etileno $W(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$, que es probablemente el que induce la dimerización del etileno para dar butadieno. Por lo que respecta al molibdeno⁸⁰ se ha obtenido por reacción del compuesto $Mo(PMe_3)_6$ con C_2H_4 en un proceso que probablemente transcurre también a partir del complejo $trans-Mo(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$. La naturaleza de la transformación $C_2H_4 \rightarrow C_4H_6$ no se conoce con certeza y puede en principio ocurrir como se

indica en las ecuaciones 20 y 21:



De hecho, en los sistemas de Ti antes aludidos se ha detectado la presencia de C_2H_6 entre los productos de reacción.^{77,78}

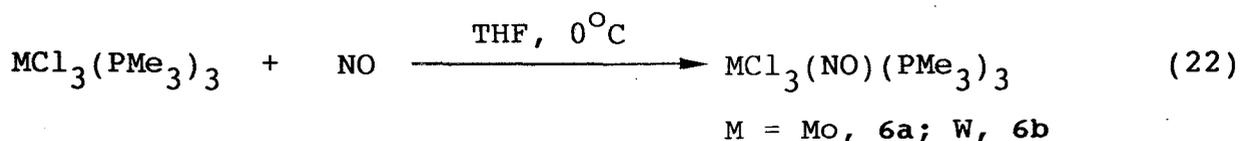
Reacción del complejo 1 con hidrógeno.

La interacción de disoluciones del complejo 1 en éter de petróleo con hidrógeno bajo una presión de este gas de 2-3 atm conduce al aislamiento de un sólido cristalino incoloro de composición analítica $\text{MoH}_4(\text{PEt}_3)_4$, 5. Este compuesto ha sido descrito con anterioridad por Meakins y colaboradores⁷⁰ mediante un proceso mucho más complicado y laborioso que el aquí descrito. En las Tablas IV y VI se muestran los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para este compuesto.

III.1.2. Nitrosilo complejos de molibdeno y wolframio en estados de oxidación bajo (0 y II).

Como el óxido nítrico coordinado a un centro metálico se puede en algunos casos considerar formalmente como NO^+ y en consecuencia como un ligando donador de tres electrones, cabe en principio esperar que la reacción de esta sustancia con las especies de 15 electrones $\text{MCl}_3(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) de lugar a los correspondientes complejos de 18 electrones $\text{MCl}_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$. Sin embargo si se hace pasar una corriente de NO a través de una

disolución del $\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3$ en THF se produce una mezcla de compuestos de muy difícil separación entre los que se encuentra la especie deseada, $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$ (6a) aunque su separación de esta mezcla, en forma de producto puro, resulta muy laboriosa y el rendimiento de la reacción muy bajo. Las reacciones de esta clase suelen presentar dificultades en la práctica por razones que pueden explicarse como sigue.³⁰ En primer lugar, el molibdeno posee una gran afinidad por el oxígeno lo que con frecuencia conduce a la formación de oxo-especies de este elemento. Por otra parte los ligandos fosfina son muy proclives a la oxidación a óxido de fosfina y, por último, los nitrosilos metálicos tienden a formar polinitrosilos con gran facilidad. Todos estos inconvenientes se pueden evitar si la reacción anterior se lleva a cabo a baja temperatura (-10° a 0°C) y con un tiempo de reacción suficientemente corto (2-5 min) a fin de evitar la interacción con el exceso de NO. Siguiendo este procedimiento se obtiene el complejo $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$ (6a) en forma de sólido microcristalino de color amarillo que precipita en el medio de reacción con un rendimiento del 70%. El complejo análogo de wolframio, $\text{WCl}_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$ (6b), se prepara mediante un procedimiento similar (ec. 22) utilizando la especie $\text{WCl}_3(\text{PMe}_3)_3$ como material de partida:



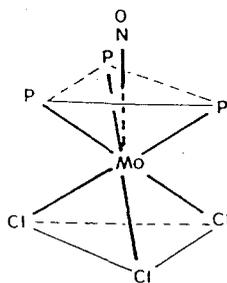
Los complejos 6a y 6b son sólidos cristalinos que presentan una estabilidad moderada frente al oxígeno y al vapor de agua

atmosféricos cuando se encuentran en estado sólido, aunque sus disoluciones en los disolventes orgánicos comunes se descomponen rápidamente. Sus espectros de IR muestran una absorción muy intensa alrededor de 1600 cm^{-1} (1620 cm^{-1} para el 6a y 1590 cm^{-1} para el 6b) que puede atribuirse a la vibración de tensión del enlace N-O, y cuyo valor sugiere coordinación lineal M-N-O. La menor frecuencia observada para esta banda en el complejo de W indica mayor retrodonación $M(d\pi) \rightarrow NO(\pi^*)$ en este compuesto consecuencia de su mayor basicidad.⁸¹

Aunque los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de estos compuestos no resultan muy informativos (Figura 14) parecen, no obstante, sugerir la equivalencia de los tres ligandos PMe_3 . Así, en el espectro de ^1H se observa un doblete con intensidad central, mientras que el de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ consiste en un multiplete compuesto por cuatro líneas, observaciones que sugieren una configuración *facial* de los grupos PMe_3 y que indican asimismo la existencia de un único isómero en disolución. Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ resultan algo más informativos pero, sobre todo, presentan ciertos rasgos específicos, muy poco usuales, hasta el punto que la característica más significativa de los complejos 6a y 6b es la observación de un triplete de líneas con intensidades relativas 1:1:1 en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. La separación entre ellas es de 15 Hz en el derivado de Mo, 6a, y de 12 Hz en el de W, 6b. La Figura 15 muestra el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 6a registrado a distintas temperaturas. Las líneas externas del triplete son más anchas y en consecuencia de menor altura que la central. Al enfriar se pierde sin embargo la estructura fina de

forma que a -30°C se observa un singlete ancho flanqueado por dos pequeños hombros que a temperaturas aún inferiores se convierte en un singlete ancho centrado a ≈ 31 ppm. Los datos anteriores están de acuerdo con la asignación de la estructura de triplete al acoplamiento de los núcleos de ^{31}P con el de ^{14}N ($I = 1$) el cual llega a ser discernible merced a la lenta relajación de éste último. A bajas temperaturas la relajación cuadrupolar es mucho más rápida y el acoplamiento no se resuelve. Aunque la observación del mismo es muy poco común, existen precedentes en la bibliografía correspondientes al complejo $\text{cis-Pt}(\text{NCS})_2(\text{P}(\text{OPh})_3)_2$ ⁸² y a otros derivados de Pt.⁸³ Muy recientemente se ha descrito una situación similar en los compuestos $\text{Cp}^*\text{IrH}_2(\text{SiMe}_3)\text{Li}(\text{pmdeta})$ y $\text{Cp}^*\text{IrH}_3\text{Li}(\text{pmdeta})$ (pmdeta = base nitrogenada) que ha permitido la observación, por primera vez, del acoplamiento escalar⁸⁴ entre los núcleos de ^7Li y ^1H .

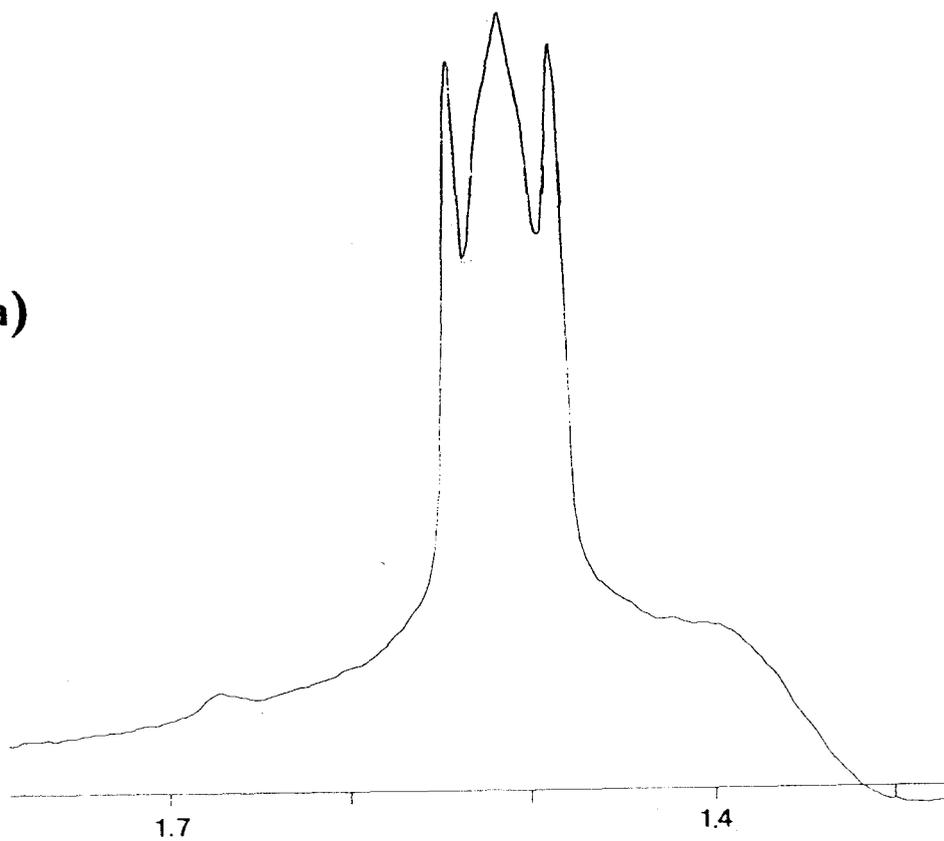
Los datos de RMN discutidos, incluido el valor de la constante 2J , aunque no muy informativos, parecen sugerir que los tres ligandos PMe_3 son equivalentes y ocupan posiciones cis respecto al grupo nitrosilo. La estructura **V**, derivada de un



V

octaedro, con un ligando adicional (NO) en una posición que se

a)



b)

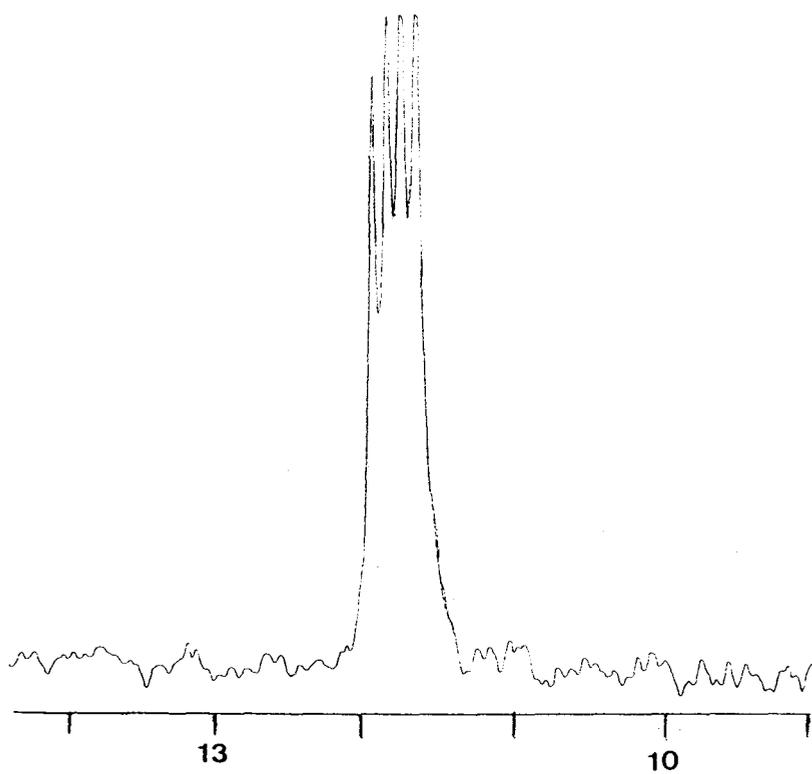


Figura 14. Espectros de RMN de ^1H (a) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (b) del complejo $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$, 6a (CD_2Cl_2).

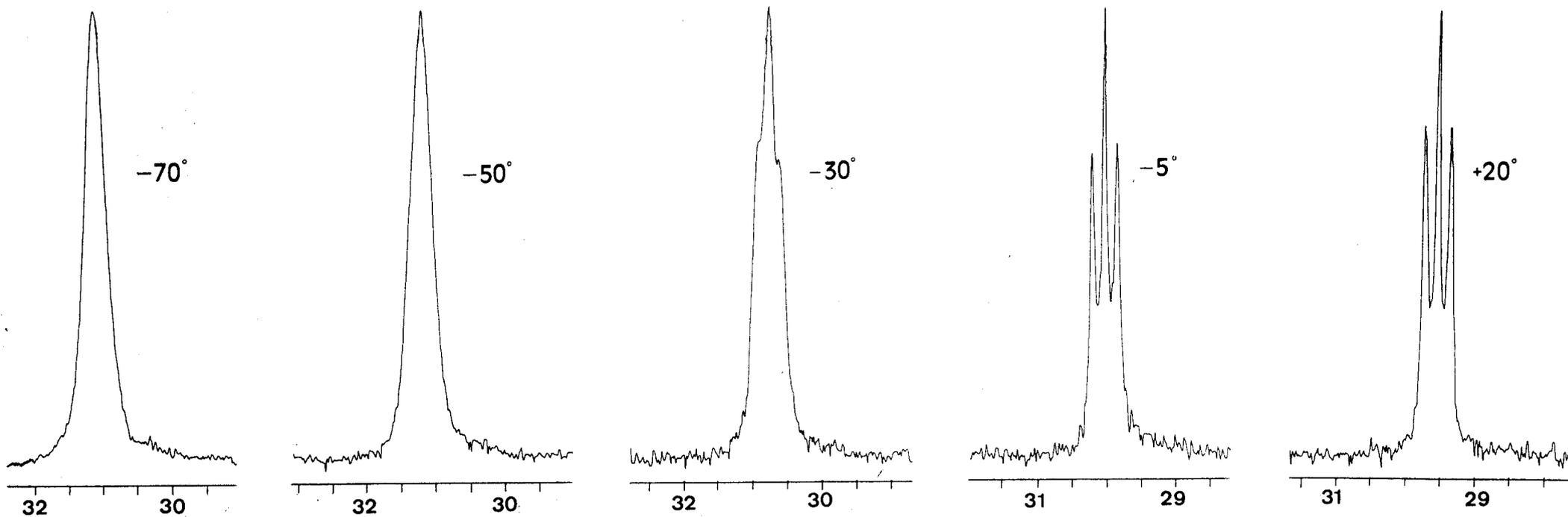


Figura 15. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a distintas temperaturas del complejo $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$, 6a ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{COCD}_3$).

proyecta sobre el centro de la cara triangular P_3 , está de acuerdo con dichos datos. Esta proposición se ha confirmado mediante estudios de difracción de rayos X, realizados con el complejo de Mo, 6a, cuyos resultados se muestran en la Figura 16 en forma de perspectiva ORTEP. Dichos estudios se han realizado con independencia a nuestro trabajo por los Dres. E. Gutiérrez y A. Monge de la Universidad Complutense de Madrid, y en consecuencia sólo se discutirán aquí algunos de sus resultados más significativos. El átomo de Mo es heptacoordinado y la geometría de su entorno corresponde aproximadamente a la de un octaedro ($MoCl_3P_3$) que posee además un séptimo ligando (el grupo NO) en una posición que se proyecta sobre el centro de la cara triangular formada por los tres ligandos fosfina. Precisamente la colocación del NO en esta posición es la causa fundamental de las distorsiones observadas, que se manifiestan por ejemplo en la desviación de los ángulos P-Mo-P del valor ideal de 90° ($111.7(3)$, $115.8(3)$ y $116.4(5)^\circ$). Como referencia, los ángulos Cl-Mo-Cl toman, en cambio, valores muy próximos al ideal de 90° ($87.1(5)$, $92.8(4)$ y $87.8(5)^\circ$). El grupo NO ocupa en consecuencia una posición cis respecto a los ligandos PMe_3 y ello está de acuerdo con el bajo valor encontrado para la constante de acoplamiento $^2J_{NP}$ (15 Hz). Los restantes datos estructurales poseen valores normales y no requieren comentarios adicionales.³² Cabe si acaso señalar que el ligando nitrosilo es, como se esperaba, lineal (ángulo M-N-O de $176.6(2)^\circ$) y que las distancias Mo-N ($1.774(3)$ Å) y N-O ($1.192(3)$ Å) tienen valores similares a las encontradas en otros mononitrosilos.^{85,86}

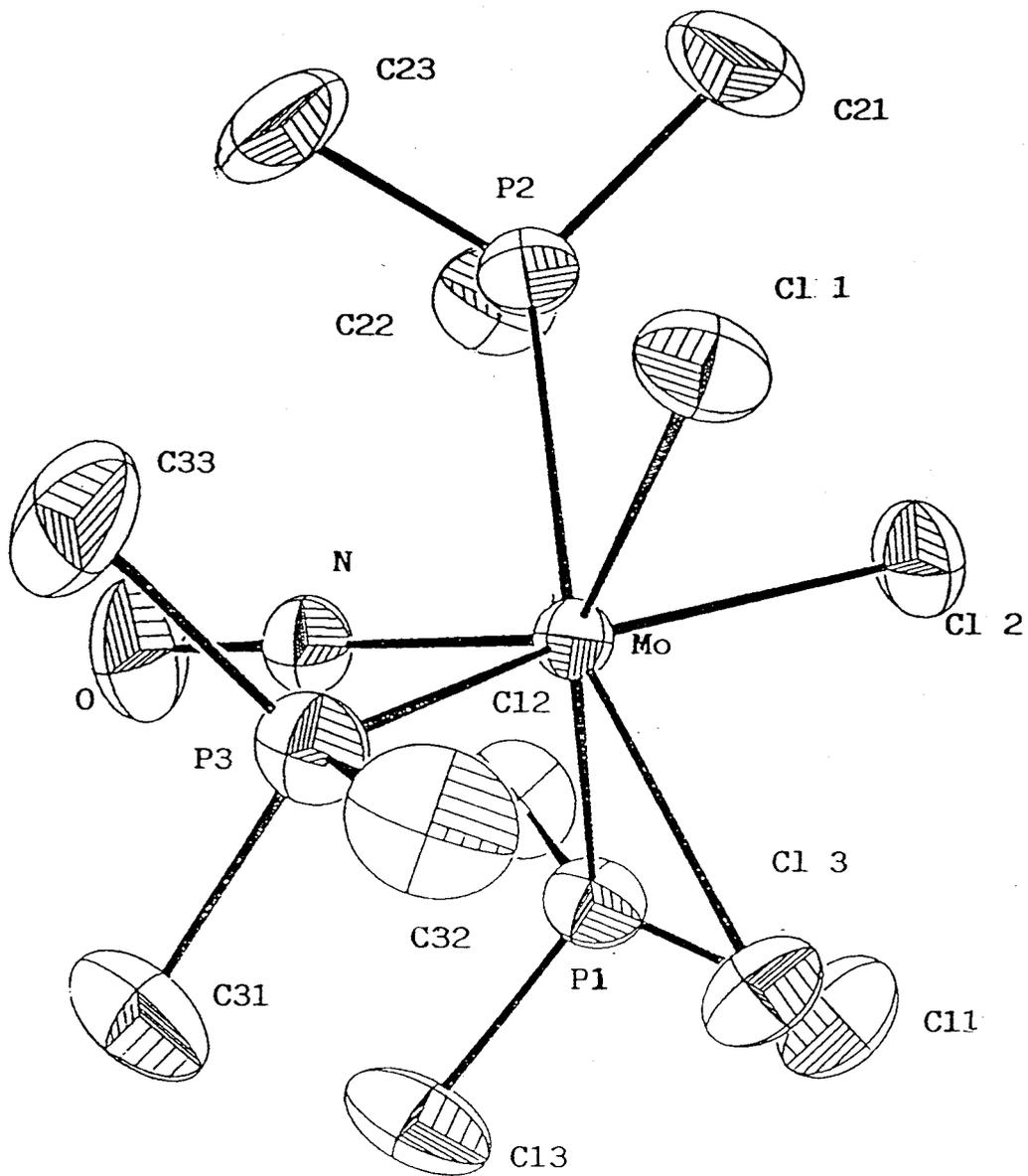


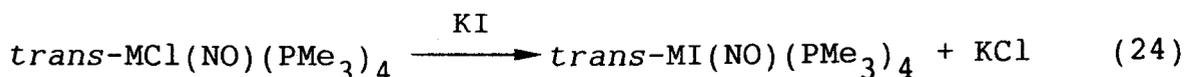
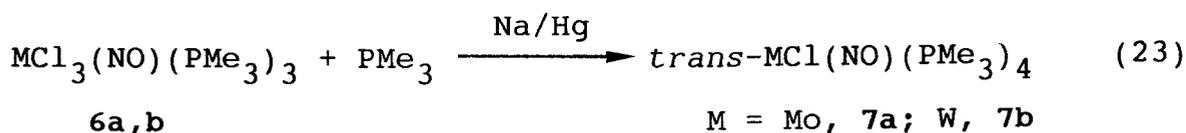
Figura 16. Estructura molecular del compuesto $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$, 6a.

Compuestos de composición $MCl(NO)(PMe_3)_4$ ($M = Mo, 7a; W, 7b$).

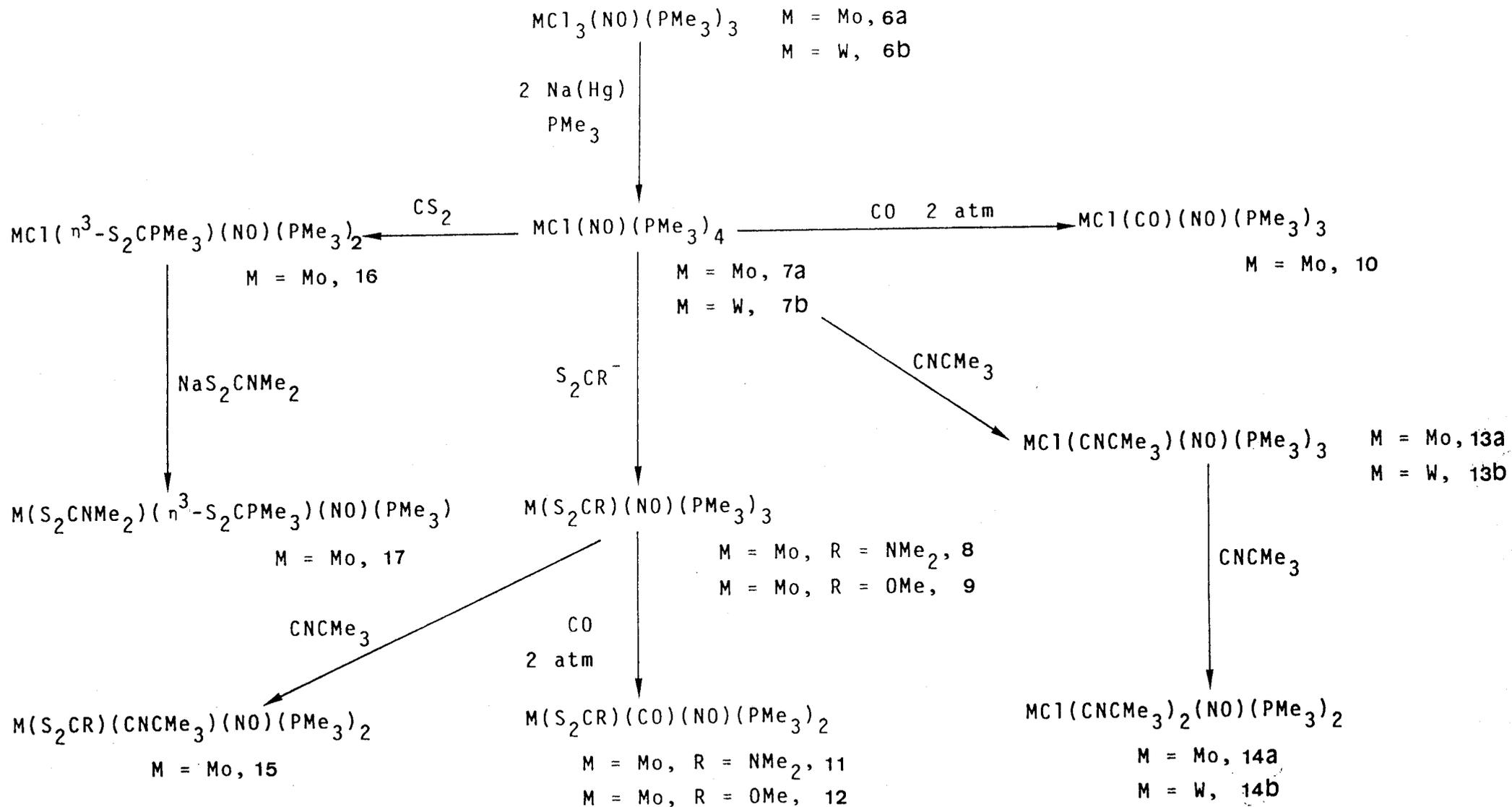
Preparación y propiedades químicas.

Aunque se conocen muchos compuestos de composición $ML_2(PR_3)_4$, en los que L representa a un ligando aceptor Π como el CO, el N_2 o los isonitrilos orgánicos CNR ,^{4,87} el número de nitrosilos análogos, formalmente isoelectrónicos de aquellos es muy reducido. Entre ellos figuran las especies³⁰ $MoCl(NO)(PPh_2H)_4$ y $MoX(NO)(dppe)_2$ ($X = NCO, H, OH$) así como los yodo-derivados $MI(NO)(PMe_3)_4$ ($M = Mo, W$), preparados recientemente⁸⁸ por reacción de un exceso de PMe_3 con los dímeros $[CpM(NO)I_2]_2$.

La reducción de los complejos 6a y 6b con amalgama de sodio, en presencia de un equivalente de PMe_3 , produce sólidos cristalinos de color amarillo y composición $MCl(NO)(PMe_3)_4$, como se indica en la ecuación 23. Los ligandos Cl^- se pueden reemplazar por otros halogenuros y así por ejemplo el tratamiento con KI origina los yodo-derivados antes mencionados⁸⁸ (ec. 24).

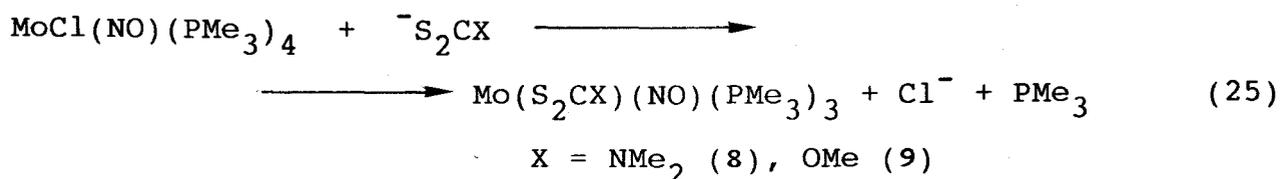


Los compuestos 7a y 7b, en particular el primero, son excelentes productos de partida para la síntesis de otros nitrosil derivados análogos. En el Esquema XI se muestran las transformaciones investigadas. La reacción del complejo 7a con las sales de sodio o potasio de los ligandos quelatantes



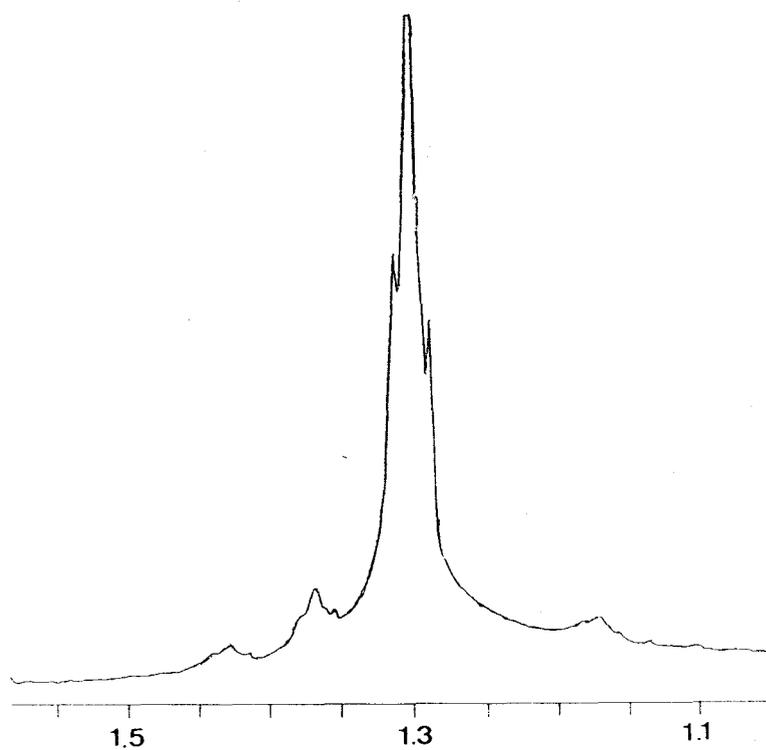
ESQUEMA XI

dimetilditiocarbamato, $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$, y metilxantato, MeOCS_2^- , ambos formalmente donadores de tres electrones, conduce a los correspondientes complejos $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$, 8, y $\text{Mo}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$, 9, respectivamente (ec. 25).



