

T
510

UNIVERSIDAD DE SEVILLA



ACTIVACION DE ETILENO Y DIOXIDO DE CARBONO
MEDIANTE COMPLEJOS DE MOLIBDENO



RAFAEL ALVAREZ SCHOLL

DICIEMBRE 1.991

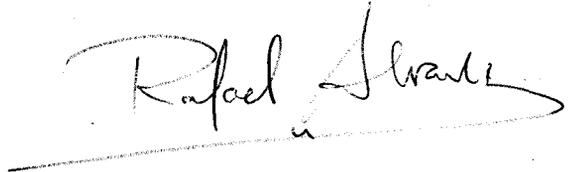
ACTIVACION DE ETILENO Y DIOXIDO DE CARBONO

MEDIANTE COMPLEJOS DE MOLIBDENO

por

Rafael Alvarez Scholl

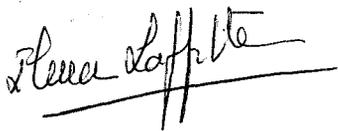
Trabajo presentado para aspirar al
Título de Doctor en Química.
Sevilla, Diciembre de 1.991.



Fdo.: Rafael Alvarez Scholl
El Director:

8

93



Fdo.: Ernesto Carmona Guzmán
Catedrático de Química Inorgánica

Agradezco al Dpto. de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla, las facilidades de toda clase que se me otorgaron y que han hecho posible la realización de esta Tesis Doctoral.

Agradezco al Director de este Trabajo, Prof. Dr. D. Ernesto Carmona Guzmán su inestimable ayuda y constante estímulo.

Agradezco a los Profesores J. L. Atwood y R. D. Rogers de la Universidad de Alabama y a los Prof. Dres. D. Enrique Gutierrez Puebla, Dña. Angeles Monge y Dña. Caridad Ruiz del C.S.I.C.-Universidad Complutense de Madrid la determinación de las estructuras cristalinas de los compuestos descritos en esta Memoria; a los Prof. David Cole-Hamilton de la Universidad de St. Andrews y Roberto Sánchez-Delgado del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, la realización de algunos espectros de RMN.

Agradezco al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una Beca del Plan de Formación de Personal Investigador durante parte de la realización de esta Tesis.

Agradezco a La Cruz del Campo, S. A., Fábrica de Cerveza y Malta, las facilidades que se me concedieron en el desempeño de mis funciones para posibilitar la preparación final de esta Memoria.

Agradezco, por último, a todos los compañeros del Laboratorio y muy especialmente a los Dres. D. Manuel López Poveda y D. Agustín Galindo del Pozo la enorme ayuda que me prestaron.

A MI HIJA BEATRIZ

INDICE

I.- INTRODUCCION

I.1. UTILIZACION DEL DIOXIDO DE CARBONO. CONSIDERACIONES GENERALES.....	2
I.2. ACTIVACION DEL DIOXIDO DE CARBONO: COMPUESTOS QUE CONTIENEN CO ₂ COORDINADO.....	6
I.3. ACTIVACION DE COMPUESTOS ORGANICOS.....	9
I.4. CARBONATO COMPLEJOS OBTENIDOS POR DESPROPORCION REDUCTORA DEL DIOXIDO DE CARBONO.....	10

II.- MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

II.1. COMPUESTOS QUE CONTIENEN DINITROGENO Y ETILENO COORDINADOS.....	20
II.2. SINTESIS Y PROPIEDADES QUIMICAS DE LOS ADUCTOS DE DIOXIDO DE CARBONO DE MOLIBDENO.....	22
II.2.1. Síntesis del complejo <i>trans</i> -Mo(CO ₂) ₂ (PMe ₃) ₄ (2).....	22
II.2.2. Reacciones del compuesto 2.....	23
II.2.3. Reacción del <i>cis</i> -Mo(N ₂) ₂ (PMe ₃) ₄ con COS. Síntesis del bis(carbonil)(η ² -ditiocarbonato)tris(trimetilfosfina)molibdeno(II) Mo(CO) ₂ (S ₂ CO)(PMe ₃) ₃ (5).....	25
II.2.4. Obtención de isocianuro complejos de Mo(0) que contienen CO ₂ coordinado.....	25
II.2.5. Estudio del sistema <i>cis</i> -Mo(N ₂) ₂ (PMe ₂ Ph) ₄ -Dióxido de Carbono.....	28
II.3. PREPARACION Y PROPIEDADES QUIMICAS DE LOS PRODUCTOS DERIVADOS DE LA DESPROPORCION REDUCTORA DEL DIOXIDO DE CARBONO.....	29
II.3.1. Di-(μ ₂ -η ³ -carbonato)bis[carboniltris(trimetilfosfina)molibdeno(II)], [Mo(CO ₃)(CO)(PMe ₃) ₃] ₂ (3).....	29
II.3.2. Síntesis de (η ² -carbonato)carboniltetakis(trimetilfosfina)molibdeno(II)	

	$\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_4$ (4).....	30
II.3.3.	Reacciones de interconversión de los com- puestos 3 y 4.....	30
II.3.4.	Formación del compuesto tetranuclear $\text{Mo}_4(\mu_4\text{-CO}_3)(\text{CO})_2(\text{O})_2(\mu_2\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_4$ $(\text{PMe}_3)_6$ (7).....	31
II.4.	REACCIONES DE ACOPLAMIENTO $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CO}_2$ INDUCIDAS POR EL COMPLEJO $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ (8).....	32
II. 4.1.	Reacción del compuesto $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ $(\text{PMe}_3)_4$ con CO_2 : Síntesis del complejo $[\text{MoH}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$ (9).....	32
II. 4.2.	Reacciones del complejo 9.....	33
II. 4.3.	Preparación y Propiedades Químicas del hidruro complejo $\text{MoH}(\eta^2\text{-OOCCH}_2\text{CH}_3)$ $(\text{PMe}_3)_4$ (10).....	34
II. 4.3.1.	Síntesis del hidruro(η^2 -propionato) tetrakis(trimetilfosfina)molibdeno (II), $\text{MoH}(\eta^2\text{-OOCeT})(\text{PMe}_3)_4$ (10).....	34
II. 4.3.2.	Reacciones del complejo 10.....	35
II. 4.4.	Reacción del etilen-derivado trans- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ con CO_2 e H_2 : Síntesis del dihidrurocarbonatotetrakis(trimet- tilfosfina)molibdeno(IV) $\text{MoH}_2(\text{CO}_3)$ $(\text{PMe}_3)_4$ (11).....	35

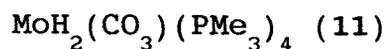
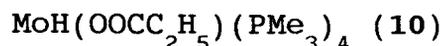
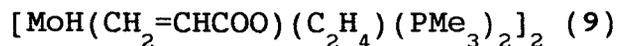
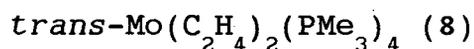
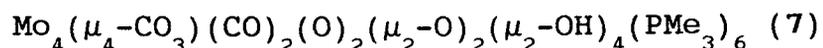
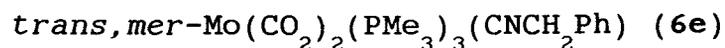
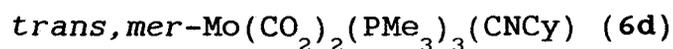
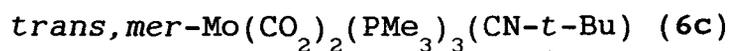
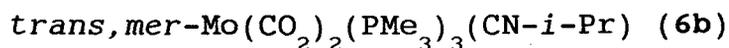
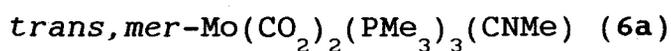
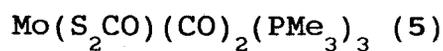
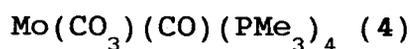
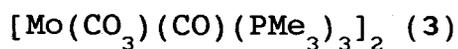
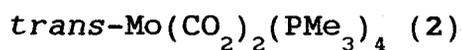
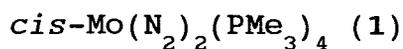
III.- RESULTADOS Y DISCUSION

III.1.	COMPUESTOS DE $\text{Mo}(0)$ CONTENIENDO DIOXIDO DE CARBONO COMO LIGANDO.....	37
III.1.1.	Reacción del complejo $\text{cis-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ con CO_2 . Formación del bis-aducto de CO_2 , $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ (2).....	38
III.1.1.1.	Síntesis y caracterización espec- troscópica del compuesto trans-Mo	

	(CO ₂) ₂ (PMe ₃) ₄ (2).....	39
III.1.1.2.	Estudio espectroscópico de IR y RMN (¹³ C y ³¹ P) del complejo trans-Mo (CO ₂) ₂ (PMe ₃) ₄ (2), de composición isotópica normal y enriquecido al 50% con ¹³ CO ₂	44
III.1.1.3.	Propiedades químicas del compuesto trans-Mo(CO ₂) ₂ (PMe ₃) ₄ (2).....	50
III.1.2.	Reacción del bis(aducto) de CO ₂ 2 con isocianuros. Síntesis y caracterización de nuevos aductos de dióxido de carbono.....	54
III.1.3.	Reacción del compuesto cis-Mo(N ₂) ₂ (PMe ₂ Ph) ₄ con CO ₂	61
III.2.	DESPROPORCION REDUCTORA DEL DIOXIDO DE CARBONO INDUCIDA POR COMPLEJOS DE Mo(0) QUE CONTIENEN TRIMETILFOSFINA COMO LIGANDO.....	62
III.2.1.	Síntesis y caracterización del carbonil- carbonato complejo [Mo(CO ₃)(CO)(PMe ₃) ₂] ₂ (3).....	62
III.2.2.	Síntesis y caracterización del carbonil- carbonato Mo(CO ₃)(CO)(PMe ₃) ₄ (4).....	68
III.2.3.	Síntesis y caracterización del compuesto Mo ₄ (μ ₄ -CO ₃)(CO) ₂ (O) ₂ (μ ₂ -O) ₂ (μ ₂ -OH) ₄ (PMe ₃) ₆ (7).....	72
III.2.4.	Mecanismo de la reacción del complejo cis-Mo(N ₂) ₂ (PMe ₃) ₄ con CO ₂	75
III.3.	ACOPLAMIENTO DE ETILENO Y DIOXIDO DE CARBONO INDUCIDO POR COMPLEJOS DE MOLIBDENO.....	79
III.3.1.	Formación de un ligando acrilato en la reacción del complejo trans-Mo(C ₂ H ₄) ₂ (PMe ₃) ₄ con el dióxido de carbono.....	79
III.3.2.	Reacciones de desplazamiento, funciona-	

<i>lización del ligando acrilato y otros</i>	
<i>procesos relacionados.....</i>	89
III.3.2.1. Propiedades del complejo	
$[\text{MoH}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$ (9).....	89
III.3.2.2. Propiedades del complejo	
$\text{MoH}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_4$ (10).....	93
III.3.2.3. Reacción del complejo <i>trans-</i>	
$\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ con CO_2/H_2	95
IV. - CONCLUSIONES.....	100
V. - BIBLIOGRAFIA.....	104

Relación ordenada de los compuestos investigados en esta Tesis



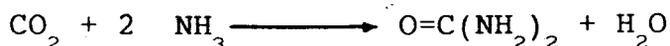
I. INTRODUCCION

I.1. Utilización del dióxido de carbono. Consideraciones generales.

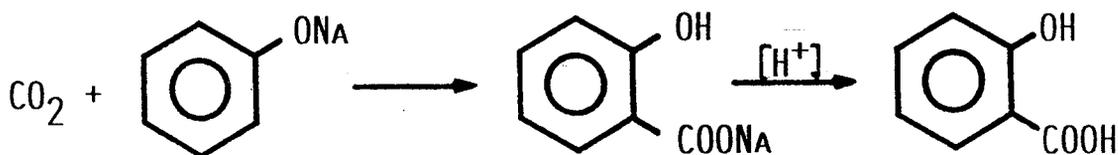
El dióxido de carbono es una sustancia extraordinariamente abundante en la naturaleza que constituye una importante fuente de carbono elemental en numerosos procesos de síntesis natural de moléculas orgánicas.¹

A pesar de su importancia química como "fuente de carbono" y de que es una sustancia inocua y poco contaminante, cuyas reservas naturales pueden considerarse prácticamente ilimitadas, su utilización como materia prima en la síntesis industrial de sustancias orgánicas está restringida, fundamentalmente, a los siguientes procesos:

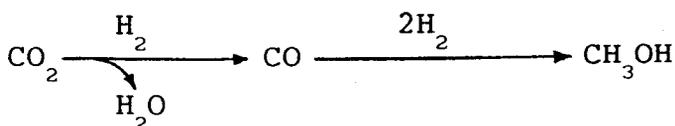
(a) Síntesis de la urea y de sus derivados:



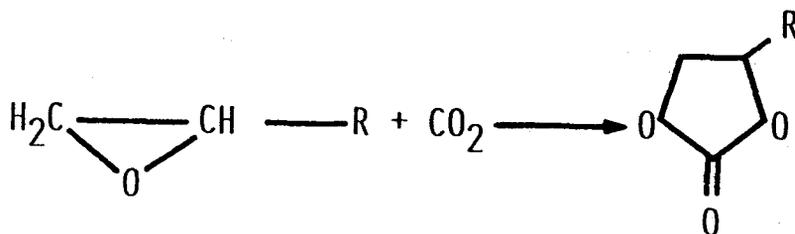
(b) Proceso Kolbe-Schmidt (síntesis del ácido salicílico de sus derivados):



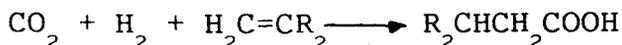
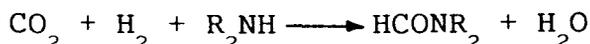
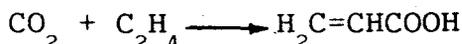
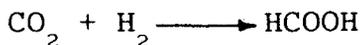
(c) Síntesis del metanol:



(d) Síntesis de carbonatos cíclicos orgánicos:



A pesar de que su utilización industrial es todavía limitada existen fundadas esperanzas de que en un futuro próximo se desarrollen nuevos procesos catalíticos que permitan la transformación del CO₂ en una gran variedad de moléculas orgánicas de interés técnico. Entre estas transformaciones deseables se incluyen las siguientes:



El dióxido de carbono se considera frecuentemente como un compuesto inerte o casi inerte aunque esta consideración no está completamente de acuerdo con la realidad. Desde un punto de vista termodinámico, su conversión en diversas sustancias orgánicas oxigenadas es un proceso favorable, como se muestra en los datos que se recogen en la Tabla 1, en la que también figuran algunos correspondientes a reacciones del monóxido de carbono.^{1c}

Tabla 1. Cambios entálpicos correspondientes a algunas reacciones de los óxidos del carbono.		
Molécula final	Reacción	ΔH° (KJ/mol)
CH ₃ OH	CO(g) + 2H ₂ (g) \longrightarrow CH ₃ OH(l)	-128.5
	CH ₂ (g) + 3H ₂ (g) \longrightarrow CH ₃ OH(l) + H ₂ O(l)	-131.0
HCOOH	CO(g) + H ₂ O(l) \longrightarrow HCOOH(l)	-34.7
	CO ₂ (g) + H ₂ (g) \longrightarrow HCOOH(l)	-37.7
CH ₃ COOH	CO(g) + CH ₃ OH(l) \longrightarrow CH ₃ COOH(l)	-135.2
	CO ₂ (g) + H ₂ (g) + CH ₃ OH(l) \longrightarrow CH ₃ COOH(l) + H ₂ O(l)	-138.1
CH ₂ =CH-COOH	CO(g) + C ₂ H ₂ (g) + H ₂ O(l) \longrightarrow CH ₂ =CH-COOH(l)	-214.7
	CO ₂ (g) + C ₂ H ₂ (g) + H ₂ (g) \longrightarrow CH ₂ =CH-COOH(l)	-217.6

Las diferencias entre los valores de ΔH° de las reacciones seleccionadas para los dos óxidos del carbono son muy pequeñas. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que los datos expuestos no incluyen los efectos entrópicos ni los cinéticos y que, además, el hidrógeno (utilizado en todas las reacciones con CO₂) es un material reactivo caro. A pesar de lo anterior puede concluirse que el CO₂ se puede utilizar como materia prima en numerosas reacciones químicas (prescindiendo por el momento de la viabilidad económica de las mismas que dependerá de cada caso particular).

Un aspecto importante para el aprovechamiento industrial del CO₂ es la consecución de un sistema catalítico con bajas barreras cinéticas, y esto puede conseguirse de dos formas: (a) activación del dióxido de carbono por coordinación a un complejo de un metal de transición, y (b) activación del substrato orgánico destinado a reaccionar con el CO₂ (Fig. 1).

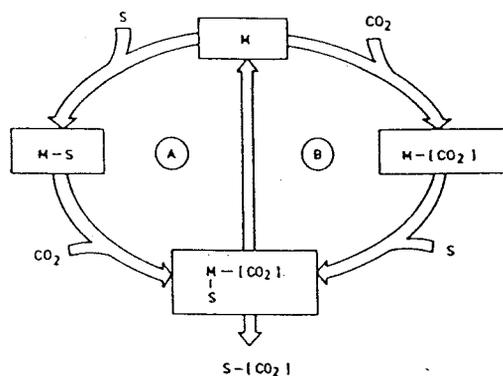


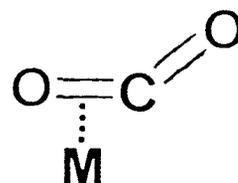
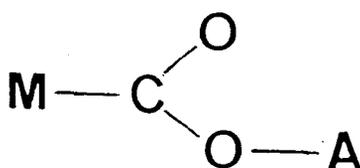
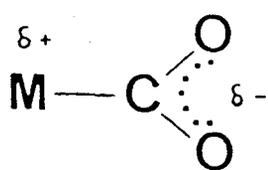
Figura. 1. Posibilidades de interacción entre el dióxido de carbono y un sustrato (S) mediante un metal de transición (M).

a) *Activación del dióxido de carbono.*- La activación de la molécula de CO_2 está estrechamente relacionada con su coordinación a un centro metálico. Esta coordinación produce una perturbación de su estructura electrónica que en ocasiones puede ser de suficiente intensidad como para modificar su reactividad de forma sustancial. El CO_2 así activado puede experimentar subsiguientes transformaciones (por ejemplo, inserción en enlaces M-C, M-H, M-N, M-O, etc.) que probablemente constituirán etapas elementales de procesos catalíticos en los que esta molécula pueda eventualmente participar.

b) *Activación del sustrato orgánico.*- La activación de los compuestos orgánicos por interacción o coordinación con complejos de los metales de transición constituye una segunda posibilidad en la búsqueda de un sistema catalítico de bajas barreras cinéticas. Dicha activación puede producirse bien por coordinación, con la consiguiente perturbación electrónica, o bien, por una interacción con el metal de la que puede resultar la formación de nuevas especies organometálicas con enlaces M-C y M-H producidos por la rotura de los enlaces C-H. En ambos casos el ataque del CO_2 al sustrato coordinado puede conducir a nuevos compuestos orgánicos. En algunas ocasiones, es también posible que el complejo metálico ejerza simultáneamente las funciones de activador del CO_2 y de la molécula orgánica por incorporación de ambas a la esfera de coordinación del metal.

I.2. Activación del dióxido de carbono: compuestos que contienen CO₂ coordinado.

La coordinación de una molécula de CO₂ a un centro metálico puede tener lugar de alguna de las formas que se muestran a continuación:



La formación de un enlace M-CO₂ puede producirse por donación de densidad de carga electrónica, desde un centro metálico rico en electrones, al átomo de carbono, con formación de un oxicarbonilcomplejo (estructura I). La presencia simultánea de un centro aceptor de electrones, A, favorecería esta coordinación con formación de los compuestos del tipo mostrado en la estructura II (coordinación asistida). Asimismo, y por analogía con las olefinas, el enlace π (C=O) puede interaccionar con un orbital vacío del metal de la simetría adecuada, con formación de un complejo de tipo π (estructura III). Existen además otras posibilidades que implican más de una molécula de CO₂ y/o más de un átomo metálico, que no se han incluido entre las estructuras señaladas. Todos los complejos mononucleares de CO₂ que se conocen hasta el momento se pueden agrupar en alguna de estas tres categorías.

En la Tabla 2 se resumen algunas características estructurales de los complejos de CO_2 caracterizados mediante difracción de rayos X. El complejo de Ir se puede considerar como un caso de coordinación asistida en el que la interacción secundaria se efectúa con otra molécula de CO_2 . En la Fig. 2 se muestran las estructuras encontradas. Otros compuestos de CO_2 que no se han caracterizado por difracción de rayos X se encuentran recogidos en la referencia 1c. Un buen número de estos compuestos son especies por lo general inestables que pierden con facilidad el CO_2 coordinado especialmente en presencia de moléculas donadoras.

Tabla 2. Datos cristalográficos de compuestos de dióxido de carbono caracterizados estructuralmente. (d en Å, ángulos en °)						
Complejo	d(M-C)	d(M-O)	d(C-O)	d(C=O)	OCO	ref.
$\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)(\text{PCy}_3)_2 \cdot 0.75$ tolueno	1.84(2)	1.99(2)	1.22(2)	1.17(2)	133	2
$\text{IrCl}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PMe}_3)_3$	1.95(1)	2.10(2)	1.24(1) 1.39(2) 1.36(1)	1.22(1) 1.23(2)	114(2)	3
$\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\eta^2\text{-CO}_2)$	2.144(7)	2.173(4)	1.283(8)	1.216(8)	132.4(7)	4
$\text{Co}(\eta^5\text{-Pr-salen})\text{K}(\text{CO}_2)(\text{THF})$	2.00(2)	-	1.20(2) 1.24(2)		132(1)	5
$\text{RhCl}(\text{CO}_2)(\text{diars})_2$	2.05(2)	-	1.20(2) 1.25(2)		126(2)	6
$[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{CO}_2)]_n$	2.112(11)	2.160(7)	1.288(14)	1.201(14)		7

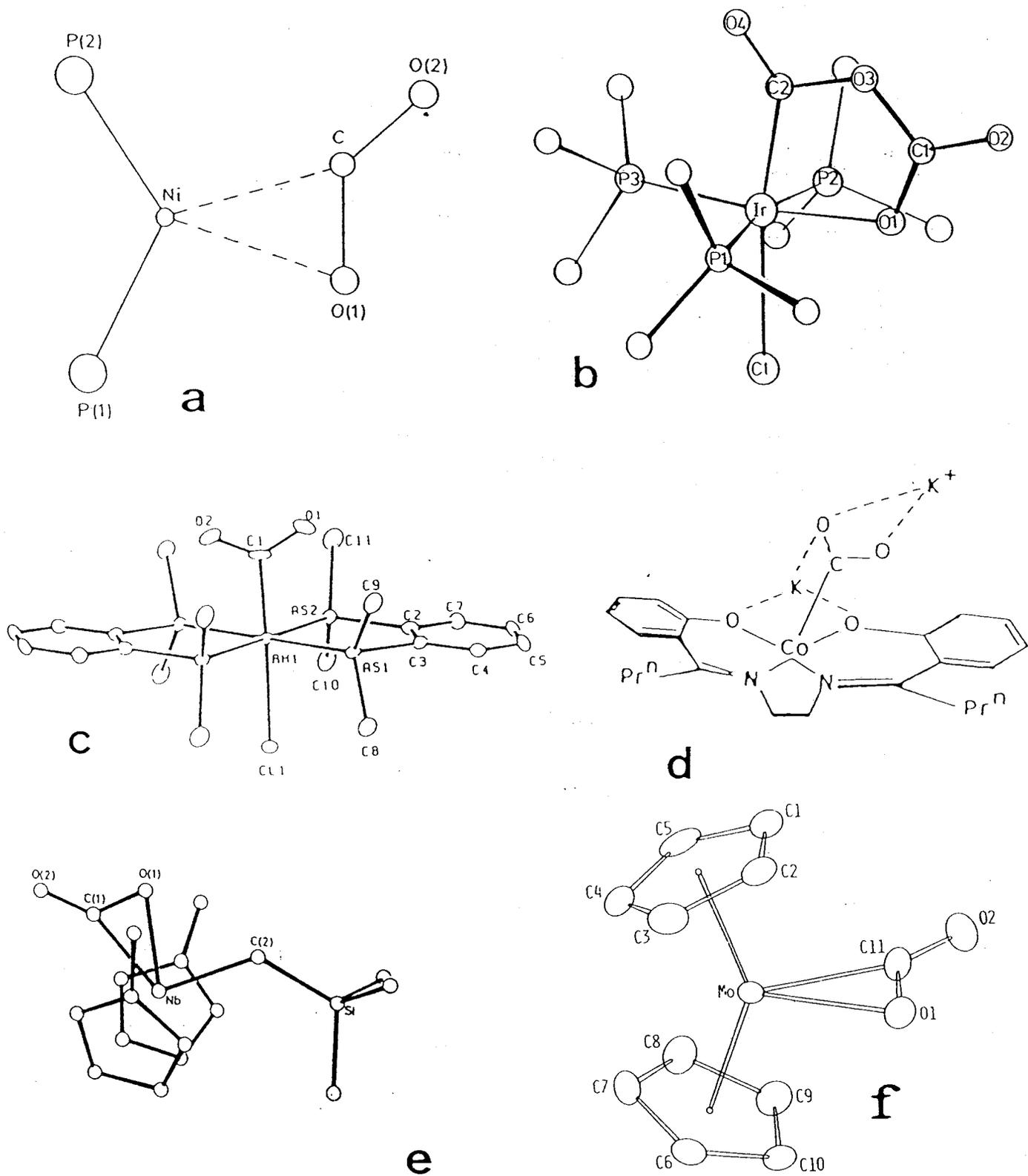
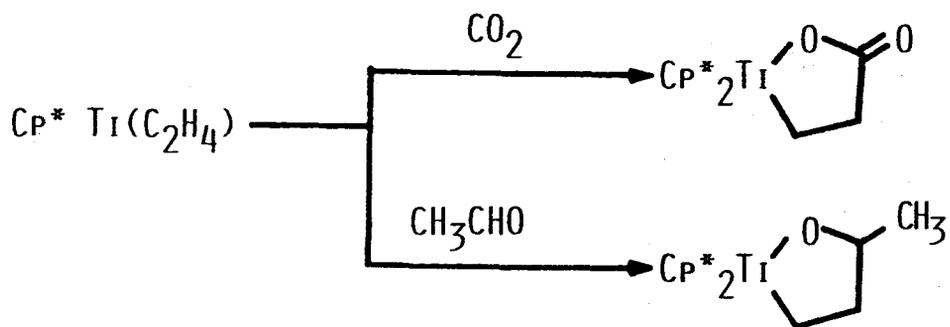


Figura 2. Estructuras moleculares de los compuestos de CO_2 caracterizados mediante difracción de rayos X: a) $\text{Ni}(\text{CO}_2)(\text{PCy}_3)_2 \cdot 0.75$ tolueno (ref.2). b) $\text{IrCl}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PMe}_3)_3$ (ref. 3). c) $\text{RhCl}(\text{CO}_2)(\text{diars})_2$ (ref. 6). d) $\text{Co}(\text{}^n\text{Pr-salen})\text{K}(\text{CO}_2)(\text{THF})$; forma B (ref. 5). e) $\text{Nb}(\text{}^n\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{}^n\text{-CO}_2)$ (ref. 4). f) $[\text{CpMo}(\text{CO}_2)]_n$ (ref. 7.).