Los datos espectroscópicos obtenidos para los compuestos 7-9 permiten establecer sus estructuras de modo inequívoco. Sus espectros de IR presentan una absorción intensa en la región 1540-1520 cm^{-1} , debida a $\nu(\text{N-O})$. Aunque la energía de esta absorción resulta algo baja, hasta el punto de situarse próxima al rango característico de los nitrosilos angulares, la gran tendencia que presenta el molibdeno a adoptar configuración de tipo gas noble en compuestos de esta clase, sugiere coordinación lineal. Cabe señalar que otros compuestos análogos como el $\text{Mo}(\text{NCO})(\text{NO})(\text{dppe})_2$ ⁸⁵ y el $\text{MoI}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$ ⁸⁸ presentan frecuencias similares ($\approx 1540 \text{ cm}^{-1}$). En la Figura 17 se muestran los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del compuesto 7a. Aunque como puede observarse se trata de espectros simples, y en consecuencia poco informativos, se deduce claramente de ellos la equivalencia química de los cuatro ligandos fosfina. Por su parte, los tres grupos PMe_3 de las especies 8 y 9 adoptan una distribución meridional según se deduce de la observación de un triplete más un doblete en los espectros de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Sobre la base

a)



b)

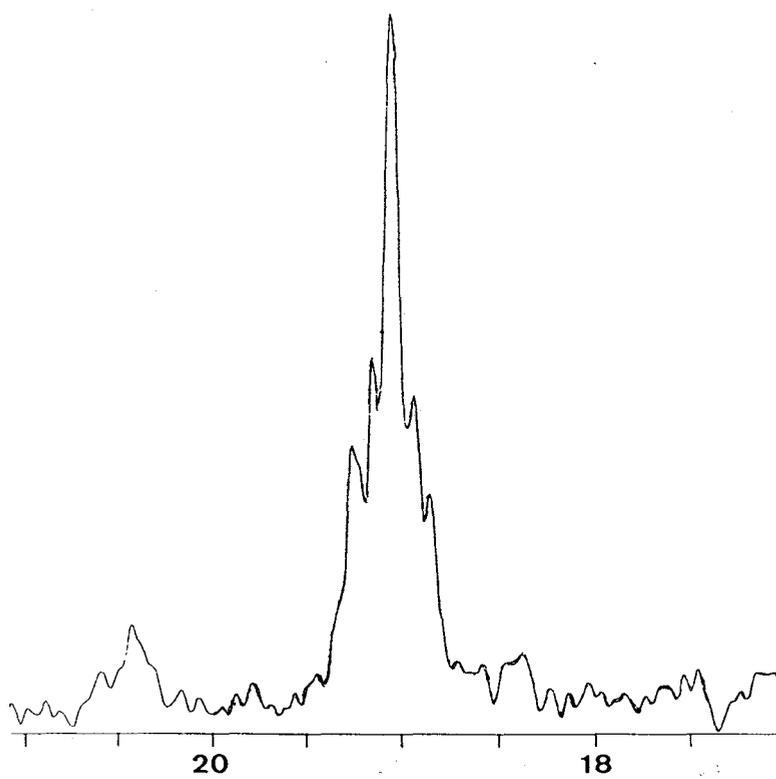
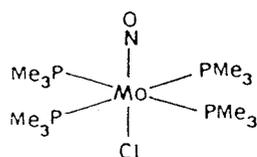
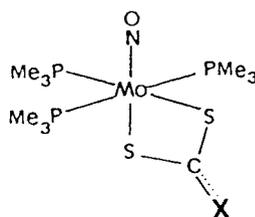


Figura 17. Espectros de RMN de ^1H (a) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (b) del complejo $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$, 7a (C_6D_6).

de estos datos y de otros que se resumen en las Tablas VII y VIII, se puede proponer para estos complejos las estructuras VI y VII que se muestran a continuación:



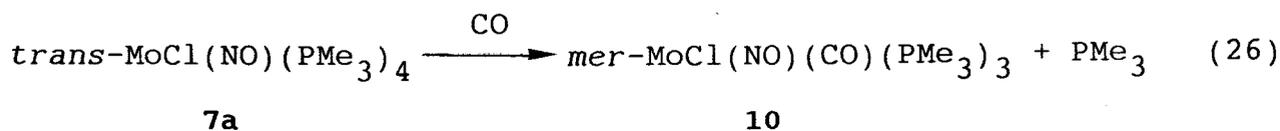
VI



VII

Reacciones con CO y CNBu^t.

El compuesto 7a reacciona con facilidad con CO, en disoluciones de THF, con sustitución de un ligando PMe₃ por una molécula de CO y formación de la especie *mer*-MoCl(NO)(CO)(PMe₃)₃, 10 (véase la ec. 26).



La estructura para este monocarbonilo se basa en la observación de un triplete de acoplamiento virtual y de un doblete en los espectros de ¹H y ¹³C{¹H}, y en la de un conjunto de líneas característico de un sistema de spín AX₂ en el espectro de ³¹P{¹H} (δ_A, -16.7; δ_X, -9.6 ppm; ²J_{PP} = 28 Hz). Los compuestos 8 y 9 experimentan transformaciones similares dando especies de composición Mo(S₂CX)(CO)(NO)(PMe₃)₂ (X = NMe₂, 11; OMe, 12). De manera análoga la interacción del derivado de ditiocarbamato 8 con CNBu^t produce el complejo 15, Mo(S₂CNMe₂)(CNBu^t)(NO)(PMe₃)₂. De nuevo, los datos espectroscópicos definen de manera inequívoca la

Tabla VII . Datos espectroscópicos de los compuestos 6-17

	RMN ^a				IR ^b		
	PMe ₃		S ₂ CR	CNBU ^t	ν(NO)	ν(CO)	ν(CN)
	³¹ P (² J _{PP})	¹ H (² J _{PH}) [<i>J</i> _{appPH}]	¹ H (² J _{PH})	¹ H			
6a	25.2 t ^c	1.5 pt ^d [6.2]			1620		
6b	19.4 t ^c	1.49 pt [2.5]			1590		
7a	-2.3 s	1.29 pt			1535		
7b	-23.1 s	1.62 br s			1520		
8	-2.8 d (16)	1.28 d (6.64)	2.75 s		1530		
	17.7 t	1.42 pt [2.71]	2.87 s				
9	3.0 d (16.9)	1.18 d (6.7)	3.64 s		1540		
	16.0 t	1.31 pt [2.8]					
10	-16.7 t (28)	1.06 d (6.34)			1580	1930	
	-9.6 d	1.25 pt [3.12]					
11	-7.8 s	1.30 pt [3.24]	2.74 s		1590	1930	
			2.63 s				
12	-7.4 s	1.17 pt [3.55]	3.54 s		1610	1890	
13a	-7.8 t (23.5)	1.28 d (6.1)		1.06 s	1540		2120
	-5.5 d	1.40 pt [2.78]					
13b	-26.5 t (14.1)	1.38 d (6.59)		1.09 s	1545		2080
	-25.5 d	1.59 pt [3.25]					
14a	-0.19 s	1.43 pt [3.13]		1.50 s	1550		2060
14b	-24.02 s	1.55 pt [3.51]		1.44 s	1540		2060
15	-6.15 s	1.47 pt [3.12]	2.9 s	1.25 s	1560		1920
			2.8 s				1870
16	2.31 br s	1.5 d (9.17)	1.6 d ^f		1540		
	35.49 br s ^e						
17	7.16 s	1.51 d (9.2)	1.75 d ^f		1550		
	40.33 s ^e		3.19 s				
			3.33 s				

^a δ en ppm; *J* en Hz. Disolventes deuterados empleados: C₆D₆ para 7a,b, 8-12, 13a,b, 14a,b y 15; CD₂Cl₂ para 6a,b y 16; CDCl₃ para 17. ^b Emulsión en nujol; en cm⁻¹. ^c ²J(¹⁴N-³¹P) = 15 Hz, 6a; 12 Hz, 6b. ^d pt = pseudotriplete. ^e Resonancia de S₂CPMe₃. ^f Resonancia de S₂CPMe₃; ²J_{PH} = 13 Hz (16), 13.5 Hz (17).

Tabla VIII . Datos de RMN^a de ¹³C{¹H} de los compuestos 6-17.

	PMe ₃ (<i>J</i> _{PC}) ^b [<i>J</i> _{appPC}]	S ₂ CR (Me)	CNCMe ₃	CNCMe ₃
6a	13.02 m			
6b	11.74 m			
7a	19.00 pq [5.5]			
7b	19.85 br s			
8	17.52 pt [9.1] - 21.67 d (20.2)	39.26 s		
9	17.65 pt [9.7] 21.43 d (21.7)	56.90 s		
10	17.50 pt [11.1] 16.94 d (18.4)			
11	15.31 pt [11]	39.13 s 39.41 s		
12	15.36 pt [11.7]	57.30 s		
13a	18.33 pt [9.4] 18.85 d (18.6)		30.23 s	55.71 s
14a	17.10 pt [10.6]		30.73 s	59.02 s
14b	17.67 pt [13.3]		30.96 s	56.36 s
15	15.74 pt [10.05]	39.54 s 39.23 s	31.70 s	58.10 s
16	11.25 d ^c (58) 16.15 d (12)			
17	11.00 d ^c (58.4) 14.54 d (26.3)			

^a δ en ppm. Disolventes deuterados empleados: C₆D₆ para 7a,b,

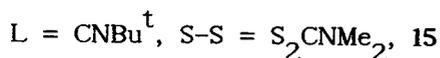
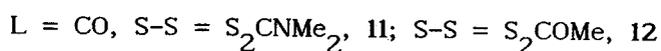
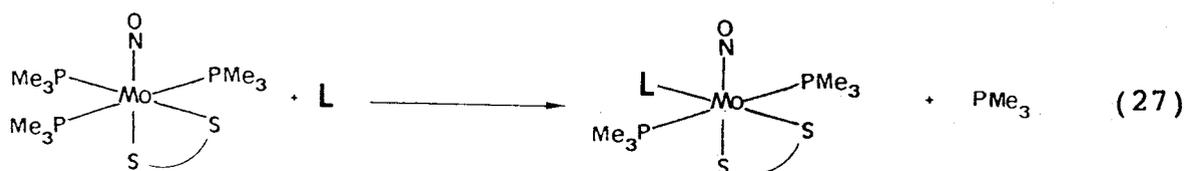
8-12, 13a,b, 14a,b y 15; CD₂Cl₂ para 6a,b y 16; CDCl₃ para

17. ^b *J* en Hz. ^c Resonancia de S₂CPMe₃. ^d Resonancia de una muestra enriquecida al 50% en ¹³CS₂; 82.75 dt; ¹*J*_{PC} = 82.5 Hz;

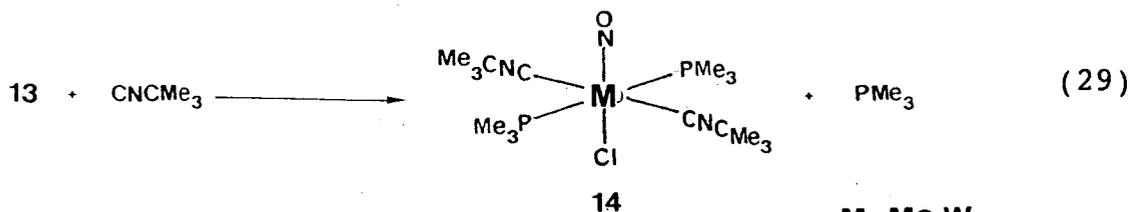
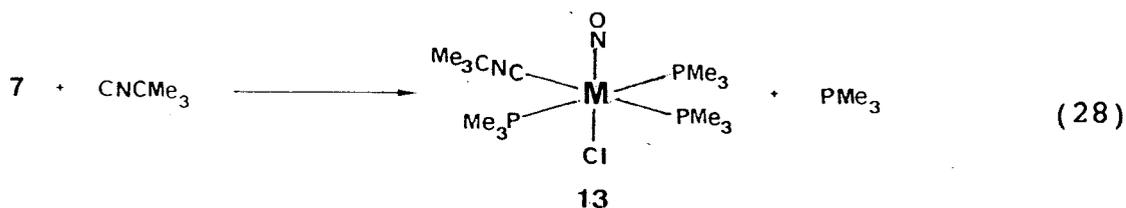
²*J*_{PC} = 5.2 Hz. ^e Resonancia de una muestra enriquecida al 50% en

¹³CS₂; 82.9 dd; ¹*J*_{PC} = 84.4 Hz; ²*J*_{PC} = 4.1 Hz

distribución de los ligandos en las moléculas de estos compuestos (véase Tablas VII y VIII) cuya formación se puede representar en la forma indicada en la ecuación 27:



Mientras que la interacción del compuesto 7a con monóxido de carbono produce exclusivamente el monocarbonilo 10, la reacción análoga con CNBu^t permite el aislamiento de los correspondientes productos mono y disustituídos (13 y 14 respectivamente), como se indica en las ecuaciones 28 y 29. La estructura propuesta para



M = Mo, W

estas especies se basa en los datos espectroscópicos que se recogen en las Tablas VII y VIII. Los argumentos utilizados para esta proposición estructural son semejantes a los empleados con

anterioridad para otros compuestos y en consecuencia no se discutirán de nuevo.

Conviene, no obstante, hacer algunas consideraciones acerca de las diferencias observadas en la reactividad del complejo **7a** frente al CO y el CNBu^t. Parece razonable suponer que en la reacción con CO se forme un dicarbonilo, $\text{MoCl}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$, análogo al compuesto **15**, pero también resulta probable que la PMe_3 liberada al medio de reacción, y que no se elimina de éste, reaccione con el dicarbonilo invirtiendo el curso de la reacción, es decir, regenerando el monocarbonilo. En buen acuerdo con lo anterior, cuando se burbujea CO a través de una disolución de **7a** en THF a la temperatura de ebullición durante varias horas se obtiene una mezcla del monocarbonilo **10** y del dicarbonilo $\text{MoCl}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$, en una proporción aproximada de 2:1. Para el sistema de isocianuro, la transformación **15** → **14** parece menos favorable, y ello puede deberse al menor efecto *trans* de los grupos CNR en comparación con el CO.

*Reacción del complejo $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$, **7a**, con CS_2 .*

La adición de cantidades equimoleculares de CS_2 a una disolución del nitrosilo **7a** en THF origina varios cambios de color hasta que finalmente resultan una disolución de color naranja pálido y un precipitado de aspecto blanquecino. Por evaporación de la disolución y cristalización desde CHCl_3 del residuo que resulta se obtienen cristales de color amarillo muy pálido de un compuesto de composición " $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CS}_2)(\text{PMe}_3)_3$ ", **16**, para el que la determinación de su peso molecular por el método de Signer⁸⁹

revela naturaleza monomérica. Su espectro de IR presenta, además de una absorción intensa a 1540 cm^{-1} , atribuible a $\nu(\text{N-O})$ de un grupo nitrosilo lineal, dos bandas a 990 y 945 cm^{-1} , asociadas con los ligandos PMe_3 . La segunda aparece invariablemente en todos los complejos que contienen PMe_3 coordinada, mientras que la energía algo superior de la primera sugiere la existencia de un grupo fosfonio. Por otra parte, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presenta dos singletes algo anchos a 2.3 y 35.5 ppm (relación de intensidades $\approx 2:1$). De ellos, el de campo alto (2.3 ppm) tiene desplazamiento químico en el rango característico de la PMe_3 coordinada en estos complejos de $\text{Mo}(0)$ y NO ($+20$ a -20 ppm) y puede por ello atribuirse a grupos PMe_3 directamente unidos al átomo metálico. Por lo que respecta a la señal de campo bajo, su desplazamiento químico se encuentra claramente dentro de la región correspondiente a los átomos de fósforo cuaternario que poseen carga positiva formal (por ej., 32.9 ppm en el compuesto $\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)^{90}$ y entre 44 y 54 ppm en los derivados $\text{MO}[\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OR}](\text{S}_2\text{COR})$ para $\text{M} = \text{Mo}$ y W^{91}). Esta señal se convierte en un singlete más un doblete, que asemejan un triplete $1:2:1$ ($^1J_{\text{PC}} = 82.5$ Hz) en el espectro de una muestra del complejo 16^* (enriquecida en $^{13}\text{CS}_2$ al 50%, Figura 18a). El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ presenta, entre otras señales, un doblete característico a campo alto (11.2 ppm, $^2J_{\text{PC}} = 58$ Hz) de nuevo atribuible a un grupo fosfonio y un doblete de tripletes para el átomo de C del grupo CS_2 (muestra enriquecida, 16^* , $^1J_{\text{PC}} = 82.5$ Hz; $^2J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, Figura 18b).

Los datos anteriores no sólo demuestran la presencia de un

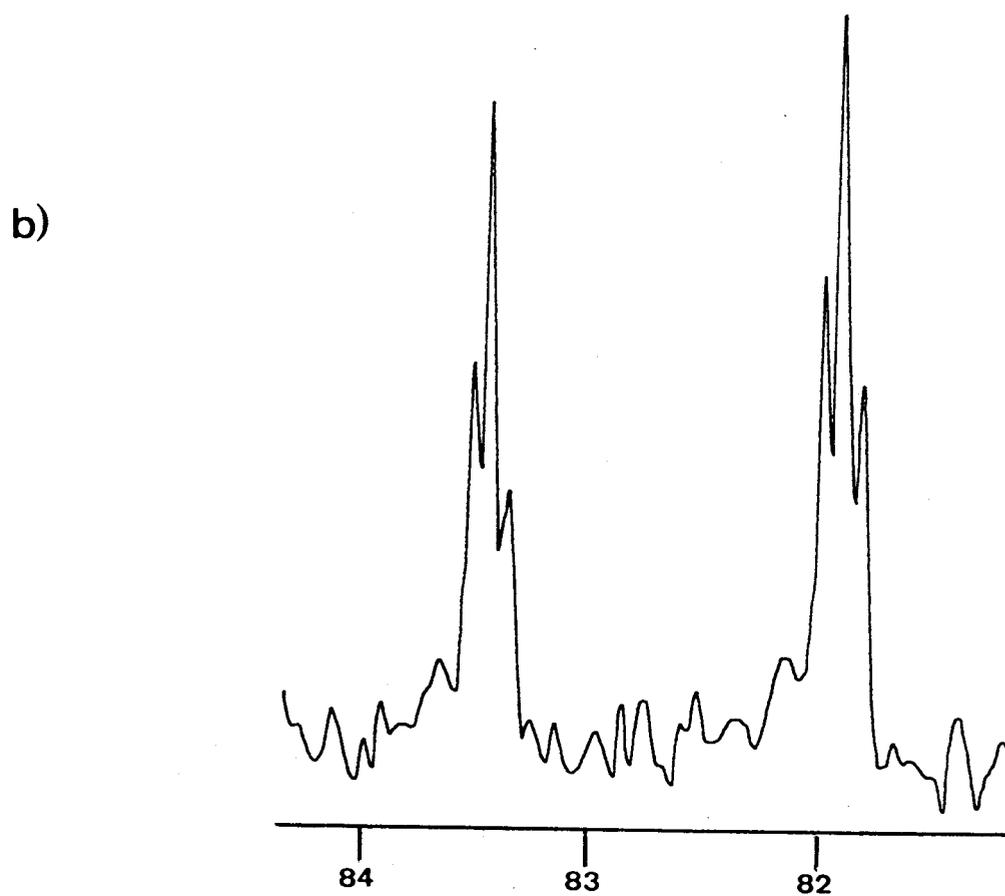
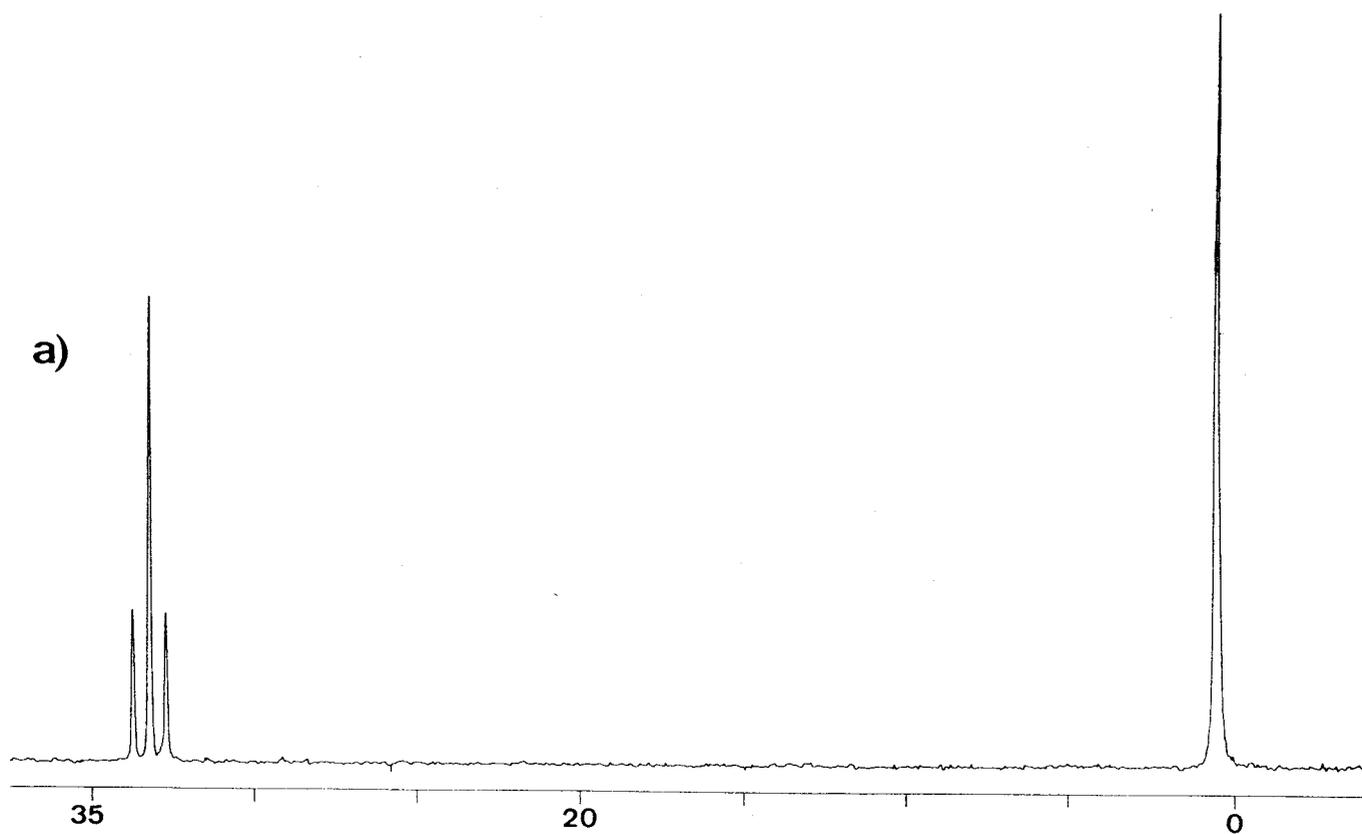
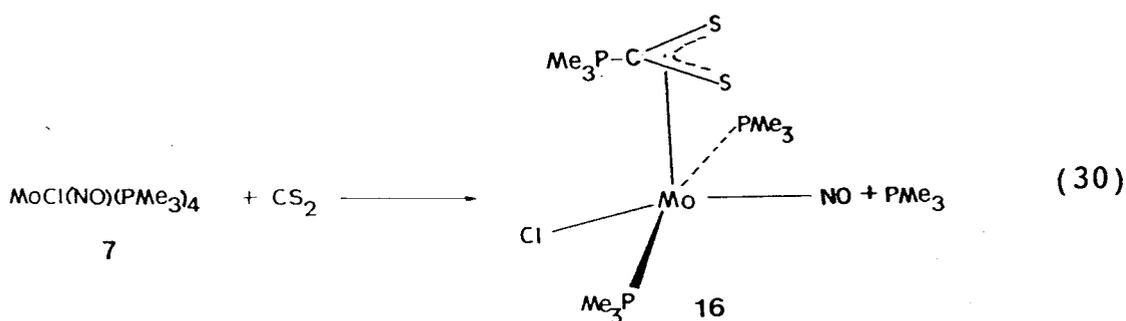


Figura 18. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (a) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (b) del complejo 16* (muestra enriquecida en $^{13}\text{CS}_2$ al 50%)

ligando fosfonio-ditiocarboxilato, $\text{Me}_3\text{P}^+\text{CS}_2^-$ en las moléculas del complejo 16, sino que además sugieren la existencia de algún tipo de interacción entre el átomo de carbono de este ligando y el de Mo, interacción que como se indicará más abajo se ha demostrado mediante difracción de rayos X. Por último, puede señalarse que los grupos PMe_3 dan lugar a dos dobletes en el espectro de protón. El primero aparece a δ 1.15 ppm y se caracteriza por un valor de $^2J_{\text{PH}}$ de 9 Hz, pudiendo en consecuencia asociarse con los grupos Mo- PMe_3 . En cambio, el segundo (1.6 ppm) presenta una constante de acoplamiento superior (13 Hz) característica de las sales de fosfonio.⁹⁰ De acuerdo con los datos anteriores, la formación de esta especie se puede representar como se indica en la ecuación 30.



Con el fin de establecer de manera inequívoca el modo de unión del ligando fosfonioditiocarboxilato, $\text{Me}_3\text{P}^+\text{CS}_2^-$, se ha llevado a cabo la determinación de la estructura cristalina de esta sustancia. La Figura 19 muestra una perspectiva ORTEP de las moléculas de la misma, en las que se aprecia la interacción de tipo trihapto (S, C, S) que existe entre el grupo Me_3PCS_2 y el átomo de molibdeno. Por haberse realizado este estudio de manera

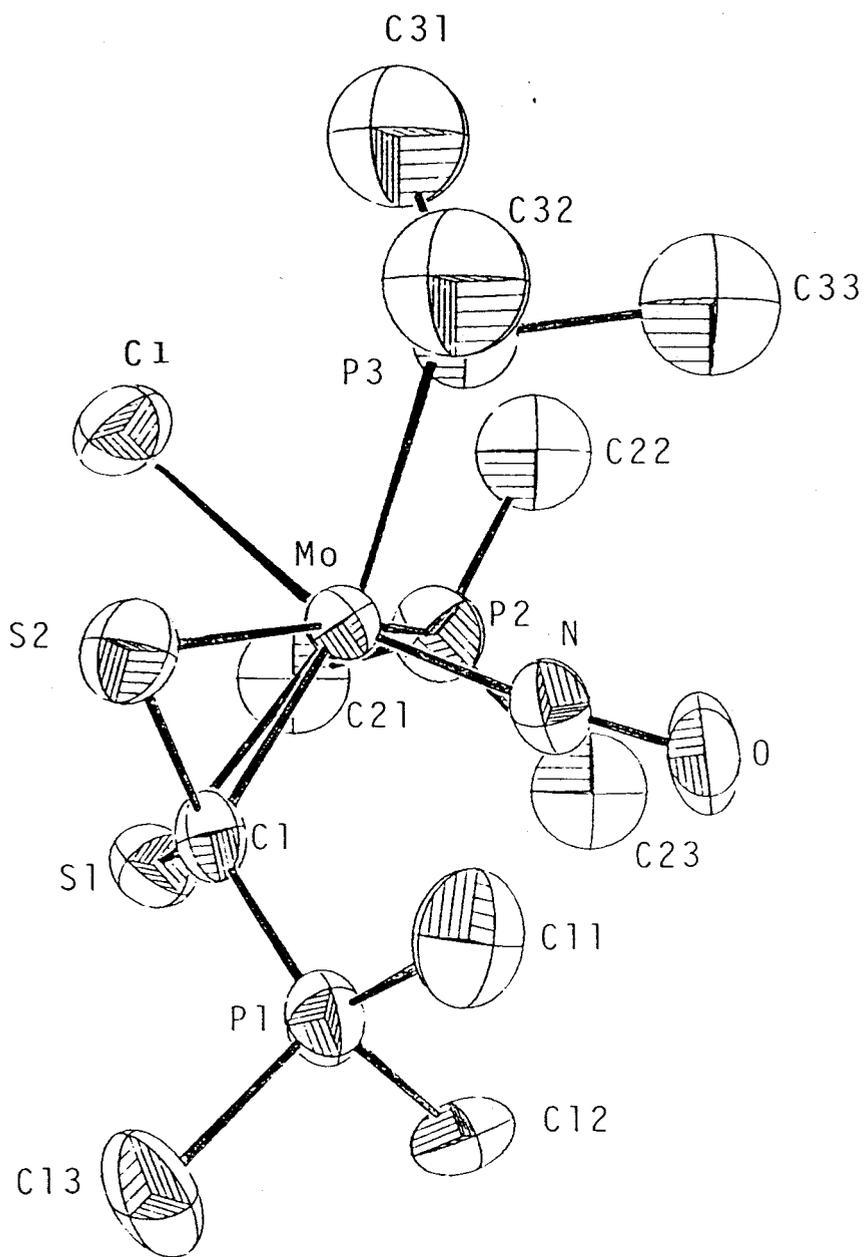
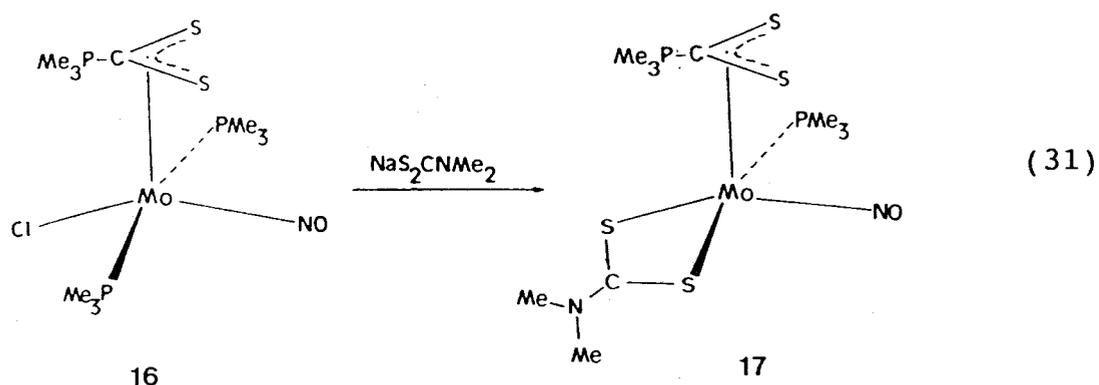


Figura 19 . Estructura molecular del compuesto $\text{MoCl}(\eta^3\text{-S}_2\text{CPMe}_3)(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$ (16).

independiente a nuestro trabajo (Dres. E. Gutiérrez y A. Monge, Universidad Complutense de Madrid) sólo se comentarán aquí algunos de sus aspectos más sobresalientes. La geometría molecular se puede describir de manera aproximada como de pirámide cuadrada, con el grupo Me_3PCS_2 ocupando, formalmente, una única posición de coordinación que corresponde al vértice de la pirámide. El modo del enlace del ligando Me_3PCS_2 es poco habitual en especies monoméricas pero se ha demostrado con anterioridad en algunos complejos binucleares.⁹² Las dos distancias Mo-S son idénticas, dentro del margen de error experimental (2.492(8) y 2.500(11) Å) y presentan valores similares a las descritas en la bibliografía para otros compuestos análogos (verbigracia, 2.5 Å en la especie binuclear $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)(\mu\text{-S}_2\text{CPEt}_3)]_2$ ^{92a}). La distancia Mo-C de 2.14(3) Å indica claramente la existencia de interacción de enlace entre ambos átomos.

El complejo 16 reacciona con el $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2$, en condiciones suaves, para dar la especie que se indica en la ec. 31.



De nuevo, los datos espectroscópicos permiten inferir la estructura de este complejo (Tablas VII y VIII). Cabe destacar la

observación de dos dobletes para los grupos metilo de los ligandos fosfina en el espectro de ^{13}C . El primero se observa a 14.5 ppm y posee una constante $^1J_{\text{PC}}$ "normal", de 26 Hz, como corresponde a un grupo PMe_3 coordinado, mientras que el segundo aparece a campo algo más alto (11 ppm) y se caracteriza por una constante $^1J_{\text{PC}}$ anormalmente elevada, característica de una agrupación de fosfonio. La observación de un doblete de dobletes centrado a 82.9 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 84.8$; $^2J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz) en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de una muestra de este compuesto enriquecida isotópicamente en $^{13}\text{CS}_2$ es claramente indicativa de coordinación trihapto S, C, S del ligando Me_3PCS_2 .

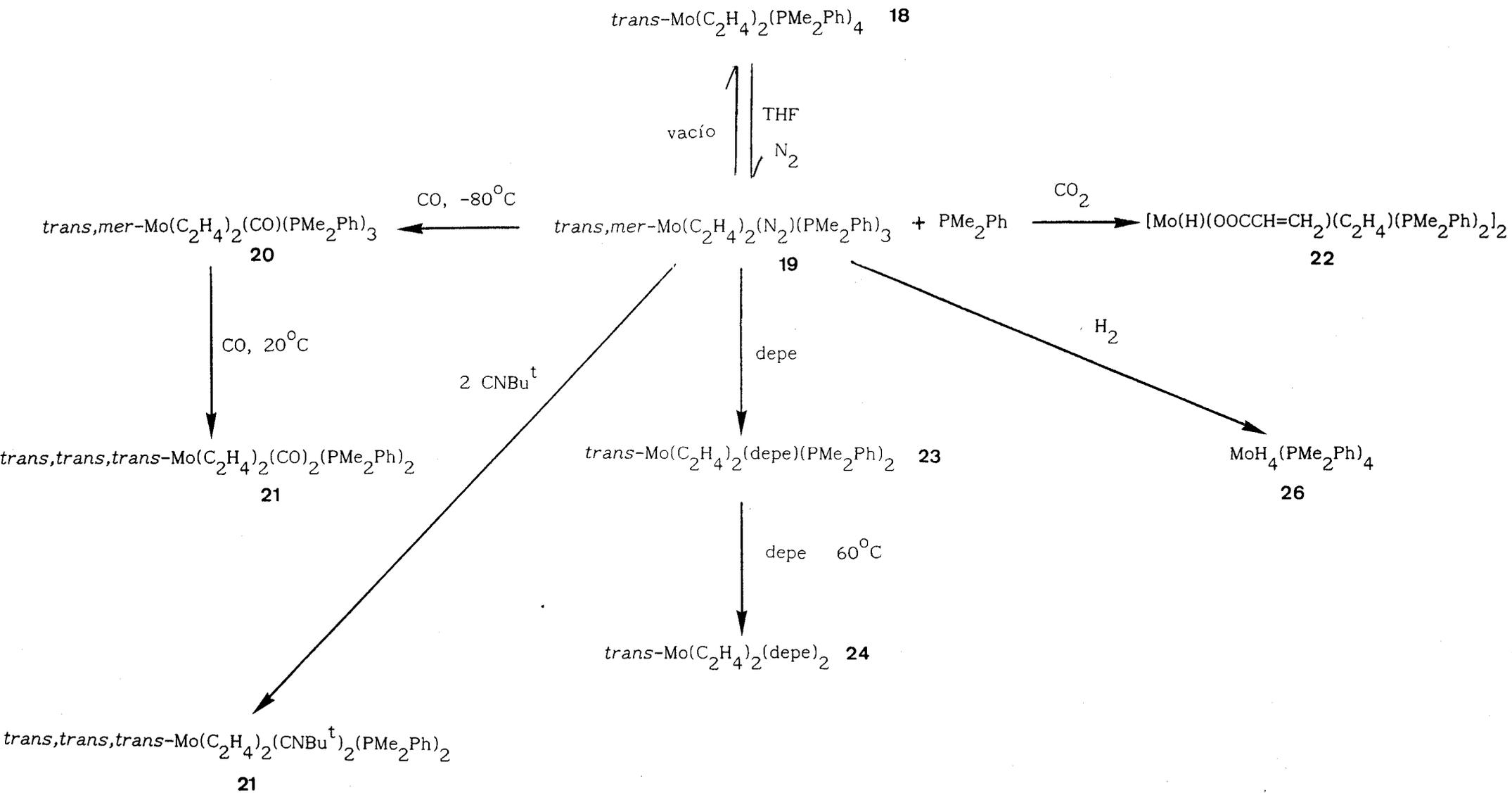
III.2. COMPUESTOS DE ETILENO DE MOLIBDENO E IRIDIO.

III.2.1. Compuestos de etileno de molibdeno.

En esta sección se describen la síntesis y la caracterización química y espectroscópica de diversos compuestos de molibdeno que contienen dos moléculas de etileno coordinadas. Las reacciones de preparación y algunas propiedades químicas de estas sustancias se muestran en el Esquema XII.

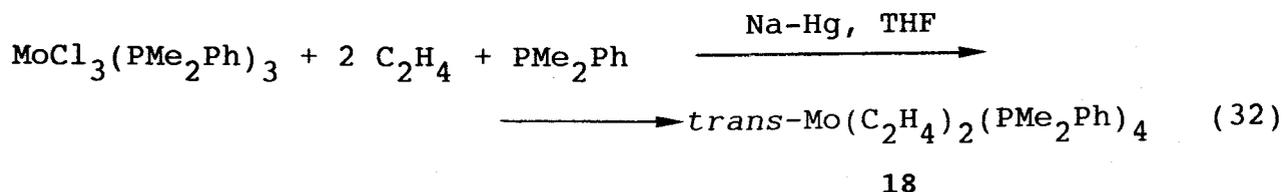
Preparación y propiedades químicas del complejo $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$, 18.

La reducción del tricloro derivado $\text{MoCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ con amalgama de sodio bajo atmósfera de etileno permite el aislamiento, con rendimiento elevado, del complejo $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$



ESQUEMA XII

$(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$, 18 (ec. 32).



El complejo 18 es un sólido microcristalino de color anaranjado, insoluble en los disolventes orgánicos habituales cuando se intenta su disolución bajo atmósfera de argón o helio, pero muy soluble en THF y algo soluble en Et_2O bajo atmósfera de N_2 . Como se discutirá más adelante, esta disolución es consecuencia de la reacción de 18 con el dinitrógeno.

En la Figura 20 se muestra el espectro de IR de este compuesto, en el que pueden observarse las absorciones características del etileno coordinado en las proximidades de 3000 y de 1150 cm^{-1} . Los grupos PMe_2Ph originan bandas a 980 y 950 cm^{-1} . Aunque debido a la baja solubilidad de esta sustancia no se poseen más datos espectroscópicos, resulta posible proponer una estructura para la misma atendiendo a las siguientes consideraciones. En primer lugar, su espectro de IR es muy similar al análogo con PMe_3 , que se ha caracterizado estructuralmente mediante estudios de difracción de rayos X como $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$.¹² Por otro lado, al disolver el compuesto 18 en THF bajo atmósfera de N_2 y registrar el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa un sistema de spin AX_2 (δ_{A} 23.8, t; δ_{X} 20.1 ppm, d; $^2J_{\text{PP}} = 18 \text{ Hz}$) y un singlete (-41.2 ppm) correspondiente a un equivalente de PMe_2Ph libre (Figura 21). Este comportamiento se puede explicar suponiendo que la disolución del complejo 18 bajo atmósfera de

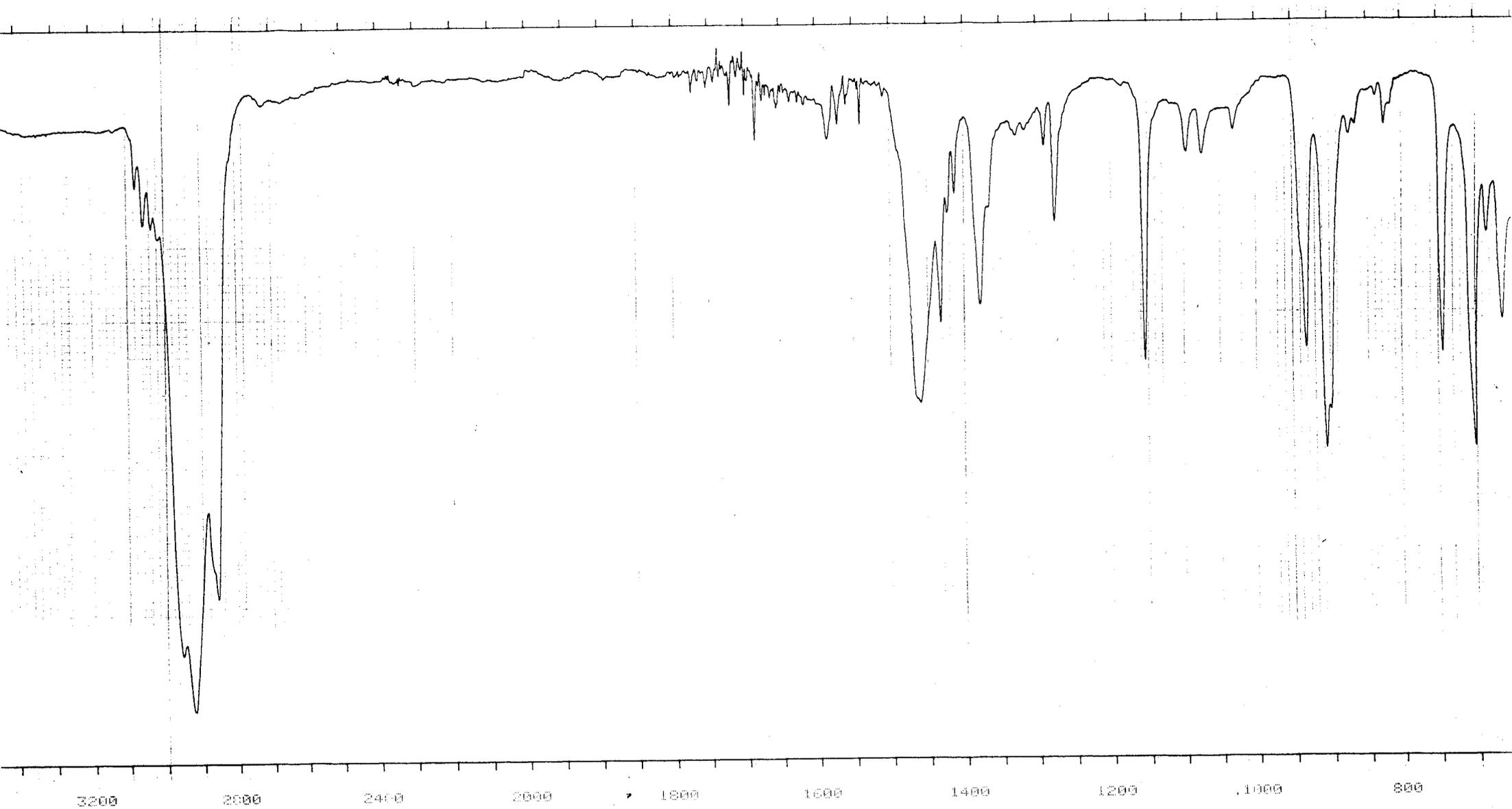


Figura 20 . Espectro de Ir (nujol) del compuesto $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$, 18.

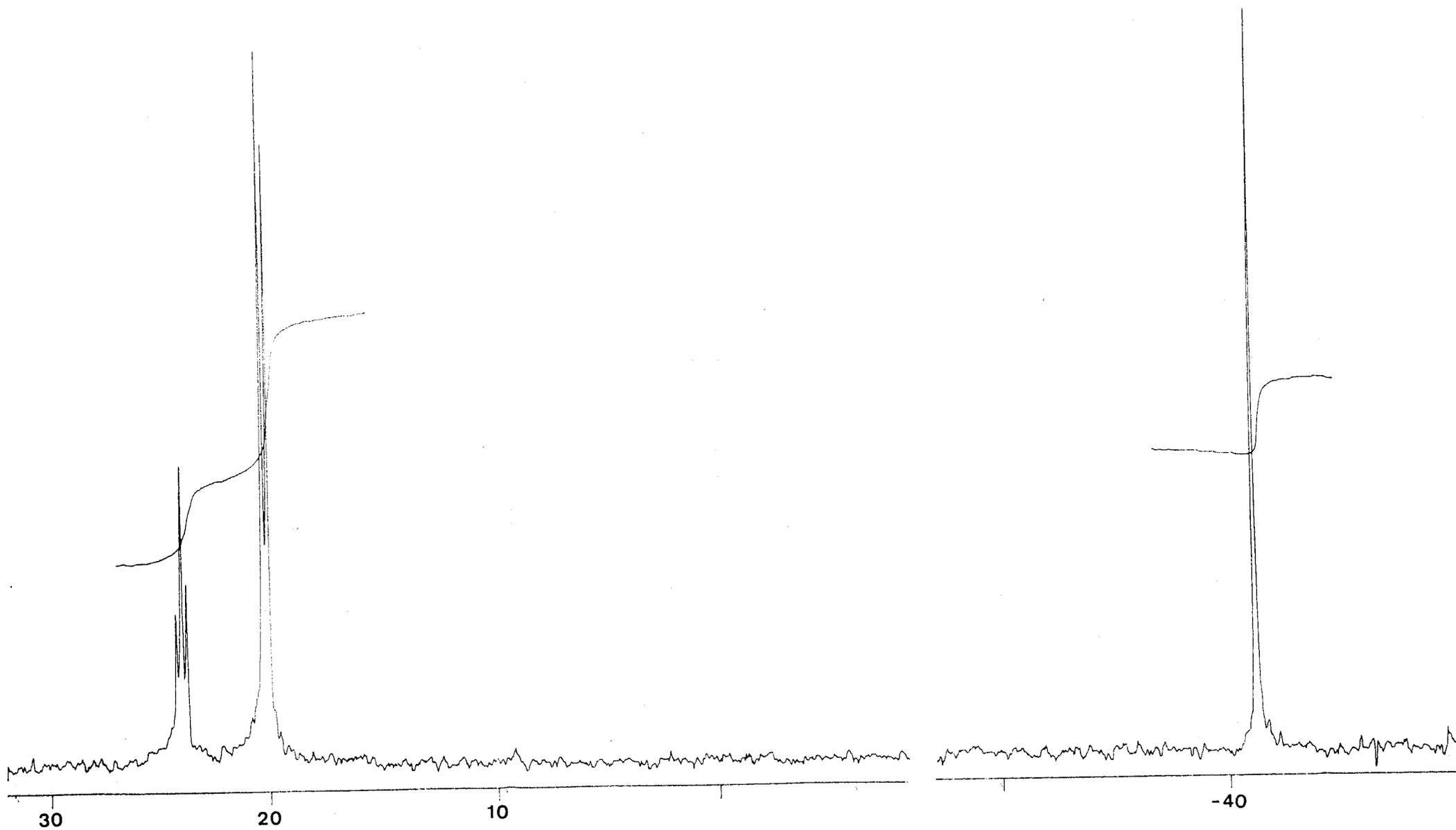


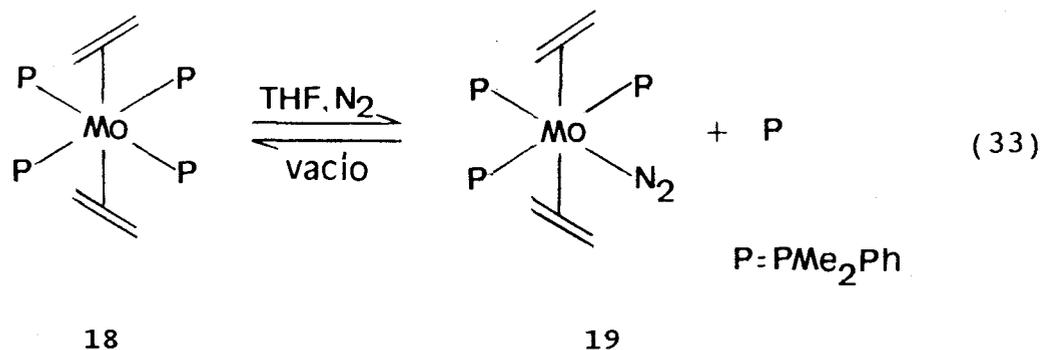
Figura 21 . Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo 18 en THF (Referencia C_6D_6).

Tabla IX . Datos de RMN^a e IR^b de los compuestos 19-25.

Compuesto	¹ H	³¹ P	¹³ C	IR
19	7.2, m, PMe ₂ Ph 1.05, m, PMe ₂ Ph 1.5-2, señales anchas C ₂ H ₄	23.8, t ² J _{PP} = 18 20.1, d	35.8, sa, C ₂ H ₄ 31.7, sa, C ₂ H ₄ 14.5, sa, 2 PMe ₂ Ph trans 11.2, sa, PMe ₂ Ph cis	ν(N ₂) = 2080
20	7.0, m, PMe ₂ Ph 1.87, sa, C ₂ H ₄ 1.2, sa, 2 PMe ₂ Ph trans 0.96, d, PMe ₂ Ph cis	13.6, d, ² J _{PP} = 22 -1.64, t	128.0, m, PMe ₂ Ph 30.0, sa, C ₂ H ₄ 15.8, t, 2 PMe ₂ Ph, J _{CPapar} = 20 14.6, d, PMe ₂ Ph, ¹ J _{CP} = 14	ν(CO) = 1850
21a	7.0, m, PMe ₂ Ph 1.76, t, C ₂ H ₄ , ³ J _{PH} = 5 1.2, t, J _{PHapar} = 3	16.9, s	34.8, sa, C ₂ H ₄ 15.8, t, J _{CPapar} = 11	ν(CO) = 1850
21b	7.15, m, PMe ₂ Ph 1.62, t, C ₂ H ₄ , ³ J _{PH} = 5 1.46, t, PMe ₂ Ph J _{PHapar} = 3 1.0, s, CNCMe ₃	20.2, s	31.5, s, C ₂ H ₄ 31.3, s, CNCMe ₃ 54.0, s, CNCMe ₃ 15.6, t, PMe ₂ Ph, J _{CPapar} = 8	ν(CN) = 2180
22	2.4, sa, C ₂ H ₄ 1.70, dd, PMe ₂ Ph -5.2, t, J _{PHapar} = 100	sistema AB δ _A , 50.8 ² J _{PP} = 51 δ _B , 44.9		ν(Mo-H) = 1790 ν(COO) = 1540
23	7.0-7.2, m, PMe ₂ Ph 1.3, dd, Me (depe) 0.85, m, PMe ₂ Ph 1.0-1.5, m, C ₂ H ₄ y CH ₂ (depe)	sistema AA'XX' δ _A , 15.4 δ _X , 47.9	27.0, m, C ₂ H ₄ 20.6, t, P-CH ₂ -CH ₂ -P 20.2, d, P-CH ₂ -CH ₃ 18.4, m; 17.0, m; 2 PMe ₂ Ph 10.1, s, P-CH ₂ -CH ₃ 9.5, m, 2 P-CH ₂ -CH ₃	
24	c	55.9, s	26.3, m, C ₂ H ₄ 22.8, m, P-CH ₂ -CH ₂ -P 21.8, m, P-CH ₂ -CH ₃ 9.8, s, P-CH ₂ -CH ₃ 8.7, s, P-CH ₂ -CH ₃	
25	7.7-7.0, m, PMe ₂ Ph 1.35, sa, PMe ₂ Ph -3.0, q, Mo-H, J _{PH} = 30	23.9, s		

^a δ en ppm; J en Hz. Disolventes deuterados empleados: C₆D₆ para todos los compuestos excepto el 22 (CD₂Cl₂). ^b Emulsión en nujol; en cm⁻¹. ^c Todas las señales aparecen agrupadas en el rango 3-1.5 ppm y no es posible efectuar una correcta asignación.

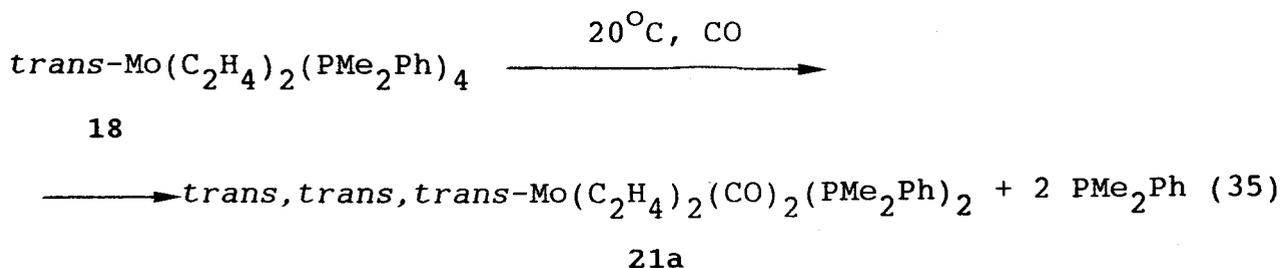
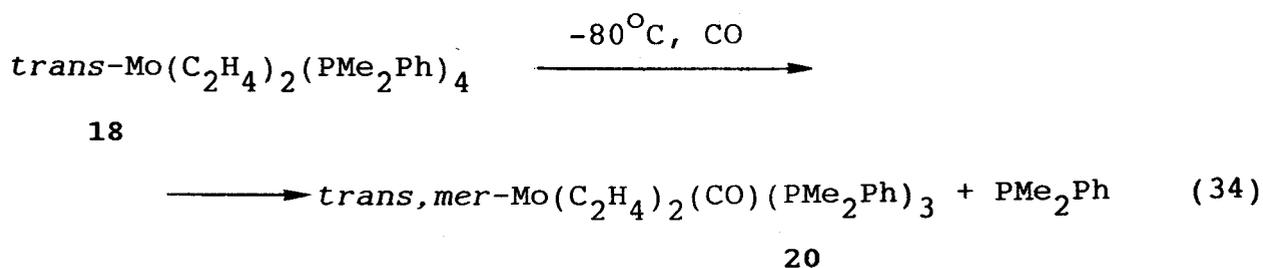
nitrógeno ocurre con sustitución de un ligando PMe_2Ph por una molécula de N_2 , generándose la especie *trans,mer*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, 19. La reacción en sentido inverso se produce al hacer el vacío en el recipiente de reacción, recuperándose inalterado el material de partida. La existencia del ligando N_2 en la especie 19 se ha confirmado mediante espectroscopía de IR en disolución, observándose una absorción a 2080 cm^{-1} (en C_6D_6) correspondiente a $\nu(\text{N}=\text{N})$. De otro lado, la observación de un sistema de spin AX_2 en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indica una disposición meridional de los tres ligandos dimetilfenilfosfina que también se infiere de los datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Tabla IX). La formación del compuesto 19 se puede por tanto representar como se indica en la ecuación 33:



Reacción del complejo 18 con monóxido de carbono. Preparación y propiedades de los compuestos *trans*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})_n(\text{PMe}_2\text{Ph})_{4-n}$ ($n = 1, 20$; $n = 2, 21a$).

Cuando se hace pasar una corriente de monóxido de carbono a través de una disolución del complejo 18 en THF tiene lugar la sustitución de uno o dos ligandos PMe_2Ph por una o dos moléculas

de CO, según la temperatura a la que se lleve a cabo la reacción. Así, a -80°C se produce la sustitución de un único ligando fosfina y se origina la especie *trans,mer*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ (20, ec. 34), mientras que a la temperatura ambiente se desplazan dos de los cuatro ligandos PMe_2Ph originales, formándose el complejo *trans,trans,trans*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ (21a, ec. 35).

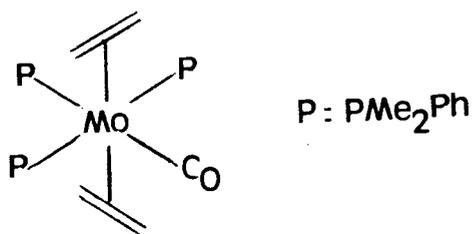


Los complejos 20 y 21a son sólidos cristalinos, de colores amarillo y blanco, respectivamente, que se han caracterizado mediante técnicas analíticas y espectroscópicas (Tablas V y IX). Ambos presentan una intensa absorción en el espectro de IR a 1850 cm^{-1} lo que, en el caso del compuesto 21a, indica una disposición mutuamente *trans* de los dos ligandos carbonilo. Este valor de $\nu(\text{CO})$ sugiere una fuerte retrodonación $d\pi(\text{Mo}) \rightarrow \pi^*(\text{CO})$.

La geometría meridional de los ligandos PMe_2Ph en el complejo 20 (Estructura VIIIa) resulta evidente del análisis de las señales de resonancia que dichos grupos originan en los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Tabla IX, por ejemplo, sistema de espín

AX₂ en el espectro de ³¹P{¹H} con δ_A -1.6, t; δ_X 13.6, d; ²J_{PP} = 22 Hz).

Para el compuesto 21a, y sobre la base de los datos de la Tabla IX se propone una disposición mutuamente *trans* de los dos ligandos C₂H₄, los dos CO y los dos PMe₂Ph (Estructura VIIIb). Cabe por ejemplo mencionar en este sentido que el espectro de RMN de ³¹P{¹H} consiste en un singlete (16.9 ppm), señal inequívoca de



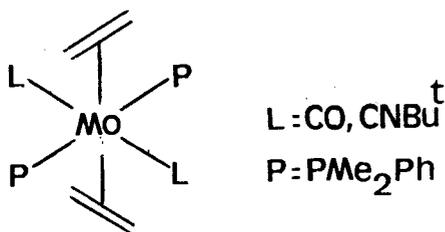
VIIIa

la equivalencia de los dos ligandos PMe₂Ph mientras que por otro lado, en el espectro de RMN de ¹³C{¹H} aparece un triplete de acoplamiento virtual (15.8 ppm, J_{CPapar} = 11 Hz) correspondiente a los grupos metilo de dos ligandos PMe₂Ph que poseen el mismo entorno.

Reacción del compuesto 18 con CNBu^t: formación del complejo Mo(C₂H₄)₂(CNBu^t)₂(PMe₂Ph)₂ (21b).

La interacción del complejo Mo(C₂H₄)₂(PMe₂Ph)₄ con CNBu^t produce, incluso a bajas temperaturas, una mezcla de compuestos constituida probablemente por los derivados mono y disustituídos análogos a los carbonilos 20 y 21a antes descritos. El complejo monosustituído no se ha podido aislar en estado puro, pero el

bis-isonitrilo 21b se obtiene en cambio con rendimientos moderados al hacer reaccionar el bis-etileno derivado $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ con dos equivalentes de CNBu^t a la temperatura ambiente. Los datos



VIIIb

espectroscópicos obtenidos para esta especie (Tabla IX) son muy similares a los del dicarbonilo análogo 21a y no requieren por ello discusión adicional. Dichos datos están de acuerdo con una estructura de tipo VIIIb para esta sustancia.

Reacción del complejo 18 con dióxido de carbono.