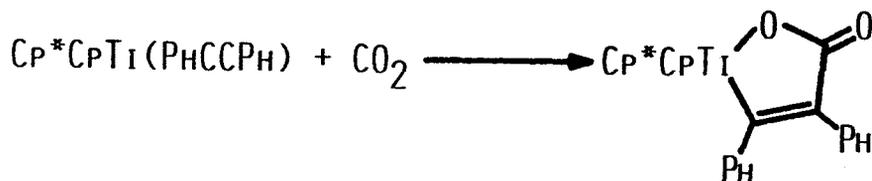
I.3. Activación de compuestos orgánicos.

En términos generales los compuestos orgánicos que se activan por coordinación a un centro metálico y pueden posteriormente reaccionar con el CO_2 (u otras moléculas) suelen ser sistemas de tipo π como los alquenos, los alquinos y otros compuestos similares. Así el complejo etilénico $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) reacciona en condiciones muy suaves con CO_2 , acetaldehído y otras moléculas orgánicas⁸ con formación de metalaciclos de cinco miembros:



La reacción consiste en un acoplamiento oxidativo y conduce a la formación de un nuevo enlace C-C por inserción del CO_2 en el enlace metal-olefina del complejo de partida.

Un ejemplo similar es la reacción con CO_2 del derivado $\text{Cp}^*\text{CpTi}(\text{C}_2\text{Ph}_2)$,⁹ en la que se produce un metalaciclopenteno por acoplamiento del CO_2 con el alquino coordinado.



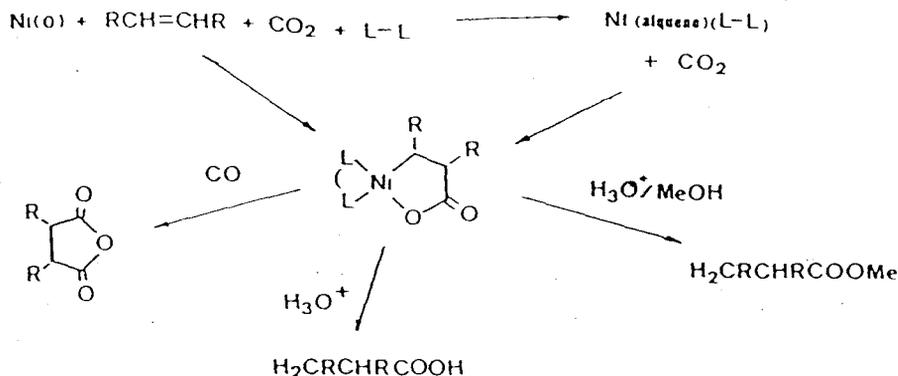
De parecidas características resulta también la formación del derivado $\text{Pt}[\text{ON}(\text{Ph})\text{C}(\text{O})\text{O}](\text{PPh}_3)_2$ por reacción¹⁰ con CO_2 del complejo $\text{Pt}(\eta^2\text{-PhNO})(\text{PPh}_3)_2$. Como puede observarse, en todos los casos mencionados la formación de enlaces C-C o C-X en procesos de este tipo requiere un centro metálico rico en electrones y con alguna posición de coordinación vacante.

Hoberg y colaboradores han estudiado numerosas reacciones de acoplamiento oxidativo del CO_2 con alquenos, alquinos, dienos y diversos cumulenos en presencia de complejos de $\text{Ni}(0)$ (generalmente $\text{Ni}(\text{cod})_2$ o $\text{Ni}(\text{cdt})$) y ligandos de tipo quelatante (como *tmeda*, *dipy*, *dcpe*, etc). En estas reacciones el centro metálico actúa como activador bien del CO_2 , bien del compuesto orgánico o, como parece más probable, de ambos simultáneamente. Algunos de los resultados más importantes obtenidos por Hoberg se muestran en el Esquema 1 de la página siguiente.

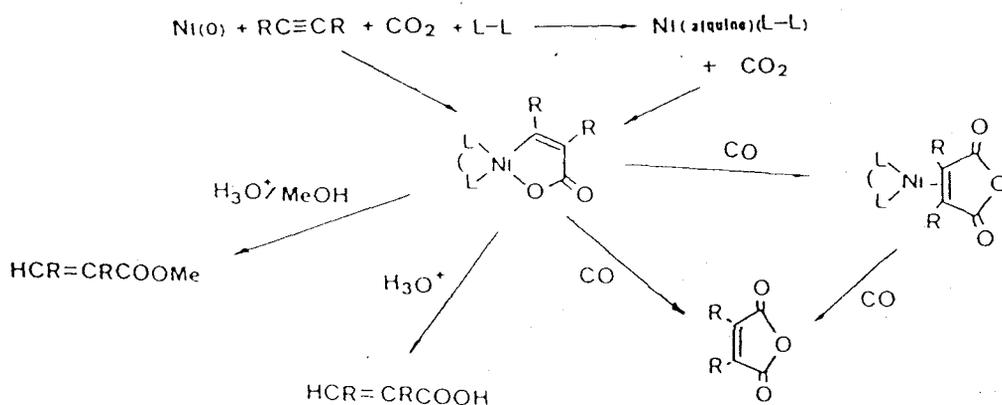
El grupo de Hoberg continúa sus investigaciones sobre estos sistemas y estudia en la actualidad las reacciones de acoplamiento oxidante de otros cumulenos como isocianatos, isotiocianatos, carbodiimidas, etc. con hidrocarburos no saturados.¹⁵ Asimismo otros grupos de investigación, en especial el de Walther, investigan sistemas similares.¹⁶

I.4. Carbonato complejos obtenidos por desproporción reductora del dióxido de carbono.

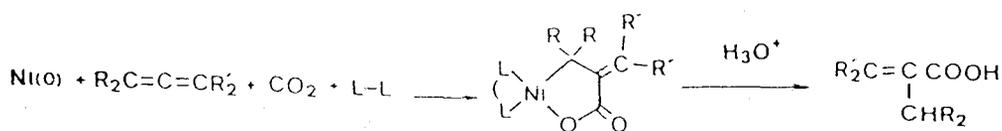
Algunos complejos de los metales de transición reaccionan con el CO_2 originando una transformación de dicha molécula. Los casos más frecuentes corresponden a la reducción a CO ,¹ favorecida por centros que actúen como aceptores de oxígeno, y a la desproporción reductora del CO_2 , proceso este último que



Reacción del CO_2 y alquenos, RCH=CHR , en presencia de Ni(0) -ligandos bidentados.⁴⁴
 En particular la reacción de CO_2 y C_2H_4 permite el aislamiento de ácido propiónico por hidrólisis ácida del metalacido que se forma.



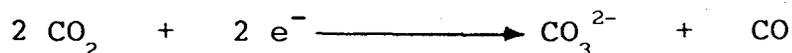
Reacción de acoplamiento oxidativo de alquinos y CO_2 .¹² La reacción de CO_2 y acetileno en presencia de Ni(cdt)/dcpe produce acrilato de metilo por reacción con HCl/MeOH .



Reacción del CO_2 y 1,2 dienos, $\text{R}_2\text{C=C=CR}'_2$, en presencia de Ni(0) -ligandos bidentados.¹³
 Asimismo se han estudiado otros sistemas π como los 1,3 dienos.⁴⁴

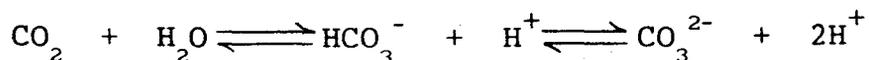
Esquema 1. Resumen de los resultados más importantes del Grupo de Hoberg en relación con la química organometálica del CO_2 .

puede representarse mediante la ecuación:



Aunque el dióxido de carbono libre no experimenta con facilidad esta transformación, la coordinación a un centro metálico puede producir su activación, y de hecho la formación del ión CO_3^{2-} y de CO a partir de CO_2 se observa con relativa frecuencia en las reacciones del CO_2 con diversos compuestos de coordinación.^{1c}

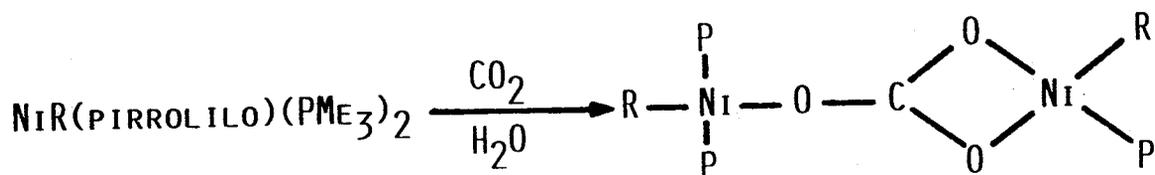
La formación del ligando carbonato a partir del CO_2 se puede producir mediante una ruta alternativa que implica la participación del agua en la reacción:¹⁷



Así el complejo $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ reacciona con CO_2 , en un tiempo de 10-15 días, para dar un compuesto de composición $\text{Rh}_2(\text{CO}_3)(\text{PPh}_3)_5$ en el que existe, según revelan los estudios de difracción de rayos X realizados,¹⁸ un grupo carbonato puente entre los dos átomos metálicos. Los autores sugieren tres posibilidades para explicar la formación del ligando carbonato puente: i) el proceso de desproporción reductora, ii) la participación de pequeñas cantidades de agua, y iii) la presencia de pequeñas impurezas de O_2 en el medio de reacción.

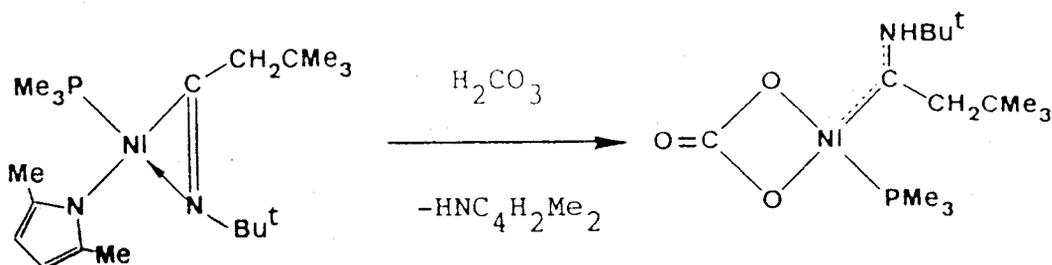
Recientemente se ha encontrado en nuestro Departamento una reacción similar entre un complejo de Ni, $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$, y el CO_2 .¹⁹ Esta reacción no se produce en condiciones

estrictamente anhidras y de hecho el complejo alquílico no reacciona con CO_2 en ausencia de agua. El complejo reacciona, sin

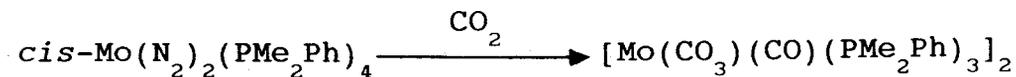


embargo, con NaHCO_3 con formación del mismo producto final, lo que pone de manifiesto que el H_2O juega un papel importante en la formación del ligando carbonato.

Cuando el derivado η^2 -iminoacilo de níquel $\text{Ni}(\text{NC}_4\text{H}_2-2,5-\text{Me}_2)[\text{C}=(\text{NBu}^t)\text{CH}_2\text{CMe}_3](\text{PMe}_3)$, se somete a la acción del CO_2 en presencia de H_2O se produce una reacción similar.²⁰ En este caso la presencia de un centro nitrogenado fácilmente protonable origina la formación de un carbonato bidentado.

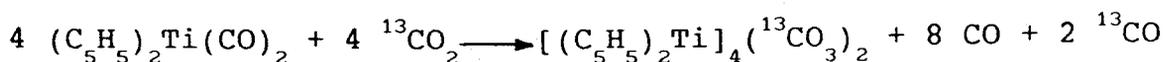


En 1974 Chatt describió por primera vez²¹ la formación simultánea de ligandos carbonilo y carbonato en la reacción del complejo *cis*-Mo(N₂)₂(PMe₂Ph)₄ con CO₂ sugiriendo que en este sistema podría tener lugar una desproporción reductora del CO₂



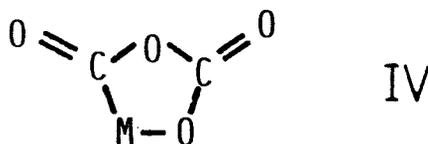
aunque, sin descartar otras rutas que podrían conducir a la formación de estas especies.

Los estudios isotópicos realizados por Floriani en la reacción del complejo Cp₂Ti(CO)₂ con CO₂ han demostrado²² de manera inequívoca que los fragmentos CO₃²⁻ y CO se forman efectivamente en un proceso de desproporción reductora de dos moléculas de CO₂ inducido por el metal:



Con posterioridad al trabajo de Chatt la reacción de desproporción reductora del CO₂ se ha observado en otros sistemas, fundamentalmente de Mo,²³ W²⁴ e Fe,²⁵ y en fechas muy recientes se ha puesto de manifiesto que dicho proceso puede también efectuarse mediante activación fotoquímica.²⁶

En general, se considera que la formación de los grupos CO₃²⁻ y CO tiene lugar a través de la formación de un intermedio con estructura similar a la encontrada³ por Herskovitz para un complejo de Ir ya mencionado (ver Tabla 2) que resulta de la dimerización de cabeza a cola de dos moléculas de CO₂ (estructura IV), aunque conviene hacer constar que esta posibilidad no ha



podido demostrarse de manera fehaciente en ninguno de los sistemas analizados.

En este mismo orden de cosas cabe mencionar que nuestro Grupo de Investigación ha observado recientemente el proceso contrario al que se está considerando, es decir la comproporción oxidante de los grupos CO_3^{2-} y CO para dar dióxido de carbono.^{19,27} Esta transformación es inducida por complejos de níquel, aunque con posterioridad se ha observado también en determinados complejos de Iridio.²⁸

En la presente Memoria se describen la preparación y la caracterización de compuestos del tipo $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ y $\text{trans,mer-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{CNR})(\text{PMe}_3)_3$ que constituyen los primeros ejemplos de bis-aductos de CO_2 que se describen en la bibliografía.

La misma reacción que conduce al aducto $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ permite obtener, modificando adecuadamente las condiciones de reacción, diversos carbonil-carbonatos resultantes de la desproporción reductora del CO_2 inducida por el complejo de molibdeno. Se han analizado por ello los factores que influyen en la adopción de una u otra ruta de reacción y como consecuencia de estos estudios se ha propuesto un mecanismo general que explica la formación de ambos tipos de especies, es decir, los productos de la coordinación y de la desproporción, de acuerdo con las observaciones experimentales analizadas.

Finalmente en un tercer capítulo de esta Tesis Doctoral se discutirán los estudios realizados en el campo de la activación simultánea del CO_2 y un sustrato orgánico, el etileno, que han conducido a la observación, por primera vez en la literatura

científica, del acoplamiento de ambos inducido por el molibdeno, con producción de derivados del ácido acrílico.

La mayoría de los resultados obtenidos en el transcurso de esta Tesis Doctoral se han recogido en la publicaciones que se exponen a continuación:

- Alvarez, R.; Carmona, E.; Poveda, M.L.; Sánchez-Delgado, R. J. *Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2731.
- Alvarez, R.; Carmona, E.; Marín, J.M.; Poveda, M.L.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A. *J.C.S., Chem. Comm.* 1984, 1326.
- Alvarez, R.; Carmona, E.; Cole-Hamilton, D.J.; Galindo, A.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Poveda, M.L.; Ruíz, C. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 5529.
- Alvarez, R.; Carmona, E.; Marín, J.M.; Poveda, M.L.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 2286.
- Alvarez, R.; Carmona, E.; Galindo, A.; Gutiérrez-Puebla, E.; Marín, J.M.; Monge, A.; Poveda, M.L.; Ruíz, C.; Savariault, J.M. *Organometallics* 1989, 8, 2430.
- Alvarez, R.; Atwood, J.L.; Carmona, E.; Pérez, P.J.; Poveda, M.L.; Rogers, R.D. *Inorg. Chem.* 1991, 30, 1493.

II. - MATERIALES Y METODOS

EXPERIMENTALES

Los análisis elementales de los compuestos preparados en este trabajo se realizaron en el centro Pascher Microanalytical Laboratories, Bonn, Alemania. La determinación de los pesos moleculares se llevó a cabo mediante técnicas crioscópicas utilizando benceno como disolvente.

Los espectros de infrarrojo se registraron en espectroscopios Perkin-Elmer, modelos 577 y 684, y Beckman, modelo Aculab, y los de RMN en espectroscopios Perkin-Elmer, modelo R12B (^1H) y Varian XL-200 (^1H , ^{31}P y ^{13}C). Algunos espectros de ^{13}C y ^{31}P se han registrado en la Universidad de Liverpool mediante un espectrómetro Brucker de 250 MHz.

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 llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk para este tipo de trabajos. Los disolventes empleados se utilizaron completamente anhidros y exentos de oxígeno, realizándose la desoxigenación final de los mismos inmediatamente antes de usarlos. La fracción de éter de petróleo empleada tenía punto de ebullición 40-60°C.

El ligando trimetilfosfina,²⁹ el complejo $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$ ³⁰ y algunos de los isocianuros utilizados³¹ se prepararon mediante los procedimientos descritos en la bibliografía. El Na empleado en las reacciones de reducción procedía de una dispersión al 40% en aceite mineral, suministrada por la casa Alfa-Ventron. Con objeto de activar el sodio y de eliminar los hidrocarburos de alto peso molecular, la dispersión se lavó inmediatamente antes de su utilización con 3 x 25 cm³ de Et₂O y 3 x 25 cm³ de THF. Para el estudio de IR y RMN de muestras enriquecidas en ¹³CO₂, se utilizó Ba¹³CO₃, con un enriquecimiento isotópico del 90%, proporcionado por la Commisariat A L'energie Atomique (Departement de Biologie-Bat. 47). Los gases C₂H₄ (99.95%) y CO₂ (99.998%) utilizados fueron suministrados por la Sociedad Española del Oxígeno, y el COS por la Sociedad Española de Carburos Metálicos.

II.1. Compuestos que contienen dinitrógeno y etileno coor-dinados. *cis*-bis(dinitrógeno)tetrakis(trimetilfosfina)molibdeno(0), $cis\text{-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ (1).

Aunque este compuesto se ha obtenido y caracterizado en nuestro laboratorio, con anterioridad a la realización de esta Tesis Doctoral,³² por su utilización como producto de partida en la mayor parte de los procesos de síntesis que se describen en este trabajo, es conveniente detallar en esta sección el procedimiento experimental empleado en su preparación.

A una suspensión de $\text{MoCl}_3(\text{THF})_3$ (4.18 g., 10 mmoles) en 80 cm^3 de THF se le añaden 4 cm^3 de PMe_3 (aprox. 40 mmoles) y se agita la mezcla de reacción a la temperatura ambiente durante 10 h. La disolución del compuesto $\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3$ que resulta de esta reacción se evapora hasta que el volumen final es aproximadamente $4\text{-}8 \text{ cm}^3$ y la precipitación del tricloroderivado se completa por adición de 30 cm^3 de éter etílico y 30 cm^3 de éter de petróleo. El sólido microcristalino que resulta se filtra, se lava con 30 cm^3 de una mezcla de Et_2O :éter de petróleo (1:1), se disuelve en THF (60 cm^3) y se adiciona la disolución sobre una suspensión de Na finamente dividido (1.38 g., 60 mmoles) en 30 cm^3 de THF, preparada como se indicó con anterioridad. Después de varios minutos de agitación vigorosa a la temperatura ambiente se observa la aparición de un color verde intenso que se oscurece lentamente. Aproximadamente 40-50 min. después de la aparición inicial de la coloración verde se añade PMe_3 (0.7 cm^3 , 7 mmoles), en dos porciones durante aprox. 5 min. La agitación se mantiene durante 4-5 h. al término de las cuales se evapora a sequedad la suspensión marrón que resulta, se extrae el residuo con 80 cm^3 de éter de petróleo y se centrifuga el extracto durante 15 min. a 3000 r.p.m. Las tres últimas operaciones (evaporación, extracción y centrifugación) se repiten, la disolución final centrifugada se

concentra por evaporación del disolvente en vacío hasta que el volumen sea aproximadamente 10 cm³ y se enfría a -30°C durante 10-15 h. dando lugar a la formación de cristales amarillos del compuesto deseado. Rendimiento 60%. El derivado de dinitrógeno se recrystaliza desde éter de petróleo a -30°C. Su pureza se confirma mediante espectroscopía de RMN de ³¹P.

Trans-bis(etileno)tetrakis(trimetilfosfina)molibdeno(0),
trans-Mo(C₂H₄)₂(PMe₃)₄ (8).

El método de síntesis que se describe a continuación para este compuesto presenta importantes modificaciones respecto al descrito en un trabajo realizado con anterioridad en nuestro laboratorio,³² no sólo por la limpieza y sencillez con que transcurre la reacción sino también por los altos rendimientos obtenidos.

Una disolución del complejo *cis*-Mo(N₂)₂(PMe₃)₄ (1.83 g., 4 mmoles) en éter de petróleo (75 cm³) se introduce en un reactor Fischer-Porter (recipiente que permite trabajar a presiones de hasta 10-15 atmósferas), en el que se hace reaccionar con etileno a una presión de 4-5 atm. La mezcla que resulta se agita magnéticamente durante 15 h. a la temperatura ambiente. Al término de la reacción se evapora el disolvente a presión reducida y se extrae el residuo con 30 cm³ de éter de petróleo. Por centrifugación (10 min. a 3000 r.p.m.), concentración de la disolución hasta la aparición de los primeros cristales de color ámbar, y enfriamiento a -30°C durante 10 h. se obtienen 1.74 g. (3.8 mmoles) del compuesto deseado. Rendimiento 95%.

II.2. Síntesis y propiedades químicas de los aductos de dióxido de carbono de molibdeno.

II.2.1. Síntesis del complejo *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ (2).

La interacción de las disoluciones del compuesto *cis*- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ (1) (1.1 g., 2.4 mmoles) en éter etílico o de petróleo (50 cm³) con CO₂ a la temperatura ambiente y presión atmosférica o bajo una presión de este gas de 2-3 atm., durante 10-12 h., conduce a una mezcla de tres complejos: $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ (2) de color amarillo, $\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_4$ (4) azul, y $[\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]_2$ (3) de color rojo. Cada uno de estos compuestos se puede obtener como único producto de reacción modificando de manera conveniente las condiciones experimentales. A continuación se describe el procedimiento más adecuado para la síntesis del aducto de CO₂:

Una disolución del compuesto 1 (1.14 g., 2.5 mmoles) en éter de petróleo (150 cm³) se hace reaccionar con CO₂ a la temperatura ambiente, bajo una presión total de CO₂ de 4-5 atm., durante 8 h. En estas condiciones se observa la formación exclusiva del compuesto 2 en forma de microcristales de color amarillo. El líquido que sobrenada se separa y los microcristales se lavan con 10-15 cm³ de éter etílico, secándose luego a presión reducida. Rdto. 0.95 g. (1.95 mmoles, 80%). El compuesto se recristaliza desde tolueno o THF.

Preparación de *trans*- $\text{Mo}({}^{13}\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ (2*), conteniendo aproximadamente un 50% de ${}^{13}\text{CO}_2$.

Sobre una mezcla de 9 g. de Ba¹³CO₃ enriquecido al 90% y 7 g. de BaCO₃ de composición isotópica normal se añade gota a gota un gran exceso de H₂SO₄ concentrado. El CO₂ producido se condensa

en un matraz enfriado a -198°C , y se trasvasa lentamente a un recipiente Fischer-Porter que contiene una disolución de 1.14 g. del compuesto de dinitrógeno 1 (2.5 mmoles), en 80 cm^3 de éter de petróleo, mantenida en vacío estático. Después de 10 h. de reacción a la temperatura ambiente, la precipitación del compuesto microcristalino amarillo es completa. Se decantan y separan las aguas madres, se lava el producto con 15 cm^3 de éter etílico y se seca en vacío, obteniéndose 0.73 g. (1.15 mmoles). Rendimiento 60%. El compuesto se recristaliza como se indicó con anterioridad.

Datos analíticos y espectroscópicos: IR (nujol) 1670 f, 1155 m y 1100 m cm^{-1} (CO_2). Para el caso de 2^* (muestra enriquecida al 50% en $^{13}\text{CO}_2$): 1670 f, 1630 f, 1155 m, 1125 m, 1100 m, 1090 m, 1075 m cm^{-1} . Obviamente la presencia de diferentes isotopómeros origina una mayor complejidad en la región 1200-1000 cm^{-1} . ^1H RMN (200 MHz, C_6D_6 , 55°C) δ 1.15 (pseudoquintete, $J_{\text{HPapar}} = 1.6\text{ Hz}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 20°C , muestra 2^*) δ 206.1 (quintete, $^2J_{\text{CP}} = 18\text{ Hz}$, CO_2); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, -80°C) sistema de spin AA'BB' con $\delta_{\text{A}} = 1.88$, $\delta_{\text{B}} = -3.25$, $^2J_{\text{AB}} = 144.4$, $^2J_{\text{AB}'} = -17.8$, $^2J_{\text{AA}'} = 14.5$ y $^2J_{\text{BB}'} = 23.3\text{ Hz}$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (24.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 60°C , muestra 2^*) conjunto de cinco líneas en relación 1:4:6:4:1, $^2J_{\text{PC}} = 17\text{ Hz}$. Peso molecular (crioscopía en C_6H_6 , N_2) Calcul. 488. Encont. 410. Anal. Calcul.: C, 34.4; H, 7.4; O, 13.1. Encont.: C, 34.7; H, 7.6; O, 13.1.