La reacción del complejo *trans*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ con CO_2 a la temperatura y presión ambientales produce un compuesto de color blanco (rdto: 75%) para el que los datos de análisis elemental revelan composición $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$, 22. El espectro de IR de esta sustancia presenta, además de las absorciones características de los grupos etileno y dimetilfenilfosfina, una banda de poca intensidad a 1790 cm^{-1} , que sugiere la existencia de una interacción Mo-H y otra más intensa a 1540 cm^{-1} que podría deberse a un grupo carboxilato.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Fig. 22) muestra un sistema de spín AB (δ_A 50.8; δ_B , 44.9; $^2J_{\text{PP}} = 51.4 \text{ Hz}$) para los dos grupos

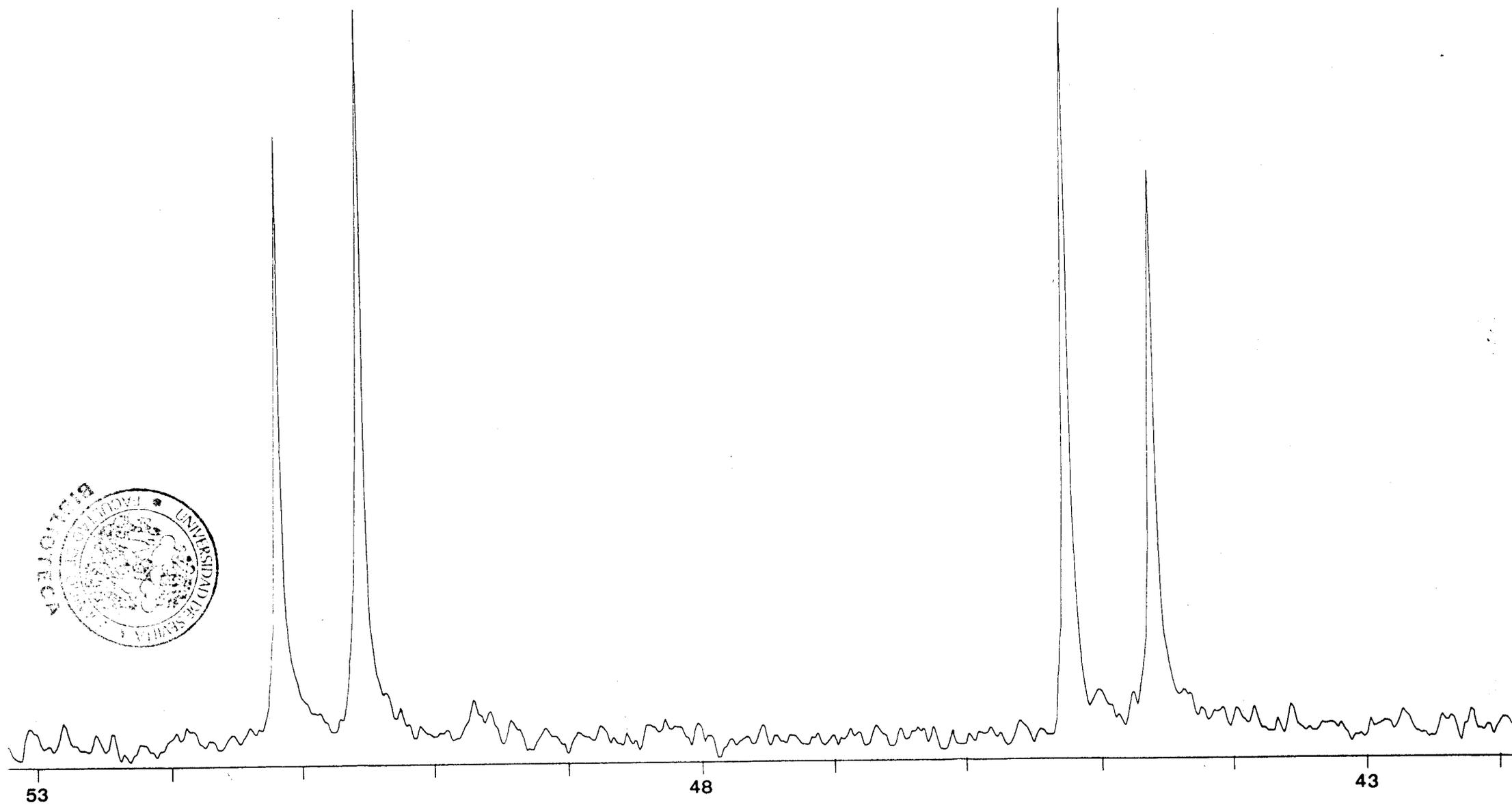
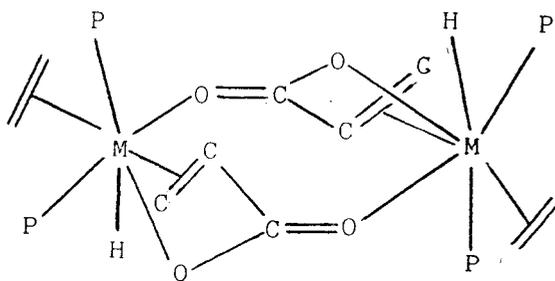


Figura 22 . Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo 22 (C_6D_6).

PMe₂Ph. Asimismo, en el espectro de ¹H se observa en la zona de hidruro un triplete (-5.25 ppm, J_{HP} = 100 Hz) originado por el acoplamiento del ligando hidruro con los dos núcleos de fósforo, accidentalmente con la misma constante. Estos datos demuestran una gran analogía entre el compuesto 22 y los compuestos [M(H)(OOCCH=CH₂)(C₂H₄)(PMe₃)₂] (M = Mo, W)^{31b} descritos por nuestro grupo de investigación con anterioridad a esta Tesis Doctoral. De acuerdo con ello, el complejo 22 se formula como [Mo(H)(OOCCH=CH₂)(C₂H₄)(PMe₂Ph)₂], y puede asignársele una estructura de tipo IX similar a la determinada para los compuestos análogos de PMe₃.

La formación de esta sustancia implica, en un sentido formal, la inserción del CO₂ en uno de los enlaces C-H del etileno, en un



IX

proceso inducido por el complejo de Mo(0) que corresponde, de nuevo de manera formal, a una reacción de "carboxilación" del etileno (ec. 36):

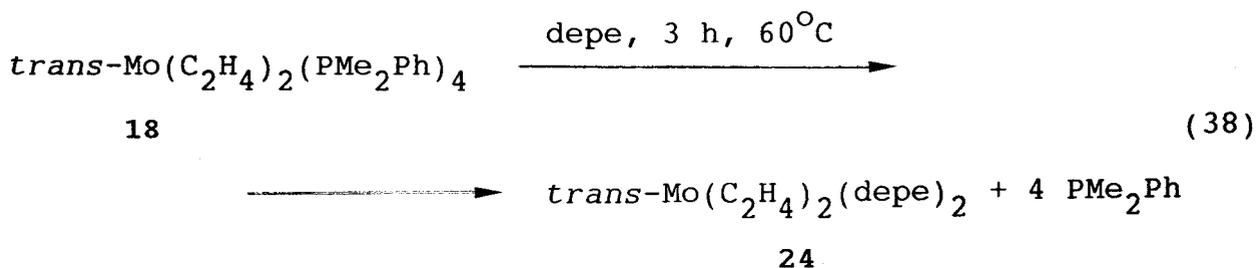
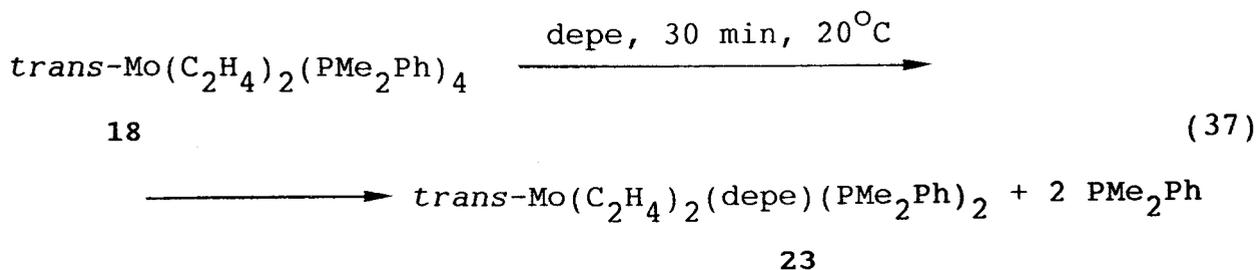


Cabe destacar que la facilidad con la que se produce esta reacción puede radicar en la alta densidad de carga que existe

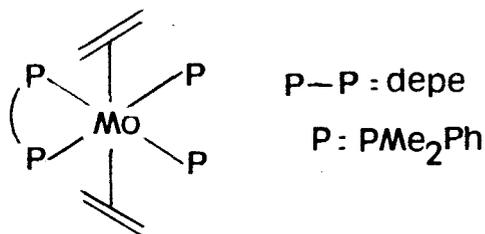
sobre el átomo metálico en el complejo $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ y en los fuertes requerimientos estéricos ejercidos por los cuatro ligandos PMe_2Ph . Ambos factores conjuntamente determinan que en disolución se forme con facilidad la especie $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, 19, la cual posee un ligando dinitrógeno lábil fácilmente desplazable por una molécula de dióxido de carbono.

Reacciones del compuesto 18 con depe: síntesis de los complejos $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})_{2-n}(\text{PMe}_2\text{Ph})_n$ ($n = 1$, 23; $n = 0$, 24).

La tendencia ya indicada del complejo 18 a experimentar en disolución procesos disociativos de PMe_2Ph se pone de nuevo de manifiesto en su interacción con la 1,2-bis(dietilfosfina)etano, que conduce a la formación, dependiendo de la estequiometría de la reacción y de la temperatura, de dos nuevos compuestos de etileno: $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ (23, ec. 37) y $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})_2$ (24, ec. 38).



El complejo 23 es un sólido cristalino de color rojo muy soluble en Et₂O pero poco soluble en éter de petróleo. Su espectro de IR muestra la absorciones características del ligando etileno (3039, 1154 cm⁻¹) además de diversas bandas debidas a los dos tipos de ligandos fosfina, PMe₂Ph y depe. La formulación *trans*-Mo(C₂H₄)₂(depe)(PMe₂Ph)₂ que se propone para este compuesto se deduce del análisis de sus espectros de RMN de ¹H, ³¹P{¹H} y ¹³C{¹H} (Tabla IX). La Figura 23 presenta su espectro de ³¹P{¹H}, que consiste en una serie de líneas atribuibles a un sistema de spín AA'XX' (δ_A, 47.9; δ_X, 15.5 ppm) cuya constante J_{AX} sugiere la coplanaridad de los cuatro nucleos de ³¹P. Los datos de ¹³C{¹H} están también en buen acuerdo con la estructura X propuesta para esta especie.



X

Como se indicó en la ec. 38, se pueden sustituir los cuatro ligandos PMe₂Ph del compuesto 18 por dos grupos depe, aunque para ello es necesario calentar la mezcla de reacción a 60°C durante 3 h. De esta manera se produce la especie *trans*-Mo(C₂H₄)₂(depe)₂, 24, que se aísla como un sólido cristalino de color blanco. El espectro de IR presenta absorciones a 3040 y 1155 cm⁻¹ correspondientes al ligando etileno coordinado y, por otro lado,

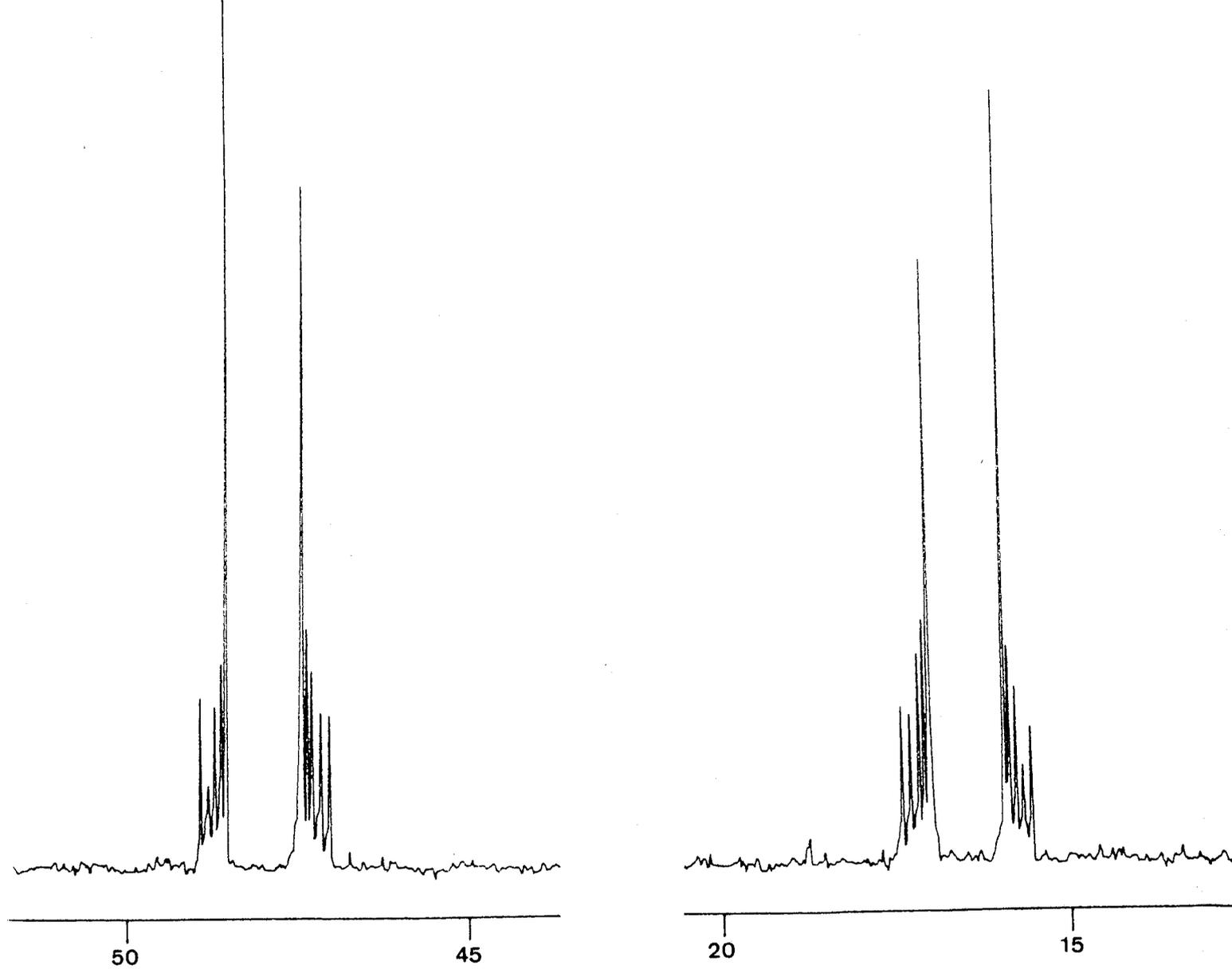
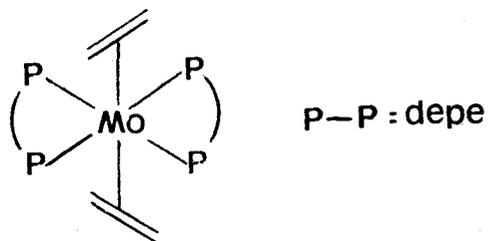


Figura 23 . Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$, 23 (C_6D_6).

el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ consiste en un singlete (55.9 ppm) que indica la equivalencia de los cuatro núcleos de fósforo y en consecuencia una distribución aproximadamente coplanar de los mismos. Sobre la base de estos y otros datos que se reflejan en la Tabla IX se puede proponer para esta sustancia una estructura del tipo XI.



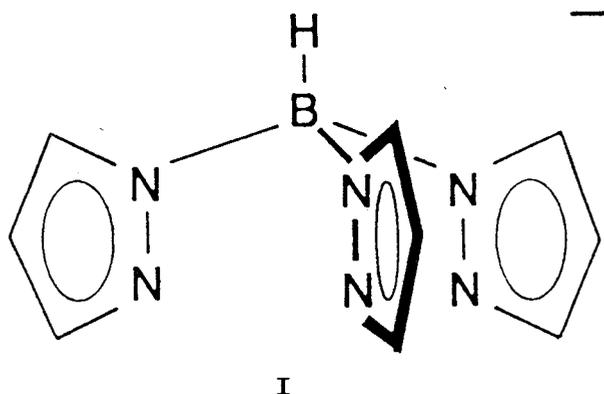
XI

Reacción del complejo 18 con hidrógeno.

La interacción del complejo 18 con hidrógeno origina la sustitución de los ligandos etileno por hidrógeno con producción de la especie $\text{MoH}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$, 25. Este compuesto es un sólido cristalino de color blanco, descrito por Penella⁷¹ con anterioridad a esta Tesis Doctoral.

III.2.2. Compuestos de iridio que contienen al ligando hidrottris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato, Tp^* .

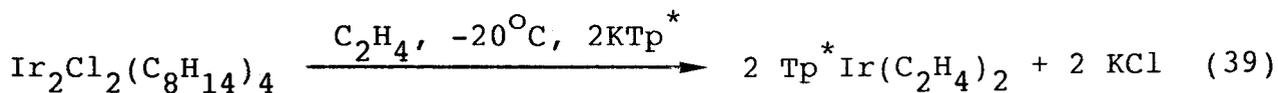
En este apartado se discuten la síntesis y la caracterización de diversos compuestos de iridio que contienen al ligando hidrottris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato, Tp^* (estructura I). Las



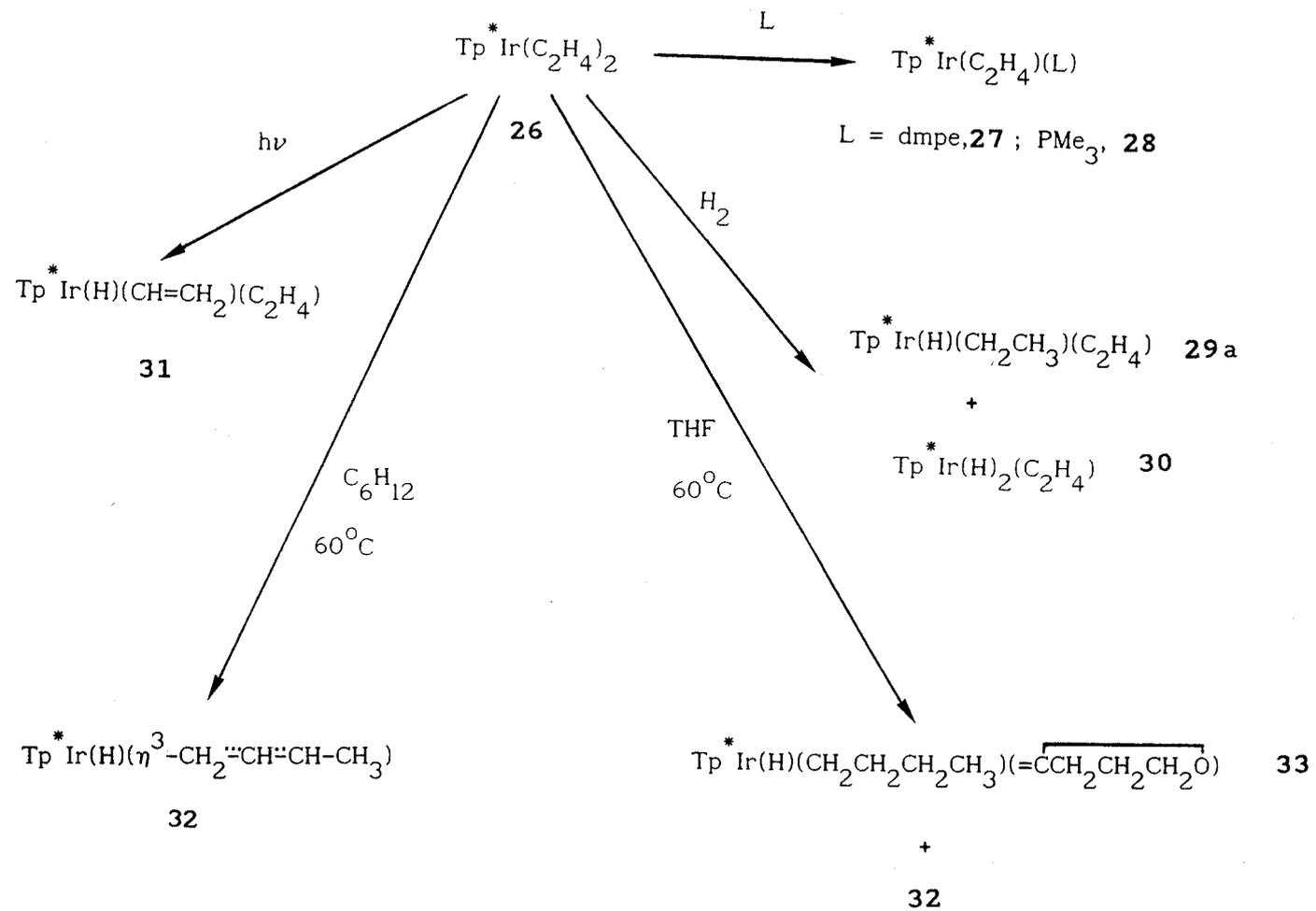
reacciones que conducen a los nuevos compuestos incluidos en esta sección se muestran en el Esquema XIII y los datos analíticos y espectroscópicos correspondientes a los mismos en las Tablas V, X y XI.

*Preparación del compuesto $Tp^*Ir(C_2H_4)_2$, 26.*

La interacción del complejo $IrCl(C_2H_4)_4$, generado in situ por reacción de $Ir_2Cl_2(C_8H_{14})_4$ ⁶⁸ con etileno, con la sal de potasio del hidrottris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato (KTp^*), 26 (ec. 39).



Se trata de un sólido cristalino de color verdoso muy pálido, moderadamente estable al aire en estado sólido pero mucho más reactivo frente a este en disolución. Es soluble en los



ESQUEMA XIII

disolventes orgánicos más comunes con la excepción del éter de petróleo.

Su espectro de IR presenta las absorciones típicas del ligando etileno coordinado a un centro metálico así como las del ligando Tp^* .⁶⁶ Las dos bandas de intensidad media que aparecen a 3030 y 3010 cm^{-1} pueden asignarse a los grupos C_2H_4 mientras que las absorciones a 2524 y 1550 cm^{-1} son atribuibles al ligando Tp^* ($\nu(\text{B-H})$ y $\nu(\text{C-N})$ respectivamente).

Los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 26 muestran las resonancias correspondientes a dos ligandos etileno equivalentes y a tres anillos de pirazol asimismo equivalentes (Tablas X y XI). Así, en el espectro de RMN de ^1H (Figura 24) se observan un singlete para los ligandos C_2H_4 (2.4 ppm) y otros dos para las dos series equivalentes de grupos metilo del ligando Tp^* (los más próximos al metal y los distantes de éste). El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ es bastante parecido al de protón (Figura 25) y consta igualmente de tres señales debidas a los grupos antes mencionados. Dado que los compuestos de Ir(I) pueden tener 16 electrones y geometría plano-cuadrada o 18 electrones con geometría de bipirámide trigonal y que el ligando Tp^* puede actuar como di o trihapto, (tres o cinco electrones, respectivamente) nos encontramos evidentemente ante un problema estructural interesante. Recientemente se han descrito algunos compuestos como $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{CO})_2$,^{62a} $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)$,^{62b} $\text{TpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ⁹³ y $\text{TpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ⁵⁷ ($\text{Tp} \equiv$ hidrotris(1-pirazolil)borato) muy similares al 26. Para el $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)$ se ha propuesto una estructura de 16 e^- en la que el ligando Tp^* se encuentra coordinado al iridio a través de dos

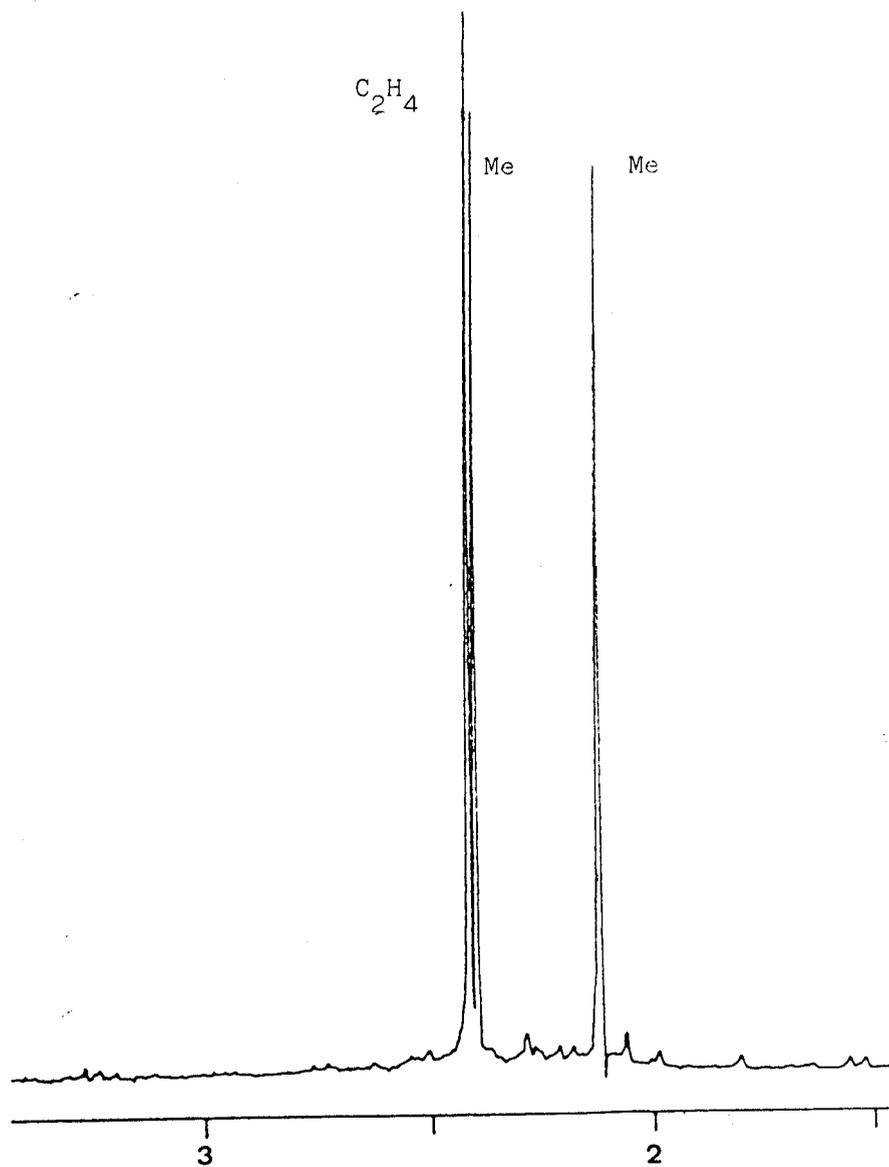


Figura 24 . Espectro de RMN de ^1H del compuesto 26 (C_6D_6).

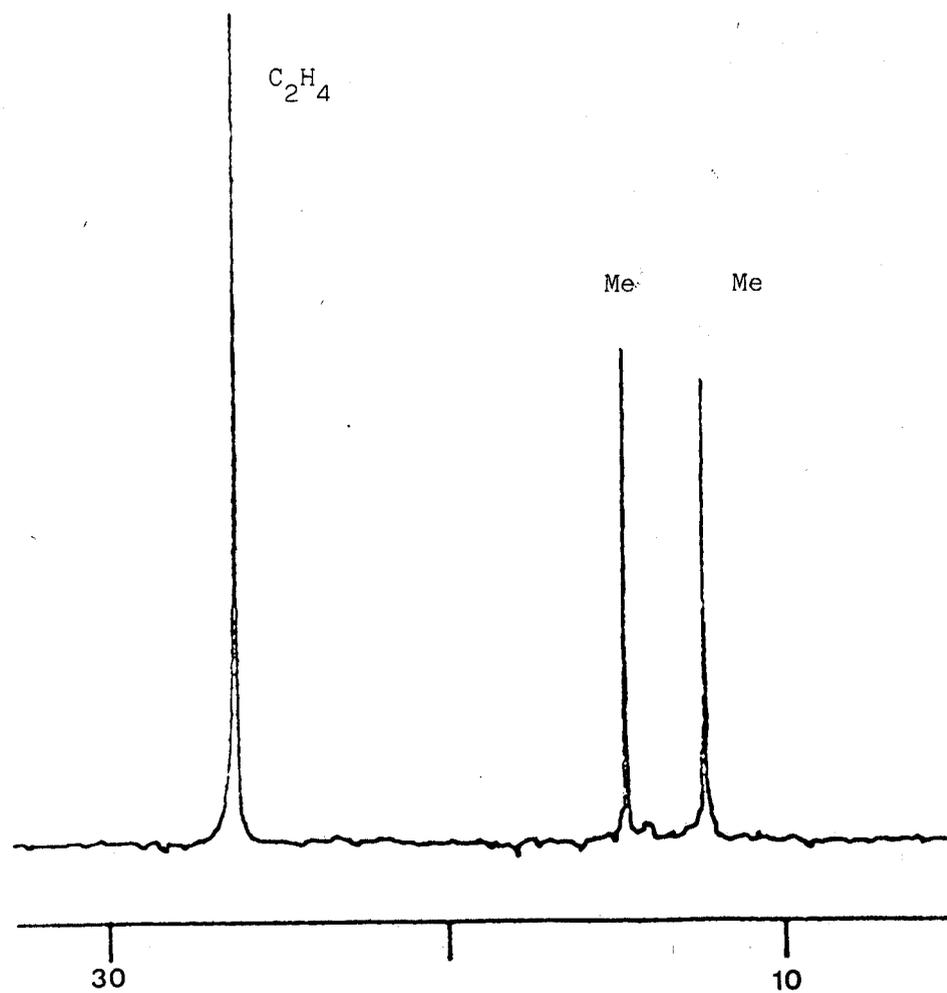


Figura 25 . Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) del compuesto 26 (C_6D_6).

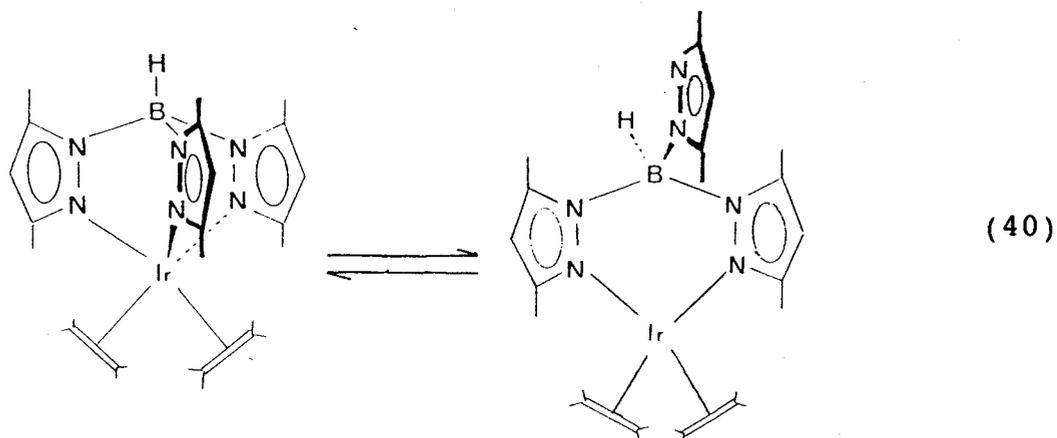
de los anillos de pirazol habiéndose efectuado tal asignación por comparación de los datos espectroscópicos de esta especie con los obtenidos para el correspondiente derivado de bis(1-pirazolil)-borato que es una especie de 16 electrones. Por su parte, el compuesto de rodio $\text{TpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ experimenta reacciones de sustitución con velocidades similares a las del compuesto de 16 e^- $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, y muy superiores a las del complejo análogo de 18 e^- $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. La mayor semejanza encontrada entre el complejo de Tp y acac que entre el de Tp y Cp sugiere que el primero posee 16 electrones en su capa de valencia.⁹⁴

Por otro lado, Crabtree y colaboradores,^{57b} al describir la síntesis y caracterización espectroscópica del complejo $\text{TpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ proponen una estructura de 18 e^- , esto es, con el grupo Tp actuando como ligando trihapto, donador de cinco electrones, basándose en la escasa reactividad de dicha especie, en especial frente al hidrógeno y los silanos.

En lo que se refiere al complejo 26, los datos espectroscópicos indican la existencia de un proceso fluxional que equilibra a los grupos metilo, agrupándolos en dos series cada una de ellas constituídas por tres CH_3 equivalentes. Ninguna de las dos estructuras mencionadas (18 ó 16 e^-) explicarían por separado dicha equivalencia que no obstante puede racionalizarse aceptando la existencia de un proceso fluxional que permita el intercambio rápido de las mismas (ec. 40).

El complejo 26 presenta una marcada reactividad química tanto frente a reacciones de sustitución como respecto a aquéllas en las que se produce la activación térmica o fotoquímica de los ligandos

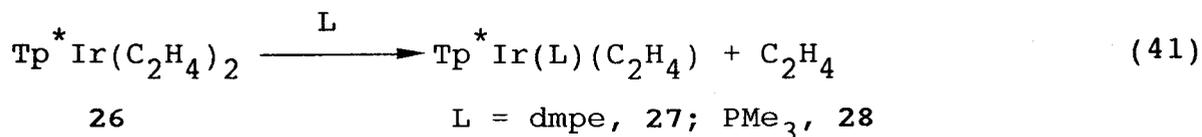
etileno. Atendiendo a estas consideraciones y a las anteriormente



expuestas, puede razonablemente proponerse una estructura de $16 e^-$ para el compuesto 26. En los siguientes apartados se expondrán las reacciones de este complejo con los ligandos PMe_3 y dmpe , su interacción con hidrógeno y sus activaciones fotoquímica y térmica. El Esquema XIII presenta la secuencia de reacciones que dan lugar a estos productos.

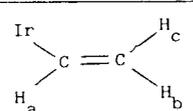
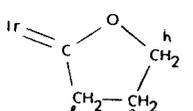
Reacción del complejo 26 con dmpe y PMe_3 .

El complejo 26 reacciona con facilidad con dmpe y con trimetilfosfina, transformándose en las especies $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)$ ($\text{L} = \text{dmpe}$, 27; $\text{L} = \text{PMe}_3$, 28; ec. 41). Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran en ambos casos un singlete (-35.8 ppm, 27; -45.6 , 28), lo



que en el caso del compuesto de la dmpe indica la equivalencia de ambos núcleos de fósforo. Por otra parte, los datos de RMN de ^1H y

Tabla X Datos de RMN^a e IR^b de los compuestos 26-33.

Compuesto	¹ H				³¹ P{ ¹ H}	IR
	3,5-Me (Tp [*])	4-H (Tp [*])	C ₂ H ₄	Ir-H		
26	2.4 (9H) 2.1 (9H)	5.5 (3H)	2.4			
27	2.4 (6H) 2.2 (6H) 2.15 (3H) 2.1 (3H)	5.8 (2H) 5.5	c		0.7, pst, P-Me ₂ (dmpe) c	-35.8, s
28	2.4 (6H) 2.3 (6H) 2.2 (3H) 2.0 (3H)	5.8 (2H) 5.1	2.6, m (2H) 1.5, m (2H)		0.77, d, PMe ₃ ² J _{PH} = 10	-45.6, s
29a	2.8 (3H) 2.73 (3H) 2.72 (3H) 2.66 (3H) 2.64 (3H) 2.2 (3H)	5.7 5.6 5.4	sistema AA'XX' δ _{A'} , 3.9 δ _{X'} , 2.9	-17.5	2.34, m, -CHH- 0.48, m, -CHH- 0.55, t, -CH ₃ , ³ J _{HH} = 7	2193
29b	<u>3,5-H</u> 7.9, d ^d 7.5, d ^d 7.38, d ^e 7.32, d ^e 7.3, d ^e 6.8, d ^d	5.9, t 5.76, t 5.74, t J _{HHapar} = 2 Hz	3.0, m	-16.2	1.23, t, -CH ₃ , ³ J _{HH} = 7 1.41, m, -CHH- 1.17, m, -CHH-	2200
30	2.35 (3H) 2.2 (6H) 2.0 (3H) 1.9 (3H)	5.6 (2H) 5.5	3.45	-20.8		2190 2170
31	2.5 (3H) 2.4 (3H) 2.2 (3H) 2.1 (3H) 2.0 (3H) 1.8 (3H)	5.7 5.6 5.4	sistema AA'XX' δ _{A'} , 3.9 δ _{X'} , 3.1	-16.9	 δ _{A'} , 7.4, dd, ³ J _{AB} = 10 δ _{B'} , 5.6, dd, ³ J _{AC} = 18 δ _{C'} , 5.0, dd, ² J _{BC} = 3	2200
32	2.35 (3H) 2.3 (3H) 2.16 (3H) 2.14 (3H) 2.18 (3H) 2.0 (3H)	5.65 5.61 5.4		-29.0	CH ₂ ^{a,b} -CH ^c -CH ^d -CH ₃ ^e δ _{a'} , 2.74, d, ³ J _{HH} = 10 δ _{b'} , 3.8, d, ³ J _{HH} = 7 δ _{c'} , 5.0, dt, ³ J _{HH} = 10, ³ J _{HH} = 7 δ _{d'} , 4.3, q, J _{HH} = 7 δ _{e'} , 1.54, d, ³ J _{HH} = 7	2220
33	2.7 (3H) 2.25 (3H) 2.18 (3H) 2.15 (3H) 2.14 (3H) 1.8 (3H)	5.8 5.67 5.61		-17.9	CH ₃ -CH ₂ ^a -CH ₂ ^b -CH ₂ ^c -CH ₂ ^d -Ir a 1.15, t, ³ J _{HH} = 7 b 1.77, m c 1.47, m; 1.35, m d 3.4, dt; 1.97, m  f 2.13, m g 1.32, m h 3.8, m	2128

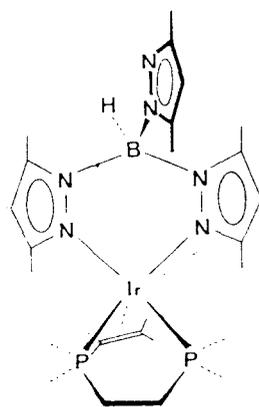
^a δ en ppm; J en Hz. Disolventes deuterados empleados: C₆D₆ para 26, 28, 29b, 30, 31, 32 y 33; CD₂Cl₂ para 27; THF-d₈ para 29a. ^b Emulsión en nujol; en cm⁻¹ ^c Las señales correspondientes al ligando etileno y los grupos CH₂ de la dmpe no han podido ser asignadas. ^d ³J_{HH} = 2 Hz, ^e ³J_{HH} = 2.5 Hz.

Tabla XI . Datos de RMN^a de ¹³C de los compuestos 26-33.

Compuesto	3,5-Me (Tp [*])	3,5-C (Tp [*])	4-C-H	C ₂ H ₄	-R, L
26	14.7 (3C) 12.4 (3C)	151.5 (3C) 143.3 (3C)	107.5 (3C)	26.2	
27	16.7 (2C) 13.2 12.5 (2C) 11.6	151.6 (2C) 151.4 144.5 (2C) 143.12	107.7 106.1 (2C)	-8.8 ² J _{CH} = 146	21.1, t, P-CH ₂ J _{PC} = 18 11.0, t, P-CH ₃ J _{PC} = 18
28	16.9 (2C) 13.5 (2C) 13.1 11.7	151.4 (2C) 141.1, d 144.2 141.9	107.7, d, J _{CP} = 4 105.7 (2C)	-8.1, d ² J _{CP} = 4 ¹ J _{CH} = 145	12.7, d, J _{PC} = 10
29a	15.4 15.0 14.3 13.4 (2C) 13.1		109.0 107.7 107.4	41.5 ¹ J _{CH} = 160	16.4, -CH ₃ -17.9, -CH ₂ -
29b		142.7 140.8 137.8 134.1	105.9 105.8 105.2	43.6	19.7, -CH ₃ -13.9, -CH ₂ -
30	17.5 13.9 (2C) 12.3 12.2 (2C)	150.6 (2C) 150.2 143.2 (2C) 142.8	106.11 (2C) 105.2	35.6	
31	16.4 15.2 (2C) 14.0 12.4 (2C)		108.0 107.0 106.7	43.9 ¹ J _{CH} = 161	Ir-C ^a H=C ^b H ₂ δ _a 126.4 δ _b , 118.8 ¹ J _{CH} = 127 ¹ J _{CH} = 151
32	16.9 16.4 14.7 14.6 12.4 12.1	151.5 151.4 151.2 143.2 142.5 142.3	108.7 105.8 105.7		C ^a H ₂ =C ^b H=C ^c H-C ^d H ₃ δ _a , 16.2, ¹ J _{CH} = 158 δ _{b,c} 78.7, ¹ J _{CH} = 161 δ _{c,b} 28.7, ¹ J _{CH} = 149 δ _d , 20.1, ¹ J _{CH} = 130
33	14.6 14.4 13.3 12.4 (2C) 12.2	152.1 148.9 148.0 143.6 142.8 142.5	106.0 105.8 104.8		C ^a H ₃ -C ^b H ₂ -C ^c H ₂ -C ^d H ₂ -Ir δ _a , 15.0, ¹ J _{CH} = 128 δ _b , 28.0, ¹ J _{CH} = 130 δ _c , 36.2, ¹ J _{CH} = 124 δ _d , -12.2, ¹ J _{CH} = 120 δ _e , 258.8 δ _f , 56.6, ¹ J _{CH} = 129 δ _g , 22.8, ¹ J _{CH} = 132 δ _h , 78.2, ¹ J _{CH} = 150

^a δ en ppm; J en Hz. Disolventes deuterados empleados: C₆D₆ para 26, 28, 29b, 30, 31, 32 y 33; CD₂Cl₂ para 27; THF-d₈ para 29a.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ponen de manifiesto la equivalencia de dos de los tres anillos de pirazol (Tablas X y XI), según se desprende de la multiplicidad de las señales correspondientes a los grupos metilo y C-H del ligando Tp^* . En la Figura 26 se muestra el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 27. Los grupos metilo y metileno del ligando difosfina aparecen como sendos triplete por acoplamiento virtual con los núcleos de fósforo (δ 21.1, t, P- CH_2 ; $J_{\text{CPapar}} = 18$ Hz; δ 11.0, t, P- CH_3 , $J_{\text{CPapar}} = 18$ Hz) mientras que los CH_3 del ligando Tp^* originan cuatro singletes, dos de ellos con intensidad doble que los otros dos. Los dos átomos de carbono del ligando etileno dan lugar a un singlete a -8.9 ppm. El marcado desplazamiento hacia campo alto de esta señal, muy superior al encontrado habitualmente en complejos de etileno,⁹⁵ no se puede explicar con facilidad (véase más adelante). A partir de estos datos se puede proponer para el compuesto 27 una estructura del tipo indicado en XII, en la que el ligando Tp^* actúa formalmente como dihapto y



XII

donador de tres electrones. Por lo que concierne al complejo de trimetilfosfina los datos disponibles no permiten una asignación

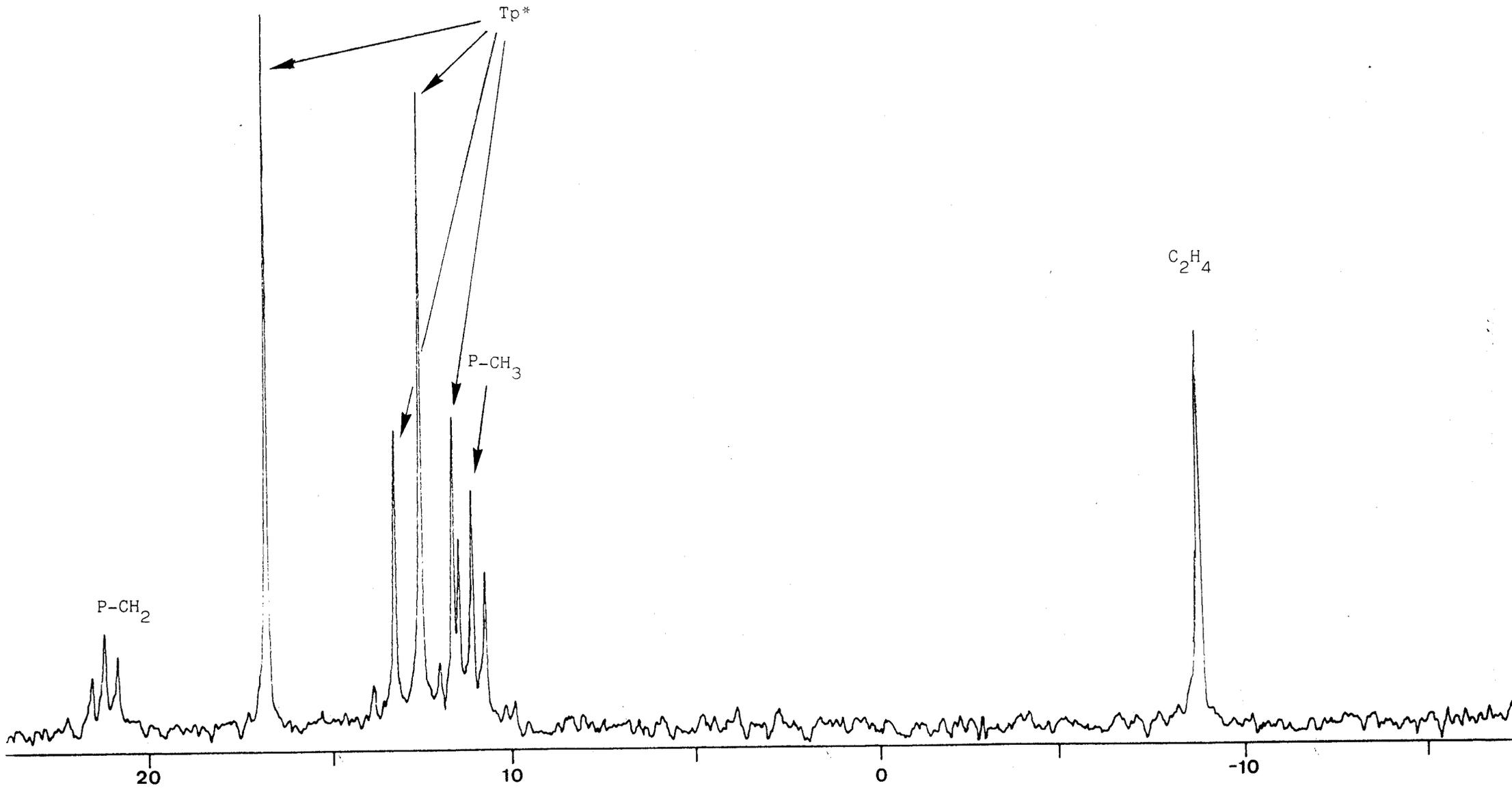


Figura 26 . Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 27 (CD_2Cl_2).

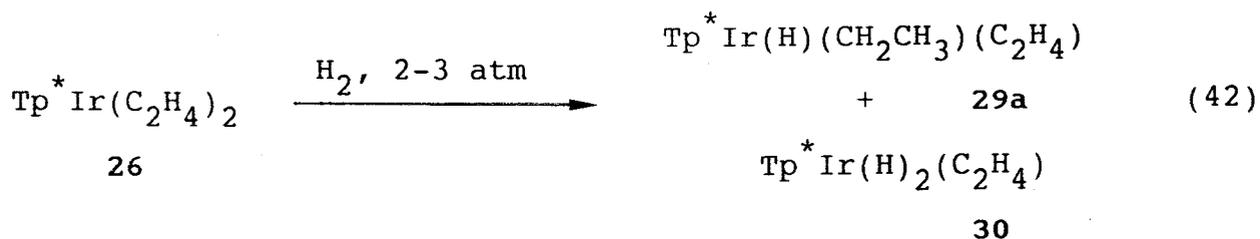
inequívoca de su estructura. La existencia de un plano de simetría o de un proceso fluxional que equilibre a dos de los anillos pirazólicos del ligando Tp^* es un requerimiento a tener en cuenta a la hora de efectuar una proposición estructural, pero ante la incertidumbre en la misma parece razonable demorarla hasta tanto no finalicen los estudios que en la actualidad se desarrollan dentro de nuestro grupo de trabajo sobre estos dos complejos.

Sí resulta conveniente en cambio efectuar algún comentario acerca de los ligandos etileno coordinados en los compuestos 27 y 28 y concretamente sobre los desplazamientos químicos tan elevados encontrados para los mismos (-8.9 y -8.1 ppm, respectivamente) y a los cuales se ha hecho ya referencia. Aunque no resulta fácil ofrecer una explicación razonable a estos hechos una posible interpretación sería suponer un importante carácter de metalaciclopropano para la agrupación $\text{Ir-C}_2\text{H}_4$. Tal interpretación estaría de acuerdo con el hecho de que las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{C-H}}$ encontradas en estos complejos 27 y 28 sean 146 y 145 Hz respectivamente, valores intermedios entre los correspondientes a hibridación sp^2 y sp^3 y también con el desplazamiento de la señal hacia campo alto. No obstante, existen, como se ha indicado, algunos aspectos insuficientemente aclarados en relación con ambas especies por lo que se prefiere nuevamente posponer cualquier interpretación definitiva hasta la finalización de los estudios que se encuentran en la actualidad en curso.

Reacción del complejo 26 con hidrógeno.

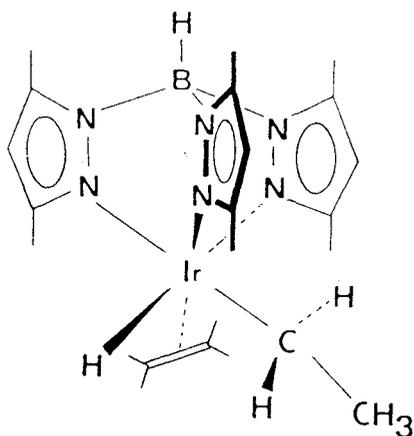
Cuando se hace reaccionar el complejo $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con

hidrógeno a la temperatura ambiente durante tres horas, bajo una presión de este gas de 2-3 atmósferas, se produce una mezcla de compuestos en proporción 3:2 según se desprende de los estudios de RMN de ^1H de la mezcla de reacción. La separación de ambos compuestos se hace efectiva mediante cromatografía en columna soportada sobre gel de sílice, utilizando éter de petróleo como eluyente. De esta manera se obtienen ambos productos en forma de sólidos de color blanco, que se pueden recrystalizar desde sus disoluciones en éter de petróleo aunque después del proceso cromatográfico poseen un grado de pureza analítico. El primer producto que se separa se ha caracterizado como el complejo $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$, 29a, mientras que el segundo se ha identificado como la especie $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$, 30 (ec. 42).



Los espectros de IR de ambos compuestos son muy característicos. El del 29a presenta una sola absorción (2200 cm^{-1} , Tabla X) en la zona típica de $\nu(\text{Ir-H})$ mientras que el dihidruro 30 muestra en el mismo rango de frecuencias dos absorciones a 2190 y 2170 cm^{-1} también atribuibles a $\nu(\text{Ir-H})$. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ resultan concluyentes para dilucidar las estructuras de ambos compuestos y están de acuerdo con su formulación como especies de Ir(III) de 18 electrones.

El espectro de RMN de ^1H del complejo 29a muestra, además de las resonancias correspondientes al ligando Tp^* (Tabla X), un triplete (0.55 ppm, $J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$) y dos multipletes (2.4 y 0.5 ppm) que se pueden asignar mediante irradiaciones selectivas a los protones metílicos y metilénicos respectivamente de un grupo etilo (Figura 27). Puede además observarse una resonancia a -17.5 ppm correspondiente al ligando hidruro así como un conjunto de líneas correspondiente a un sistema de spín AA'XX' (δ_{A} , 3.9; δ_{X} , 2.9 ppm) atribuible a los protones etilénicos del ligando C_2H_4 . En la Figura 28 se representa el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de esta sustancia en el que se observan las señales propias del ligando Tp^* (grupos Me (Tp^*) en la zona 15-12 ppm, Tabla XI) y la del grupo etilo (δ 16.4, CH_3 ; δ -17.9 ppm, CH_2). El ligando etileno origina un singlete a 41.4 ppm. A partir de estos datos puede proponerse para este compuesto estructura de tipo XIII, en la que el ligando etileno gira libremente, al menos en disolución, alrededor del eje Ir- C_2H_4 .



XIII

Los espectros de RMN del complejo 30 son muy simples. Así,

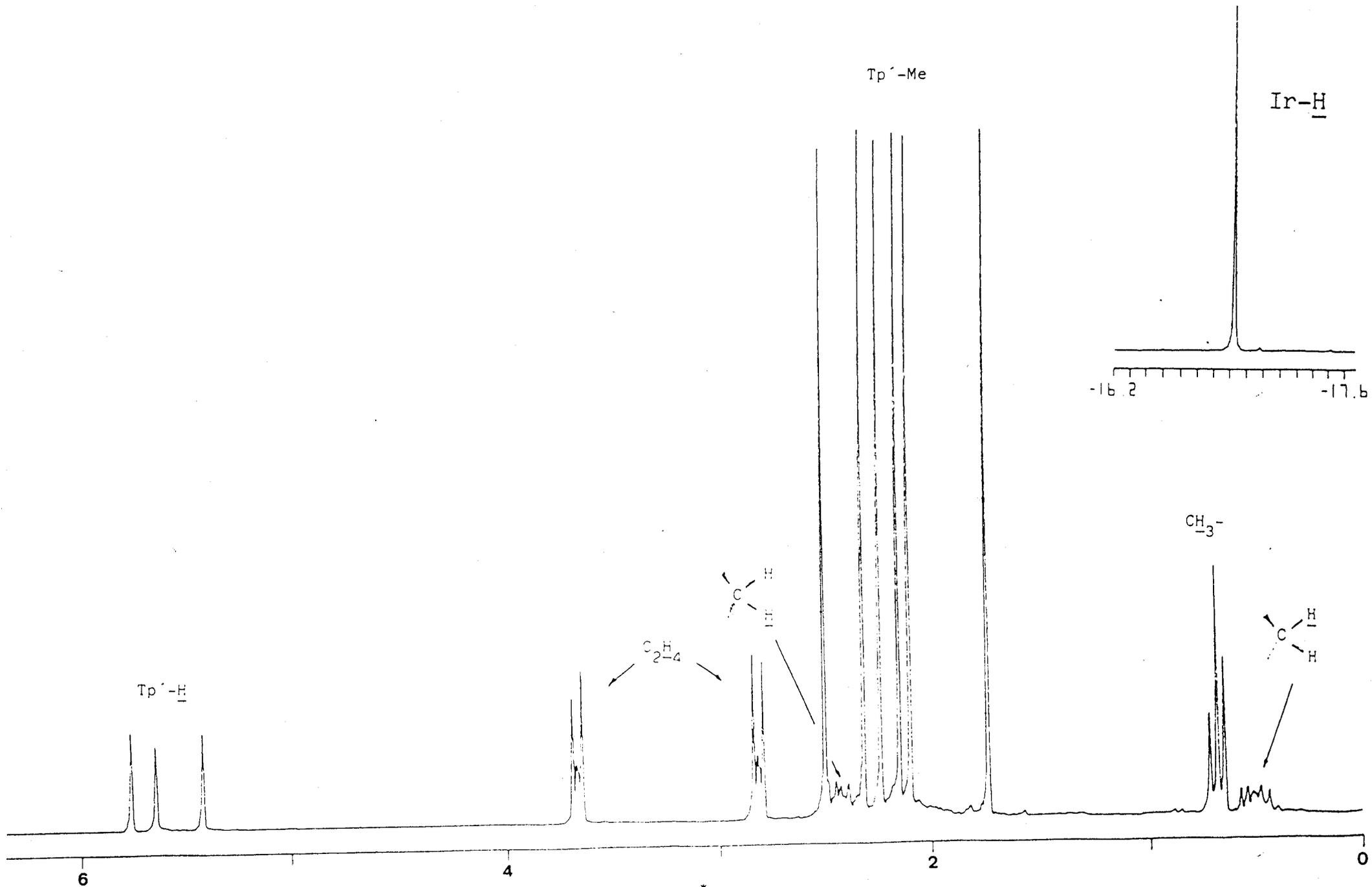


Figura 27 . Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$, 29a (C_6D_6).

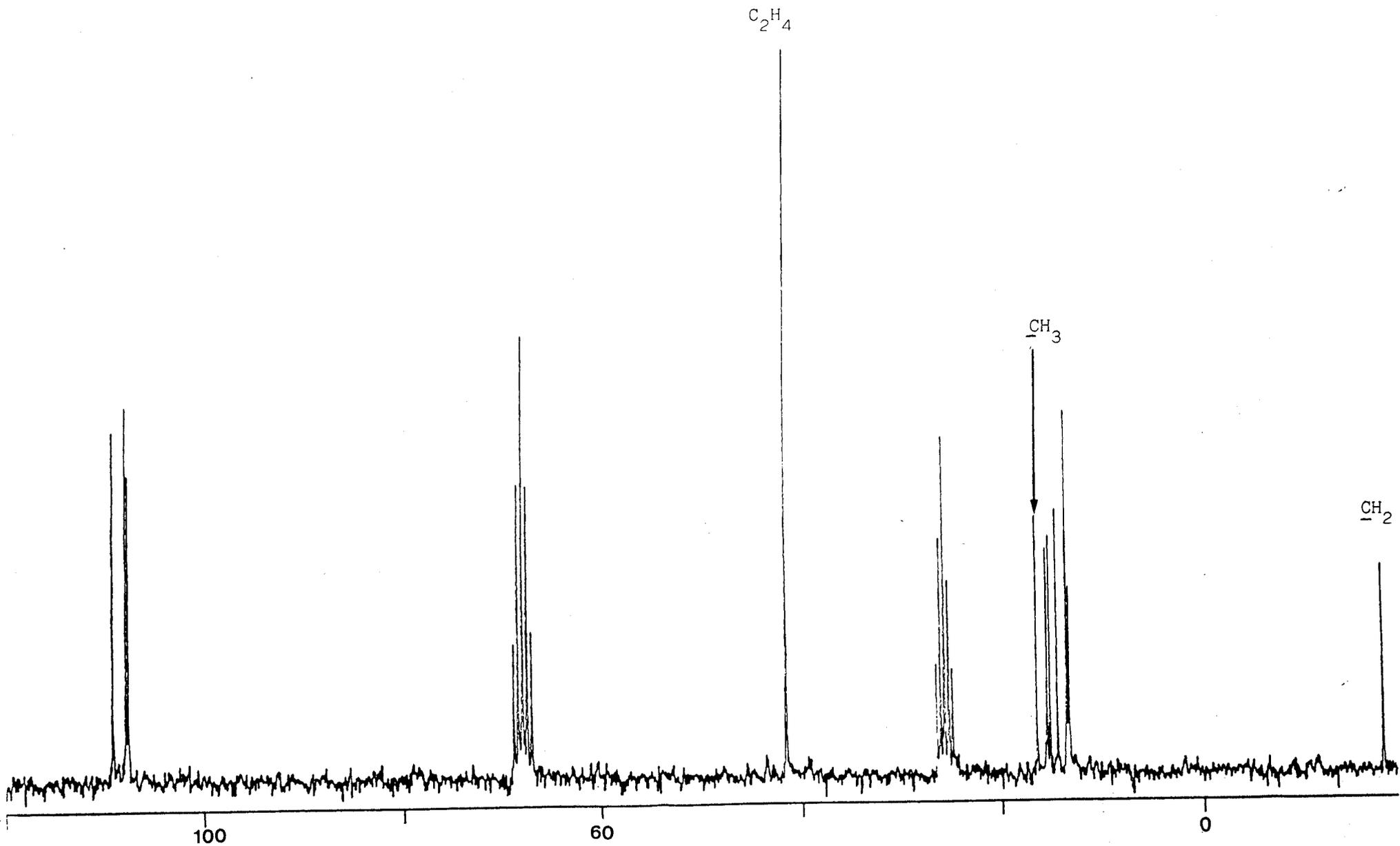
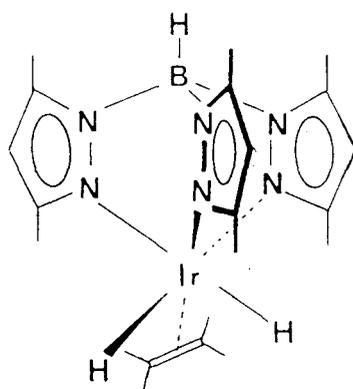


Figura 28 . Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 29a (THF-d_8).