II.2.2. Reacciones del bis aducto de CO_2 , 2.

Con el fin de caracterizar esta sustancia de manera inequívoca se ha procedido a un estudio de sus propiedades químicas, y en particular, de determinadas reacciones que permiten diferenciar entre las dos posibles formulaciones consideradas inicialmente para este complejo.

A) Reacciones con N_2 , N_2 y PMe_3 , y C_2H_4 : Aún cuando se ha estudiado la interacción del complejo 2 con las anteriores sustancias, en condiciones de presión y temperatura muy diversas, en ningún caso se ha observado su transformación en los productos en principio esperados, $cis-Mo(N_2)_2(PMe_3)_4$,³² $Mo(N_2)(PMe_3)_5$ ³³ y $trans-Mo(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ ³² respectivamente.

B) Reacción con monóxido de carbono:

Se hace burbujear este gas a través de una disolución del compuesto 2 en C_6H_6 (0.24 g., 0.5 mmoles, 40 cm^3). El curso de la reacción se sigue por espectroscopía de IR, observándose la desaparición de la banda de 1670 cm^{-1} , característica del complejo de CO_2 , y la aparición de dos bandas, a 1860 y 1800 cm^{-1} , que corresponden al dicarbonil derivado $cis-Mo(CO)_2(PMe_3)_4$.³⁴

C) Reacción con COS:

La interacción del complejo $trans-Mo(CO)_2(PMe_3)_4$ con COS conduce a un sólido amarillo cristalino, identificado como $Mo(S_2CO)(CO)_2(PMe_3)_3$ (5), por comparación de sus espectros de IR y RMN (1H) con los de una muestra de esta sustancia obtenida a partir del compuesto $cis-Mo(N_2)_2(PMe_3)_4$ y sulfuro de carbonilo. La síntesis de este ditiocarbonato se expondrá con mayor detalle en un apartado posterior.

D) Reacción con I_2 :

Las disoluciones del aducto de CO_2 reaccionan con cantidades equimoleculares de I_2 con formación de un compuesto rojo, identificado mediante espectroscopía de IR como $MoI_2(PMe_3)_4$, y desprendimiento de CO_2 (analizado mediante cromatografía de gases). El compuesto de Mo(II) obtenido había sido descrito con anterioridad por nuestro grupo de investigación.³²

II.2.3. Reacción del *cis*- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ con COS. Síntesis del Bis(carbonil)(η^2 -ditiocarbonato)tris(trimetilfosfina)molibdeno(II) $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (5).

Una disolución del complejo 1 (0.45 g., 1 mmol) en éter etílico (50 cm^3) se hace reaccionar con COS (2 atm.). Se observa un oscurecimiento gradual de la disolución y a los pocos minutos comienza a precipitar un sólido cristalino de color amarillento. La mezcla se mantiene durante 6 h. a la temperatura ambiente y a continuación se separa el líquido que sobrenada y se disuelve el producto sólido en la mínima cantidad de THF. Por enfriamiento a -30°C se obtienen cristales de color amarillo, bien formados, del compuesto 5 (0.24 g., 0.6 mmoles, 60%).

Datos analíticos y espectroscópicos: IR (nujol) 1910 f, 1820 f cm^{-1} (CO), 1690 f, 1570 f cm^{-1} (S_2CO); ^1H RMN (200 MHz, C_6D_6) δ 1.38 (d, PMe_3 , $J_{\text{HPapar}} = 8,5$ Hz); $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 20°C) δ 16.9 (s ancho, 2 P), -18.0 (s ancho, 1 P). Peso molecular (crioscopía en C_6H_6 , N_2) Calcul. 472. Encontr. 406. Anal. Calcul.: C, 30.5; H, 5.7; O, 10.2. Encontr.: C, 30.7; H, 5.8; O, 10.6.

II.2.4. Obtención de isocianuro complejos de Mo(0) que contienen CO_2 coordinado.

Trans,mer-bis(dióxido de carbono)metilisocianurotris(trimetilfosfina)molibdeno(0), *trans,mer*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{CNMe})(\text{PMe}_3)_3$ (6a).

Se disuelven 0.30 g. (0.6 mmol) del complejo *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ en 40 cm^3 de tolueno y sobre la disolución que resulta se añade un exceso de CNMe (0.12 cm^3 , ~3 mmoles). La mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 12 h., se

evapora el disolvente hasta sequedad y el residuo de color amarillo pálido se extrae con 40 cm³ de Et₂O. Se centrifuga y se enfría a -30°C obteniéndose el compuesto 6a en forma de cristales de color amarillo (0.22 g.; 80%).

La síntesis de otros derivados de formulación *trans,mer*-Mo(CO₂)₂(CNR)(PMe₃)₃ se realiza mediante este mismo procedimiento, utilizando el isocianuro CNR adecuado (R = ¹Pr, ^tBu, Cy, CH₂Ph). Los rendimientos varían considerablemente en función del isocianuro empleado: Mo(CO₂)₂(CN¹Pr)(PMe₃)₃ (6b), 88%; Mo(CO₂)₂(CN^tBu)(PMe₃)₃ (6c), 76%; Mo(CO₂)₂(CNCy)(PMe₃)₃ (6d), 60%; Mo(CO₂)₂(CNCH₂Ph)(PMe₃)₃ (6e), 60%. La síntesis del compuesto 6e debe llevarse a cabo adicionando el isocianuro, CNCH₂Ph, en relación molar 1:1 ya que debido a su elevado punto de ebullición, resulta difícil eliminar su exceso por evaporación a vacío. Las muestras de 6c* y 6d* enriquecidas en ¹³CO₂, utilizadas en los estudios espectroscópicos, se prepararon a partir del *trans*-Mo(¹³CO₂)₂(PMe₃)₄ 2* siguiendo el procedimiento experimental anteriormente descrito.

Datos analíticos y espectroscópicos: Mo(CO₂)₂(CNMe)(PMe₃)₃: IR (nujol) 2140 f cm⁻¹ (CN), 1660 f, 1150 m, 1100 m cm⁻¹ (CO₂); ¹H RMN (60 MHz, C₆D₆, 20°C) δ 2.49 (s, 3 H, CNMe) 1.24 (t, 18 H, 2 PMe₃ *trans*, J_{HPapar} = 3 Hz), 1.06 (d, 9 H, 1 PMe₃, ²J_{HP} = 7 Hz); ¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 20°C) δ 201.1 (m, CO₂), 172.3 (m, CNMe), 28.3 (s ancho, CNMe), 16.5 (d, 1 PMe₃, ¹J_{CP} = 18 Hz), 16.2 (t, 2 PMe₃ *trans*, J_{CPapar} = 11 Hz). Anal. Calcul.: C, 34.4; H, 6.6. Encont.: C, 34.6; H, 6.7.

Mo(CO₂)₂(CN-*i*-Pr)(PMe₃)₃: IR (nujol) 2120 f cm⁻¹ (CN), 1675 f, 1160 m, 1100 m cm⁻¹ (CO₂); ¹H RMN (C₆D₆, 20°C) δ 3.40 (h, 1 H, CHMe₂, ³J_{HH} = 6.5 Hz), 1.27 (t, 18 H, 2 PMe₃ *trans*, J_{HPapar} = 3 Hz), 1.04 (d, 9 H, 1 PMe₃, ²J_{HP} = 7 Hz), 0.99 (d, 6 H, CHMe₂,

$^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 20°C) δ 201.4 (m, CO_2), 47.8 (s, CHMe_2), 22.8 (s, CHMe_2), 16.5 (d, PMe_3 , $^1J_{\text{CP}} = 18 \text{ Hz}$), 16.1 (t, 2 PMe_3 trans, $J_{\text{CPapar}} = 11 \text{ Hz}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 20°C) δ 0.1 (d, 2 P_X trans, $^2J_{\text{XA}} = 18 \text{ Hz}$), 8.8 (s ancho, 1 P_A). Anal. Calcul.: C, 37.4; H, 7.1. Encont.: C, 37.3; H, 7.1.

$\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{CN-t-Bu})(\text{PMe}_3)_3$: IR (nujol) 2100 f cm^{-1} (CN), 1680 f, 1155 m, 1100 m cm^{-1} (CO_2); ^1H RMN (C_6D_6 , 20°C) δ 1.40 (t, 18 H, 2 PMe_3 trans, $J_{\text{HPapar}} = 3 \text{ Hz}$), 1.22 (s, 9 H, CMe_3), 1.17 (d, 9 H, 1 PMe_3 , $^2J_{\text{HP}} = 6.5 \text{ Hz}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 20°C , enriquecido al 50% en $^{13}\text{CO}_2$) δ 201.2 (td, CO_2 , $^2J_{\text{CPx}} = 18$; $^2J_{\text{CPA}} = 11 \text{ Hz}$), 55.8 (s, CMe_3), 29.9 (s, CMe_3), 16.5 (d, 1 PMe_3 , $^1J_{\text{CP}} = 18 \text{ Hz}$), 16.2 (t, 2 PMe_3 trans, $J_{\text{CPapar}} = 11 \text{ Hz}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 45°C) sistema AX_2 con $\delta_A = -8.4$, $\delta_X = 0.4$, $^2J_{\text{AX}} = 19 \text{ Hz}$. Anal. Calcul.: C, 38.8; H, 7.3. Encont.: C, 38.9; H, 7.2.

$\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{CNCy})(\text{PMe}_3)_3$: IR (nujol) 2100 f cm^{-1} (CN), 1665 f, 1150 m, 1100 m cm^{-1} (CO_2); ^1H RMN (C_6D_6 , 20°C) δ 3.31 y 1.10 (anchas, C_6H_{11}), 1.36 (t, 18 H, 2 PMe_3 trans, $J_{\text{HPapar}} = 3 \text{ Hz}$), 1.10 (d, 9 H, 1 PMe_3 , $^2J_{\text{HP}} = 6.5 \text{ Hz}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (muestra enriquecida al 30% en $^{13}\text{CO}_2$) δ 201.4 (td, CO_2 , $^2J_{\text{CPx}} = 18$, $^2J_{\text{CPA}} = 11 \text{ Hz}$), 53.7 (s, Mo-CNC), 32.5, 24.7, 22.9 (otros carbonos del grupo ciclohexilo), 16.5 (d, 1 PMe_3 , $^1J_{\text{CP}} = 18 \text{ Hz}$), 16.2 (t, 2 PMe_3 trans, $J_{\text{CPapar}} = 11 \text{ Hz}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 20°C) 1.0 (d, 2 P_X , $^2J_{\text{XA}} = 18 \text{ Hz}$), -7.8 (ancha, P_A). Anal. Calcul.: C, 41.5; H, 7.3. Encont.: C, 41.7; H, 7.4.

$\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{CNCH}_2\text{Ph})(\text{PMe}_3)_3$: IR (nujol) 2090 f cm^{-1} (CN), 1670 f, 1150 m, 1100 m cm^{-1} (CO_2); ^1H RMN (C_6D_6 , 20°C) δ 7.46 - 7.05 (m, 5 H, C_6H_5), 4.28 (s, 2 H, CH_2), 1.28 (t, 18 H, 2 PMe_3 trans, $J_{\text{HPapar}} = 3 \text{ Hz}$), 1.08 (d, 9 H, 1 PMe_3 , $^2J_{\text{HP}} = 6.5 \text{ Hz}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 20°) δ 201.8 (m, CO_2), 175.2 (m, CNR); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 45°) sistema AX_2 con $\delta_A = -10.1$, $\delta_X = 0.8$ y $^2J_{\text{AX}} = 20 \text{ Hz}$. Anal. Calcul.: C, 43.1; H, 6.4. Encont.: C, 43.2; H, 6.6.

II.2.5. Estudio del sistema $cis\text{-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ - Dióxido de Carbono.²¹

Aunque se ha estudiado la interacción de este complejo de dinitrógeno con CO_2 bajo una gran variedad de condiciones experimentales (incluyendo diferentes disolventes, presiones de CO_2 y concentraciones del producto de partida) sólo se ha conseguido el aislamiento de un producto de composición $[\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]_2$. A continuación se describen tres procedimientos experimentales representativos:

A) Una disolución del compuesto $cis\text{-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ (0.5 g., 0.9 mmol) en THF (20 cm^3) se hace reaccionar con CO_2 a la temperatura y presión ambientales. Al cabo de 1-2 min. el color de la reacción cambia de amarillo a rojo. La mezcla de reacción se agita durante 1 h., se evapora parte del disolvente a presión reducida y se enfría a -30°C durante 12 h., obteniéndose pequeños cristales de color rojo que tras filtración, lavado con 10 cm^3 de Et_2O y secado bajo vacío suponen un rendimiento final de 0.4 g.

Análisis calculado para $[\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]_2$: C, 52.2; H, 5.5. Encontrado: C, 53.3; H, 5.9.

B) Se disuelven 0.5 g. del complejo $cis\text{-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ en 65 cm^3 de Et_2O y 10 cm^3 de THF. La mezcla resultante se transfiere a un matraz Fischer-Porter que se carga con 5 atm. de CO_2 , el cual se deja reaccionar con el complejo de Mo, sin agitación, durante 24 h. Los cristales de color rojo formados durante este período se filtran, se lavan con Et_2O y se secan bajo vacío. Rendimiento 0.4 g. El espectro de IR de estos cristales es idéntico al del producto que se obtiene mediante el método A. (ν_{CO} = 1760 cm^{-1} , $\nu_{\text{CO}_3^{2-}}$ = 1510 y 1335 cm^{-1}).

C) La reacción del complejo $[\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]_2$ con un exceso de PMe_2Ph pura a 50°C produce un sólido de color rojo caracterizado mediante espectroscopía de IR como una mezcla del producto de partida y un nuevo compuesto con absorciones IR a 1800 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} . Tras disolver en THF y evaporar a sequedad el único producto observable es el material de partida $[\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]_2$. Por analogía con el sistema de PMe_3 , el intermedio formado con PMe_2Ph pura podría formularse como $\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$, aunque no se dispone de evidencias suficientes como para proponer una formulación definitiva.

II.3. Preparación y propiedades químicas de los productos derivados de la desproporción reductora del dióxido de carbono.

II.3.1. Di- $(\mu_2-\eta^3\text{-carbonato})$ bis[carboniltris(trimetilfosfina) molibdeno(II)], $[\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]_2$ (3).

Cuando el compuesto 1 se hace reaccionar con CO_2 a la temperatura ambiente y presión atmosférica, en éter etílico o en tetrahidrofurano, se obtiene fundamentalmente una mezcla de los complejos 2 y 3 de la que se separa el primero por extracción con tolueno. De manera alternativa el compuesto 3 se puede obtener a partir del 4 como se indica en un apartado siguiente. Cualquiera que sea el procedimiento seguido, esta sustancia se puede recrystalizar desde mezclas de THF o acetona y agua, aunque la operación debe realizarse rápidamente y enfriando las disoluciones concentradas del compuesto 3 a -30°C , para evitar su transformación en el 7.

Datos analíticos y espectroscópicos: IR (nujol) 1765 f cm^{-1} (CO), 1500 f, 1345 m, 835 m cm^{-1} (CO_3). En el caso de 3^* : 1715 f, 1450 f, 1310 m, 815 cm^{-1} ; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN ($\text{THF-C}_6\text{D}_6$, 20°C) dos sistemas AX_2 : $\delta_A = 40.9, \delta_X = 44.0, {}^2J_{\text{AX}} = 29$ Hz (isómero mayoritario); $\delta_A = 39.4, \delta_X = 43.2, {}^2J_{\text{AX}} = 29$ Hz (isómero minoritario). Anal. Calcul.: C, 32.0; H, 6.5. Encont.: C, 32.2; H, 6.7.

II.3.2. Síntesis de (η^2 -carbonato)carboniltetrakis(trimetilfosfina)molibdeno(II), $\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_4$ (4).

Una disolución del compuesto 1 (0.36 g., 0.79 mmol) en acetona (15 cm^3) se hace reaccionar con CO_2 a la presión y temperatura ambientales durante 12 h. Al término de este período, los cristales de color azul del compuesto 4 se filtran, se lavan con Et_2O y se secan en vacío. Rdto. 0.25 g., 0.51 mmol (65%). En presencia de 1 equiv de PMe_3 el rendimiento se eleva al 80%.

Datos analíticos y espectroscópicos: IR (nujol) 1810 f cm^{-1} (CO), 1600 f, 1240 m cm^{-1} (CO_3). En el caso de 4^* : 1770 f, 1550 f, 1205 m; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3OD , 20°C) sistema A_2X_2 con $\delta_A = 28.9, \delta_X = 0.0$ y ${}^2J_{\text{AX}} = 28$ Hz. Anal. Calcul.: C, 34.4; H, 7.4. Encont.: C, 34.2; H, 7.4.

II.3.3. Reacciones de interconversión de los compuestos 3 y 4.

A) Sobre 0.5 g. (1 mmol) del compuesto dimérico rojo $[\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]_2$ (3), dispuestos en tubo de vidrio de paredes gruesas se adiciona un exceso de PMe_3 pura (1 cm^3 , 10 mmoles) y el tubo se sella en vacío enfriando previamente la mezcla de reacción a la temperatura del nitrógeno líquido. La suspensión que resulta se calienta a 60°C durante una noche, se abre el tubo y se evapora el exceso de PMe_3 , obteniéndose un sólido microcristalino de color azul oscuro que se lava con éter etílico y seca en vacío. El rendimiento es prácticamente cuantitativo.

B) Una suspensión del carbonato monomérico azul $\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_4$ (4) (0.48 g., 1 mmol) en THF (20 cm^3) absolutamente anhidro se disuelve mediante agitación en un baño termostatzado a 60°C. La disolución resultante, de color rojo, se evapora a sequedad a 40°C y el residuo obtenido se lava con Et_2O y se seca en vacío. El rendimiento es prácticamente cuantitativo.

II.3.4. Formación del compuesto tetranuclear $\text{Mo}_4(\mu_4\text{-CO}_3)(\text{CO})_2(\text{O})_2(\mu_2\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{PMe}_3)_6$ (7).

A) Una disolución del compuesto de dinitrógeno 1 (0.5 g., 1.1 mmol) en 30 cm^3 de una mezcla de acetona-tolueno (2:1) se mantiene en un tubo de Schlenk bajo una presión estática de CO_2 de 1 atm. a la temperatura ambiente. Al cabo de 8 h. se observa la aparición de cristales de color azul del carbonato 4. La mezcla se mantiene en reposo durante 15-20 días, formándose durante este periodo cristales de color rojo-anaranjado del compuesto 7 que se separan manualmente con facilidad. El rendimiento es del 5-10%. Este procedimiento se utilizó para obtener cristales del compuesto 7 del tamaño adecuado para los estudios de difracción de rayos X de cristal único. Con fines sintéticos resulta más adecuado el método que se indica a continuación.

B) 0.5 g. (1 mmol) del dímero 3 se suspenden en 30 cm^3 de THF y se añade a continuación agua, gota a gota, con agitación intensa, hasta que se disuelve todo el compuesto 3. La disolución roja que resulta se mantiene en reposo durante un período que oscila entre 1 y 10 días y en el que tiene lugar la precipitación

del compuesto 7 en forma de microcristales de color amarillo. El sólido se separa, se lava con éter etílico y se seca en vacío. Rdto. 20%. La precipitación del producto se acelera si la reacción se efectúa a 40°C.

Las aguas madres de la reacción se evaporan a sequedad y el residuo se extrae con 20 cm³ de éter de petróleo. De esta disolución se aísla un producto cristalino de color amarillo claro identificado mediante espectroscopías de IR y RMN (¹H) como el dicarbonilo *cis*-Mo(CO)₂(PMe₃)₄.³⁴

Datos analíticos y espectroscópicos: IR (nujol) 3570 m, 3400 f (OH), 1760 f (CO), 1560 f, 1280 m (CO₃), 975 f cm⁻¹ (Mo=O). Anal. Calcul.: C, 23.2; H, 5.3; O, 19.1. Encont.: C, 24.3; H, 5.6; O, 18.7.

II. 4. Reacciones de acoplamiento C₂H₄-CO₂ inducidas por el complejo *trans*-Mo(C₂H₄)₂(PMe₃)₄ (8).

II. 4.1. Reacción del compuesto *trans*-Mo(C₂H₄)₂(PMe₃)₄ con CO₂: Síntesis del complejo [MoH(H₂C=CH-COO)(C₂H₄)(PMe₃)₂]₂ (9).

Se hace reaccionar CO₂ (burbujeo, 1 atm.) con una disolución de 1.27 g. (2.8 mmoles) del complejo 8 en 80 cm³ de Et₂O a -20°C durante 20 minutos. La disolución resultante (el producto de la reacción puede haber comenzado a precipitar) se enfría a -40°C y de ésta y de subsiguientes cristalizaciones de las aguas madres se obtienen 0.39 g. del complejo [MoH(H₂C=CH-COO)(C₂H₄)(PMe₃)₂]₂ (9) en forma de microcristales incoloros (rendimiento 20%). El derivado análogo de W se ha preparado también en nuestro Departamento en un trabajo independiente al descrito en esta Memoria.³⁵

II. 4.2. Reacciones del complejo 9

A) Con CO:

La reacción del compuesto 9 (0.35 g., 0.5 mmoles) con CO (3 atm.) durante 24 h. produce una mezcla de derivados carbonílicos, fundamentalmente *mer*-Mo(CO)₃(PMe₃)₃ y *cis*-Mo(CO)₂(PMe₃)₄. Los productos de la reacción son aparentemente los mismos si se añade un exceso de PMe₃ al principio de la misma. Los intentos de detección de ácido acrílico dieron resultado negativo.

B) Con LiBuⁿ y PMe₃ bajo atmósfera de C₂H₄:

Sobre una disolución de 0.35 g. de 9 (0.5 mmoles) en 25 cm³ de C₆H₆, mantenida bajo atmósfera de etileno, se añaden sucesivamente 0.4 cm³ de PMe₃ (4 mmoles, exceso) y 2 cm³ de una disolución 0.9 M de LiBuⁿ en hexano. Se agita la mezcla a la temperatura ambiente durante 30-40 min. y la disolución que resulta se evapora mediante vacío hasta sequedad. El residuo sólido se extrae con 35 cm³ de éter de petróleo y se centrifuga. En el sólido blanco, insoluble en éter de petróleo, se identifica espectroscópicamente, entre otros productos, el acrilato de litio LiO₂CCH=CH₂, mientras que en la disolución se detecta espectroscópicamente y mediante el estudio de su reacción con CO el complejo *trans*-Mo(C₂H₄)₂(PMe₃)₄. El complejo análogo de W presenta una reactividad similar obteniéndose el derivado *trans*-W(C₂H₄)₂(PMe₃)₄ como producto organometálico de la reacción.³⁵

II. 4.3. Preparación y propiedades químicas del hidrurocomplejo $\text{MoH}(\eta^2\text{-OOCCH}_2\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_4$ (10)

II. 4.3.1. Síntesis del hidruro(η^2 -propionato)tetrakis(trimetilfosfina)molibdeno(II), $\text{MoH}(\eta^2\text{-OOCeT})(\text{PMe}_3)_4$ (10).

Se disuelven 0.70 g. del complejo 9 (1.0 mmoles) en 25 cm^3 de THF y a la disolución se le añade 0.5 cm^3 de PMe_3 (exceso, 5 mmoles). La mezcla se somete a una presión de H_2 de 4 atm. y se agita a la temperatura ambiente durante 8 h., al cabo de las cuales la disolución presenta color rojo.

Se elimina la presión del matraz de reacción, se centrifuga la mezcla y la disolución que resulta se evapora a sequedad mediante vacío. El residuo sólido se extrae con 2 porciones de 20 cm^3 de éter de petróleo y se centrifuga. La disolución se concentra parcialmente y se enfría a -30°C , obteniéndose 0.33 g (70%) del complejo 10 en forma de cristales de color rojo por cristalizaciones sucesivas de las aguas madres. La reacción produce además un sólido de color amarillo cuya insolubilidad en los disolventes comunes ha impedido su caracterización.

De manera alternativa el complejo 10 se puede sintetizar directamente a partir del $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ mediante el siguiente procedimiento:

Sobre una disolución del complejo 8 (0.42 g., 0.92 mmoles) en éter de petróleo (25 cm^3) se añaden 0.92 mmoles de ácido propiónico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$), diluido en tolueno, manteniendo la temperatura por debajo de -20°C . El color cambia instantáneamente de amarillo a rojo. Se deja alcanzar la temperatura ambiente con agitación, manteniendo ésta durante aproximadamente 3 h. más. La disolución resultante se centrifuga, se evapora parcialmente el disolvente bajo vacío y se enfría a -30°C . De ésta y de las subsiguientes cristalizaciones de las aguas madres resulta el compuesto $\text{MoH}(\eta^2\text{-OOCCH}_2\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_4$ con un rendimiento prácticamente cuantitativo.

II. 4.3.2. Reacciones del complejo 10

A) Con CO:

Una disolución de 0.33 g. del compuesto 10 (0.7 mmoles) en 20 cm³ de Et₂O se hace reaccionar con CO (3 atm.) durante 6 h. y con agitación. La disolución que resulta se centrifuga y se evapora mediante vacío, obteniéndose un aceite de color amarillo en el que se identifica ácido propiónico, CH₃CH₂COOH (RMN de ¹H) y los compuestos *mer*-Mo(CO)₃(PMe₃)₃, *cis*-Mo(CO)₂(PMe₃)₄ y *fac*-Mo(CO)₃(PMe₃)₃ (RMN de ³¹P{¹H}).

B) Con LiBuⁿ bajo atmósfera de C₂H₄:

Sobre una disolución de 0.24 g. del compuesto 10 (0.5 mmoles) en 20 cm³ de éter de petróleo, mantenida bajo atmósfera de C₂H₄ a -30°C se añaden 0.7 cm³ de una disolución 1 M de LiBuⁿ en hexano. Se agita la mezcla y se deja que alcance la temperatura ambiente, con lo que el color de la misma se torna amarillento y precipita un sólido microcristalino blanco en el que puede identificarse entre otros productos el propionato de litio mediante espectroscopía de RMN de ¹H. En la fracción soluble pueden detectarse las absorciones características del complejo *trans*-Mo(C₂H₄)₂(PMe₃)₄ (IR).