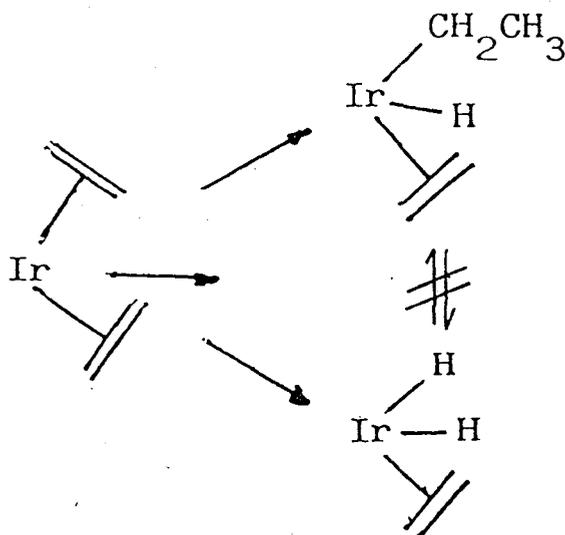
por ejemplo, el de protón muestra, además de las resonancias atribuibles a los átomos de hidrógeno del ligando Tp^* (Tabla XI), un singlete a 3.4 ppm correspondiente a los protones del grupo C_2H_4 y otro singlete, a -20.7 ppm, que puede asignarse a dos ligandos hidruro. Aunque no se han realizado medidas del tiempo de relajación T_1 correspondiente a los ligandos hidruro, la similitud de los espectros de IR y de RMN de este complejo con los ya descritos para el complejo 29a parecen indicar una formulación de Ir(III) con ligandos hidruro clásico, es decir, una estructura del tipo XIV. De nuevo, el ligando C_2H_4 gira libremente en la escala



XIV

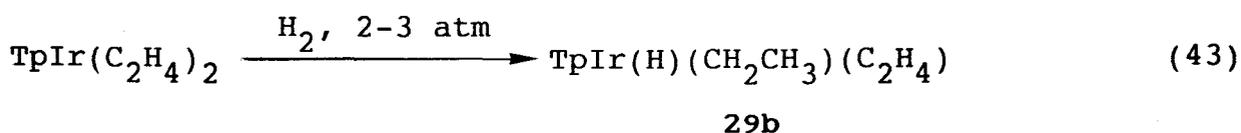
de tiempos de RMN.

Conviene señalar que la proporción 3:2 en la que se obtienen los complejos 29a y 30 es independiente del tiempo de reacción y también que los intentos encaminados a interconvertir ambos compuestos han resultado infructuosos. Así, el complejo 29a no reacciona con H_2 en las condiciones de reacción antes indicadas (2-3 atm H_2 , THF) mientras que por otro lado tampoco se observa reacción entre el dihidruro 30 y etileno en las mismas condiciones. De todo ello puede deducirse que la formación de

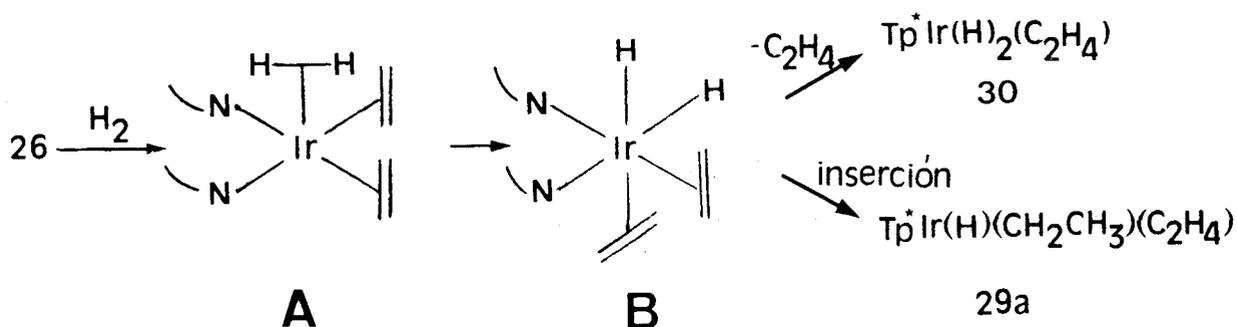


estos productos transcurre a través de caminos de reacción distintos y que no existe una vía accesible que los interconvierta.

Recientemente, Crabtree y colaboradores^{57b} han informado que el compuesto análogo de 26, $\text{TpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, que contiene al ligando hidrotris(1-pirazolil)borato sin sustituyentes Me en las posiciones 3 y 5, no reacciona con hidrógeno. Dada la facilidad con que se produce la reacción análoga de nuestro compuesto 27 se ha estudiado la interacción del complejo de Crabtree con hidrógeno en las condiciones experimentales antes descritas para el 26, habiéndose obtenido un hidruro-etilo derivado, análogo al 29a. De esta forma es posible aislar el compuesto $\text{TpIr}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$, 29b (ec. 43) como único producto de esta reacción. La estructura de este compuesto, propuesta a partir de sus características espectroscópicas, es similar a la del complejo análogo de Tp^* . La Figura 29 muestra el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 29b en el que se aprecia la gran similitud que existe con el del 29a.



Las transformaciones del derivado 26 en los complejos hidruro-etilo 29 y dihidruro 30 corresponden a procesos de adición oxidante de H_2 a un complejo de Ir(I). Tales reacciones de adición se han estudiado con detalle en la bibliografía^{38,39} y parecen transcurrir con formación de una especie pentacoordinada, de 18 electrones (A en el Esquema XIV) que inmediatamente se convierte en el producto de la adición oxidante representado mediante B. La



ESQUEMA XIV

coordinación del anillo de pirazol libre del ligando Tp^* al átomo de iridio exige la liberación de una posición de coordinación al mismo tiempo que una disminución del número de electrones en la capa de valencia del metal de dos unidades. Ambos efectos pueden conseguirse de dos formas alternativas que conducen respectivamente a los compuestos 29 y 30: inserción de una molécula de C_2H_4 en uno de los enlaces Ir-H o expulsión de una

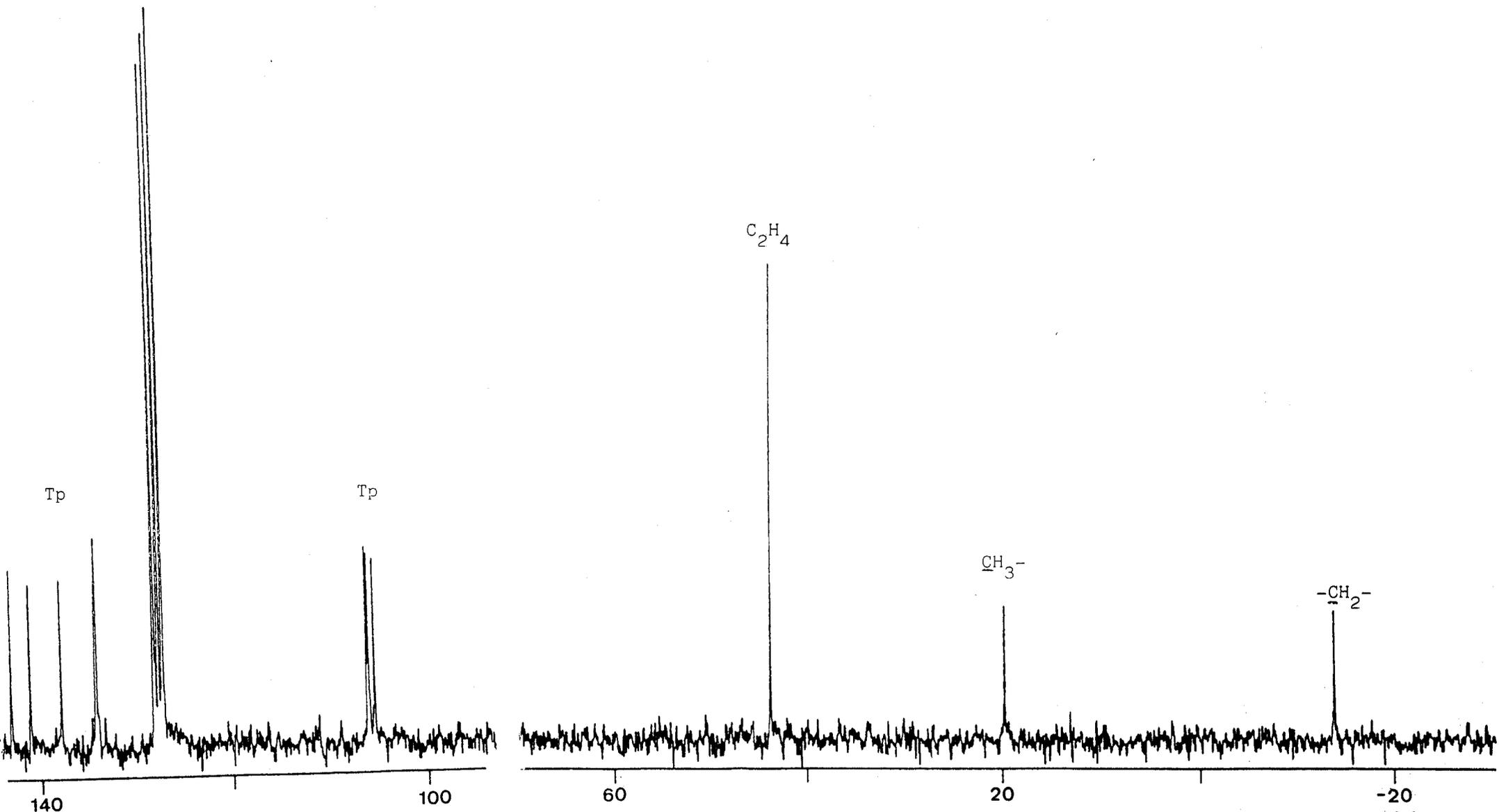
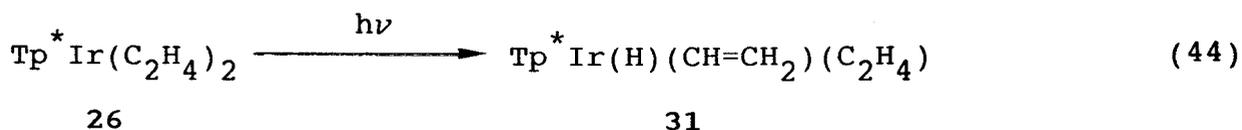


Figura 29 . Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 29b (C_6D_6).

molécula de C_2H_4 de la esfera de coordinación del metal. Curiosamente, mientras que en el complejo de Tp^* el primer proceso resulta favorecido (relación $29a:30 \approx 3:2$) en el sistema análogo de Tp se forma el hidruro-etilo $29b$ como único producto de la reacción. Estas diferencias se pueden probablemente atribuir a los mayores requerimientos estéricos del ligando Tp^* en comparación con el Tp .

*Activación fotoquímica del complejo $Tp^*Ir(C_2H_4)_2$.*

La activación de los enlaces olefínicos de los alquenos coordinados a un centro metálico es un área de gran interés en la actualidad, como se comentó en la Introducción de esta Tesis. Los compuestos del tipo $CpML(C_2H_4)$ ($Cp \equiv$ ciclopentadienilo o derivados sustituidos, $L = PMe_3, CO, C_2H_4$) y otros similares conteniendo ligandos Tp suelen experimentar reacciones de activación de los enlaces C-H de la olefina coordinada cuando sus disoluciones se someten a la acción de radiación visible-ultravioleta. El complejo de Tp^* 26 experimenta una transformación similar de manera que cuando sus disoluciones en benceno o en Et_2O se exponen a la acción de una lámpara de vapor de mercurio se produce una nueva especie identificada como el hidruro-vinilo complejo $Tp^*Ir(H)(CH=CH_2)(C_2H_4)$, 31 (ec. 44). El rendimiento de esta transformación es del 80%, produciéndose además una especie



minoritaria que no se ha podido identificar debido al bajo

rendimiento con que se obtiene y a su descomposición parcial durante el proceso cromatográfico necesario para la purificación del compuesto 31.

El espectro de IR de éste último muestra una absorción a 2195 cm^{-1} asignable a la vibración de tensión del enlace Ir-H, así como una absorción de intensidad media a 1570 cm^{-1} que señala la presencia del grupo vinilo.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ proporcionan información estructural de gran interés sobre la estereoquímica del compuesto 31. La Figura 30 muestra su espectro de ^1H en el que se observan, además de las resonancias del grupo Tp^* , tres grupos de señales diferentes: la resonancia del grupo hidruro, que aparece como singlete a campo alto (-16.9 ppm), un sistema de spín AA'XX' correspondiente a los protones del ligando C_2H_4 ($\delta_{\text{A}}, 3.8$; $\delta_{\text{X}}, 3.1\text{ ppm}$) y finalmente un sistema de spín AMX en la región de campo bajo atribuible a los protones del grupo vinilo $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\delta_{\text{A}}, 7.4$; dd; $\delta_{\text{M}}, 5.6$, dd; $\delta_{\text{X}}, 4.9\text{ ppm}$, dd; $^3J_{\text{AM}} = 10$; $^3J_{\text{AX}} = 18$; $^2J_{\text{MX}} = 3\text{ Hz}$). En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 31) aparecen como resonancias más significativas dos singletes a 126.4 y 118.8 ppm , asignables a los dos átomos de carbono del grupo vinilo. Estos datos son semejantes a los encontrados por Crabtree para el complejo análogo $\text{TpIr}(\text{H})(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)$, el cual no ha podido sin embargo aislarse en estado puro.^{57b}

Activación térmica del compuesto $\text{Tp}^\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, 26.*

En el apartado anterior se ha puesto de manifiesto que la fotólisis del bis-etileno derivado 26 produce el hidruro-vinilo

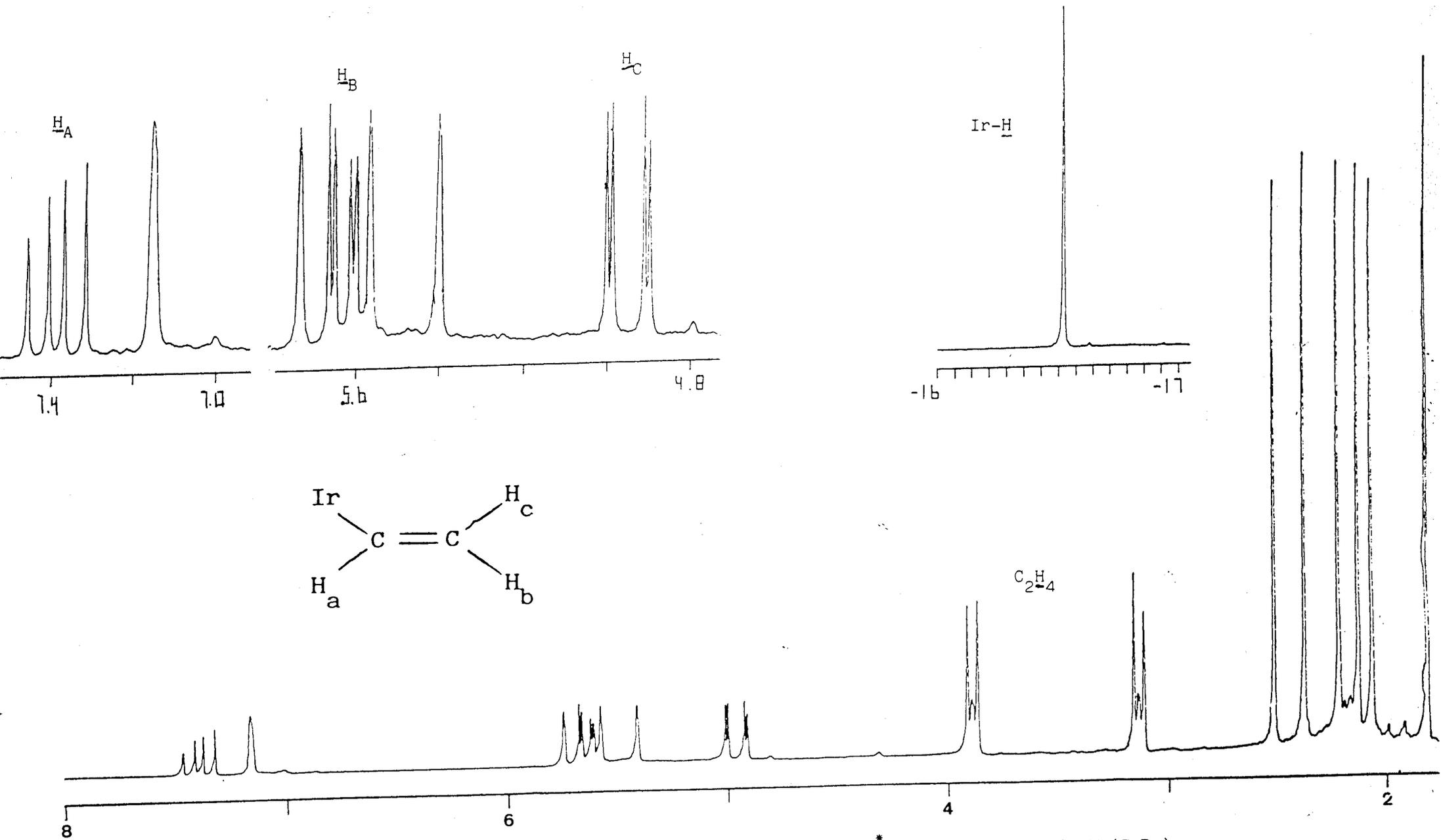


Figura 30 . Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)$, 31 (C_6D_6).

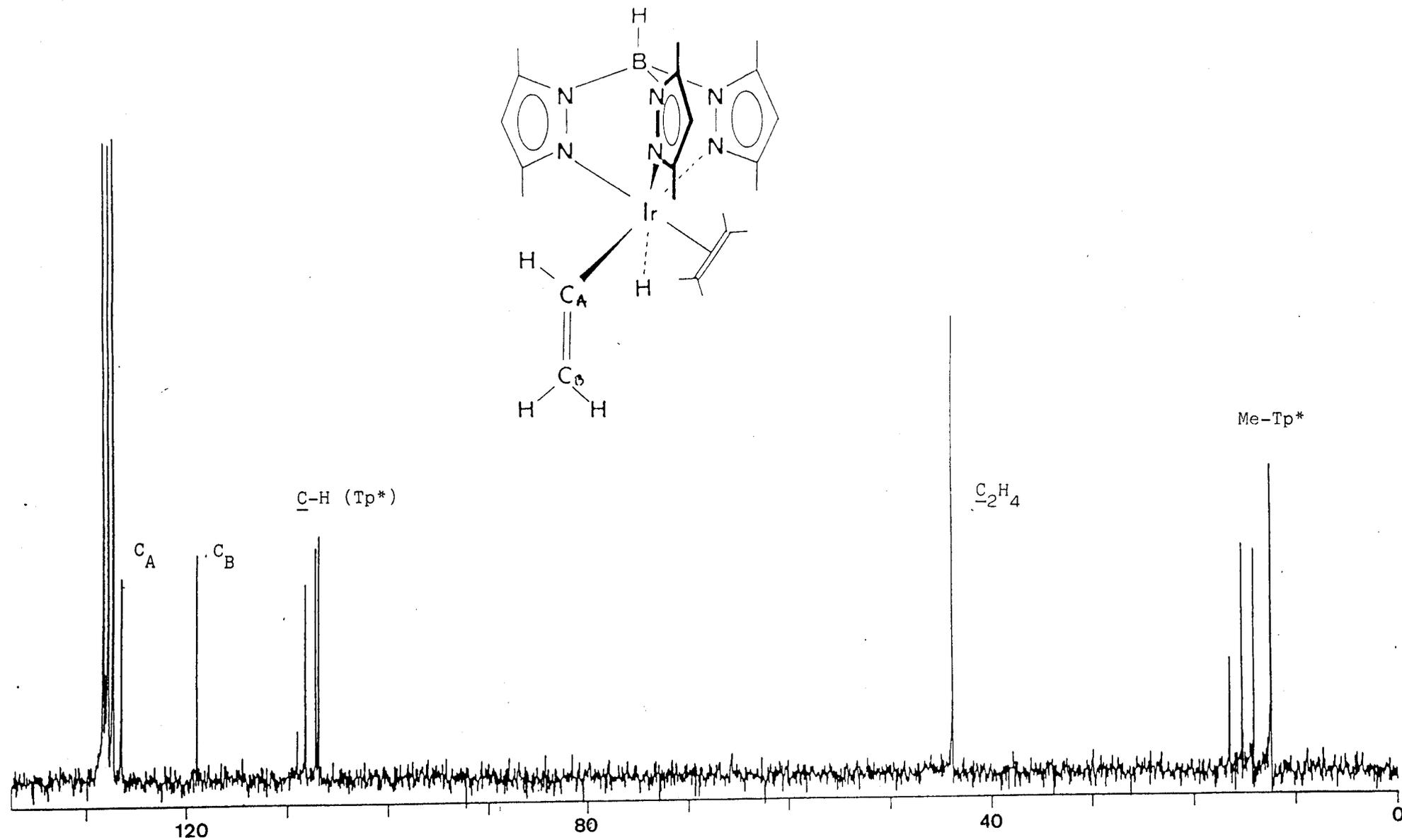


Figura 31 . Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)$, 31 (C_6D_6).

31. Aunque como se indicó en la Introducción de esta Memoria la mayoría de los hidruro-vinilo conocidos son termodinámicamente inestables respecto a sus isómeros de etileno y revierten térmicamente a éstos, el orden de estabilidad encontrado para la pareja 26-31 es el opuesto, de tal forma que el calentamiento del compuesto de etileno 26 en ciclohexano, a 60°C, origina su transformación en el hidruro-vinilo 31. Esta conversión constituye sin embargo sólo el primer paso en la activación térmica de la especie 26 puesto que el seguimiento del proceso mediante RMN de ^1H revela que el hidruro-vinilo inicialmente formado se transforma con el tiempo en un nuevo complejo 32. El mismo resultado se obtiene, como era de esperar, si se parte del hidruro-vinilo 31 puro, aunque, como asimismo resulta previsible, en este caso la reacción es más lenta y no se observa la aparición durante el curso de la reacción de las señales de resonancia correspondientes al complejo de etileno 26.

La Figura 32 muestra el seguimiento efectuado de la transformación 31 \rightarrow 32 mediante RMN de ^1H en la región de campo alto (-15 a -30 ppm) característica de los ligandos hidruro. Como puede observarse la señal del ligando hidruro en la especie 31 (\approx -16 ppm) desaparece de manera paulatina al tiempo que se aprecia la aparición de otra resonancia (\approx -29 ppm) correspondiente al complejo 32. Tras 9 h. de calentamiento a 60°C la transformación es completa. En la Figura 33 se muestra el espectro de ^1H del complejo 32. Además de las resonancias debidas al ligando Tp^* y al hidruro (-29.0 ppm) se observan varias señales atribuibles a la presencia en el complejo de una cadena hidrocarbonada insaturada,

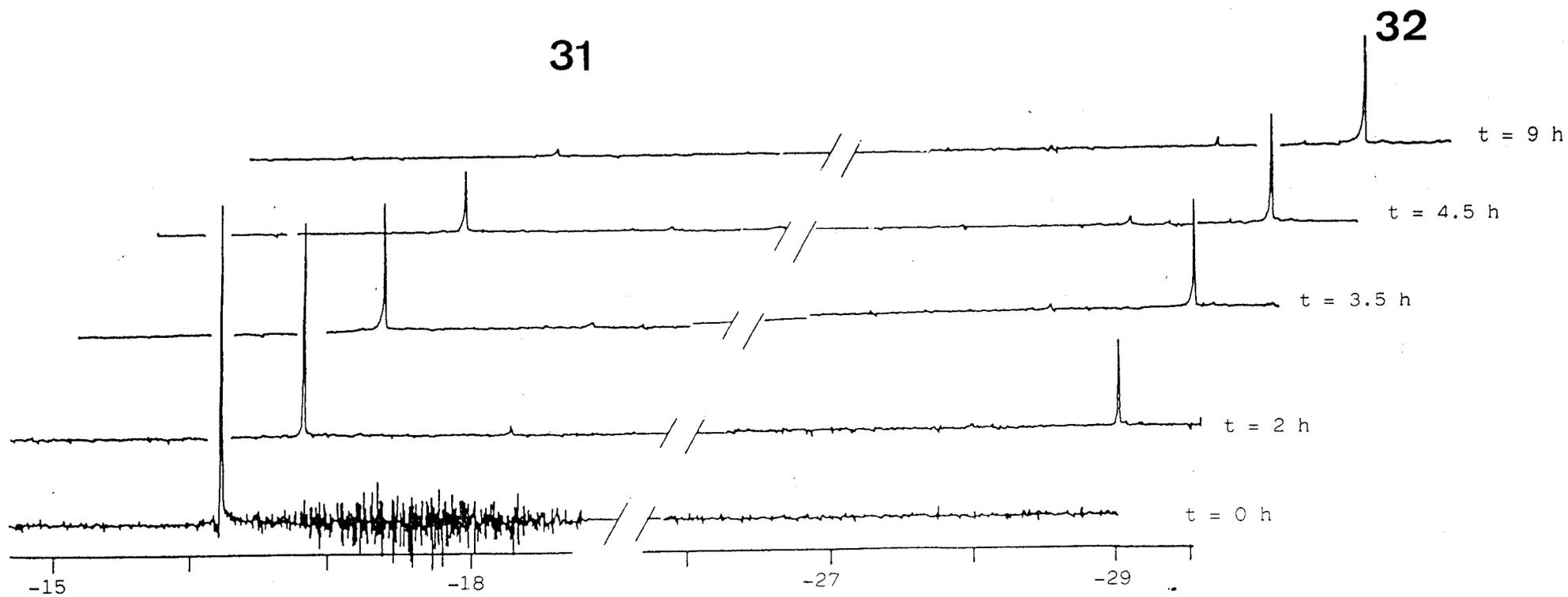


Figura 32 . Seguimiento por RMN ^1H de la conversión térmica del complejo 31 en el 32 (C_6D_{12}).