II. 4.4. Reacción del etilen-derivado *trans*-Mo(C₂H₄)₂(PMe₃)₄ con CO₂ e H₂: Síntesis del Dihidrurocarbonatotetrakis(trimetilfosfina) molibdeno(IV), MoH₂(CO₃)(PMe₃)₄ (11).

Se disuelven 1.55 g. del complejo 8 (3,4 mmoles) en 50 cm³ de Et₂O. Tras añadir una gota de agua, la disolución resultante se hace reaccionar con una mezcla de CO₂ (2 atm.) e H₂ (2 atm.) a -25°C, se deja que alcance la temperatura ambiente con agitación y se agita durante 24 h. más. Al cabo de este período se obtiene un precipitado de color amarillo y una disolución rojiza. El precipitado se separa por centrifugación, se lava con 15 cm³ de Et₂O y se seca bajo vacío, resultando 0.86 g. del compuesto 11 (Rdto. 60%). El compuesto se recristaliza desde mezclas acetona-diclorometano.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

III.1. Compuestos de Mo(0) conteniendo dióxido de carbono como ligando.

El compuesto *cis*-Mo(N₂)₂(PMe₃)₄ (1), preparado con anterioridad a esta Tesis por nuestro grupo de investigación,³² es una sustancia químicamente muy activa, debido fundamentalmente a la elevada densidad electrónica que existe sobre el centro metálico. Esta última propiedad, consecuencia de la presencia de cuatro ligandos PMe₃ fuertemente donadores, y la labilidad cinética de las uniones Mo-N₂ y Mo-PMe₃, explican la facilidad con que el compuesto 1 reacciona con diversos sustratos insaturados como el CO y el C₂H₄ con desplazamiento de los ligandos dinitrógeno, y también la sustitución de los ligandos PMe₃ por fosfinas quelatantes.

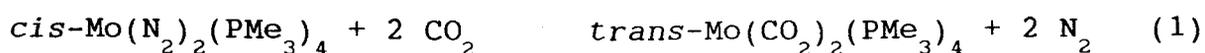
El interés suscitado recientemente por la química organometálica del CO₂ nos ha llevado a efectuar la reacción del citado complejo de dinitrógeno, *cis*-Mo(N₂)₂(PMe₃)₄, con este sustrato, con miras a su posible activación. Como se expondrá en éste y en el siguiente apartado de este capítulo, la reacción es muy compleja y su curso depende en gran medida de las condiciones experimentales elegidas. Con anterioridad a este trabajo se había descrito en la bibliografía la reacción del compuesto *cis*-Mo(N₂)₂(PMe₂Ph)₄ con CO₂, aunque los resultados, presentados únicamente en forma de comunicación preliminar, son algo confusos en algunos aspectos.²¹

III.1.1. Reacción del complejo $cis-Mo(N_2)_2(PMe_3)_4$ con CO_2 .
Formación del bis-aducto de CO_2 , $trans-Mo(CO_2)_2(PMe_3)_4$ (2).

Cuando se hace reaccionar una disolución del compuesto de dinitrógeno 1 en petróleo, con CO_2 a la temperatura ambiente y presión atmosférica, se obtiene una mezcla de tres compuestos, de la que son componentes mayoritarios un sólido amarillo de aspecto fibroso, para el que los datos analíticos (C, H y O) indican una composición $Mo(CO_2)_2(PMe_3)_4$ (2) y un sólido de color rojo, altamente cristalino, de composición " $Mo(CO_2)_2(PMe_3)_3$ " (3). Existen además pequeñas cantidades de una sustancia de color azul, muy finamente dividida, de composición idéntica a la del compuesto amarillo, es decir " $Mo(CO_2)_2(PMe_3)_4$ " (4). Diversos estudios químicos, espectroscópicos y estructurales (difracción de rayos X) que se describirán en una sección posterior de esta Tesis Doctoral ponen claramente de manifiesto que mientras la formulación del compuesto 2 como un derivado de dióxido de carbono es adecuada, los compuestos 3 y 4 deben en realidad considerarse resultantes de un proceso de desproporción reductora de dos moléculas de CO_2 inducido por el metal y formularse en consecuencia como los carbonilcarbonato complejos $[Mo(CO_3)(CO)(PMe_3)_3]_2$ (3) y $Mo(CO_3)(CO)(PMe_3)_4$ (4) respectivamente. Modificando de manera conveniente las condiciones experimentales de reacción resulta posible la síntesis individual, con rendimientos elevados, de cada uno de los compuestos anteriormente mencionados. Dado que existen importantes diferencias en la constitución y en las propiedades de los mismos, el estudio de sus características químicas y espectroscópicas se desarrollará por separado, considerando en primer lugar el derivado de CO_2 2, y a continuación los productos de desproporción 3 y 4.

III.1.1.1. Síntesis y caracterización espectroscópica del compuesto *trans*-Mo(CO)₂(PMe₃)₄ (2).

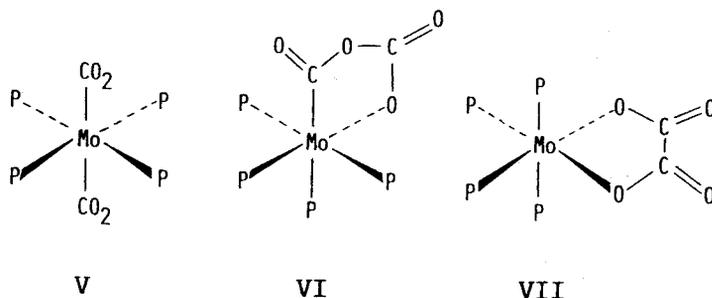
Como se ha indicado anteriormente la elección adecuada de las condiciones experimentales en las que transcurre la reacción del complejo *cis*-Mo(N₂)₂(PMe₃)₄ con CO₂ permite la síntesis selectiva del compuesto amarillo 2. Así, la reacción de una disolución del derivado de dinitrógeno 1 en éter de petróleo (1.14 g., 2.5 mmol; 150 cm³) con CO₂, bajo una presión total de 4-5 atm., conduce al complejo 2 con un rendimiento aproximado del 80% (ecuación 1)



El compuesto 2 es un sólido microcristalino, de color amarillo, prácticamente insoluble en Et₂O y éter de petróleo, y moderadamente soluble en THF y tolueno, desde cuyas disoluciones se cristaliza con facilidad. Todos los intentos realizados para obtener cristales adecuados de este complejo para estudios de difracción de rayos X de monocristal han resultado infructuosos. El compuesto 2 es moderadamente estable al aire en estado microcristalino, pudiendo conservarse durante períodos de tiempo relativamente largos en contacto con la atmósfera sin que se observe su descomposición. En disolución es mucho más reactivo, y se descompone de forma prácticamente instantánea en contacto con pequeñas cantidades de O₂, e incluso, cuando se conserva bajo atmósfera de N₂, aunque en estas condiciones lo hace mucho más lentamente.

Su estabilidad térmica en estado sólido resulta sorprendente si se tiene en cuenta su naturaleza de bis-aducto de dióxido de carbono. El compuesto 2 se puede calentar a 100°C bajo atmósfera de N₂ sin que se observe su alteración. Asimismo el calentamiento a 60°C en vacío durante 5-6 h. no produce descomposición apreciable, aunque ésta transcurre con rapidez si se eleva la temperatura a 80°C.

La determinación del peso molecular de esta sustancia por crioscopia en benceno, demuestra su naturaleza monomérica y este resultado, junto con los datos analíticos que corresponden a este compuesto indican formulación $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$. Pueden en principio considerarse las tres posibilidades que se indican a continuación, en las que existen dos moléculas de CO_2 por unidad MoP_4 , enlazadas de forma muy diferentes:



La estructura V corresponde a un *trans*-bis-aducto de dióxido de carbono y no tiene precedentes en la bibliografía. VI contiene un dímero de CO_2 de "cabeza a cola" y encuentra precedente en un complejo de iridio de composición $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3$ caracterizado estructuralmente mediante difracción de rayos X.³ La formación del ligando ión oxalato $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ por dimerización reductora del CO_2 inducida por un compuesto de coordinación no se ha observado hasta el momento, aunque se ha descrito una transformación similar³⁶ del disulfuro de carbono a tetratiooxalato $\text{C}_2\text{S}_4^{2-}$. Puesto que como se ha indicado con anterioridad no se han podido obtener cristales del compuesto 2 de las características adecuadas para realizar un estudio estructural de difracción de rayos X, la distinción entre las tres estructuras V, VI y VII se ha realizado mediante un estudio detallado de las propiedades químicas y espectroscópicas de este compuesto. De especial importancia es, como se discutirá más adelante, la información deducida del estudio espectroscópico de una muestra del complejo 2, marcada isotópicamente con $^{13}\text{CO}_2$, con un grado de enriquecimiento de aproximadamente el 50%.

En la Fig. 3 se muestra el espectro de IR del compuesto 2. La comparación de dicho espectro con el de otros semejantes que contienen ligandos PMe_3 , permiten asignar las bandas de absorción que aparecen a 1670 , 1155 y 1100 cm^{-1} a las vibraciones características de los grupos CO_2 o de los que resultan de la transformación de los mismos inducida por el metal. Esta asignación se confirma mediante el estudio del espectro de IR de la muestra enriquecida en ^{13}C , que se muestra también en la Fig. 3, y que se discutirá más adelante.

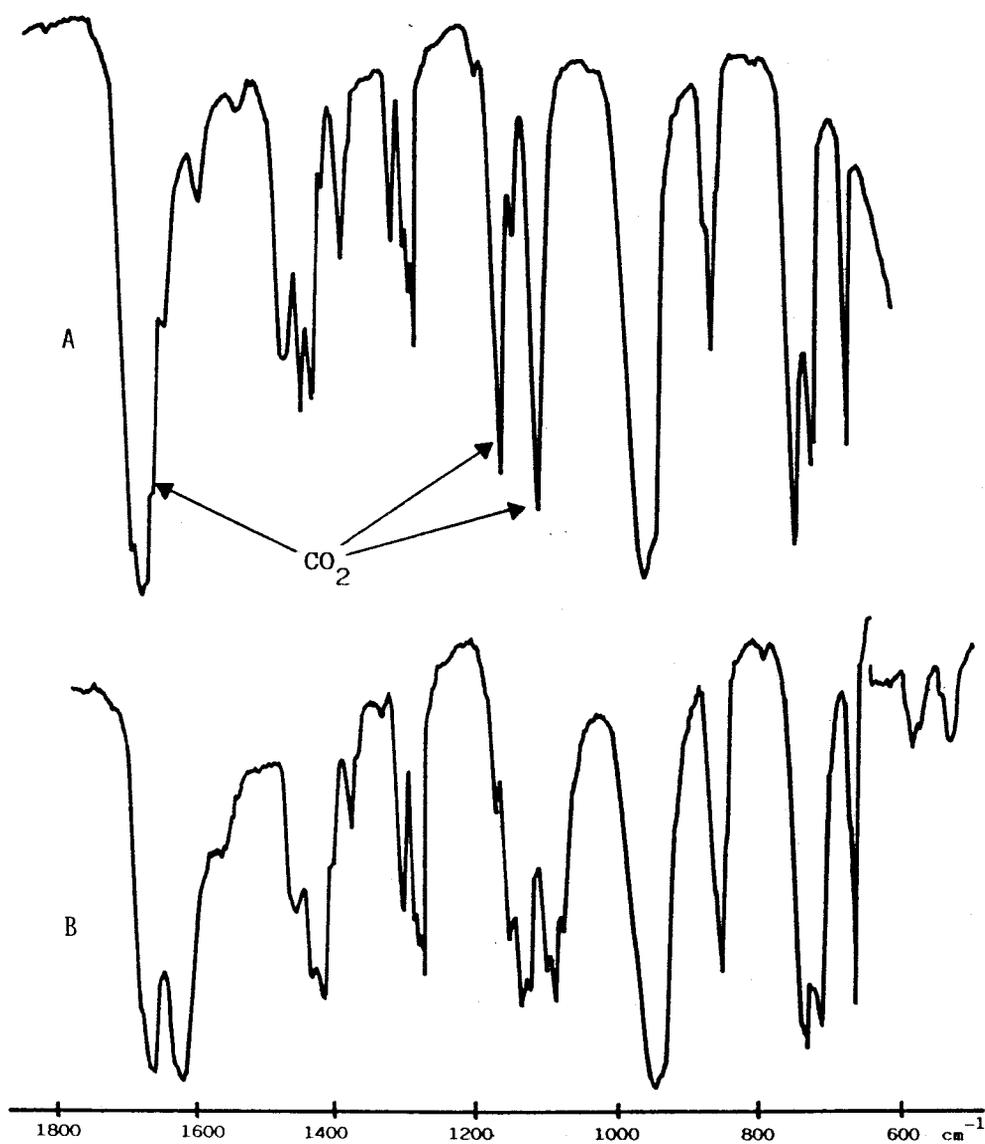


Fig. 3. a) Espectro de IR del compuesto $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$

b) Idem del derivado $\text{Mo}(^{13}\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ (50% en ^{13}C)

El espectro de RMN de protón registrado a 60 MHz (Fig. 4) consiste en un multiplete de líneas, centrado a 1.22 ppm mientras que el de ^{31}P presenta a la temperatura ambiente (Fig. 5) una señal algo ancha que se convierte en un singulete agudo a 50°C , lo que sugiere que se trata de una molécula fluxional. Finalmente el espectro de ^{13}C (62.9 MHz) muestra únicamente la

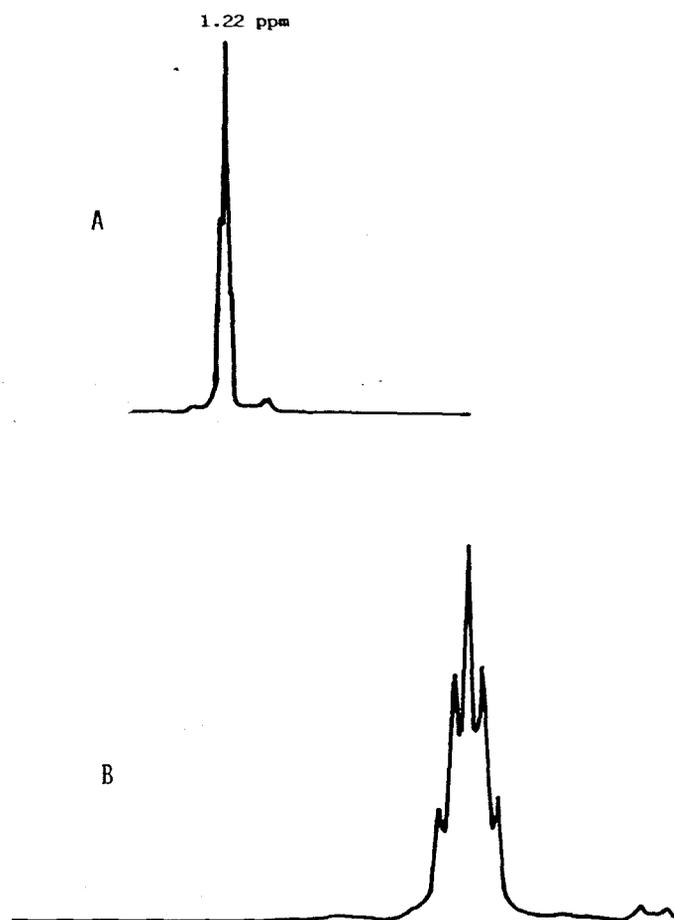


Fig. 4. a) Espectro de RMN de ^1H del derivado *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$
b) Ampliación de A

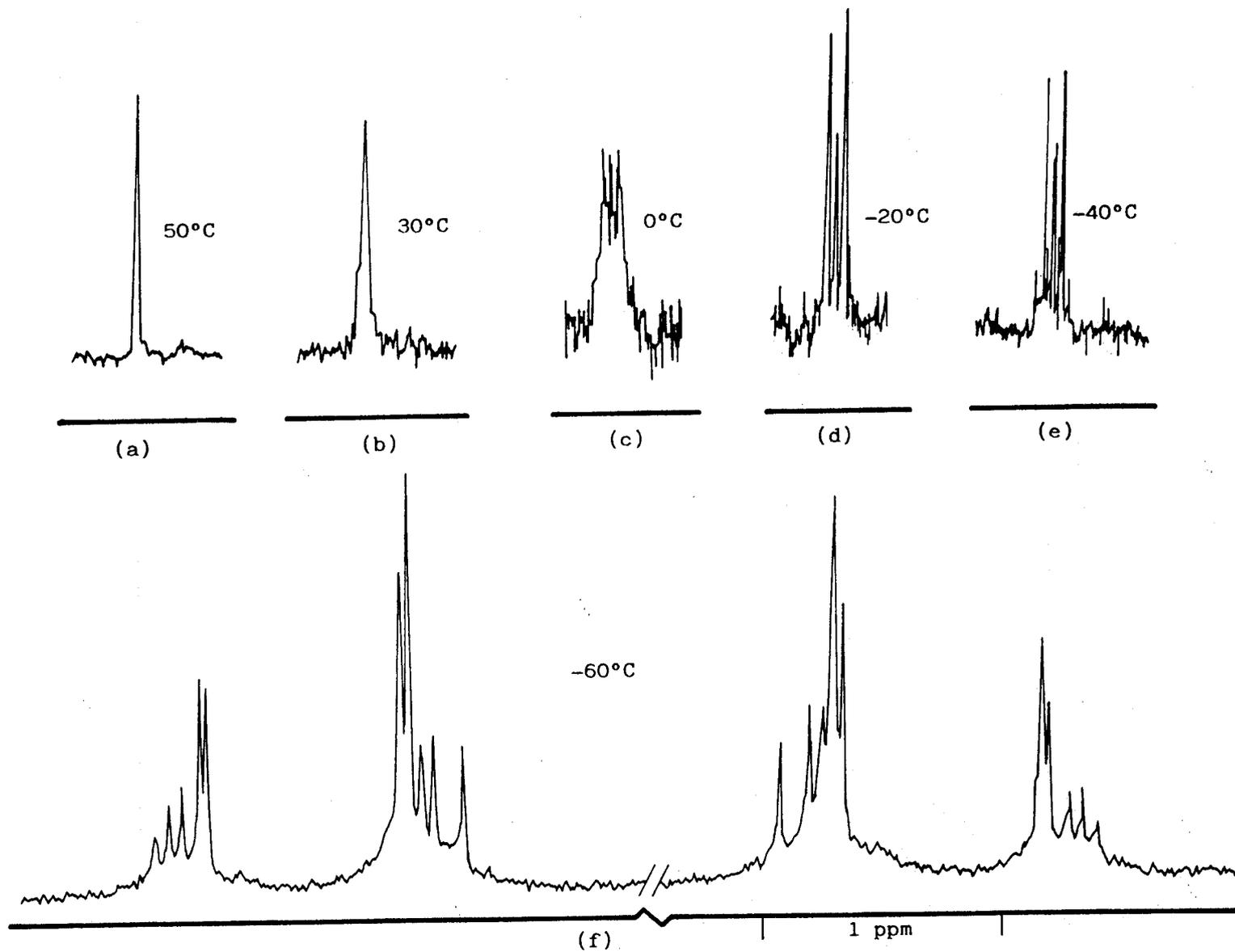


Fig. 5. Espectros de RMN de ^{31}P [^1H] del compuesto $\text{trans-Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_4$ (2) a distintas temperaturas. (a-e) 24.3 MHz. (f) 101.4 MHz.

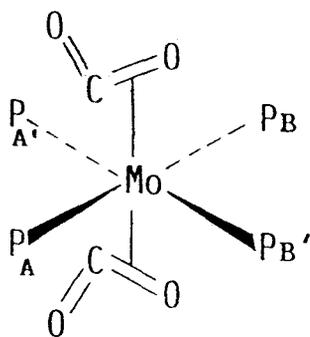
señal que corresponde a los grupos metil-fosfina, sin que pueda observarse, después de dos días de acumulación de datos, la señal de resonancia debida a los átomos de C del CO_2 . Ante la escasa información que proporcionan los estudios anteriores en relación con la estructura del compuesto 2 se decidió llevar a cabo una investigación detallada de sus propiedades químicas y de las características espectroscópicas del compuesto enriquecido en ^{13}C , obtenido utilizando dióxido de carbono marcado con un contenido aproximado del 50% en $^{13}\text{CO}_2$. A continuación se describen los resultados de estos estudios.

III.1.1.2. Estudio espectroscópico de IR y RMN (^{13}C y ^{31}P) del complejo *trans*- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_4$ (2), de composición isotópica normal y enriquecido al 50% con $^{13}\text{CO}_2$.

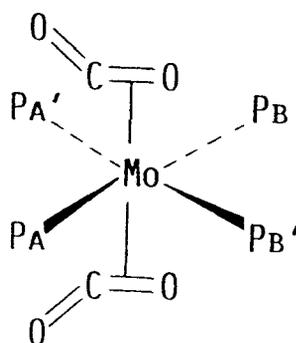
Las variaciones anteriormente comentadas en la forma del espectro de RMN de ^{31}P del complejo 2, al calentar desde la temperatura ambiente (señal ancha) a 50-60°C (singulete agudo), sugieren que el compuesto 2 es fluxional. Por esta razón se ha llevado a cabo un estudio de los espectros a distintas temperaturas que ha confirmado la anterior suposición.

En la Fig. 5 se muestran los espectros de RMN de ^{31}P a distintas temperaturas. Como puede observarse, el singulete que aparece a -3.8 ppm en el espectro registrado a 24.28 MHz y 50°C, se ensancha apreciablemente al enfriar y se convierte en un multiplete de líneas a 0°C, que a -40°C se corresponde con la situación esperada para un sistema de spin AA'BB'. La resolución mejora apreciablemente cuando se registra el espectro a 101.2 MHz (espectro f) pudiéndose calcular a partir de este último los siguientes valores para las distintas constantes de acoplamiento: $J_{\text{AB}} = 144$, $J_{\text{AB}'} = 18$, $J_{\text{AA}'} = 14$, $J_{\text{BB}'} = 23$ Hz. Estos resultados indican que los núcleos A y B ocupan posiciones mutuamente *trans*,

de forma que descartadas las formulaciones VI y VII las estructuras posibles serían:



VIII



IX

En el primer caso las agrupaciones C=O coordinadas al átomo metálico, ocupan posiciones alternadas una respecto a la otra y eclipsadas respecto a las agrupaciones *trans*-P-Mo-P. En el segundo, dichas agrupaciones están eclipsadas una respecto a la otra aunque alternadas respecto a los enlaces P-Mo-P. Aunque no es posible diferenciar entre ambas sobre la base de los datos disponibles, la semejanza del ligando CO₂ coordinado en la forma dihapto con las olefinas estaría más de acuerdo con la primera de las posibilidades, puesto que en los compuestos de tipo *trans*-Mo(C₂H₄)₂(PR₃)₄ tanto las predicciones teóricas³⁷ como los resultados experimentales³² existentes demuestran que dicha geometría es la más favorable.

Ante la total ausencia en la bibliografía de especies de este tipo, y la imposibilidad de observar la señal correspondiente a los átomos de carbono de las moléculas de CO_2 en el espectro de ^{13}C , se consideró conveniente llevar a cabo la preparación del complejo 2 enriquecido en $^{13}\text{CO}_2$. Como la obtención de esta sustancia requiere una presión total de 4-5 atm., se utilizó, por razones económicas, dióxido de carbono conteniendo aproximadamente un 50% de $^{13}\text{CO}_2$.

En la Fig. 3 se muestran los espectros de IR de los compuestos con composición isotópica normal 2 y enriquecido al 50% en $^{13}\text{CO}_2$ (en adelante 2*). La comparación de los mismos permite la asignación de las bandas que aparecen a 1670, 1155 y 1100 cm^{-1} a vibraciones características de las moléculas de CO_2 coordinadas al átomo de molibdeno. Aunque estos datos están de acuerdo con la formulación de 2 como un aducto de CO_2 , de la posición de las bandas de IR no puede inferirse el tipo de enlace $\text{M}-\text{CO}_2$. Las frecuencias de absorción observadas son similares a las encontradas para otros complejos de CO_2 con coordinación dihapto, como el $\text{Ni}(\text{CO}_2)(\text{PCy}_3)_2$,² $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Nb}(\text{CO}_2)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$,⁴ y $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO}_2)]_n$,⁷ pero sin embargo se conocen compuestos como el $\text{Rh}(\text{diar})_2\text{Cl}(\eta^1-\text{CO}_2)$ ⁶ y el $\text{Co}(\text{salen})\text{Na}(\text{CO}_2)$,⁵ en los que el CO_2 actúa como ligando monodentado a través del átomo de carbono, que presentan asimismo bandas de absorción muy semejantes en frecuencias a las que se observan para nuestro compuesto 2. Es interesante destacar que incluso algunos ligandos carbonato y otros que resultan de las diferentes transformaciones del dióxido de carbono inducidas por los complejos de los metales de transición originan también fuertes absorciones infrarrojas en las regiones de 1700-1600 y 1250-1100 cm^{-1} .³⁸ Cabe concluir en consecuencia, que los datos de IR, por sí solos, tienen un valor muy escaso para la caracterización de los compuestos que resultan de la interacción del CO_2 con los sustratos metálicos.¹⁷

En la Fig. 6 se representan los espectros de RMN de ^{31}P y ^{13}C del compuesto 2^* , registrado el primero a 50°C y el segundo a la temperatura ambiente. En lo que respecta al espectro de fósforo, el empleo de CO_2 conteniendo un 50% de $^{13}\text{CO}_2$, debe originar tres tipos de moléculas de 2: a) un 50% del total contendrá una molécula de CO_2 y otra de $^{13}\text{CO}_2$, $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)(^{13}\text{CO}_2)(\text{PMe}_3)_4$, las cuales determinarán la escisión de la señal de resonancia de los núcleos de ^{31}P (a la que se le asignará arbitrariamente intensidad relativa 8) en un doblete de separación $^2J_{\text{PC}}$ (intensidad relativa 4:4) centrado a δ_{P} . b) un 25% de moléculas de composición isotópica normal, $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ que originará un singlete de intensidad relativa 4, a δ_{P} . c) un 25% de moléculas del complejo contendrá 2 de $^{13}\text{CO}_2$ coordinadas, $\text{trans-Mo}(^{13}\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ y originará un triplete centrado a δ_{P} , con separación entre líneas igual a $^2J_{\text{PC}}$, e intensidad relativa total 4 (1:2:1 para las líneas del triplete). Sobre la base de las consideraciones anteriores cabe pues esperar que el espectro de ^{31}P del compuesto 2^* presente un quintete de líneas con intensidades relativas 1:4:6:4:1 y separación $1/2[{}^2J_{\text{PC}}]$ lo que está en excelente concordancia con los resultados experimentales, aunque la escasa sensibilidad del espectro de 24.28 MHz no permite observar con claridad las líneas externas del quintete. A partir de la separación de las mismas se deduce un valor de 17 Hz, para la constante de acoplamiento $^2J_{\text{PC}}$, muy próximo al de 18 Hz computado para dicha constante a partir del espectro de ^{13}C .