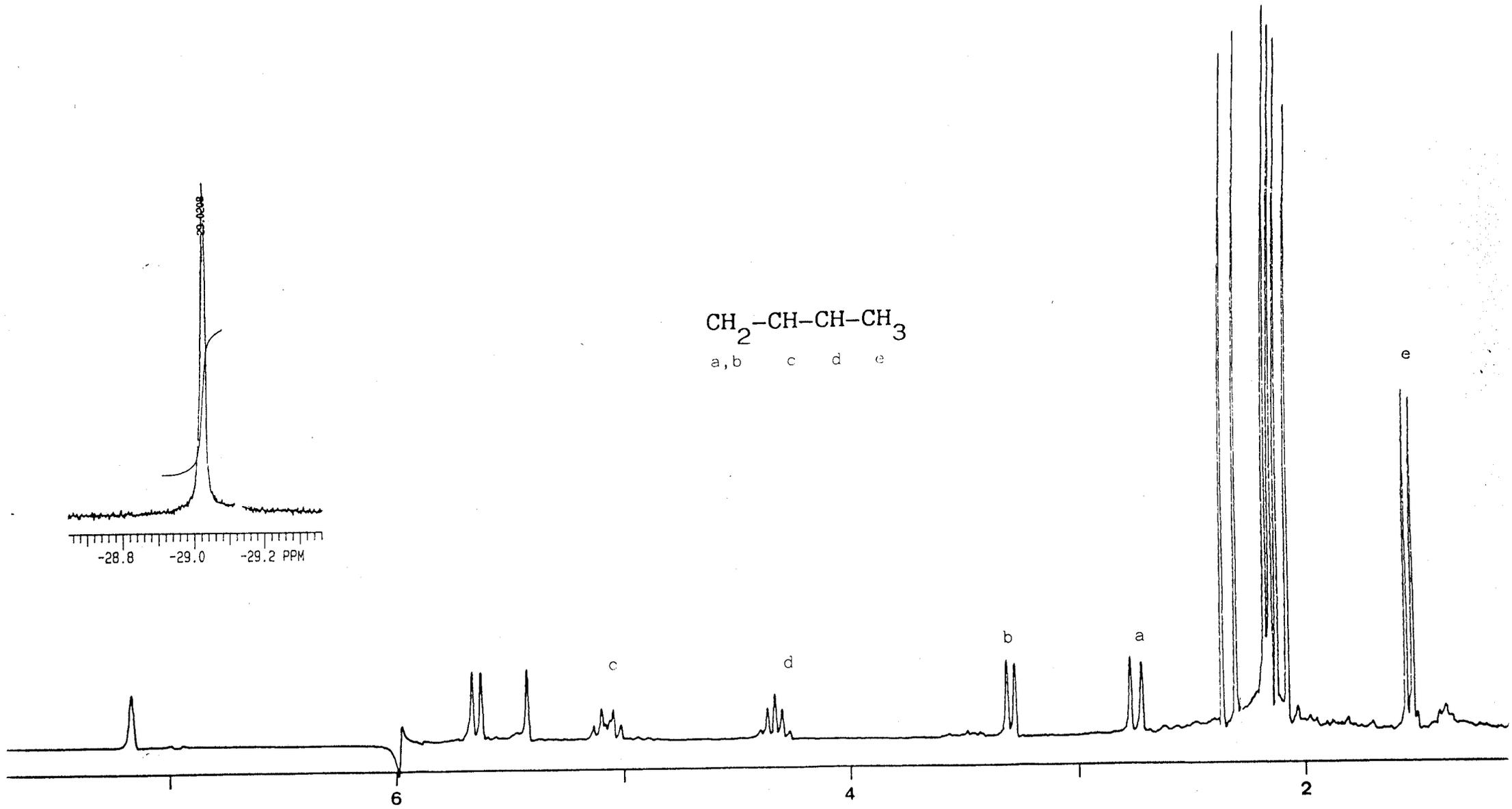
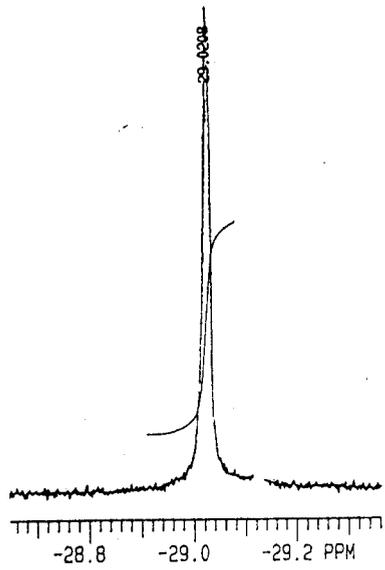
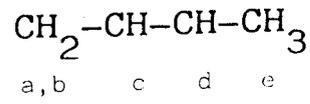
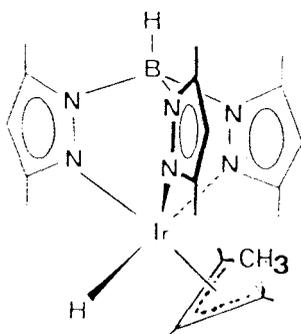


Figura 33 . Espectro de RMN de ^1H del compuesto 32 (C_6D_6).

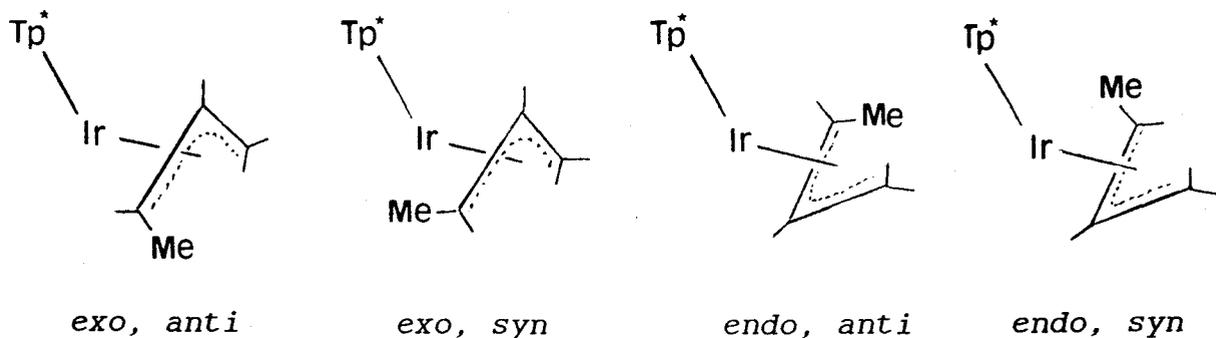
CH₂-CH-CH-CH₃ (δ 5.0, dt; 4.3, q; 3.3, d; 2.7, d; 1.5, d; Tabla X). Los datos de ¹³C obtenidos para este fragmento, y en particular los valores de las constantes de acoplamiento ¹J_{CH}, indican naturaleza olefínica para los dos grupos CH y para el grupo metilénico (¹J_{CH} = 162, 150 y 158 Hz, respectivamente). A partir de estos datos se puede proponer la existencia de un ligando alílico en la esfera de coordinación del iridio como se muestra en la estructura XV.

Para un compuesto de esta clase cabe en principio esperar la existencia de diferentes isómeros que derivan de la posición del



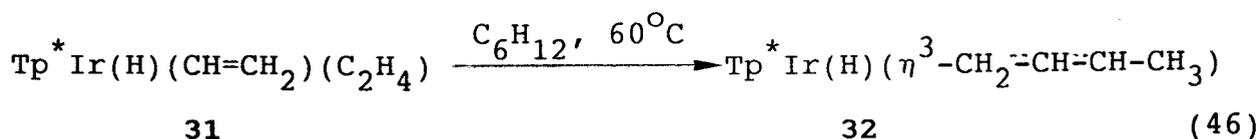
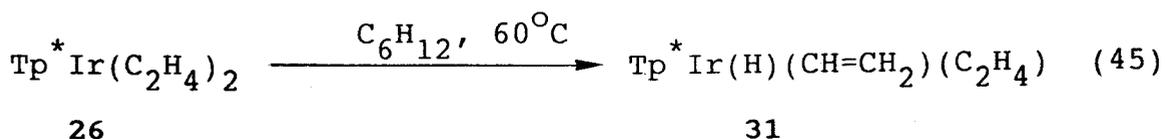
XV

grupo metilo (*syn* o *anti* respecto al átomo de H del carbono central) y de la orientación del fragmento alílico (*endo* o *exo*) respecto a la agrupación IrTp*:



A pesar de ello, la reacción anterior transcurre con una elevada estereoselectividad y origina un único compuesto, el isómero *endo*, *anti*. La posición *anti* del grupo metilo se deduce de manera inequívoca partir de los datos de desplazamiento químico de los átomos de H alílicos y de los valores de las constantes de acoplamiento entre ellos (Tabla X). Argumentos similares, basados en los valores de desplazamientos químicos y en la comparación con los estudios realizados con los derivados análogos de ciclopentadienilo permiten proponer la geometría *endo* para el grupo alilo.⁹⁸

A modo de resumen, la activación térmica del derivado de etileno 26 se puede representar como se indica en las ecuaciones siguientes (45 y 46):



La primera pone de manifiesto que el compuesto de bis-etileno se transforma térmicamente en el hidruro-vinilo 31 y aunque la labilidad de éste, en las condiciones de reacción, que determina la aparición del compuesto alílico 32 antes de que se consuma completamente el complejo de partida 26, impide observar con nitidez la transformación 26 → 31, los experimentos realizados indican de modo inequívoco que el hidruro-vinilo se encuentra favorecido termodinámicamente con respecto al bis(etileno).

Resulta conveniente resaltar que este último compuesto se convierte en el isómero más estable tanto térmica como fotoquímicamente. Esta situación, que pudiera juzgarse anómala si se tienen en cuenta los resultados obtenidos por otras parejas de isómeros $M(\text{olefina})-\text{MH}(\text{vinilo})$,⁵¹⁻⁵⁷ encuentra sin embargo precedentes en otros sistemas ya descritos.^{58,59}

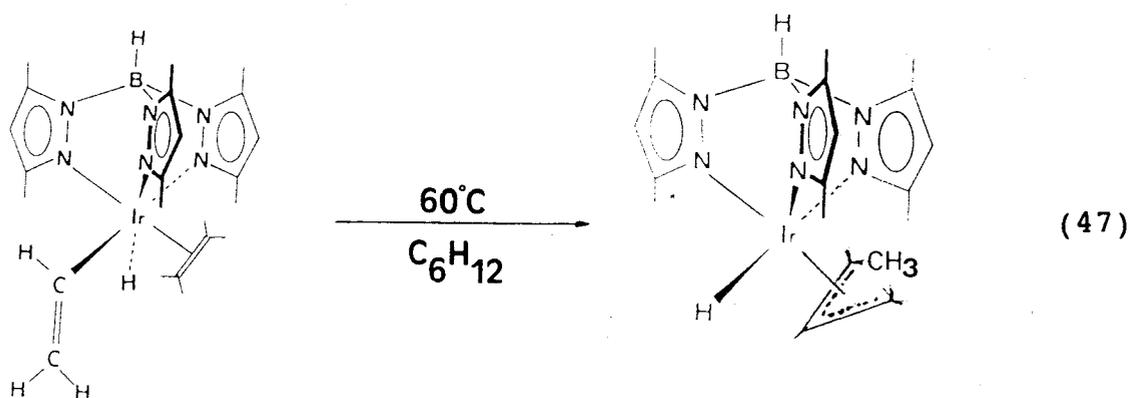
El presente sistema 26-32 constituye el segundo ejemplo descrito en la bibliografía en el que la formulación de hidruro-vinilo está favorecida termodinámicamente con respecto a su alternativa $M-\text{C}_2\text{H}_4$, en sistemas mononucleares. En ambos casos se trata de complejos de Ir que contienen ligandos de tipo hidrottris(pirazolil)borato con sustituyentes CF_3 y CH_3 (sistema de Graham⁵⁸) o CH_3 (compuestos 26 y 31) en las posiciones 3 y 5 de los anillos de pirazol.

Según Graham la fuerza impulsora de esta reacción sería la adopción de la estructura electrónica de capa cerrada por el ión Ir(III), lo que se consigue con relativa facilidad mediante la coordinación del grupo pirazol que se encuentra libre en el producto de partida (complejo de C_2H_4). Es decir, la reacción de adición oxidante intramolecular del ligando etileno se ve, al parecer, muy favorecida por la coordinación interna (efecto quelato) del grupo pirazol libre. No obstante, los argumentos anteriores no se pueden utilizar con carácter general, como lo demuestra el hecho de que la estabilidad relativa de los dos isómeros se invierte en el sistema formado por los complejos $(\eta^3\text{-Tp}^*)\text{RhH}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})$ y $(\eta^2\text{-Tp}^*)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})$. En este último caso se observa la transformación espontánea, bajo condiciones de

reacción similares, del hidruro-vinilo en su isómero de η^2 -etileno.

Mucho más interesante, por su novedad, es la transformación térmica del hidruro-vinilo 31 en el hidruro-alilo 32, que para mayor facilidad de seguimiento reproducimos de nuevo con detalle en la ec. 47.

En un sentido formal y sin intención de efectuar proposiciones mecanísticas, la reacción anterior corresponde al



acoplamiento de un ligando vinilo con una molécula de etileno coordinada, para dar el grupo metil-alilo, proceso que no se había descrito con anterioridad en la bibliografía. Dada la marcada inercia química de los complejos de Ir(III) en reacciones de sustitución,⁹⁸ es probable que la transformación observada sea intermolecular. Hay además otras características dignas de mención en este sistema. De una parte, el complejo obtenido 32 es uno de los pocos hidruro-alilo complejos estables que se han descrito en la bibliografía.⁹⁹ Por otro lado, y dado que el compuesto 31

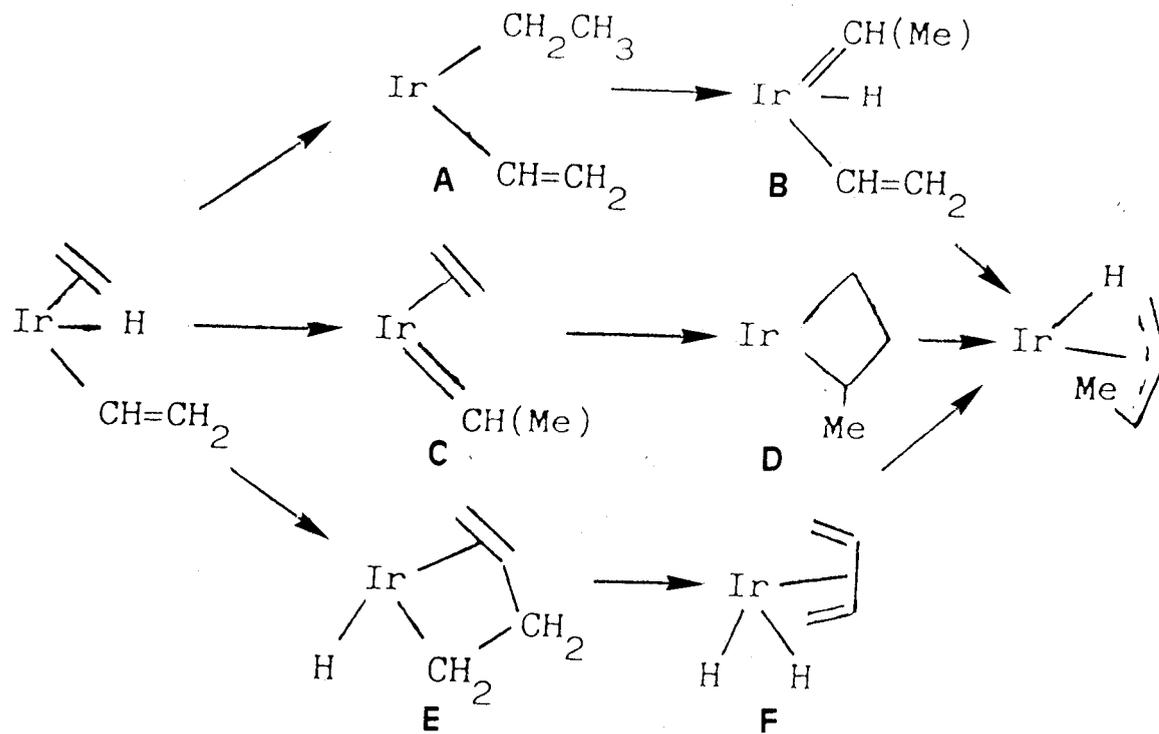
procede del bis(olefina) derivado 26, puede concluirse que el proceso global observado consiste en la dimerización del etileno en la esfera de coordinación del metal, con formación de un derivado de hidruro-alilo. Esta transformación se describe por primera vez en la bibliografía. En trabajos recientes, Schrock y colaboradores^{67b} han encontrado nuevos sistemas catalíticos para la dimerización de olefina basadas en complejos de los elementos de transición de los primeros grupos. En estos sistemas algunos bis(etileno) complejos y determinados metalociclopentanos (cuya formación a partir de olefinas es bien conocida) actúan como precursores o catalizadores de la reacción. Como se discutió en la Introducción, aunque en estos casos se propone un mecanismo de dimerización diferente al que se postula en los sistemas más clásicos basados en los catalizadores tipo Ziegler, ambos ciclos catalíticos proponen la formación de complejos hidruro-alilo, siendo la eliminación reductora de estas últimas especies la etapa elemental que da lugar a la formación de los productos de la dimerización. En relación con esta importante reacción de dimerización, nuestro sistema cobra interés adicional. En efecto, y dado que se ha demostrado de forma concluyente que el hidruro-vinilo 31 es un verdadero intermedio en la formación del compuesto alílico (es decir, que la dimerización no ocurre por ejemplo por transformación del bis(olefina) complejo 26 en un metalociclopentano semejante a los de Schrock), la conversión representada en la ec. 47 constituye un mecanismo alternativo de dimerización inédito hasta el presente.

Las observaciones anteriores sobre la importancia de las

especies vinílicas en la dimerización de olefinas se unen a los realizados por otros grupos de investigadores que han puesto recientemente de manifiesto su posible implicación en el proceso Fischer-Tropsch.^{100,101} Aunque no se dispone de datos que informen sobre el mecanismo de la conversión del hidruro-vinilo 31 en el hidruro-alilo 32, es conveniente discutir brevemente las rutas de reacción posibles, las cuales se recogen en el Esquema XV.

El mecanismo I postula la formación de un etil-vinil derivado A por inserción del C_2H_4 en el enlace Ir-H, seguida de una reacción de eliminación de un átomo de H en α para dar el vinil-carbeno B. El acoplamiento de estos dos fragmentos generaría el grupo metil-alilo del producto final 32. Estas tres etapas encuentran precedentes en la bibliografía: la inserción de una olefina en los enlaces M-H es un proceso bien conocido en Química Organometálica³⁹ y de otro lado la reacción de α -eliminación, bien documentada para los elementos de los primeros grupos de las series de transición¹⁰² se ha demostrado recientemente en complejos de los metales de los grupos 8d-10d;¹⁰³ finalmente el acoplamiento de un alquilideno con un grupo vinilo ha sido observado en fechas muy próximas por Maitlis¹⁰⁰ y Bercaw.¹⁰¹

En el segundo mecanismo el ligando hidruro emigra al átomo de carbono β del grupo vinilo originando un complejo con fragmentos olefina y alquilideno coordinados, C, cuyo acoplamiento produce el metalaciclo D. La β -eliminación de H daría finalmente el hidruro-alilo 32. De nuevo las etapas postuladas encuentran soporte en trabajos realizados con anterioridad. Aunque la emigración β del átomo de H al grupo vinilo es un proceso



ESQUEMA XV

contrario al que generalmente se observa¹ la protonación de los grupos vinilo conduce a complejos de alquilideno¹⁰⁴ y por otra parte Cooper ha encontrado un ejemplo de un complejo de W en el que el ligando olefina se convierte en un alquilideno.¹⁰⁵ Finalmente, esta emigración se ha postulado en reacciones de metátesis de olefina y en otros procesos catalíticos.¹⁰⁶ La segunda etapa, que implica la formación de un metalaciclobutano por acoplamiento de un alquilideno con una olefina, corresponde a la bien conocida reacción de cicloadición [2+2] de una olefina a un carbeno.^{38,39} La transformación completa para dar el hidruro-alilo fué propuesta por primera vez por Thorn¹⁰⁷ e implica la eliminación de un átomo de H en β , proceso que, aunque citado muy frecuentemente en la bibliografía, no parece haberse demostrado de manera inequívoca en estos metalaciclos.³⁹

Por último, el mecanismo III postula la inserción del etileno en el enlace metal-vinilo con formación de un alquilo estabilizado mediante una interacción secundaria metal-olefina, E, el cual por eliminación β daría un complejo de butadieno, F, que se transformaría en el hidruro-vinilo 32 por inserción de uno de los grupos olefínicos en un enlace Ir-H. La primera etapa, inserción de una olefina en un enlace M-C es un proceso de gran importancia en Química Organometálica^{38,39} y se ha demostrado de manera inequívoca en algunos sistemas.¹⁰⁸ No obstante en nuestro caso no parece muy favorable dada la escasa tendencia de los complejos de Ir(III) a experimentar reacciones de inserción en los enlaces Ir-C, especialmente en los de tipo Ir-vinilo. En cualquier caso Knox y col.¹⁰⁹ han demostrado que, en especies binucleares, el

ligando vinilo se puede acoplar al C_2H_4 para dar butadieno mediante un mecanismo similar al del Esquema XV. Finalmente, la conversión del butadieno coordinado en un fragmento metal-alilo mediante reacciones de protonación^{80,110} o de transferencia intramolecular de un ligando hidruro¹¹¹ es un proceso bien conocido.

Activación del THF por el complejo 26. Formación del alquilideno 33.

Cuando se calienta una disolución del compuesto 26 en THF a $60^\circ C$ durante varias horas se produce una mezcla de dos sustancias que pueden separarse por cristalización fraccionada. Una de ellas, la obtenida en menor proporción, 1:1.5 aproximadamente, se puede identificar como el hidruro-alilo 32 descrito en el apartado anterior. La segunda especie, que se obtiene en forma de cristales de color amarillo muy pálido por enfriamiento de sus disoluciones en éter de petróleo, es un nuevo complejo (33) cuyo espectro de IR presenta una banda a 2128 cm^{-1} que indica la existencia de un ligando hidruro.

El espectro de 1H de este compuesto es muy complejo como puede apreciarse en la Figura 34. Esta complejidad limita la información que puede obtenerse de él, que se reduce a demostrar la presencia, por otra parte esperada, del ligando Tp^* así como la del ligando hidruro (-17.9 ppm) inferida del espectro de IR. De este espectro y del correspondiente de $^{13}C\{^1H\}$, puede también deducirse que la molécula posee una simetría muy baja (se observan señales independientes para los seis grupos metilo del ligando

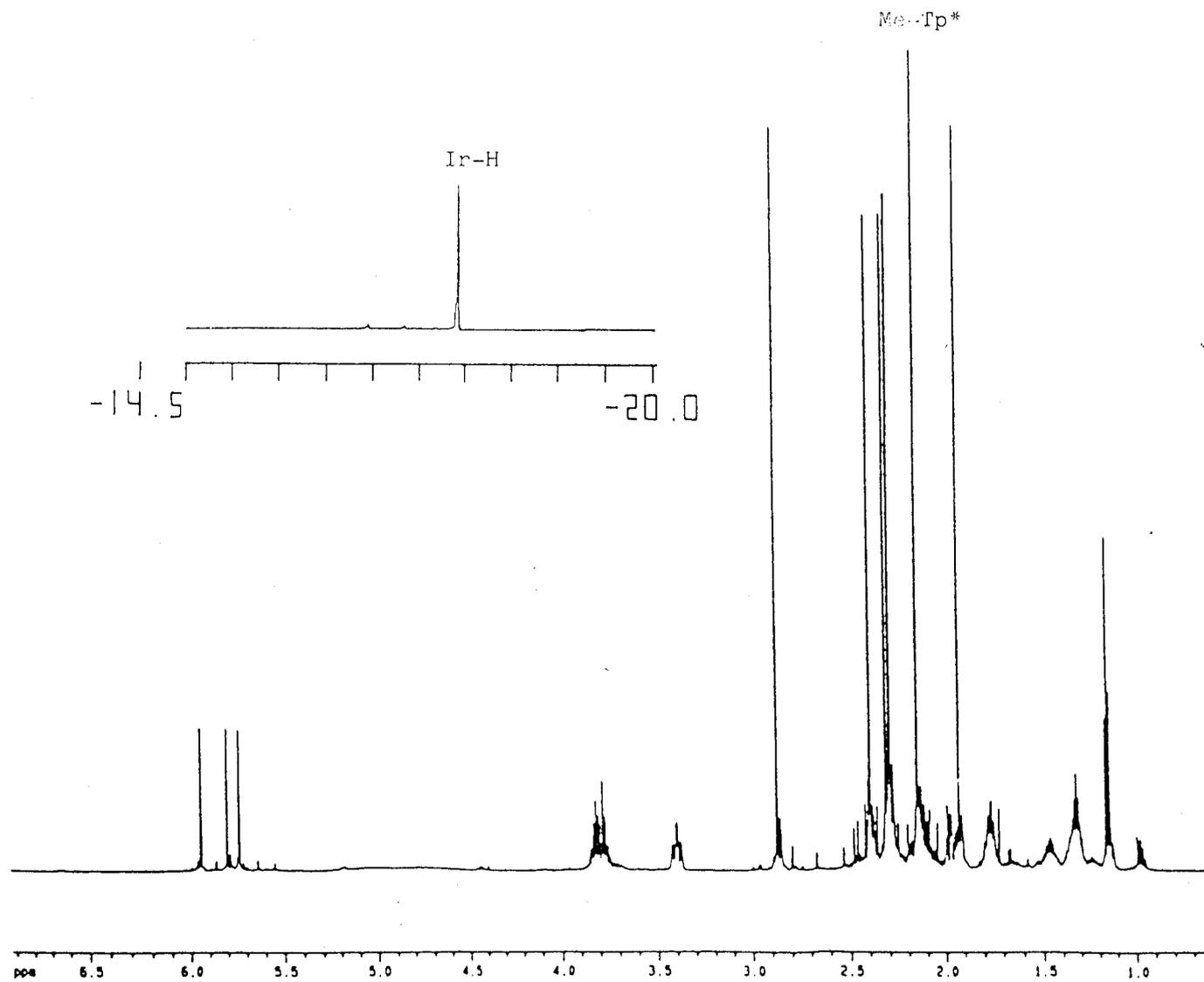


Figura 34 . Espectro de RMN de ^1H del compuesto 33 (C_6D_6).

Tp*) y que se conservan los cuatro átomos de carbono de las moléculas de etileno originales, incorporándose además una molécula de THF. La determinación inequívoca de la estructura de esta especie ha requerido diversos experimentos de RMN bidimensional que se discutirán a continuación.

En la Figura 35 se muestra la correlación homonuclear ^1H - ^1H (COSY) del compuesto 33, observándose la existencia de dos cadenas hidrocarbonadas bien diferenciadas (Tabla X). Una de ellas corresponde a un ligando n-butilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) mientras que la otra contiene una agrupación trimetilénica $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Los datos deducidos del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 36) permiten avanzar unos pasos en la caracterización de esta especie. Por ejemplo, la observación de una señal a campo alto (-12.2 ppm) correspondiente a un grupo $-\text{CH}_2-$ ($^1J_{\text{CH}} = 120$ Hz) sugiere que el grupo n-butilo se encuentra directamente unido al átomo de iridio (a efectos comparativos el grupo análogo del hidruro-etilo 29a aparece a -17.9 ppm; $^1J_{\text{CH}} = 127$ Hz). Por otra parte, uno de los grupos CH_2 de la cadena trimetilénica, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, posee una constante de acoplamiento, $^1J_{\text{CH}}$, de 150 Hz, que podría atribuirse a la existencia de un heteroátomo de oxígeno unido a dicho grupo (recuérdese que la cadena trimetilénica debe proceder de la cadena de THF, $\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}}$, incorporada). Por último, la observación de una señal de resonancia a campo muy bajo sugiere la existencia en las moléculas de 33 de una interacción carbénica $\text{Ir}=\text{C}$. Los datos anteriores y otros adicionales, que no se discuten para mayor brevedad, pero que incluyen los de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C que se muestran en la Figura 37, están en buena

HOHAHA EXPERIMENT / SL=60 ms
INVERSE PROBEHEAD / AMX 500

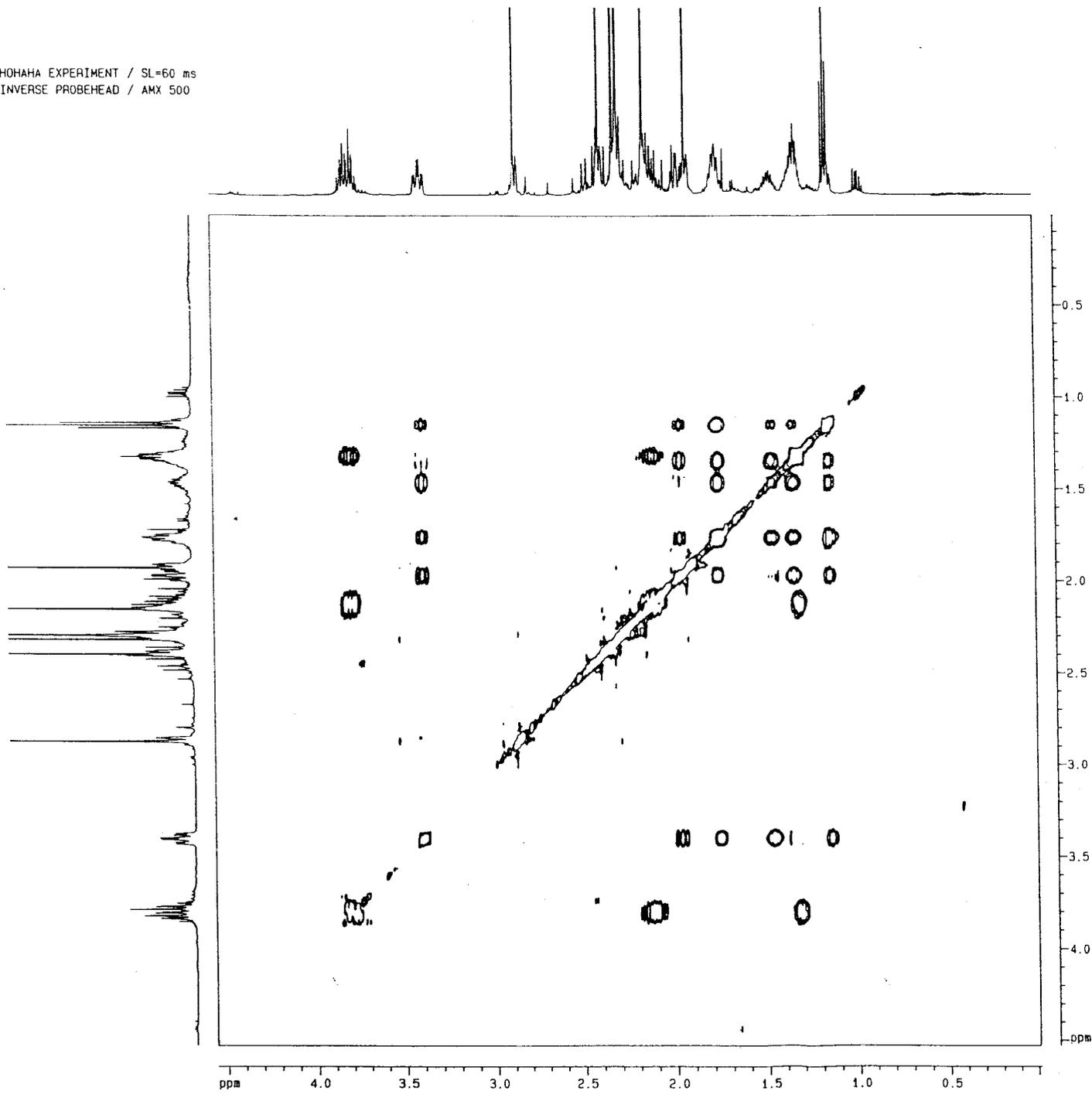


Figura 35 . Espectro de correlación ^1H - ^1H (COSY) del compuesto 33 (C_6D_6).