Por último el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 2^* (Fig. 6), muestra el esperado quintete con relación de intensidades 1:4:6:4:1, originado por el acoplamiento del núcleo de ^{13}C a cuatro núcleos equivalentes de ^{31}P . El valor encontrado para el desplazamiento químico de las moléculas de CO_2 (206.1 ppm) es semejante a los que se observan en los compuestos $\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO}_2)$,⁴ $\text{Ni}(\text{CO}_2)(\text{PCy}_3)_2$,² y $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO}_2)]_n$ ⁷ (195-210 ppm).

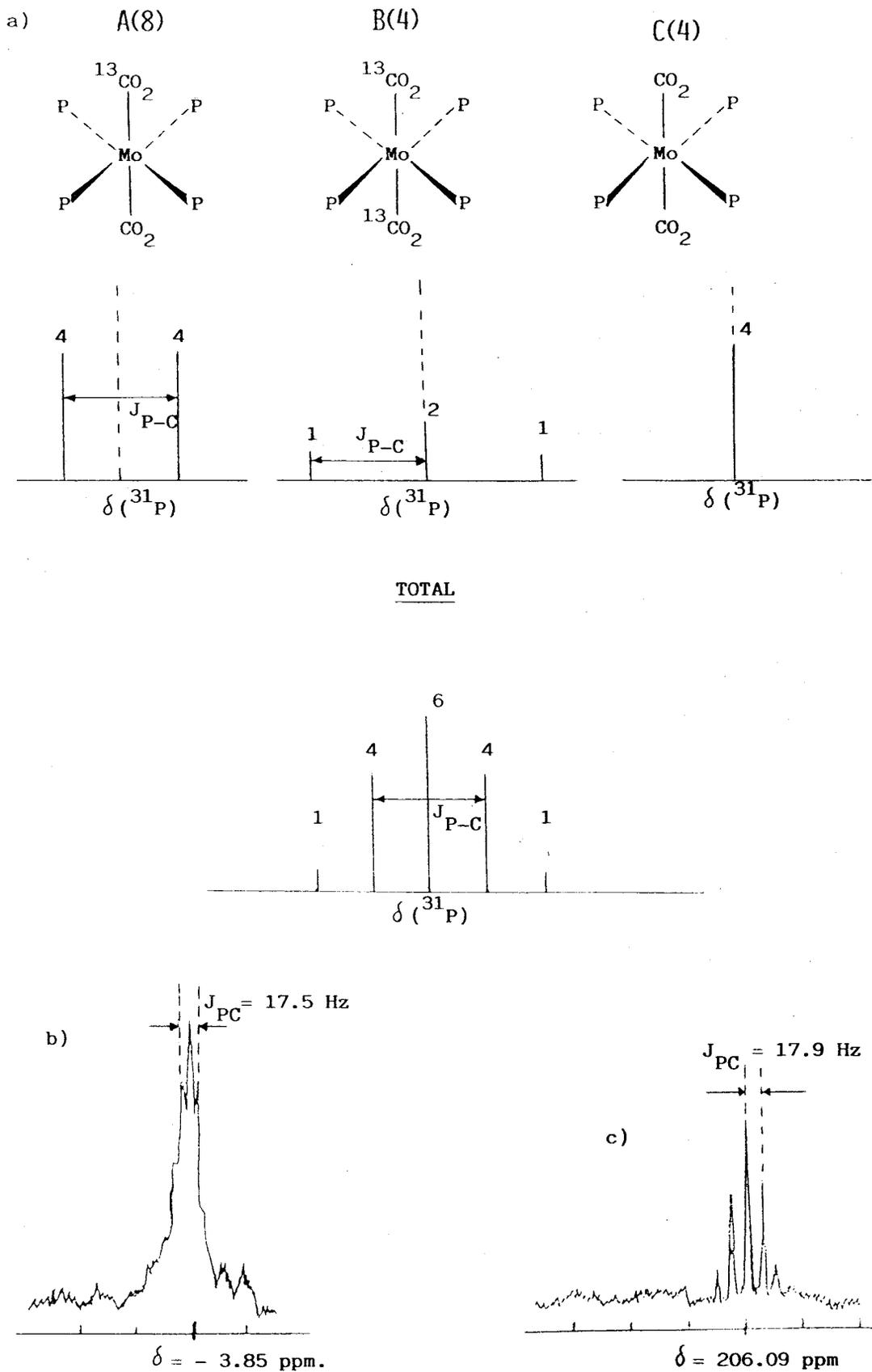
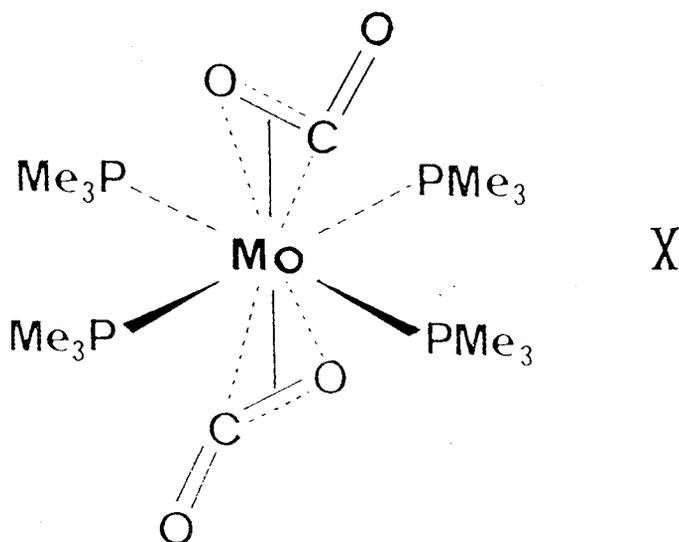


Fig. 6. Espectro de RMN de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ enriquecido en $^{13}\text{CO}_2$ al 50%. a) Espectro teórico. b) Espectro obtenido. c) Espectro de $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ correspondiente a la misma muestra.

De todos los datos anteriores puede deducirse que el compuesto 2 presenta en su estado fundamental una estructura del tipo que se muestra a continuación, en la que los enlaces C=O coordinados se encuentran en posiciones mutuamente *trans*, alternados uno con respecto al otro, y a la vez eclipsando a los vectores P-Mo-P del plano ecuatorial, es decir, presentando una distribución similar a la de los ligandos etileno en los complejos *trans*-Mo(C₂H₄)₂L₄ (L₂ = dppe,³⁹ L = PMe₃³²).



En cuanto a su comportamiento en disolución, el compuesto 2 es una molécula fluxional.⁴⁰ El estudio detallado de RMN multinuclear, llevado a cabo con independencia a este trabajo, y en el que se utilizan diferentes aductos de dióxido de carbono obtenidos a partir del complejo 2, ha permitido demostrar que en todos los casos las dos moléculas de CO₂ girán simultáneamente y en el mismo sentido alrededor del eje CO₂-Mo-CO₂.⁴¹

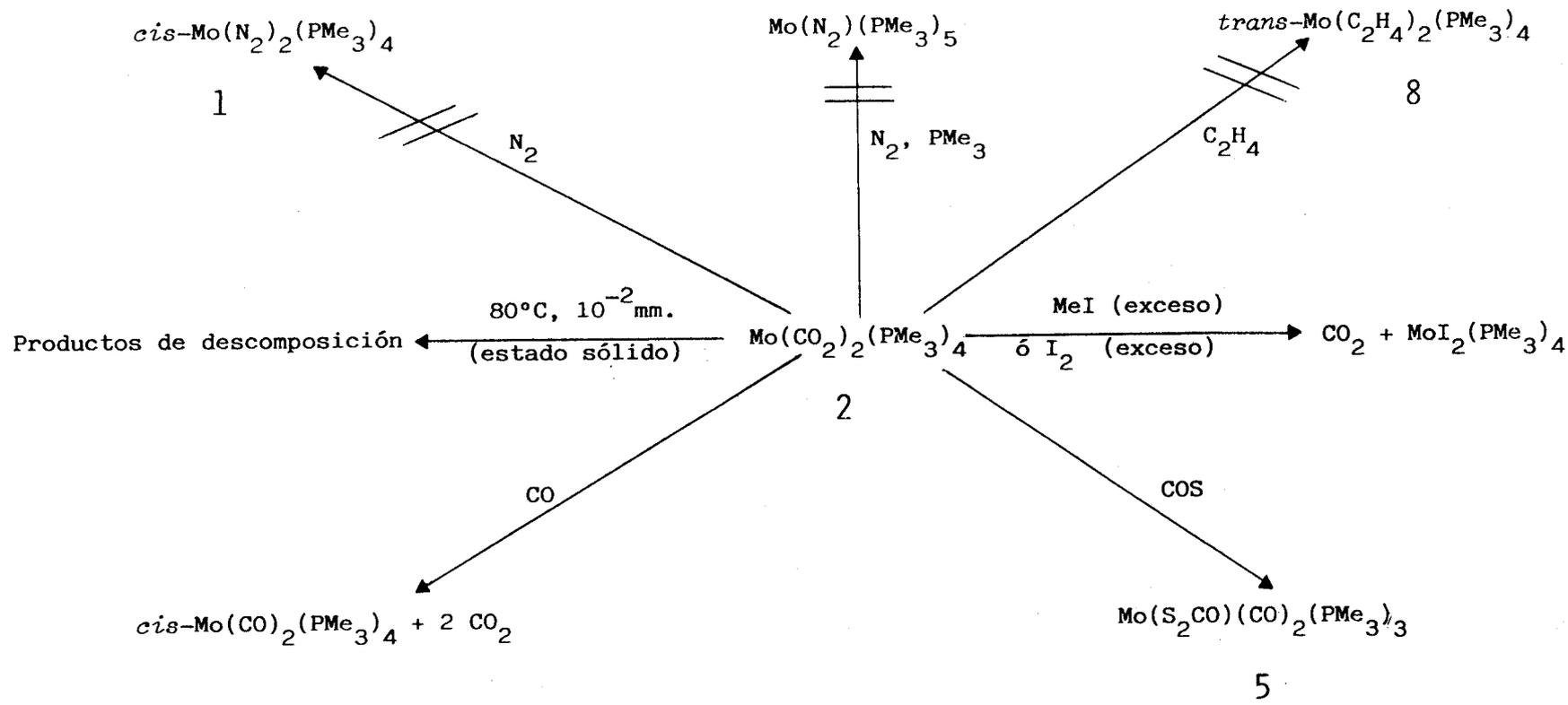
III.1.1.3. Propiedades químicas del compuesto $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_4$ (2).

Como se indicó con anterioridad, la mayoría de los complejos conocidos que poseen CO_2 coordinado, son poco estables, y en general el ligando dióxido de carbono se desplaza con gran facilidad bajo vacío, o mediante corriente de gas inerte (N_2 o Ar) o reacción con diversas moléculas donadoras como N_2 , PMe_3 , C_2H_4 , etc. El compuesto 2 presenta una escasa actividad respecto a este tipo de reacciones. Así, los intentos de llevar a cabo la sustitución del CO_2 por N_2 para dar $\text{cis-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$,³² N_2 y PMe_3 para producir $\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_5$ ³³ o etileno para formar $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ ³² (Esquema 2), en condiciones experimentales muy diversas, han resultado infructuosos en todos los casos. Es importante destacar que las anteriores transformaciones no tienen lugar ni siquiera cuando se fuerzan las condiciones de reacción por elevación de la temperatura a $50-60^\circ\text{C}$ o cuando se realizan bajo una presión de N_2 o C_2H_4 de 4-5 atm. En condiciones extremas de presión y temperatura se observa únicamente la descomposición parcial o total del producto de partida.

En marcado contraste con lo anterior la reacción del complejo 2 con monóxido de carbono, transcurre con gran facilidad a la temperatura y presión atmosféricas en un tiempo de reacción de 15-30 min., con formación del cis -dicarbonilo $\text{cis-Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_4$ ³⁴ y desprendimiento de dióxido de carbono (determinado cualitativamente mediante cromatografía de gases) (ecuación 2):



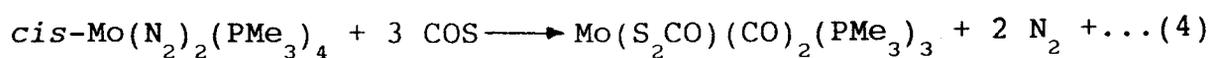
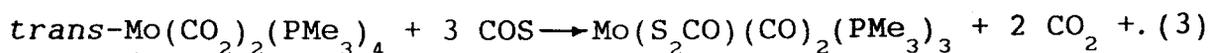
Este hecho permite descartar la formulación de esta sustancia como un oxalato complejo, VII, y está en excelente concordancia con su caracterización como un trans -bis(aducto), V, aunque no se puede descartar de forma definitiva la estructura VI.



ESQUEMA 2. Algunas reacciones del compuesto $\text{Mo(CO)}_2(\text{PMe}_3)_4$.

Por otra parte la reacción de 2 con I_2 o MeI produce el complejo $MoI_2(PMe_3)_4$ ³² con liberación de 2 equiv de CO_2 gaseoso.

La confirmación adicional de la formulación del compuesto 2 como un derivado de Mo(0), V y no de Mo(II), VI, la suministra su reacción con COS, que produce un sólido amarillo identificado como el ditiocarbonato complejo $Mo(S_2CO)(CO)_2(PMe_3)_3$ (5) el cual se puede obtener también a partir del *cis*- $Mo(N_2)_2(PMe_3)_4$ y COS (ecuaciones 3 y 4)



El complejo 5 es una sustancia cristalina de color amarillo, caracterizada mediante datos de análisis químico, medidas de su peso molecular y espectroscopías de IR y RMN de 1H y de ^{31}P . Su espectro de IR muestra dos absorciones intensas a 1980 y 1820 cm^{-1} , asignables a la presencia de dos grupos carbonilo en una disposición *cisoides* uno con respecto al otro, mientras que el ligando ditiocarbonato da origen a dos bandas centradas a 1690 y 1570 cm^{-1} , en la región esperada para este tipo de compuestos.⁴²⁻⁴⁴ Los espectros de RMN no suministran información estructural de interés debido en parte a la naturaleza fluxional del compuesto 5, aunque indican claramente la presencia de tres ligandos trimetilfosfina.

Con objeto de determinar de manera inequívoca la constitución de esta sustancia se ha procedido a efectuar un estudio de difracción de rayos X de monocristal. Dado que la determinación se ha llevado a cabo con independencia de este trabajo se expondrán sólo los resultados más significativos. En la Figura 7 se representa la estructura molecular de este ditiocarbonato complejo de Mo(II) que, como puede observarse tiene

una geometría muy próxima a la de una bipirámide pentagonal, en las que las posiciones axiales se encuentran ocupadas por un ligando carbonilo y una molécula de trimetilfosfina. El grupo ditiocarbonato es plano y bidentado y se une al centro metálico a través de sus dos átomos de azufre, quedando el grupo C=O libre de toda coordinación. Las distancias encontradas para las uniones C-S ($C(1)-S(1) = 1.83(3)\text{Å}$ y $C(1)-S(2) = 1.68(3)\text{Å}$) indican que el ligando $O=CS_2^{2-}$ es muy asimétrico y que una de ellas posee un marcado carácter de doble enlace.⁴² Todos los demás valores de distancias y ángulos de enlace del grupo S_2CO^{2-} son semejantes a las que se han encontrado en otros complejos que contienen este ligando.⁴²⁻⁴⁴

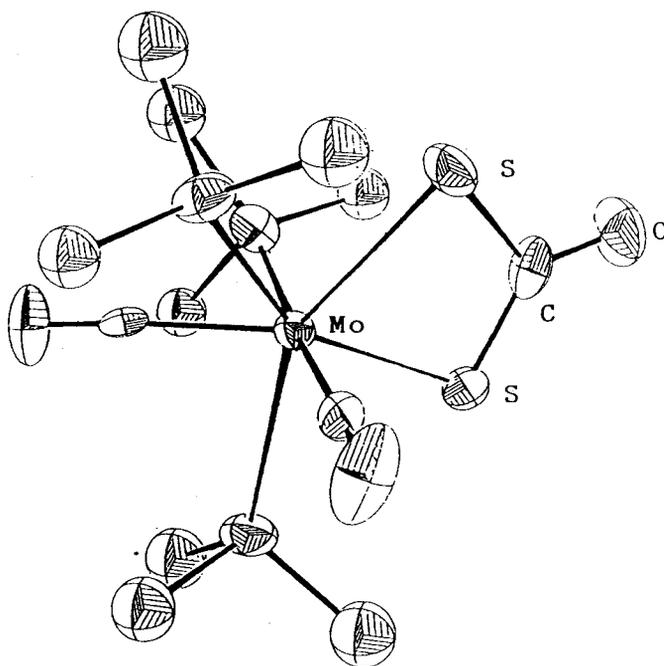
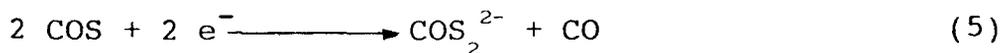


Figura 7. Estructura molecular del complejo $Mo(S_2CO)(CO)_2(PMe_3)_3$ (5).

Es evidente que la formación del complejo 5 a partir del bis(aducto) de CO_2 y COS implica un proceso de desproporción

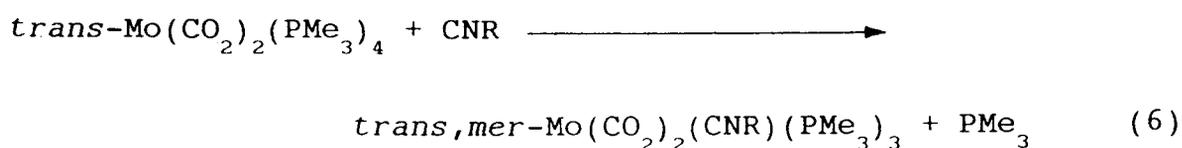


reductora (ecuación 5) que podría ser inducida por un complejo de $\text{Mo}(0)$, $\text{Mo}(0) - 2 \text{ e}^- = \text{Mo}(\text{II})$, pero difícilmente por un derivado de $\text{Mo}(\text{II})$. El aislamiento del ditiocarbonato derivado de $\text{Mo}(\text{II})$, $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CO})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ como producto de la reacción del sulfuro de carbonilo tanto con el derivado de dinitrógeno *cis*- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ como con el compuesto 2, $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$, demuestra de manera concluyente que este último es un derivado de $\text{Mo}(0)$ y que debe en consecuencia formularse como un bis(aducto) de dióxido de carbono con los grupos CO_2 ocupando posiciones mutuamente *trans*.

III.1.2. Reacción del bis(aducto) de CO_2 2 con isocianuros. Síntesis y caracterización de nuevos aductos de dióxido de carbono.

Como se ha indicado con anterioridad, el compuesto 2 presenta ciertas semejanzas estructurales con el complejo de etileno *trans*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$. Este último reacciona fácilmente con CO o con isocianuros, CNR, con sustitución de los ligandos PMe_3 y formación de derivados del tipo *trans,mer*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{L}(\text{PMe}_3)_3$ y *trans,trans,trans*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{L}_2(\text{PMe}_3)_2$.⁴⁵ A pesar de que el compuesto 2 reacciona con CO con evolución de los ligandos CO_2 , su comportamiento frente a los isocianuros se asemeja a lo observado para el complejo de etileno y como se describe a continuación estas reacciones han permitido la obtención de nuevos aductos de CO_2 de molibdeno, alguno de los cuales se han caracterizado mediante difracción de rayos X.

La reacción del complejo 2 con diversos isonitrilos, CNR, (R = Me, *i*-Pr, *t*-Bu, Cy, CH₂C₆H₅) transcurre a la temperatura ambiente con gran facilidad con formación de los compuestos *trans,mer*-Mo(CO₂)₂(CNR)(PMe₃)₃ (R = Me, 6a; *i*-Pr, 6b; *t*-Bu, 6c; Cy, 6d; CH₂C₆H₅, 6e) (ecuación 6). En ningún caso se han observado reacciones de sustitución de dos ligandos PMe₃ o de las moléculas de CO₂. Los nuevos compuestos aislados son sustancias cristalinas, de color amarillo, muy solubles en metanol y en THF, y algo

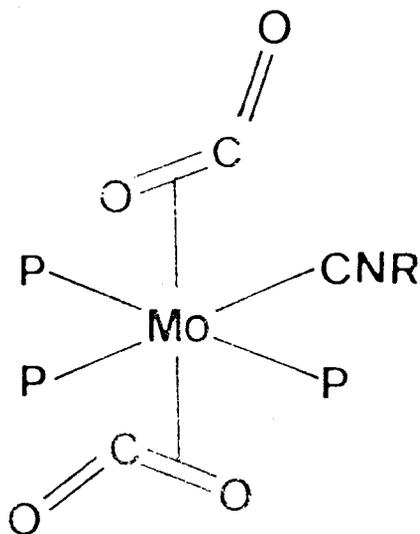


menos solubles en éter dietílico y en los disolventes aromáticos. En estado sólido se pueden manipular durante breves períodos de tiempo al aire pero en disolución resultan bastante más inestables frente a los agentes atmosféricos. Por lo que respecta a su estabilidad térmica, son apreciablemente más estables que el compuesto de partida 2 y así por ejemplo, el complejo 6b se puede calentar a 80°C, durante varias horas, tanto en vacío como bajo atmósfera de N₂, sin que se observe su descomposición. En disolución son menos estables y se descomponen por encima de los 60°C. Parece evidente que la sustitución de un grupo PMe₃ en el compuesto 2 por un ligando de tipo isocianuro, menos voluminoso y mejor aceptor π que aquél, da como resultado una mayor resistencia frente a los procesos de descomposición de naturaleza disociativa, lo que se traduce en una mayor estabilidad térmica.

Si se exceptúan las absorciones debidas a la presencia de los ligandos CNR (~2100 cm⁻¹) los espectros de IR de los nuevos derivados 6 son muy semejantes al descrito para el compuesto 2. En todos los casos aparecen bandas agudas centradas a 1670, 1155 y 1100 cm⁻¹ que se asignan a las agrupaciones Mo-CO₂.

Estos datos parecen indicar que la sustitución de una molécula de PMe_3 por otra de CNR tiene lugar sin cambio en el modo de coordinación del dióxido de carbono.

Aunque los compuestos 6 son fluxionales en disolución sus espectros de RMN están de acuerdo con la estructura *trans,mer* propuesta para los mismos. A temperaturas en las que los procesos de intercambio son rápidos con respecto a la escala de tiempo del experimento de RMN, los espectros de ^1H muestran en todos los casos un triplete de acoplamiento virtual correspondiente a un par de ligandos PMe_3 en posiciones mutuamente *trans*,⁴⁶ mientras que el grupo PMe_3 singular da origen a un doblete debido al acoplamiento de los grupos metilo con el núcleo de fósforo al que se encuentran unidos. En excelente concordancia con estos resultados, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ consisten, a temperaturas elevadas, en sistema de spín AX_2 de acuerdo con la equivalencia química de los dos fósforos en *trans*. La estructura que se muestra en XI, junto con un proceso fluxional rápido que iguale los dos ligandos CO_2 , permite explicar los datos



XI

espectroscópicos comentados. Con objeto de observar la resonancia del núcleo de ^{13}C de los ligandos CO_2 se ha procedido a sintetizar muestras de los complejos **6c** y **6d** enriquecidas en $^{13}\text{CO}_2$, mediante la reacción del compuesto **2*** con el correspondiente isocianuro. En la Fig. 8 se muestra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del derivado **6d*** en la región característica de los ligandos Mo-CO_2 . Como puede observarse esta resonancia consiste en un triplete de dobletes centrado a 201 ppm debido al acoplamiento del núcleo de ^{13}C con los fósforos del plano ecuatorial. Los valores de las constantes $^2J_{\text{CP}}$ que se deducen de este espectro (18 y 11 Hz) están de acuerdo con las disposiciones *cisoides* de estos núcleos. Los núcleos de ^{13}C de los ligandos CO_2 presentan, como era de esperar,⁴⁷ tiempos de relajación T_1 bastante elevados y así por ejemplo el valor de este parámetro, determinado mediante la técnica de inversión-recuperación, para el complejo **6d*** es de 40 s.

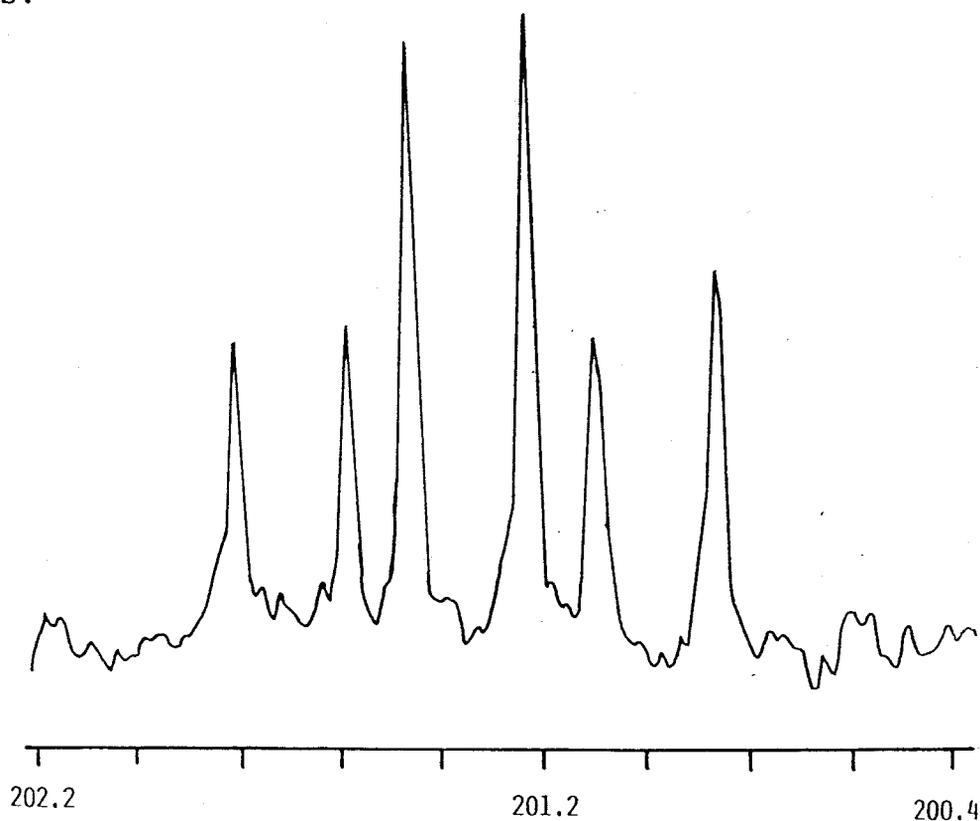


Figura 8. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 20°C) del derivado **6d*** (enriquecido al 50% en $^{13}\text{CO}_2$).

Es importante resaltar de nuevo que estos datos de RMN implican una equivalencia de los entornos químicos de las dos moléculas de CO_2 , que puede explicarse con facilidad si las agrupaciones M-CO_2 se encuentran rotando con suficiente rapidez. En un trabajo complementario al que se presenta en esta Tesis Doctoral se ha demostrado⁴¹ que los derivados 6 dan origen en disolución a una mezcla de isómeros en equilibrio, que resultan de la diferente disposición de los ligandos CO_2 respecto a los sustituyentes del plano ecuatorial (isómeros o conformeros rotacionales). A temperaturas suficientemente elevadas este equilibrio es rápido con respecto a la escala de tiempos de RMN y los estudios realizados indican que los procesos de intercambio se deben a la existencia de un proceso de rotación simultáneo y en el mismo sentido (conrotatorio) de los ligandos $\eta^2\text{-CO}_2$ alrededor del eje $\text{CO}_2\text{-Mo-CO}_2$.

Con el fin de establecer de manera inequívoca la estructura de estos bis-adiuctos de dióxido de carbono se han llevado a cabo estudios de difracción de rayos X de monocristal con los derivados 6b y 6e aunque, de nuevo, de manera independiente a este trabajo. Los resultados de estos estudios son de importancia fundamental dada por una parte la dificultad de caracterizar estos compuestos de manera inequívoca mediante la aplicación de las técnicas espectroscópicas habituales y de otro lado la inexistencia en la bibliografía de complejos que contienen dos moléculas de CO_2 coordinadas a un átomo metálico.

Las Fig. 9 y 10 muestran las estructuras moleculares de los compuestos *trans,mer*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{CNCH}_2\text{Ph})(\text{PMe}_3)_3$ y *trans,mer*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{CN-}i\text{-Pr})(\text{PMe}_3)_3$ respectivamente. Ambos son isoestructurales y presentan una geometría octaédrica distorsionada, con los ligandos CO_2 coordinados al átomo metálico en la forma dihapto, a través de uno de los dobles enlaces C=O .

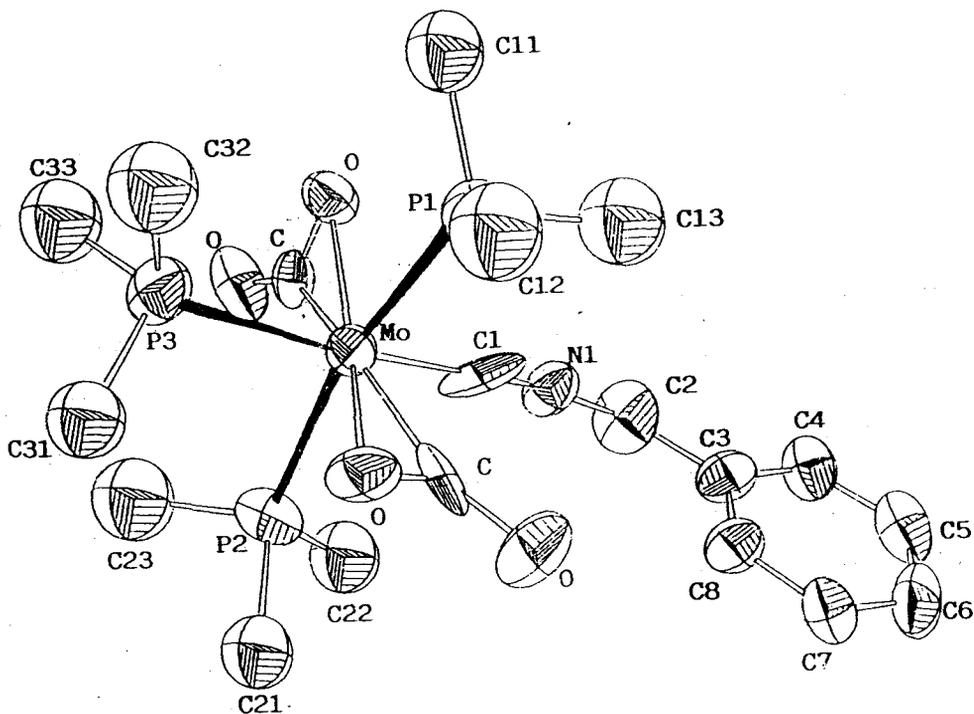


Figura 9. Estructura molecular del compuesto *trans,mer*- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CNCH}_2\text{Ph})(\text{PMe}_3)_3$ (6e).

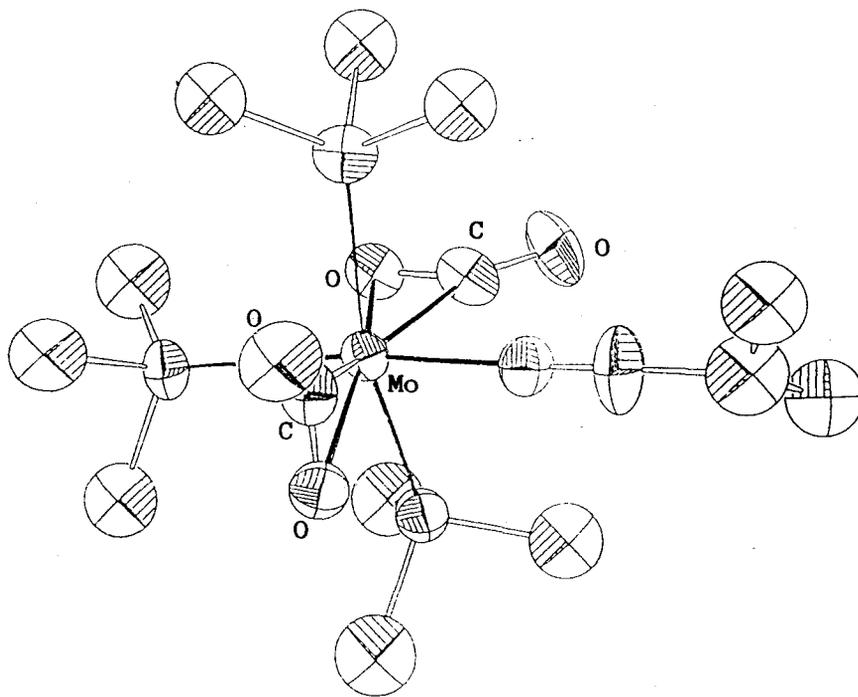


Figura 10. Estructura molecular del compuesto *trans,mer*- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN-}i\text{-Pr})(\text{PMe}_3)_3$ (6b).

Como puede observarse, los grupos C=O coordinados eclipsan los vectores P-M-L (L = P y C) del plano ecuatorial y se encuentran alternados uno respecto al otro. Como se indicó con anterioridad, esta conformación es la más favorable para los etileno-complejos de composición $trans\text{-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)_4$. A este respecto es importante señalar que en un trabajo reciente, Sánchez-Marcos y colaboradores han encontrado,⁴⁸ mediante cálculos teóricos, que dicha conformación es la más estable, con gran diferencia, en los complejos modelo $trans\text{-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PH}_3)_4$ y $trans,mer\text{-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{CNH})(\text{PH}_3)_3$.

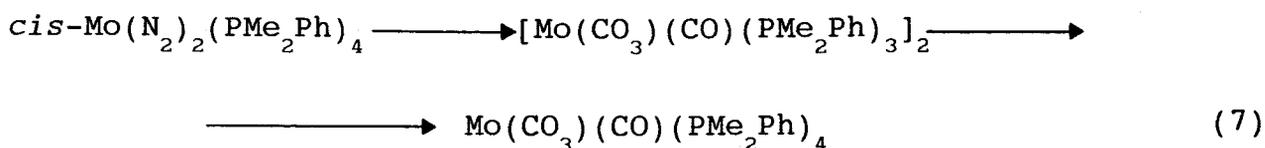
El análisis de las distancias de enlace encontradas para la agrupación Mo-CO₂ demuestra que la interacción metal-dióxido de carbono es relativamente fuerte. La distancia Mo-C(dióxido de carbono) en el complejo **6b** tiene un valor medio de 2.105 (10)Å, algo superior a la distancia Mo-CNR pero bastante inferior a la encontrada para la agrupación Mo-C₂H₄ (por ejemplo 2.270 (5)Å en el complejo $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ ³²). Resulta también de interés la comparación de la distancia del enlace C-O coordinado del CO₂ con los correspondientes valores en los dihapto acilos $\overline{\text{LnMo-C(=O)R}}$, de molibdeno.⁴⁹⁻⁵¹ En estos últimos compuestos la distancia C-O toma valores comprendidos entre 1.225 (4) y 1.267 (11)Å que son en consecuencia semejantes a los encontrados en los aductos de CO₂ que se están considerando (1.26 (2)Å en el complejo **6b**).

Con independencia de otras consideraciones de tipo cinético, el hecho de que el enlace entre el CO₂ y el centro metálico sea relativamente fuerte explica la elevada estabilidad térmica de los bis-aductos que se describen en este trabajo así como la marcada inercia que presentan las moléculas de CO₂ coordinadas frente a las reacciones de sustitución.

III.1.3. Reacción del compuesto $cis\text{-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ con CO_2 .

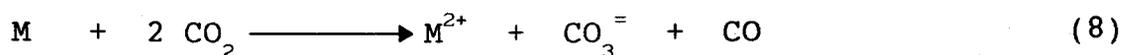
En 1974 Chatt y colaboradores describieron en forma preliminar la reacción del complejo $cis\text{-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ con CO_2 .²¹ Según estos autores la citada reacción origina un compuesto que presenta bandas de IR a 1760, 1510 y 1335 cm^{-1} , formulado sobre esta base como el aducto de CO_2 $trans\text{-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$. Su disolución en THF produce una nueva especie caracterizada mediante difracción de rayos X como el carbonil-carbonato dimérico $[\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]_2$.

Ante la disparidad que se observa entre los datos de IR de este supuesto aducto de CO_2 y los encontrados en esta Tesis para los derivados análogos que contienen trimetilfosfina, se ha considerado de interés repetir la reacción del complejo de dinitrógeno $cis\text{-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ con CO_2 . Bajo condiciones experimentales muy diversas, que incluyen la utilización de distintos tipos de disolventes, presión variable de CO_2 y diferentes temperaturas de reacción, se ha observado la formación, en todos los casos, de un material rojo, altamente cristalino, que presenta bandas de IR cuyas posiciones coinciden exactamente con las atribuidas al supuesto compuesto de CO_2 . Este compuesto reacciona con un exceso de PMe_2Ph originando una especie nueva que presenta absorciones en el espectro de IR a 1800 y 1600 cm^{-1} , y que se disuelve en THF con regeneración del producto de partida. Dada la similitud de los espectros de IR de ambas especies con los encontrados para los derivados carbonil-carbonato que se describirán en la siguiente sección, es razonable suponer que en el sistema de PMe_2Ph los productos que se obtienen son asimismo resultantes de la desproporción reductora del CO_2 (ecuación 7).



III.2. Desproporción reductora del dióxido de carbono inducida por complejos de Mo(0) que contienen trimetilfosfina como ligando.

Como se indicó en la Introducción de esta Memoria, la desproporción reductora del CO_2 para dar CO_3^- y CO es una reacción que se observa con frecuencia en la interacción de determinados complejos metálicos, especialmente los que son muy ricos en electrones, con el CO_2 (ecuación 8).



En la Sección anterior se ha comentado que la reacción de las disoluciones en petróleo del $\text{cis-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ con dióxido de carbono, en condiciones normales, conduce a una mezcla del bis-aducto de CO_2 2 y de dos productos adicionales que resultan de la desproporción reductora del heterocumuleno. Es interesante destacar que existen en la bibliografía muy pocos casos en los que la formación de aductos de CO_2 se presenta de manera simultánea a la de carbonil-carbonatos y en consecuencia este sistema de molibdeno resulta particularmente apropiado para realizar un estudio comparativo de los factores que favorecen cada una de estas reacciones y por extensión deducir información mecanística sobre las mismas.

III. 2.1. Síntesis y caracterización del carbonil-carbonato complejo $[\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]_2$ (3).

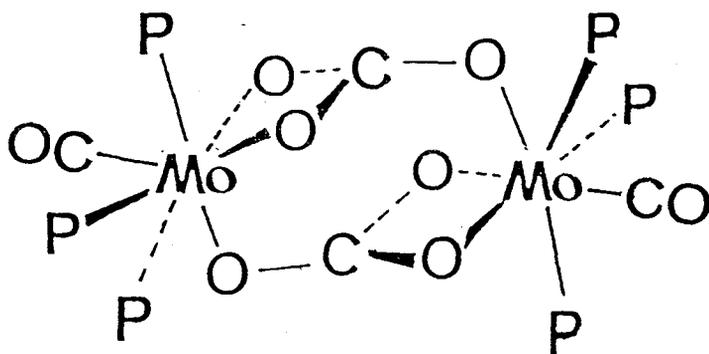
Cuando una disolución concentrada del complejo $\text{cis-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ en éter de petróleo se somete a la acción de

1-2 atmósferas de CO_2 y la mezcla se deja en reposo durante varias horas, se observa la aparición de un precipitado microcristalino del compuesto *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$, junto con cantidades relativamente importantes de una nueva especie cristalina, de color rojo, para la que los datos analíticos y espectroscópicos que se presentarán a continuación indican que se trata del carbonil-carbonato dimérico $[\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]_2$ (3). Además de estos dos compuestos se detecta la aparición de pequeñas cantidades de un sólido cristalino de color azul oscuro que como se demostrará más adelante debe de formularse como $\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_4$ (4).

La proporción relativa con la que aparecen estos productos es extremadamente sensible a las condiciones de reacción. Como se describió en la sección anterior el compuesto 2 se forma preferentemente cuando la disolución del dinitrógeno de partida en éter de petróleo es muy diluída y la presión del CO_2 gaseoso se incrementa hasta unas 4-5 atmósferas. De otro lado, las experiencias realizadas han demostrado que la formación de las especies carbonil-carbonatos se favorece en gran medida si el disolvente empleado es de naturaleza aromática o tiene una apreciable capacidad donadora y también si la reacción se efectúa en presencia de PMe_3 libre. Así por ejemplo, cuando una disolución 0.04 M del complejo *cis*- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ en Et_2O se expone, sin agitación, a 3 atm. de CO_2 se observa inicialmente que el color amarillo original cambia de manera gradual hasta el rojo. Al cabo de varias horas se deposita en el fondo del matraz una apreciable cantidad de cristales muy bien formados del compuesto 3. Si esta mezcla se deja abandonada durante 12 horas más la reacción se completa y el precipitado resultante se puede separar fácilmente mediante filtración. De esta manera se obtiene el compuesto 3 fuertemente contaminado por el bis-aducto 2 (30%) del cual se puede separar bien mediante manipulación mecánica con ayuda de una pequeña espátula o más adecuadamente

mediante sucesivos lavados con tolueno o tetrahidrofurano hasta que todo el complejo 2 ha desaparecido del precipitado. Evidentemente esta síntesis resulta bastante tediosa y es preferible hacer uso de una ruta alternativa que utiliza el compuesto 4 como producto de partida y que se expondrá algo más adelante.

El compuesto $[\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]_2$ (3) es una sustancia cristalina de color rojo que, en estado sólido, puede manipularse al aire durante breves períodos de tiempo, aunque en disolución resulta bastante más sensible a la acción atmosférica. En la Fig. 11 se muestran los espectros de IR del compuesto 3 y los de una muestra obtenida utilizando $^{13}\text{CO}_2$ (90%) (3^*). La comparación de los mismos permite asignar la banda de 1765 cm^{-1} (1715 cm^{-1} en 3^*) a la vibración de tensión del enlace C-O del grupo carbonilo terminal y las de 1500 , 1345 , 835 y 560 cm^{-1} , esta última muy débil, (1450 , 1310 , 815 y 540 cm^{-1} en el complejo marcado) a vibraciones originadas por los grupos CO_3^{2-} coordinados. La semejanza del espectro del compuesto con el que corresponde al del derivado de PMe_2Ph , $[\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]_2$, preparado y caracterizado estructuralmente por Chatt y colaboradores,²¹ sugiere estructura análoga, con los grupos CO_3^{2-} actuando como ligandos puente tridentados como se muestra en XII.



XII

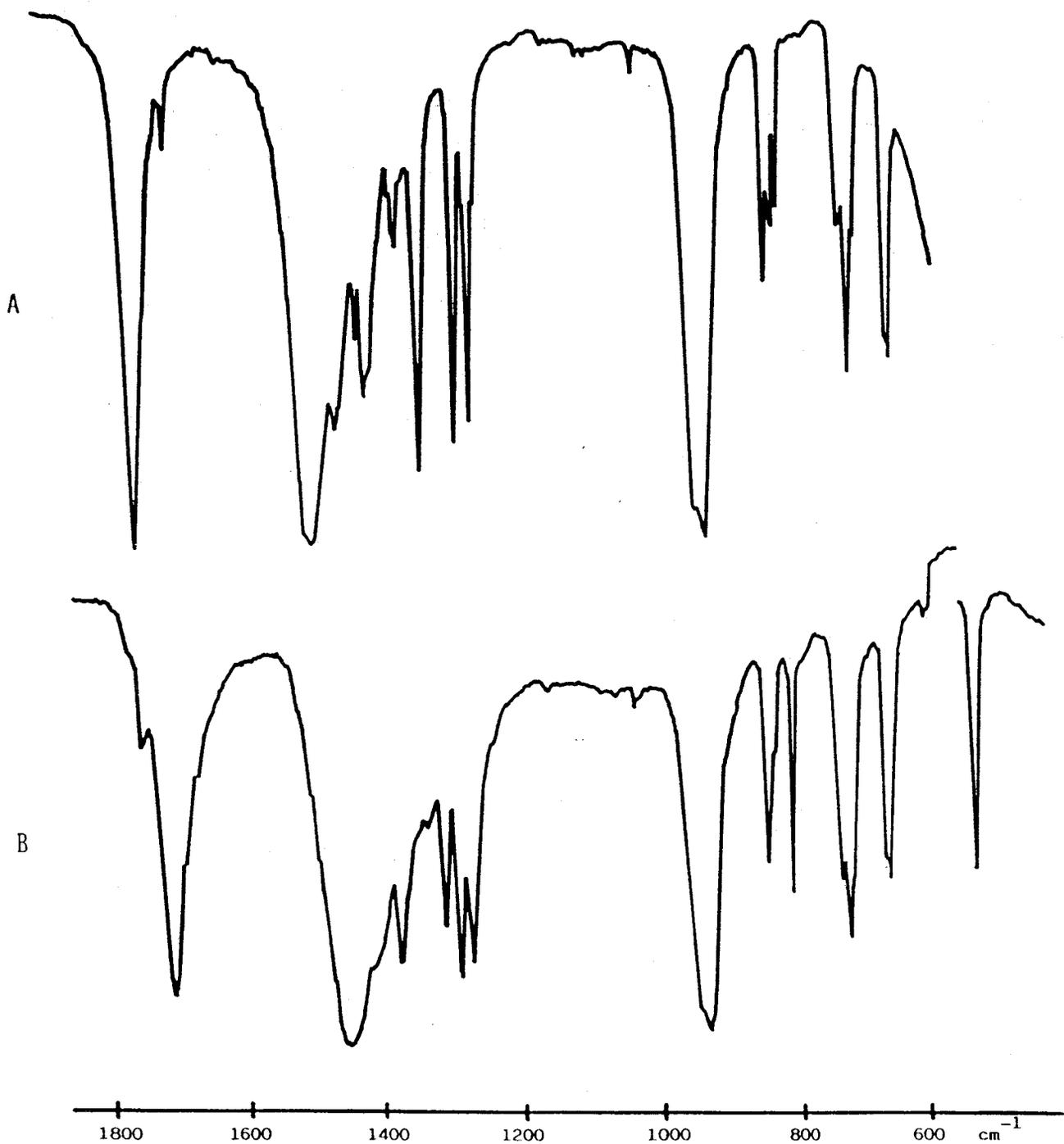


Fig. 11. A) Espectro de IR del complejo $[\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]_2$ (3).

B) Muestra obtenida a partir de $^{13}\text{CO}_2$ (90%).

Esta suposición se ha confirmado mediante un estudio de rayos X realizado de manera independiente a este trabajo, cuyos resultados se resumen en la Fig. 12. El dímero reside en un centro cristalográfico de inversión, con los dos átomos de Mo unidos mediante los grupos carbonato actuando como ligandos puente doble tridentados. Cada uno de los átomos de Mo se une a dos átomos de oxígeno de un ión CO_3^{2-} , a una distancia de enlace media de 2.19 (2)Å, y a un átomo de oxígeno del otro CO_3^{2-} a una distancia superior, de 2.32 (4)Å. La coordinación de cada uno de los centros de Mo(II) se completa mediante tres ligandos PMe_3 ($d(\text{Mo}-\text{P}) = 2.423$ (6)Å) y un grupo carbonilo ($d(\text{Mo}-\text{C}) = 1.885$ (8)Å).

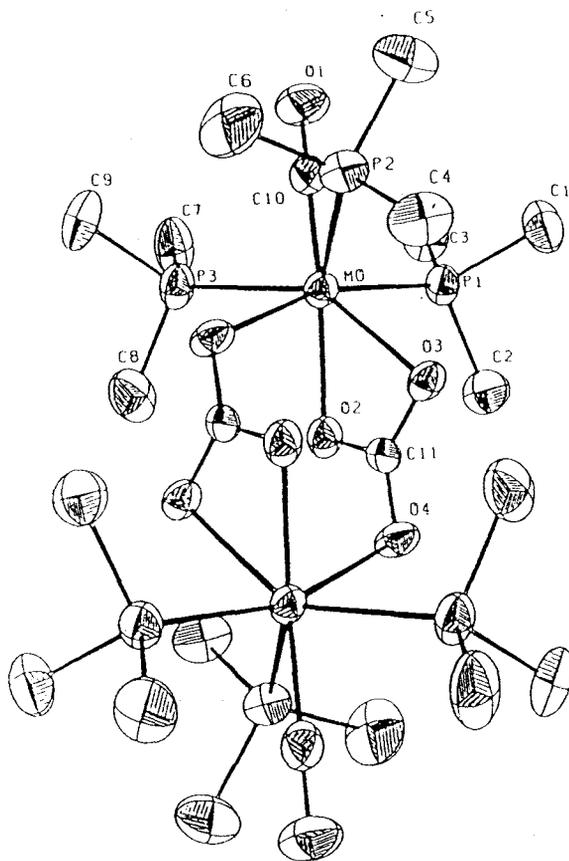
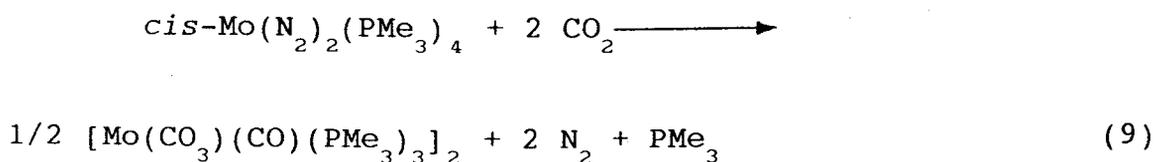
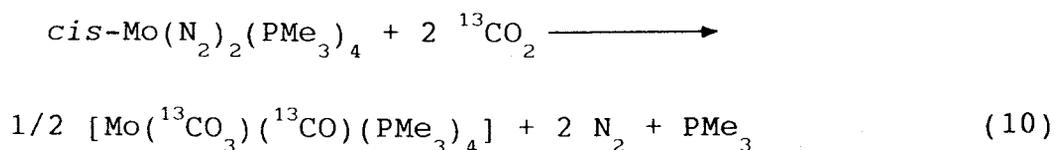


Fig. 12. Estructura molecular del derivado dimérico $[\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]_2$ (3).

La ecuación 9 representa la formación del compuesto 3 a partir del complejo de dinitrógeno y CO₂:



Como se deduce de los estudios de infrarrojo comentados con anterioridad, la utilización del ¹³CO₂ permite demostrar que tanto el ligando carbonilo como el grupo CO₃⁼ del compuesto 3 proceden del dióxido de carbono (ecuación 10) y en consecuencia el proceso observado es una auténtica desproporción del CO₂ inducida por el complejo de molibdeno(0). Estos estudios tienen un interés adicional.



En efecto y como se comentó en la Introducción, el proceso de desproporción reductora del CO₂ se había demostrado con anterioridad, mediante estudios isotópicos, en un sistema de Ti²² en el que si bien el ligando carbonato permanecía unido al metal, el CO se liberaba en forma gaseosa. En otros sistemas, sucede justo al contrario.^{24a} Nuestros estudios representan la primera demostración del proceso de desproporción reductora en sistemas en los que ambos grupos, CO₃⁼ y CO, permanecen unidos al centro metálico, una vez formados a partir del CO₂.