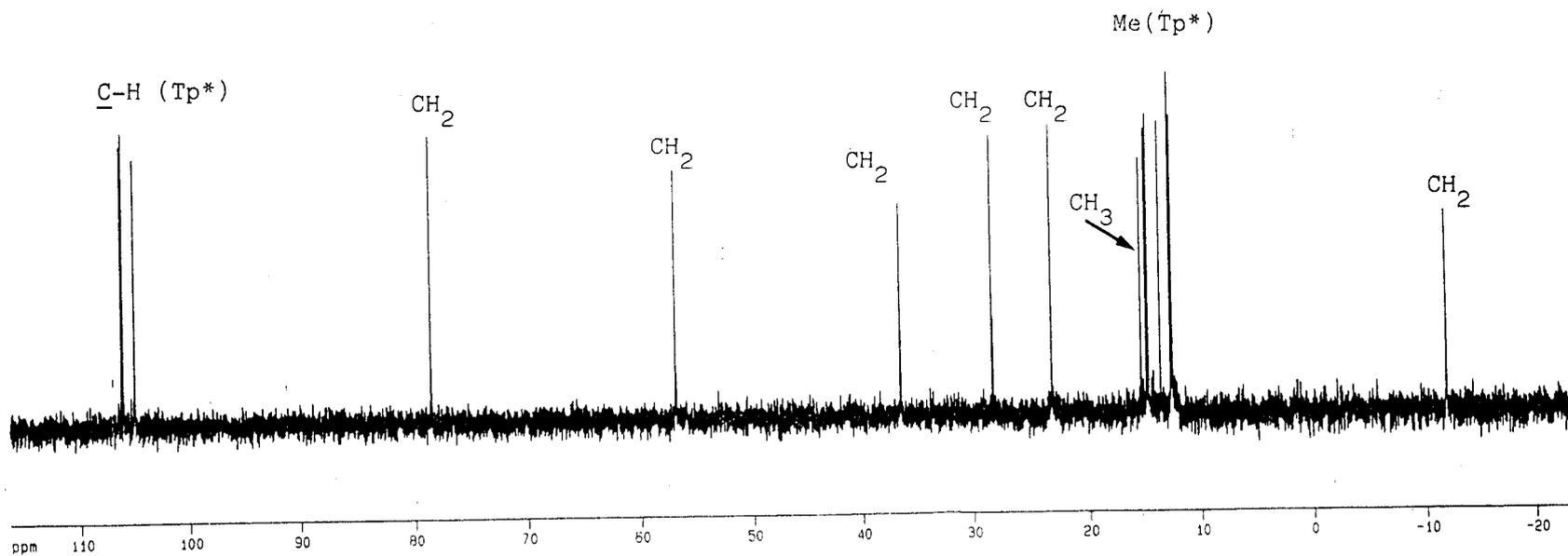


Figura 36 . Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 33 (C_6D_6).

INVERSE CORRELATION 1H-13C
INVERSE PROBEHEAD / ANX 500

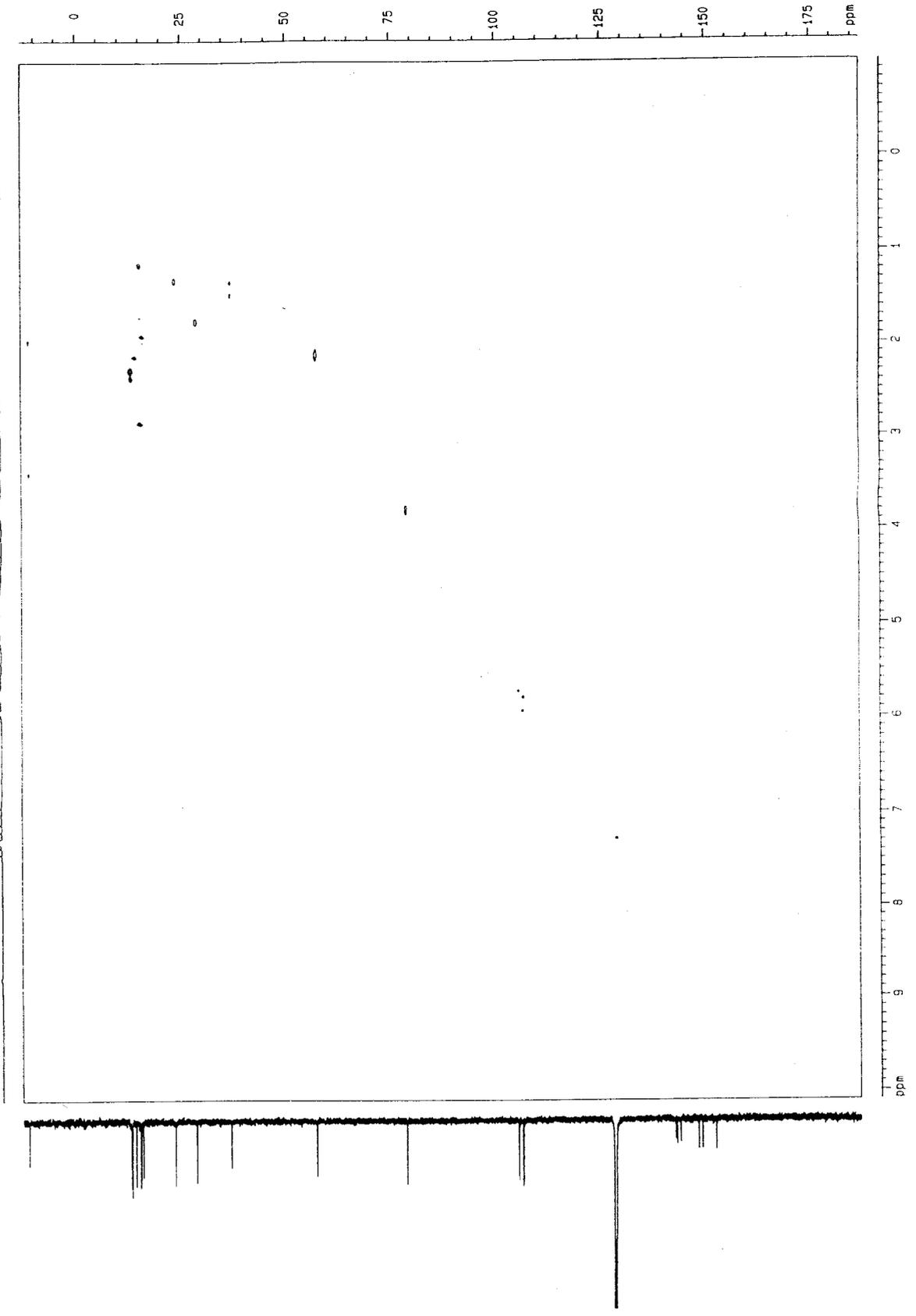
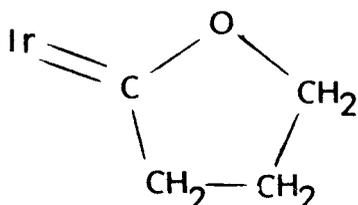


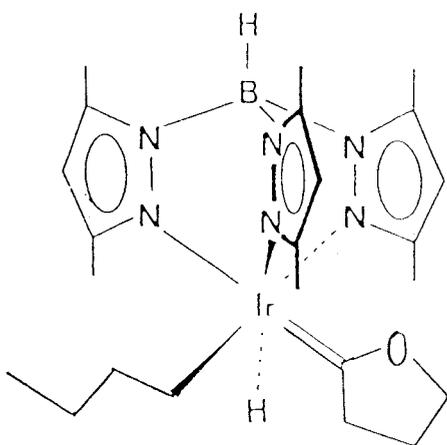
Figura 37 . Espectro de correlación $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 33

concordancia con la existencia de una agrupación oxaciclopentadieno XVI en el compuesto 33 cuya estructura sería en



XVI

consecuencia del tipo XVII.



XVII

Se conoce un número relativamente elevado de complejos de metales de transición que poseen el ligando carbénico presente en el complejo 33, aunque los métodos sintéticos utilizados son los habitualmente empleados en la química de los alquilidenos de Fischer.¹¹² Algunos de ellos, en especial los de Cr, encuentran aplicaciones en síntesis orgánica.¹¹³ La estructura de anillos de cinco miembros de este ligando confiere al parecer una gran

estabilidad al mismo y es por ello probable que su formación contribuya, de manera importante, a la fuerza impulsora de la reacción. Hasta el presente, no se han detectado especies intermedias en esta transformación, pero es posible que el THF forme un aducto con el iridio, utilizando su átomo de O como donador, y que esta coordinación active los enlaces C-H en α dando lugar a su ruptura posterior. Aunque existen algunas rutas mecanísticas que parecen explicar las observaciones experimentales hasta ahora realizadas, consideramos más razonable posponer cualquier propuesta hasta tanto se hayan obtenido evidencias suficientes que permitan efectuar tal proposición con ciertas garantías de éxito.

IV. CONCLUSIONES

1.) El compuesto $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_3)_3]_2(\mu\text{-N}_2)$ (1) presenta gran tendencia a la sustitución de los ligandos trietilfosfina, probablemente debido a la alta densidad electrónica existente sobre el centro metálico, generando fácilmente los derivados $\text{trans-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_3)(\text{PMe}_3)_3$ (2) y $\text{trans-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ (3) por reacción con cantidades apropiadas de PMe_3 .

2.) La reacción del compuesto $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_3)_3]_2(\mu\text{-N}_2)$ (1) con etileno permite el aislamiento de un complejo con ligandos butadieno coordinados, $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PEt}_3)_2$ (4), originados en un proceso de dimerización oxidante del etileno inducido por el centro metálico.

3.) La interacción de las especies electrónicamente insaturadas $\text{MCl}_3(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) con óxido nítrico conduce a la formación, en condiciones apropiadas, de los compuestos $\text{MCl}_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$ (6). Estos productos constituyen excelentes materiales de partida para la obtención de otros nitrosil derivados de Mo y W.

4.) La reducción con amalgama de sodio de los compuestos $\text{MCl}_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$ (6), en presencia de PMe_3 , origina las especies $\text{MCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$ (7) que a su vez se han utilizado como productos de partida para la síntesis de diversos derivados de Mo y W en estado de oxidación cero. De entre ellos cabe destacar el derivado de CS_2 , $\text{MoCl}(\eta^3\text{-S}_2\text{CPMe}_3)(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$, 16, cuya estructura cristalina, obtenida mediante estudios de difracción de rayos X, revela la existencia de una unión trihapto del grupo fosfoniocarbodi-

lato al centro metálico.

5.) El compuesto $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$, 18, únicamente es estable en estado sólido, siendo el dinitrógeno complejo $\text{trans,mer-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, 19, la especie existente en disolución. Este último complejo experimenta fácilmente reacciones de sustitución del ligando N_2 por CO , CNBu^t y depe entre otros.

6.) La reacción del bis-etileno complejo $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ con CO_2 conduce a la formación de un compuesto derivado del ácido acrílico, $[\text{Mo}(\text{H})(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]_2$, 22, como consecuencia de un proceso de carboxilación del etileno inducido por el centro metálico. Este compuesto es análogo al derivado de PMe_3 que ha sido caracterizado por nuestro grupo de investigación con anterioridad a esta Tesis.

7.) El compuesto $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, 26, preparado por reacción del complejo $\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ y KTp^* , presenta una gran tendencia a activar los enlaces carbono-hidrógeno del etileno coordinado. Asimismo resulta posible sustituir un ligando C_2H_4 por un grupo fosfina con producción de las especies $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)$ ($\text{L} = \text{dmpe}$, 27; $\text{L} = \text{PMe}_3$, 28).

8.) La reacción del complejo $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con hidrógeno conduce a la formación de dos especies diferentes: $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$, (29a) y $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ (30) como resultado de dos reacciones diferentes de adición oxidante del H_2 al centro metálico de $\text{Ir}(\text{I})$.

9.) La exposición de disoluciones de $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ a irradiación ultravioleta permite la obtención de un hidruro-vinil complejo de Ir(III), $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{H})(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)$ (31), como consecuencia de la activación de uno de los enlaces C-H de una molécula de etileno coordinada.

10.) Los experimentos llevados a cabo han demostrado que el hidruro-vinilo 31 es termodinámicamente más estable que el bis-etileno complejo isomérico 26. Este orden de estabilidad es el contrario al comúnmente observado en este tipo de sistemas.

11.) El calentamiento del bis-etileno derivado 26 a 60°C en ciclohexano conduce a la formación de una nueva especie que ha sido identificada como el alil-complejo $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{H})(\eta^3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3)$ (32). El mismo resultado se obtiene, aunque de manera más rápida, si la reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones con el isómero hidruro-vinilo 31 como material de partida. Un estudio detallado de la conversión $26 \rightarrow 32$ ha revelado que la especie 32 actúa como especie intermedia en el citado proceso. Esta reacción ha permitido proponer un nuevo mecanismo para la dimerización de olefinas.

12.) El calentamiento de una disolución del compuesto 26 en THF a 60°C durante varias horas produce una mezcla de dos sustancias que se han identificado como el hidruro-alilo 32 y un nuevo carbeno-complejo de composición $\text{Tp}^* \text{Ir}(\text{H})(\text{Bu}^n)(=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, 33.

Este compuesto ha sido completamente caracterizado mediante la utilización de diferentes técnicas de RMN mono y bidimensionales. Este tipo de activación del tetrahidrofurano no encuentra precedentes en la bibliografía.

V. BIBLIOGRAFIA

- 1) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. Wiley Interscience: New York, 1988.
- 2) Marín, J. M. *Tesis Doctoral*. Universidad de Sevilla, 1981.
- 3) Hendersen, R. A.; Leigh, G. J.; Pickett, C. J. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1983, 27, 197.
- 4) Leigh, G. J.; Richards, R. L. En *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, G.; Guillard, R. D.; McCleverty, J. A., Eds. Pergamon Press: Oxford, England 1987. Vol. 3, Capítulo 36.2.
- 5) Chatt, J.; da Camara Pina, L. M.; Richards, R. L. *New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation*. Academic Press: New York, 1980.
- 6) Allen, C. V.; Senoff, *Chem. Commun.* 1965, 621.
- 7) Chatt, J.; Dilworth, J. R.; Leigh, G. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974, 612.
- 8) Donovan-Mtunzi, S.; Mason, J.; Richards, R. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, 469.
- 9) Sacco, A.; Rossi, M. *Inorg. Synth.* 1970, 12, 18.
- 10) (a) Burdett, J. K.; Downs, A. J.; Gaskill, G. P.; Graham, M. A.; Turner, J. J.; Turner, R. F. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 523.
(b) Burdett, J. K.; Grzybowski, J. M.; Perutz, R. N.; Poliakov, M.; Turner J. J.; Turner R. F. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 147.
- 11) Rest, A. J.; Sodeau, J. R.; Taylor, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1978, 651.
- 12) Carmona, E.; Marín, J. M.; Poveda, M. L.; Atwood, J. L.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 3014.

- 13) Carmona, E.; Galindo, A.; Poveda, M. L.; Rogers, R. D. *Inorg. Chem.* 1985, 24, 4033.
- 14) Karsch, H. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1977, 16, 56.
- 15) Anderson, J. N.; Richards, R. L.; Hughes, D. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1986, 245.
- 16) Anderson, J. N.; Hughes, D. L.; Richards, R. L.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1986, 1591.
- 17) Connely, N. G. *Inorg. Chim. Acta, Rev.* 1972, 47.
- 18) Johnson, B. F. G.; Haymore, B. L.; Dilworth, J. R. En *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, G.; Guillard, R. D.; McCleverty, J. A. Eds; Pergamon Press: Oxford, England 1987. Vol. 2, Capítulo 13.3.
- 19) Eisenberg, R.; Hendriksen, D. E. *Adv. Cat.* 1979, 28, 79.
- 20) (a) Hodgson, D. J.; Payne, N. C.; McGinnety, J. A.; Pearson, R. G.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 4486. (b) Hodgson, D. J.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* 1968, 7, 2345.
- 21) Enemark, J. H.; Feltham, R. D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1972, 69, 3534.
- 22) Frenz, B. A.; Enemark, J. H.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* 1969, 8, 1288.
- 23) Pierpont, C. G.; Pucci, A.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 3050.
- 24) Clark, G. R.; Grundy, K. R.; Roper, W. R.; Waters, J. M.; Whittle, K. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 119.
- 25) Norton, J. R.; Collman, J. P.; Dolcetti, G.; Robinson, W. T. *Inorg. Chem.* 1972, 11, 382.
- 26) Calderón, J. L.; Cotton, F. A.; DeBoer, B. G.; Martínez, N.

- J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1971, 1476.
- 27) Legzdins, P.; Rettig, S. J.; Sánchez, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 1411.
- 28) Legzdins, P.; Rettig, S. J.; Sánchez, L. *Organometallics* 1985, 4, 1470.
- 29) Legzdins, P.; Sánchez, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 5525.
- 30) King, F.; Leigh, G. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 477.
- 31) (a) Alvarez, R.; Carmona, E.; Marín, J. M.; Poveda, M. L.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 2286. (b) Alvarez, R.; Carmona, E.; Galindo, A.; Gutiérrez, E.; Marín, J. M.; Monge, A.; Poveda, M. L.; Ruiz, C.; Savariault, J. M. *Organometallics* 1989, 8, 2430.
- 32) Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Pérez, P. J.; Sánchez, L. *J. Inorg. Chem.* 1989, 28, 2120.
- 33) Elsenbroich, Ch.; Salzer, A. *Organometallics*, VCH Publishers: Weinheim, Alemania, 1989.
- 34) Zeise, W. C. *Pogg. Ann.* 1831, 21, 497.
- 35) (a) Dewar, M. J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1951, 18, C79. (b) Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* 1953, 2939.
- 36) Koetzle, T. F. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 2653.
- 37) Schultz, A. J.; Brown, R. K.; Williams, J. M.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 169.
- 38) Yamamoto, A. *Organotransition Metal Chemistry*. Wiley Interscience: New York, 1986.
- 39) 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.

- 40) Cramer, R. *Inorg. Chem.* 1965, 4, 445.
- 41) Green, M.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 271.
- 42) Bechmann, C.; Demyneck, J.; Veillard, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 2366.
- 43) Cramer, R.; Kline, J. B.; Roberts, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 2519.
- 44) (a) Eshtiagh-Hosseini, H.; Nixon, J. F. *J. Less-Common Met.* 1978, 61, 107. (b) Mlekuz, M.; Bougeard, P.; Sayer, B. G.; McGlindrey, M. J.; Rodgers, C. A.; Churchill, J. N.; Zeller, J.; Kanz, S.-W.; Albright, J. A. *Organometallics* 1986, 5, 1656. (c) Szajek, L. P.; Lawson, R. J.; Shapley, J. R. *Organometallics* 1991, 10, 357.
- 45) (a) Rothwell, I. P. *Polyhedron*, 1985, 4, 177. (b) Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* 1985, 85, 245. (c) Crabtree, R. H.; Hamilton, D. G. *Adv. Organometal. Chem.* 1988, 28, 299. (d) Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Luet-Lok W. *Prog. Inorg. Chem.* 1988, 36, 1. (e) Bergman, R. G. *J. Organomet, Chem.* 1990, 400, 273.
- 46) Ibers, J. A.; DeCosimo, R.; Whiteside, G. M. *Organometallics* 1982, 1, 13.
- 47) (a) Janowicz, A. H.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 352. (b) Janowicz, A. H.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 3929.
- 48) (a) Watson, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 6491. (b) Watson, P. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1983, 276.
- 49) Jones, W. D.; Feher, F. J. *Acc. Chem. Res.* 1989, 22, 91.

- 50) Faller, J. W.; Felkin, H. *Organometallics* 1985, 4, 1488.
- 51) (a) Baker, M. V.; Field, L. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7433. (b) Baker, M. V.; Field, L. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7436.
- 52) Stoutland, P. O.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 5732.
- 53) Wenzel, T. T.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 4856.
- 54) Kafafi, Z. H.; Hange, R. H.; Margrave, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 7550.
- 55) (a) Haddleton, D. M.; Perutz, R. N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 1734. (b) Bell, T. W.; Haddleton, D. M.; McCamley, A.; Partridge, M. G.; Perutz, R. N.; Willner, H. J. *Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 9212.
- 56) McCamley, A. Perutz, R. N.; Stahl, S.; Warner, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1690.
- 57) (a) Fernández, M. J.; Rodríguez, M. J.; Oro, L. A.; Lahoz, F. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1989, 2073. (b) Tanke, R. S.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 3444.
- 58) Ghosh, C. K.; Hoyano, J. K.; Kreutz, K.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 5480.
- 59) Werner, H.; Dirnberger, T.; Shulz, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 948.
- 60) Bogdanovic, B. *Adv. Organometal. Chem.* 1979, 17, 105.
- 61) (a) McLain, S. J.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 1315. (b) McLain, S. J.; Sancho, J.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 5610. (c) Fellmann, J. D.;

- Rupprecht, G. A.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5099.
- 62) (a) Ghosh, C. K.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4726. (b) Ghosh, C. K.; Rodgers, D. P. S.; Graham, W. A. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1511. (c) Ball, R. G.; Ghosh, C. K.; Hoyano, J. K.; McMaster, A. D.; Graham, W. A. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 341. (d) Ghosh, C. K.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 375. (e) Barrientos, C.; Ghosh, C. K.; Graham, W. A. G.; Thomas, M. J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, C31.
- 63) Shriver, D. F. En *The manipulation of air-sensitive compounds*. Wiley-Interscience, 1986.
- 64) (a) Wolfsberger, W.; Schmidbaur, H. *Synth. and React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1974**, *4*, 149. (b) Maier, L. En *Organic Phosphorus Compounds*, Maier, L.; Kossolapoff, G. M., Eds., Wiley: New York **1972**, *1*, 1.
- 65) Gokel, G. W.; Widera, R. P.; Weber, W. P. *Org. Synth.* **1976**, *55*, 96.
- 66) Trofimenko, S. *Inorg. Synth.* **1970**, *12*, 99.
- 67) (a) Wilkinson, G.; Carmona, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1139. (b) Anker, W. K.; Chatt, J.; Leigh, G. J.; Wedd, A. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2639. (c) Sharp, P. R. *Organometallics* **1984**, *3*, 1217.
- 68) Herde, J. L.; Lambert, J. C.; Senoff, C. V. *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 19.
- 69) Carmona, E.; Marín, J. N.; Poveda, M. L.; Atwood, J. L. Rogers, R. D. *Polyhedron* **1983**, *2*, 185.

- 70) Meakins, P.; Guggenberger, L. J.; Peet, W. G.; Muettterties, E. L.; Jesson, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 1467.
- 71) Penella, F. *Chem. Commun.* 1971, 158.
- 72) Harris, R. K. *Can. J. Chem.* 1969, 42, 2275.
- 73) George, T. A.; Seibold, C. D. *Inorg. Chem.* 1973, 12, 2544.
- 74) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* 1977, 77, 343.
- 75) George, T. A.; Hayes, R. K.; Mohammed, M. Y., Pickett, C. *J. Inorg. Chem.* 1989, 28, 3269.
- 76) Datta, S.; Fisher, M. B.; Wreford, S. S. *J. Organomet. Chem.* 1980, 188, 353.
- 77) Pez, G. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 560.
- 78) Cohen, S. A., Auburn, P. R.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 1136.
- 79) Green, M. L. H.; Parkin, G.; Chen, M.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1986, 2227.
- 80) Brookhart, M.; Cox, K.; Cloke, F. G. N.; Green, J. C.; Green, M. L. H.; Hare, P. M.; Bashkin, J.; Grebenik, P. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1985, 423.
- 81) Shriver, D. F. *Acc. Chem. Res.* 1970, 231.
- 82) Goggin, P. L.; Goodfellow, R. J.; Haddock, S. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1975, 176.
- 83) (a) Anderson, S. J.; Goggin, P. L.; Goodfellow, R. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1976, 1959. (b) Anderson, S. J.; Goodfellow, R. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 1683.
- 84) Gilbert, T. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 6391.
- 85) Kan, C. T.; Hitchcock, P. B.; Richards, R. L. *J. Chem. Soc.,*

- Dalton Trans.* 1982, 79.
- 86) Hunter, A. D.; Legzdins, P. J. *Am. Chem. Soc.* 1984, 108, 3843.
- 87) Kirtley, S. W. En *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G.; Stone, F. A.; Abel, E. W., Eds; Pergamon Press: Oxford, England 1982. Vol. 3, Capítulo 26.1.
- 88) Christensen, N. J.; Hunter, A. D.; Legzdins, P.; Sánchez, L. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 3344.
- 89) Zoellner, R. W. *J. Chem. Educ.* 1990, 8, 714.
- 90) Mason, M. G.; Swepston, P. N.; Ibers, J. S. *Inorg. Chem.* 1983, 22, 411.
- 91) Carmona, E.; Galindo, A.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A. *Inorg. Chem.* 1986, 25, 3804.
- 92) (a) Bianchini, C.; Ghilardi, C. A.; Meli, A.; Midolini, S.; Orlandini, A. *Organometallics* 1986, 5, 778. (b) Miguel, D.; Riera, V.; Miguel, J. A.; Solana, X.; Font-Altava, M. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987, 472.
- 93) Cocivera, M.; Desmond, T. J.; Ferguson, G.; Kaitner, B.; Lalor, F. J.; O'Sullivan, D. J. *Organometallics* 1982, 1, 1125.
- 94) (a) O'Sullivan, D. J.; Lalor, F. J. *J. Organomet. Chem.* 1974, 65, C-47. (b) King, R. B.; Bond, A. J. *J. Organomet. Chem.* 1974, 73, 115.
- 95) Mann, B. E.; Taylor, B. F. ^{13}C NMR Data for Organometallic Compounds. Maitlis, P.M.; Stone, F. G. A.; West, R., Eds. Academic Press. Londres, 1981.
- 96) (a) Johnson, C. E.; Fisher, B. J.; Eisenberg, R. J. *Am. Chem.*

- Soc. 1983, 105, 7772. (b) Johnson, C. E.; Eisenberg, R. J. *Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3148.
- 97) Crabtree, R. H.; Uriarte, R. J. *Inorg. Chem.* 1983, 22, 4152.
- 98) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. En *Advanced Inorganic Chemistry*. Quinta edición. Wiley Interscience, 1988.
- 99) Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B.; Jones, R. H.; Zhuang, J.-M.; Sutton, D. J. *Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 3468.
- 100) Martínez, J.; Gill, J. B.; Adams, M.; Bailey, N. A.; Saez, I. M.; Sunley, G. J.; Maitlis, P. M. *J. Organomet. Chem.* 1990, 394, 583.
- 101) Gibson, V. C.; Parkin, G.; Bercaw, J. E. *Organometallics* 1991, 10, 220.
- 102) (a) Green, M. L. H. *Pure Appl. Chem.* 1978, 50, 27. (b) McDade, C.; Green, J. C.; Bercaw, J. E. *Organometallics* 1982, 1, 1629. (c) Turner, H. W.; Schrock, R. R.; Fellmann, J. D.; Holmes, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 4942.
- 103) (a) Fryzuk, M. D.; Joshi, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 4498. (b) Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, M. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 148.
- 104) Quintard, J.-P.; Elissondo, B.; Pereyre, M. *J. Organomet. Chem.* 1981, 213, C31.
- 105) Miller, G. A.; Cooper, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 709.
- 106) (a) Iwasawa, Y.; Hamamura, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1983, 130. (b) Fischer, E. O.; Held, W. *J. Organomet. Chem.* 1976, 112, C56.

- 107) Thorn, D. L. *Organometallics* 1982, 1, 879.
- 108) Albéniz, A. C.; Espinet, P.; Jeannin, Y.; Philoche-Levisalle, M.; Mann, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 101, 6594.
- 109) Bruce, G. C.; Knox, S. A. R.; Phillips, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 716.
- 110) Bennet, M. A.; McMahon, I. J.; Pelling, S.; Robertson, G. B.; Wickramasinghe, W. A. *Organometallics* 1985, 4, 754.
- 111) Howarth, O. W.; McAteer, C. H.; Moore, P.; Morris, G. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1981, 506.
- 112) (a) Bailey, W. A.; Chell, P. L.; Manuel, C. P.; Mukhopadhyay, A.; Rogers, D.; Tabbron, H. E.; Winter, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1983, 2397. (b) Adams, H.; Bailey, N. A.; Winter, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, 273. (c) Ouuzine, K.; Le Bozec, H.; Dixneuf, P. H. *J. Organomet. Chem.* 1986, 317, C25. (d) Casey, C. P.; Audett, J. D. *Chem. Rev.* 1986, 86, 339.
- 113) Dotz, K. H. *Transition Metal Carbene Complexes*. Verlag Chemie Ed. Weinheim, Alemania, 1983.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal... por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para leer la Tesis Doctoral de
D. Pedro J. Pérez Romero
Compuestos de dinitrógeno, cloro y óxido
ácido de elementos de las series de transi-
ción. Formados de Mo, W e Ir.
acordó otorgarle la calidad de Doctor
APTO "CUM LAUDE"

Sevilla, 26 de Septiembre 1991

El Vocal,
Miguel Morán

~~El Vocal~~

El Vocal,
Sagrado

El Presidente,
Hans

El Secretario,
Alfredo

El Doctorado,
Antonio



500414195