El complejo 3 es muy poco soluble en los disolventes orgánicos comunes y sólo se disuelve en cantidades apreciables en tetrahidrofurano caliente, aunque una vez disuelto el proceso de cristalización es extremadamente lento tanto a la

temperatura ambiente como en frío. El complejo es, no obstante, muy soluble en agua por lo que puede recristalizarse desde mezclas acetona-agua, pero este proceso debe de efectuarse rápidamente debido a la facilidad con que se descompone el complejo en esta mezcla de disolventes. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ registrado en THF muestra la presencia de dos sistemas de spin AX_2 en proporción 2:1 ($\delta_{\text{A}} = 40.9$, $\delta_{\text{X}} = 44.0$ ppm, $^2J_{\text{AX}} = 29$ Hz; $\delta_{\text{A}} = 39.4$, $\delta_{\text{X}} = 43.2$ ppm, $^2J_{\text{AX}} = 30$ Hz). Esta proporción no varía cuando la mezcla se mantiene durante largos períodos de tiempo a 40°C , lo que parece indicar que ambas especies se encuentran en equilibrio termodinámico. Por otra parte, la similitud de sus espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ debe de ser una consecuencia de la semejanza estructural existente entre estas especies. Una de éstas debe de poseer la estructura que se ha encontrado en el estado sólido mientras que es muy probable que la segunda sea semejante a la anterior y se derive de ella, al menos en un sentido formal, mediante un simple intercambio de las posiciones que ocupan el grupo carbonilo y uno de los ligandos PMe_3 .

III.2.2. Síntesis y caracterización del carbonil-carbonato $\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_4$ (4).

Cuando la reacción del complejo *cis*- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ con CO_2 se lleva a cabo en acetona o en THF y en presencia de PMe_3 , se obtiene únicamente un compuesto cristalino de color azul oscuro para el que los datos analíticos y espectroscópicos indican composición $\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_4$ (4). El rendimiento de esta reacción es elevado, cercano al 80%. Una vez más la presencia de ligandos carbonilo y carbonato se pone claramente de manifiesto mediante estudios de espectroscopía de infrarrojo. En la Fig. 13 se muestran los espectros de IR del compuesto 4 de composición isotópica normal y el obtenido utilizando $^{13}\text{CO}_2$. La absorción

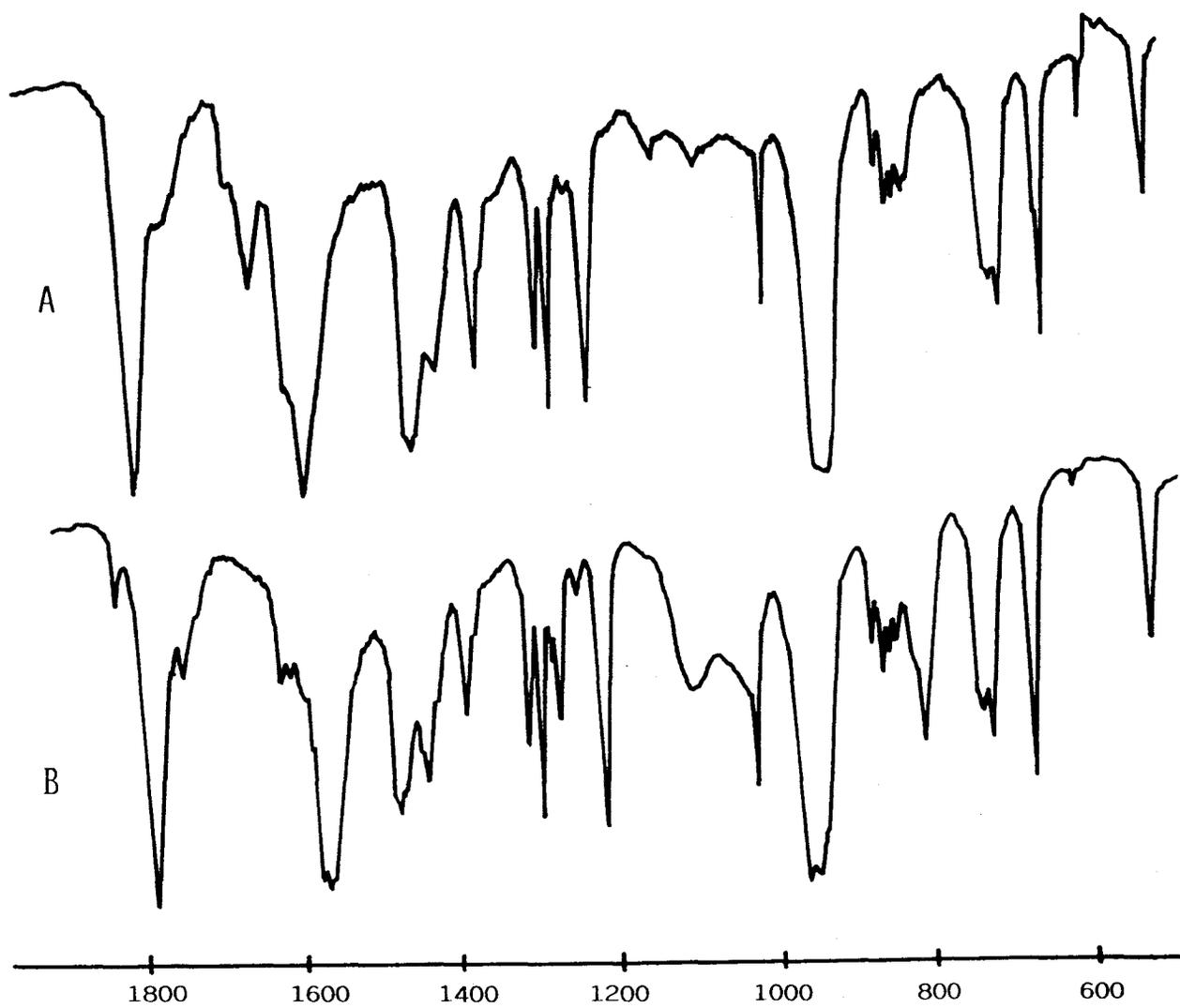
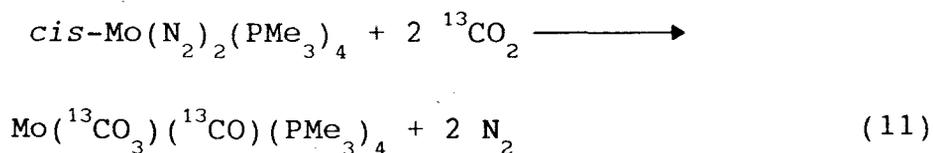
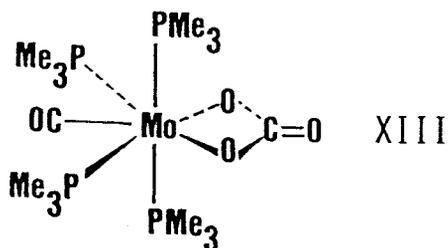


Figura 13. a) Espectro de IR del complejo $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CO})(\text{PMe}_3)_4$ (4).
b) Muestra obtenida a partir de $^{13}\text{CO}_2$ (90%).

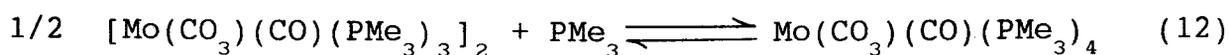
intensa que aparece a 1810 cm^{-1} en el espectro de **4** (1770 cm^{-1} en el de **4***) corresponde a la vibración de tensión del enlace C-O del grupo carbonilo terminal, mientras que la banda intensa de 1600 cm^{-1} (1550 cm^{-1} en **4***) se puede atribuir a la vibración de tensión del enlace C=O del ión CO_3^{2-} coordinado. La energía de esta banda sugiere que el ión CO_3^{2-} se comporta en este compuesto como ligando bidentado.³⁸ Este ión también da lugar a la banda aguda de 1240 cm^{-1} (1205 cm^{-1} en **4***) y probablemente como en otros compuestos semejantes, a absorciones en la región de 900 cm^{-1} que podrían estar oscurecidas por la banda ancha e intensa de 950 cm^{-1} , característica de los ligandos trimetilfosfina. Este espectro es muy semejante al que corresponde al compuesto $\text{Fe}(\text{O}_2\text{CO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$, para el que se ha propuesto una estructura análoga.²⁵ De acuerdo con estos estudios la reacción que tiene lugar es la que se recoge en la ecuación 11. Una vez más se ha demostrado que los ligandos CO_3^- y CO proceden de la desproporción reductora del CO_2 .



El compuesto **4** es muy soluble en CH_3OH y CH_2Cl_2 , disolventes en los que origina disoluciones de color rojo de las que puede recuperarse en forma de sólido microcristalino mediante la simple evaporación del disolvente bajo vacío. Su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ consiste en un sistema de spin A_2X_2 con $\delta_{\text{A}} = 28.9$, $\delta_{\text{X}} = 0.0\text{ ppm}$ y $^2J_{\text{AX}} = 28\text{ Hz}$. Tanto los datos de IR como los de RMN están de acuerdo con la estructura **XIII** que se muestra a continuación.



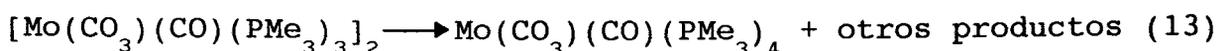
El compuesto 4 y el anteriormente descrito 3 se interconvierten con gran facilidad. Así, cuando una muestra cristalina del primero de ellos se disuelve en THF caliente (40°C) se obtiene una disolución de color rojo en la que únicamente se observan, mediante espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, los dos isómeros del compuesto dimérico 3 en proporción 5:1. Cuando esta mezcla se mantiene durante un cierto tiempo a 40°C la proporción final es la razón termodinámica 2:1. Si esta mezcla se enfría a 0°C se observa la deposición de cristales de color azul del compuesto de partida 4. Estas experiencias demuestran la existencia del equilibrio que se recoge en la ecuación 12.



Desde un punto de vista preparativo el equilibrio representado en la ecuación 12 puede utilizarse como una ruta de síntesis alternativa y ventajosa del derivado dimérico 3. En efecto, la disolución del monómero 4 en THF caliente y la evaporación de la disolución resultante en un baño a 40°C permite la obtención del compuesto 3 con rendimientos cuantitativos. De menor interés práctico resulta la conversión inversa, que se ha observado cuando las muestras del complejo dimérico 3 se hacen reaccionar con PMe_3 pura.

Es interesante destacar que la estabilidad del complejo monómero 4 en disolución depende marcadamente de la naturaleza del disolvente utilizado. Como se ha indicado, en THF caliente este compuesto disocia PMe_3 con tal facilidad que de hecho no existe como tal (vease más arriba). Por otra parte sus disoluciones en metanol son tan estables que incluso el derivado dimérico 3 se

descompone en este disolvente y en unos pocos minutos solo se observa, mediante espectroscopía de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, la presencia del complejo 4 (ecuación 13).



III.2.3. Síntesis y caracterización del compuesto $\text{Mo}_4(\mu_4\text{-CO}_3)(\text{CO})_2(\text{O})_2(\mu_2\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{PMe}_3)_6$ (7).

Cuando la reacción del *cis*- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ con CO_2 se efectúa utilizando una mezcla de acetona-tolueno (2:1) como disolvente, se observa la formación del complejo 4 y de pequeñas cantidades de una nueva sustancia cristalina de color rojo anaranjado 7. La aparición de esta última especie requiere un tiempo de reacción de 10-15 días. El compuesto 7 es prácticamente insoluble en todos los disolventes orgánicos y en consecuencia no puede recristalizarse ni estudiarse por RMN. Su espectro de IR presenta absorciones indicativas de la existencia de grupos OH (3570 y 3400 cm^{-1}), de grupos carbonilo terminales (1760 cm^{-1}) y carbonato (1560 , 1280 , 1080 cm^{-1}). Se observa además una absorción intensa a 970 cm^{-1} que podría deberse a grupos $\text{Mo}=\text{O}$ y una banda ancha a 945 cm^{-1} característica de los grupos PMe_3 coordinados. Las características estructurales y de enlace se han dilucidado mediante un análisis de difracción de rayos X, cuyos resultados se muestran en la Fig. 14.

Como puede observarse, el compuesto 7 es una especie tetranuclear, de valencia mixta $\text{Mo}(\text{II})\text{-Mo}(\text{V})$, que contiene un grupo carbonato que se comporta como ligando bidentado y que sirve de puente a los cuatro átomos de molibdeno. Este tipo de coordinación del ión CO_3^{2-} no se había descrito con anterioridad

en la bibliografía.⁵² En el Esquema 3 se recogen los modos de coordinación que hasta la fecha se han encontrado para este ligando. La molécula posee un eje cristalográfico C_2 que contiene al átomo de carbono y al de oxígeno terminal del ión CO_3^{2-} . Cada uno de los otros dos átomos de O está unido a dos átomos de Mo con distancias $Mo(1)-O(4) = 2.221(3)\text{Å}$ y $Mo(2)-O(4) = 2.419(4)\text{Å}$. Los átomos de molibdeno externos son en realidad $Mo(II)$, y están heptacoordinados (un átomo de oxígeno del ión CO_3^{2-} , dos grupos

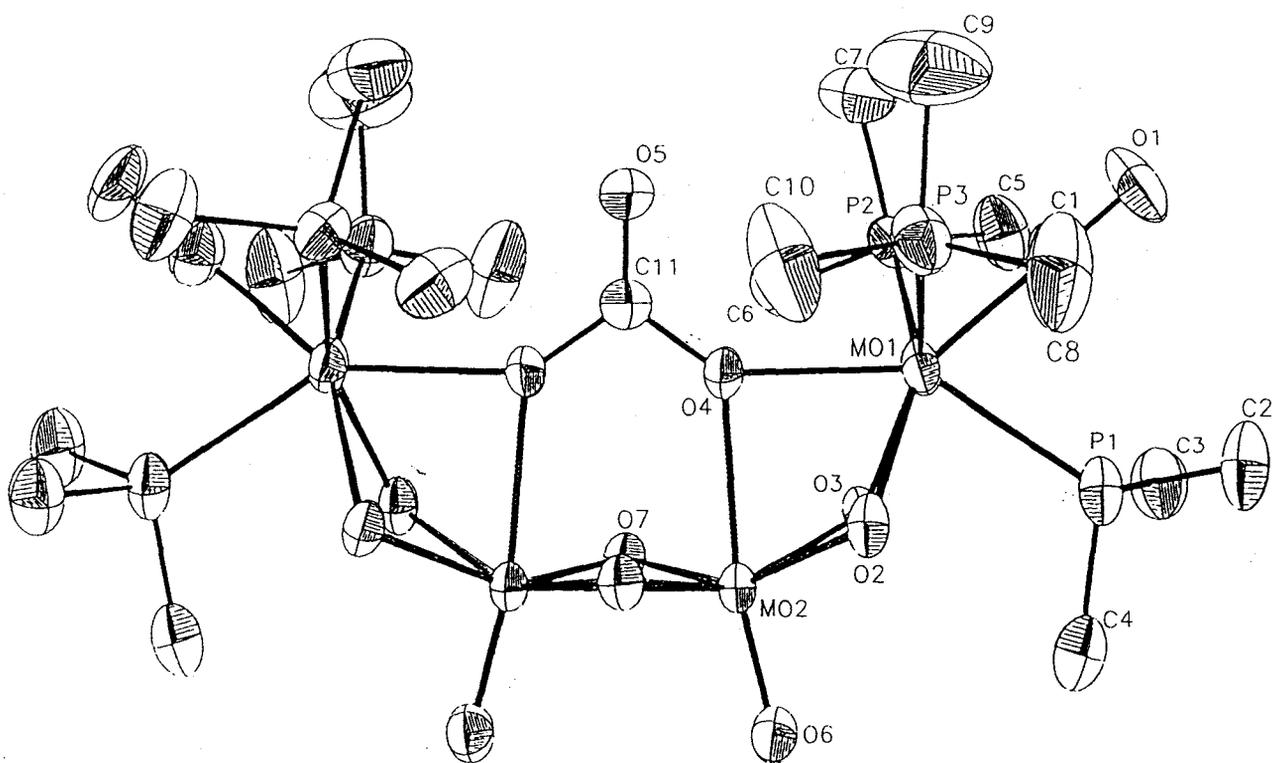
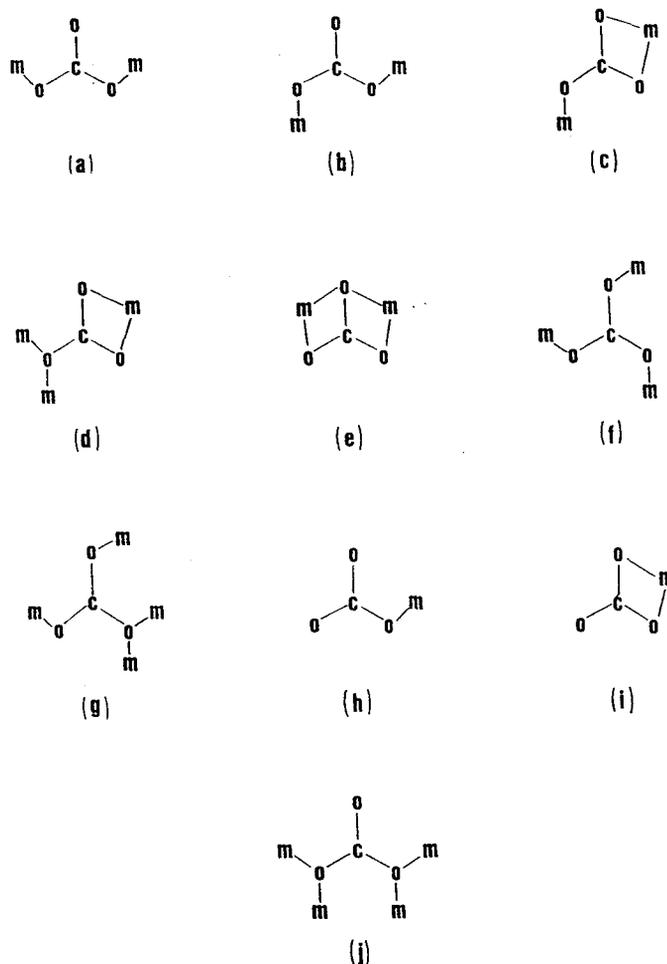


Figura 14. Estructura molecular del derivado tetranuclear $Mo_4(\mu_4-CO_3)(CO)_2(O)_2(\mu_2-O)_2(\mu_2-OH)_4(PMe_3)_6$ (7).

OH⁻, tres moléculas de PMe₃ y un grupo carbonilo), mientras que los dos internos tienen estado de oxidación formal V y forman una agrupación Mo₂O₄²⁺ con características de enlace análogas a las de otras unidades similares caracterizadas estructuralmente.⁵³ Así, existe un enlace simple Mo-Mo (d(Mo-Mo) = 2.552 (9)Å) y una distribución angular de átomos de oxígeno que da lugar a una geometría octaédrica distorsionada para cada molibdeno que se completa con un grupo oxo terminal, (d(Mo-O) = 1.672 (4)Å), el cual debilita el enlace trans respecto a él (Mo(2)-O(4) = 2.419 (4)Å).



Esquema 3. Modos de coordinación del ligando carbonato.

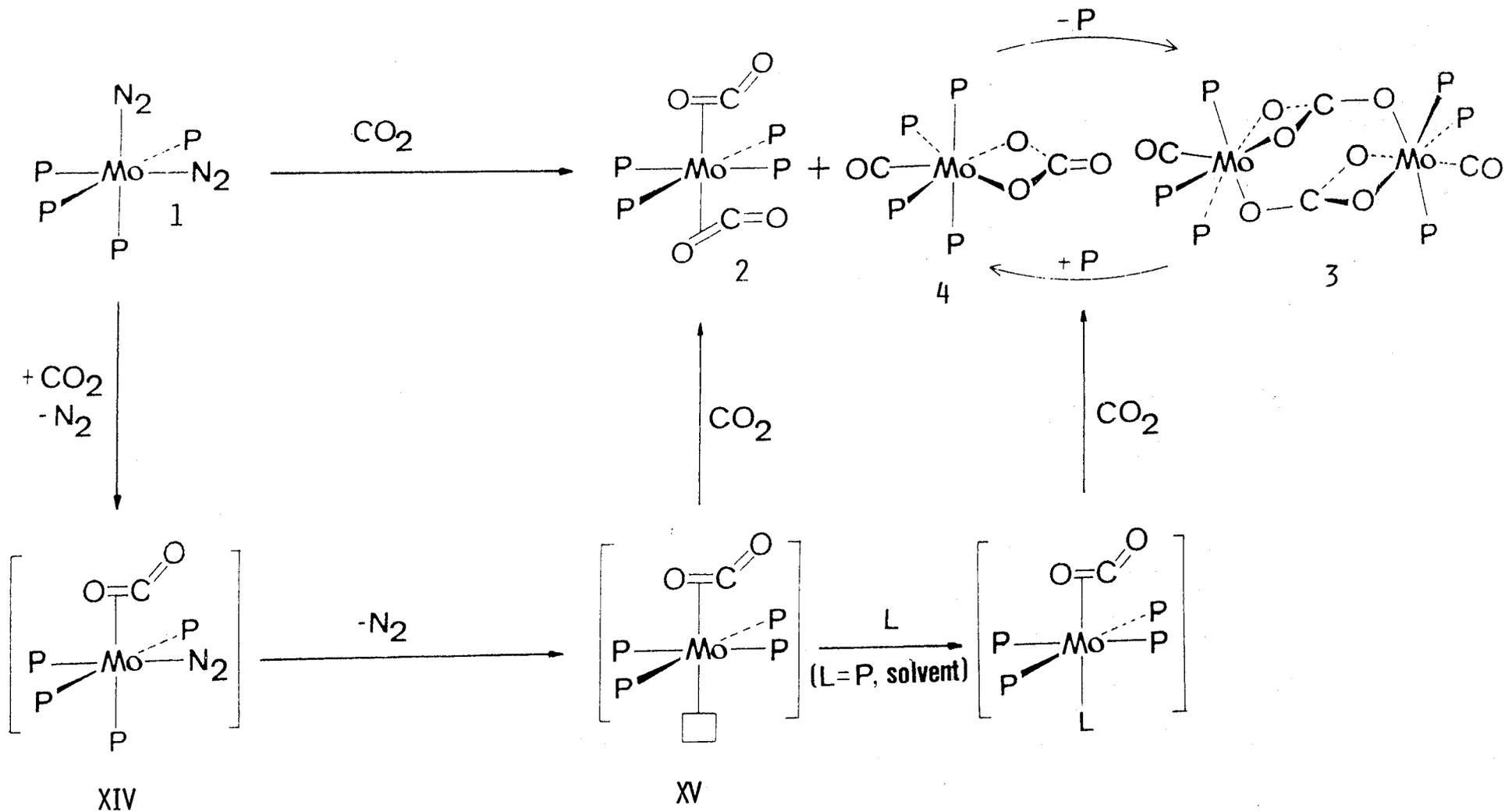
Obviamente la formación del compuesto 7 requiere la participación de pequeñas cantidades de agua presentes en la mezcla de reacción que, en algún momento de la misma, interaccionan con una especie de naturaleza desconocida, previamente formada. De acuerdo con esta suposición el calentamiento (50°C) del dímero 3 en THF, en presencia de agua, produce el compuesto 7 aunque el rendimiento sigue siendo muy bajo (~10%). A pesar de los esfuerzos realizados no se ha encontrado ninguna ruta alternativa que permita mejorar la síntesis de este derivado.

III.2.4. Mecanismo de la reacción del complejo $\text{cis-Mo(N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ con CO_2 .

Como se ha comentado con anterioridad el curso de la reacción del complejo de dinitrógeno 1 con CO_2 depende muy marcadamente de las condiciones en las que dicha reacción tiene lugar. A modo de resumen puede señalarse lo siguiente: (1) Si la reacción se efectúa en éter de petróleo mediante borboteo de CO_2 se produce una mezcla del bis-aducto 2 y de los derivados de la desproporción reductora 3 y 4. (2) Cuando se utiliza el mismo disolvente pero la concentración del producto de partida es muy baja (0.01 M) y la presión del CO_2 alta (4-5 atm.), se obtiene el aducto 2 como prácticamente el único producto de la reacción. (3) Por el contrario, si el disolvente empleado es Et_2O o THF resulta una mezcla de 2 y del derivado dimérico 3; en acetona y tolueno se favorece en cambio la formación del compuesto monomérico 4. (4) Finalmente, la presencia de PMe_3 favorece claramente la desproporción reductora y así por ejemplo, utilizando THF o acetona como disolventes, en presencia de PMe_3 se observa únicamente la formación del derivado 4 (rendimientos del orden de 80-85%).

Hay que hacer constar que el bis-aducto 2 no se convierte en los productos de desproporción reductora 3 ó 4 y lo mismo puede decirse para estos últimos respecto de aquél. Por consiguiente, los dos tipos de productos deben producirse a través de rutas irreversibles que presenten mecanismos de reacción bien diferenciados y cualquier especulación acerca de dichos mecanismos debe tener en cuenta, y explicar de modo satisfactorio, las observaciones experimentales anteriormente expuestas.

El Esquema 4 muestra una ruta de reacción general que está en buen acuerdo con los datos obtenidos. Puesto que los ligandos N_2 del compuesto de partida $cis-Mo(N_2)_2(PMe_3)_4$ son muy lábiles y se sustituyen fácilmente por otros ligandos,³² es razonable suponer que el primer paso de la reacción es la formación de un intermedio común XIV que se formula como un aducto de CO_2 y al que arbitrariamente se le ha asignado una geometría *cis*. Este intermedio pierde con posterioridad la molécula restante de N_2 originando una especie pentacoordinada insaturada XV, cuya formulación encuentra un precedente en el derivado de $16 e^- Mo(CO)(Ph_2CH_2CH_2PPh_2)_2$, caracterizado estructuralmente mediante difracción de rayos X.⁵⁴ Si se incorpora una segunda molécula de CO_2 al intermedio XV, ocupando la posición de coordinación vacante, se produce el compuesto 2 pero si, por el contrario, esta posición se bloquea por el disolvente o por la fosfina presente en la disolución, la molécula de CO_2 unida al átomo de molibdeno aumenta sus propiedades nucleofílicas y su átomo de oxígeno no coordinado, es decir el *exo*, puede sufrir el ataque electrofílico de otra molécula de CO_2 con formación de un intermedio del tipo observado por Herskovitz³ que evolucionaría con posterioridad formando las especies carbonil-carbonato 3 ó 4.



Esquema 4. Formación de aductos y productos de desproporción a partir de 1 y CO₂.

Este mecanismo permite explicar el comportamiento de otros dinitrógeno-complejos de molibdeno frente al CO_2 . Por ejemplo, los mono-dinitrógeno derivados $\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_3$ ⁵⁵ y $\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PP}_2)(\text{PMe}_3)_2$ ^{23b} ($\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$; $\text{PP}_2 = \text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$), que contienen cinco grupos donadores fuertemente básicos reaccionan con CO_2 con formación exclusiva de productos derivados de la desproporción reductora del CO_2 . Lo mismo sucede con el compuesto $\text{MoH}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PP}_2)(\text{PMe}_3)$ ^{23c} mientras que en el caso del bis(dinitrógeno) $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PP}_2)(\text{PMe}_3)$, se obtiene, en condiciones adecuadas, el carbonil-carbonato $\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PP}_2)(\text{PMe}_3)$ junto con pequeñas cantidades de un compuesto amarillo formulado como el bis-aducto $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PP}_2)(\text{PMe}_3)$ ^{23b}.

Por otra parte y como se ha comentado ya, el compuesto *cis*- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ origina bajo todas las condiciones experimentales utilizadas el correspondiente producto de desproporción reductora⁵⁶ sin que se forme el esperado bis-aducto de CO_2 . Estos últimos resultados no parecen estar en principio de acuerdo con los razonamientos expuestos con anterioridad dado que la fosfina PMe_2Ph es ligeramente menos básica que la PMe_3 . Es probable sin embargo que, en este caso, la coordinación de la segunda molécula de CO_2 se encuentre desfavorecida bien estéricamente, por el mayor tamaño de la PMe_2Ph , o por la naturaleza de los disolventes utilizados (tolueno, Et_2O o THF). Este último argumento parece contradecirse con el hecho de que el compuesto *trans*- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2$ ($\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2$) reaccione con CO_2 con formación exclusiva del correspondiente bis-aducto de CO_2 ⁵⁷. En este caso puede ser que los productos de desproporción se encuentren particularmente desfavorecidos por la menor basicidad de los átomos de fósforo donadores o porque la naturaleza quelatante de la fosfina evita la dimerización cabeza-cola del CO_2 que se propone como responsable de la desproporción.

III.3. Acoplamiento de etileno y dióxido de carbono inducido por complejos de Molibdeno.

En los últimos años el dióxido de carbono se ha convertido en el centro de atención de numerosos investigadores de diversas disciplinas químicas. En el área de la química organometálica este interés se debe a la importancia del proceso de activación del dióxido de carbono por coordinación a un metal de transición y a su interesante reactividad frente a diversos complejos metálicos.

Nuestro grupo de trabajo ha investigado la reactividad del CO_2 frente a los complejos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Aunque existen algunas diferencias en el comportamiento de ambos complejos frente al CO_2 , los productos finales de la reacción presentan estructura y composición análoga. El sistema de W se ha investigado en un trabajo independiente en nuestro Departamento,³⁵ mientras que el de Mo se describe en esta Memoria.

III.3.1. Formación de un ligando acrilato en la reacción del complejo $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ con el dióxido de carbono.

La reacción del complejo $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ con CO_2 a -20°C produce un sólido cristalino de color blanco con unos rendimientos cercanos al 20%. Los datos de análisis elemental y la determinación crioscópica de su peso molecular revelan composición " $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO}_2)(\text{PMe}_3)_2]_2$ ". El nuevo compuesto, en estado sólido y cristalino, es moderadamente estable frente al oxígeno y la humedad, y es soluble en benceno, tolueno, THF, etc. y algo menos soluble en Et_2O .

Su espectro de IR presenta, además de las absorciones características de los ligandos etileno y PMe_3 , una banda de poca intensidad a 1790 cm^{-1} , que sugiere la existencia de una

interacción Mo-H, y otra intensa a 1510 cm^{-1} que podría deberse a un grupo carboxilato. Los espectros de RMN de ^1H , ^{31}P y ^{13}C de este compuesto se describirán con detalle más adelante ya que la completa caracterización de este complejo a partir de los datos espectroscópicos resulta difícil. Su estructura molecular en estado sólido se ha determinado mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal cuyos resultados se muestran en la Fig. 15.

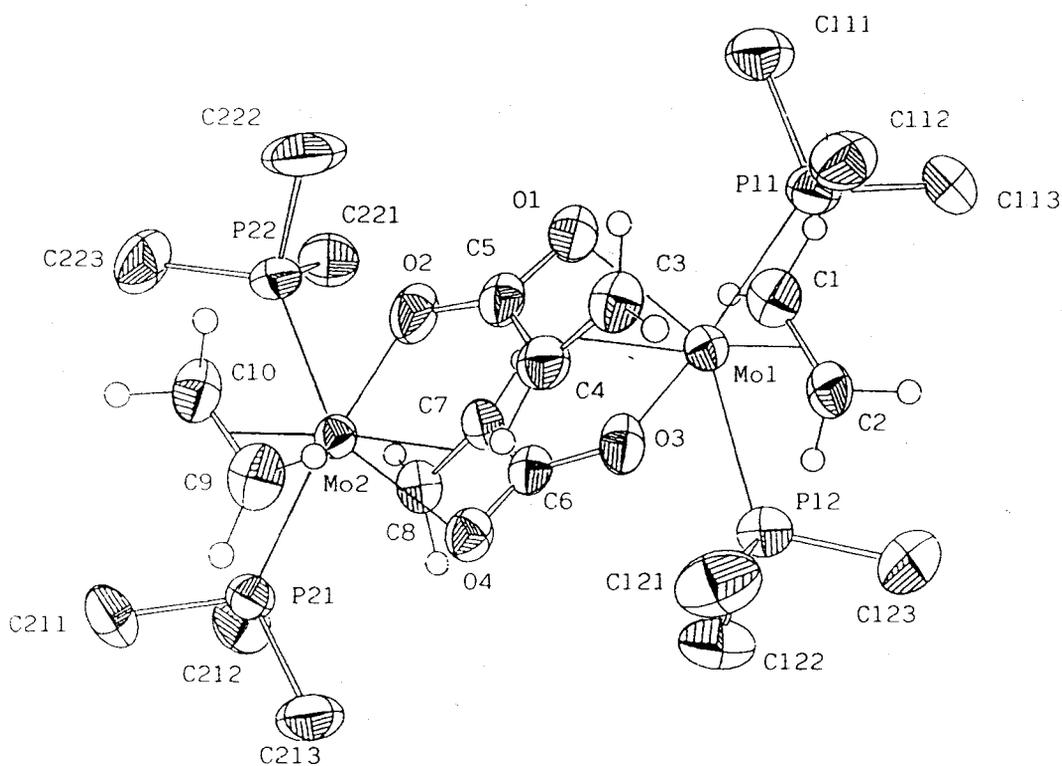
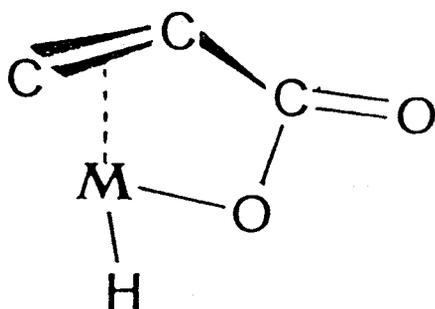
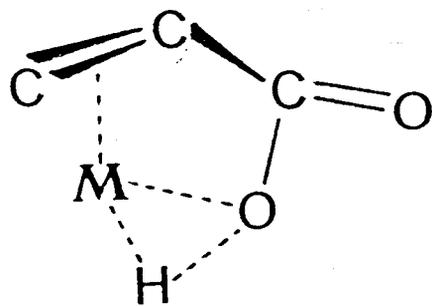


Figura 15. Estructura molecular del derivado dimérico 9.

El complejo es aproximadamente centrosimétrico y posee dos ligandos acrilato que actúan como puente entre los dos átomos de Mo.⁵⁸ Cada uno de estos ligandos acrilato se une a un átomo de Mo mediante el doble enlace C=C y uno de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato, y al segundo átomo de Mo a través del otro átomo de oxígeno de dicho grupo carboxilato. Las moléculas de etileno coordinadas eclipsan los vectores Mo(1)-P(12) y Mo(2)-P(22) mientras que los dobles enlaces de los ligandos acrilato, H₂C=CH-, eclipsan los vectores Mo(1)-P(11) y Mo(2)-P(21). Los parámetros estructurales encontrados para la agrupación H-Mo-O no permiten diferenciar entre las estructuras XVI y XVII que corresponden respectivamente a la formulación del compuesto como un hidruro-acrilato y un derivado del ácido acrílico, con una interacción no clásica de 3 centros - 2 electrones, Mo-O-H. Los estudios de difracción de neutrones realizados por el Dr. Savariault (CNRS, Toulouse, Francia) con el derivado análogo de W han demostrado³⁵ que la primera formulación es la correcta.

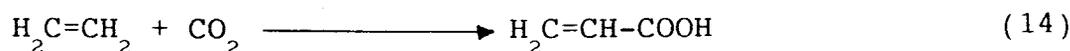


XVI



XVII

La formación de este complejo implica, en un sentido formal, la inserción del dióxido de carbono en uno de los enlaces C-H del etileno, en un proceso inducido por el complejo de Mo(0). Este proceso, que formalmente corresponde a la reacción denominada carboxilación de etileno (ecuación 14), no se había observado con



anterioridad, resultando probable que la existencia de una elevada densidad de carga negativa sobre el átomo metálico en el complejo $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ y la facilidad con que el mismo disocia uno de los ligandos PMe_3 , produciendo una vacante de coordinación, hayan hecho posible su realización en condiciones tan suaves como las descritas.

Las propiedades espectroscópicas del compuesto 9, en lo que se refiere a los datos de RMN, están en completa concordancia con los datos de rayos X indicando con ello que la estructura en estado sólido se mantiene en disolución. A continuación se discuten con detalle las características más importantes de las experiencias de RMN realizadas.

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: Es el espectro de RMN más simple pues está constituido por 2 dobletes a 29.6 y 34.4 ppm ($^2J(\text{P}_A-\text{P}_X) = 57$ Hz) que se atribuyen a la existencia de dos ligandos PMe_3 no equivalentes que ocupan posiciones mutuamente *cis*.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestra dos señales en forma de doblete a 15.7 y 18.2 ppm correspondientes a los dos ligandos PMe_3 ($^1J(\text{C}-\text{P}) \approx 30$ Hz), una señal a campo bajo centrada a 179.4 ppm, asignable al átomo de carbono del grupo carboxilato, y cuatro señales para los átomos de carbono olefínicos centradas a 41.9 (doblete de doblete, $^2J(\text{C}-\text{P}) = 9$;

$^2J(C-P) = 2$ Hz), 46.9 (doblete de doblete, $^2J(C-P) = 12$; $^2J(C-P) = 4$ Hz), 47.3 (doblete, $^2J(C-P) = 6$ Hz) y 61.5 (doblete, $^2J(C-P) = 3$ Hz). El espectro acoplado indica que, de las cuatro señales debidas a los átomos de carbono olefínicos, las tres primeras corresponden a átomos de carbono de naturaleza metilénica, $=CH_2$, al aparecer en forma de triplete ($^1J(C-H) \simeq 150$ Hz), mientras que la última se debe a un átomo de carbono metínico, $=CH-$, ya que origina un doblete ($^1J(C-H) = 170$ Hz). Estos resultados, junto con los experimentos de desacoplamiento selectivo de los distintos protones olefínicos y los realizados con una muestra enriquecida al 50% en $^{13}CO_2$ en el derivado análogo de W, permiten asignar las señales a 41.9 y 46.9 ppm al ligando etileno coordinado y las de 47.3 y 61.5 ppm a los átomos de carbono metilénico y metínico del ligando acrilato, respectivamente.

RMN de 1H : Este espectro es el más complejo y se recoge en la Figura 16. En ella se pueden apreciar dos dobletes a 0.87 y 1.06 ppm que de nuevo indican la existencia de dos ligandos PMe_3 no equivalentes (ambas señales con una constante de acoplamiento $^2J(H-P) \simeq 8.5$ Hz). En el resto del espectro se distinguen dos señales claramente diferenciadas que aparecen a campo alto (-6.07 ppm, doble doblete de triplete) y a campo bajo (3.99 ppm, pseudocuartete) respectivamente y una serie compleja de señales entre 1.2 y 2.6 ppm constituida por cuatro multipletes (centrados a 1.36, 1.89, 2.12 y 2.56 ppm) con relación de intensidades 1:2:1:2 y debidas a seis átomos de hidrógeno. Las asignaciones realizadas para cada una de estas señales están basadas en numerosas experiencias de desacoplamiento selectivo homo y heteronuclear, $^1H\{^{31}P\}$, las cuales han permitido el cálculo de la mayoría de las constantes de acoplamiento $J(H-H)$ y $J(H-P)$. Así, el pseudocuartete que aparece a campo bajo corresponde al átomo de hidrógeno metínico del ligando acrilato coordinado, el cual se acopla a los dos protones del otro átomo de carbono del mismo

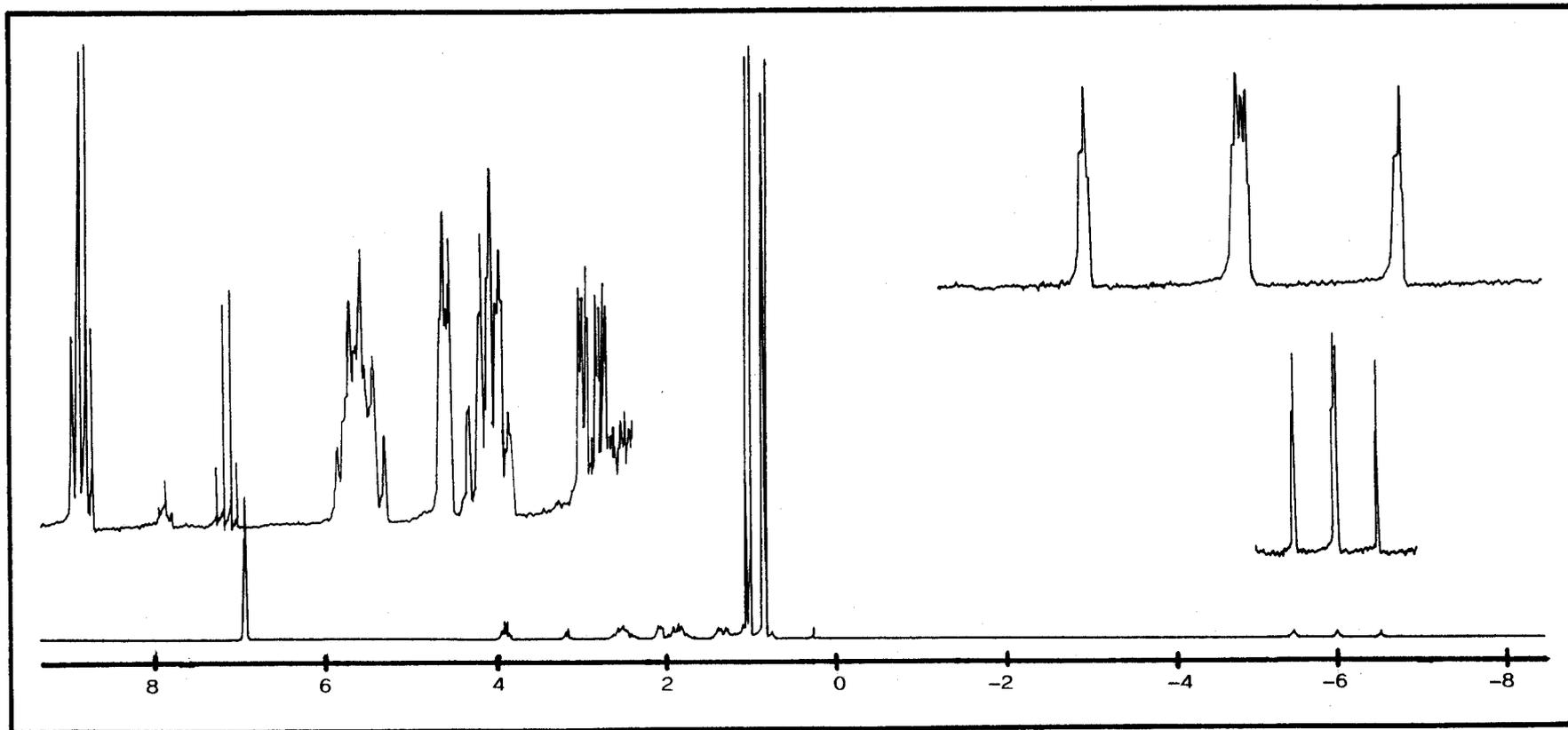
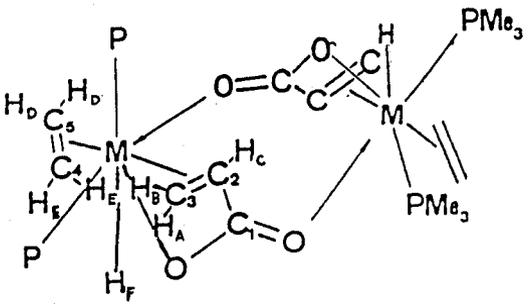


Figura 16. RMN de ^1H (C_6D_6) del compuesto $[\text{MoH}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$ (9).

Complejo	Color	Análisis ^a		IR(cm ⁻¹) ^b	³¹ P(¹ H) ^c					
		C%	H%		δ	² J(P-P)				
 <p>M:MO</p>	Blanco	37'2	7'4	1790 Mo-H	29'6 d					57 Hz
		(37'9)	(7'5)	1510 COO	34'4 d					
	¹³ C(¹ H) ^c									
	PMe ₃	¹ J(C-P)	C ₄ y C ₅	² J(C-P)	C ₁	C ₂	² J(C-P)	C ₃	² J(C-P)	
	15'7 d	30 Hz	41'9 dd	9'5 Hz	179'4 sa	61'5 d	3'5 Hz	47'3 d	5'9 Hz	
	18'2 d	29 Hz	46'9 dd	2'4 Hz 11'7 Hz 4'1 Hz						
	¹ H ^c									
	PMe ₃	A	B	C	D	E	F			
	0'87 d 1'06 d	1'36 ddd**	2'12 m	3'99 sc*	1'89 m	2'56 m	-6'07 ddt***			

^aValores calculados entre paréntesis. ^bEn Nujol. ^cEspectros registrados en C₆D₆ a 20°C (d=doblete, m=multiplete, sa=señal ancha, dd=doble doblete, sc= pseudocuartete, ddd= doblete de doblete de doblete, ddt=doblete de doblete de triplete). * ³J(H_C-H_A) = ³J(H_C-H_B) = ³J(H_C-P) = 7 Hz. ** ³J(H_A-P) = 18'5 Hz; ³J(H_A-H_C) = 7 Hz; ²J(H_A-H_B) = 2'6 Hz. *** ³J(H_F-H) = 2'3 Hz; ²J(H_F-P) = 105 y ²J(H_F-P) = 99 Hz.

Tabla 3. Datos analíticos y espectroscópicos del compuesto $[\text{MoH}(\text{H}_2\text{CCHCOO})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$ (9).

ligando, $-\text{CH}=\text{CHH}$, con la misma constante (${}^3J(\text{H-H}) \simeq 7 \text{ Hz}$) y a uno de los átomos de fósforo con igual constante (${}^3J(\text{H-P}) \simeq 7 \text{ Hz}$). El hidruro origina la señal a campo alto acoplándose fuertemente a los dos átomos de fósforo con constantes distintas: ${}^2J(\text{H-P}_A) = 105$ y ${}^2J(\text{H-P}_X) = 99 \text{ Hz}$ y a otros dos núcleos de hidrógeno con la misma constante (${}^3J(\text{H-H}) \simeq 7 \text{ Hz}$). Los dos átomos de hidrógeno del grupo metilénico del ligando acrilato puente resuenan a 2.12 (multiplete) y 1.36 ppm (doble doblete de doblete). Esta última señal se acopla a uno de los núcleos de fósforo (${}^3J(\text{H-P}) = 18.5 \text{ Hz}$), al protón del carbono metínico (${}^3J(\text{H-H}) = 7 \text{ Hz}$) y al protón unido al mismo átomo de carbono del ligando acrilato (${}^3J(\text{H-H}) = 2.6 \text{ Hz}$). Para finalizar, las asignaciones de los protones del ligando etileno corresponden a las señales que restan: dos multipletes centrados a 1.89 (2 H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) y 2.56 ppm (2 H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$).

La reacción entre el complejo $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ y el CO_2 que se acaba de describir, constituye un excelente ejemplo de un proceso de activación simultánea del dióxido de carbono y un sustrato orgánico (etileno, C_2H_4) en la esfera de coordinación de un metal de transición para producir una molécula orgánica de interés técnico (ácido acrílico) por formación de nuevos enlaces C-C.

Llegados a este punto conviene efectuar algunas observaciones sobre la génesis del ligando acrilato en la transformación anterior y en particular sobre el mecanismo del acoplamiento $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CO}_2$. Este problema se ha analizado teóricamente aunque no se han podido extraer conclusiones definitivas.⁵⁹

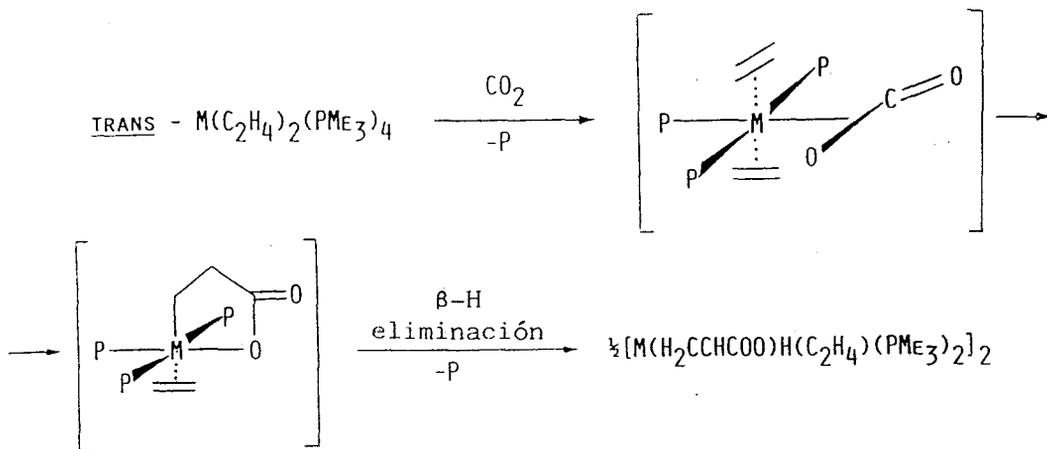
Diversos estudios realizados con anterioridad por nuestro grupo de trabajo han puesto claramente de manifiesto la

facilidad con que se disocia uno de los ligandos PMe_3 del complejo *trans*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ y se sustituye por ligandos aceptores π como el CO , los isonitrilos CNR , o incluso el N_2 .³² Es en consecuencia razonable suponer que el primer paso en la transformación que se considera es la sustitución de un grupo PMe_3 por CO_2 con formación de una especie intermedia, no detectada, " $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO}_2)(\text{PMe}_3)_3$ ". Esta podría evolucionar a través de tres caminos de reacción diferentes: (a) inserción del CO_2 en uno de los enlaces C-H del etileno seguida de emigración del átomo de H al metal; (b) adición oxidante al metal de uno de los enlaces C-H vinílicos para dar un hidruro-vinilo y posterior inserción del CO_2 en el enlace Mo-C que resulta; (c) acoplamiento oxidante del CO_2 y el C_2H_4 con formación de una metalalactona de cinco miembros que por eliminación β produciría la estructura de hidruro-acrilato. Tras cualquiera de estos procesos la disociación de otro ligando PMe_3 y la dimerización de la especie que resulta darían lugar al complejo $[\text{MoH}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$, cuya formulación dimérica es la que normalmente se encuentra con ligandos bifuncionales de este tipo.⁵⁸ Aunque no se ha efectuado un análisis mecanístico de este proceso y por otra parte las tres rutas antes mencionadas encuentran precedentes en la bibliografía, existen algunos indicios que parecen avalar el tercero de los mecanismos citados.

El (a) requiere generalmente la activación previa de un enlace C-H y en consecuencia el proceso corresponde a la inserción del CO_2 en un enlace M-C formado "in situ".^{3,25,60} Se conoce sin embargo al menos un caso en el que se produce la inserción reversible⁶¹ del CO_2 en un enlace PC-H, que corresponde a diversos complejos de Pd conteniendo al ligando etil(difenilfosfino-acetato). De otro lado, en el camino (b) se postula la adición oxidante de un enlace C-H al átomo de Mo, proceso observado por ejemplo en la reacción del C_2H_4 con algunos complejos de Rh e Ir.⁶² Tanto en un caso como en el otro (es decir

en las rutas a y b) se supone que los enlaces C-H del etileno se encuentran activados, hipótesis para la que no existe base experimental alguna. Es más, la ausencia de reacción en el tratamiento del complejo $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ con LiBu^n en presencia de TMED (TMED = $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$) está en contra de esta suposición.

El tercer mecanismo postula, como se ha dicho, un acoplamiento oxidante del CO_2 y el C_2H_4 sobre el centro metálico, proceso que se encuentra ampliamente documentado en la bibliografía.^{8,12,63,64} Aunque los metalaciclos que resultan son por lo general estables respecto a la β -eliminación^{8,12} se conocen algunos sistemas en los que esta reacción ocurre con facilidad.^{63,64} La elevada densidad de carga negativa que existe sobre el átomo de Mo en el compuesto $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ parece favorecer este proceso, el cual se puede representar como se muestra en el Esquema 5.



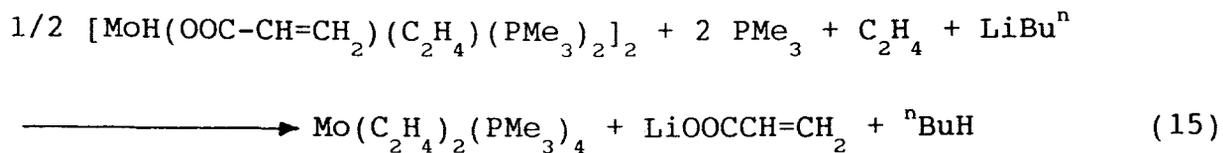
Esquema 5. Mecanismo propuesto para el acoplamiento $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CO}_2$ en complejos de molibdeno.

III.3.2. Reacciones de desplazamiento, funcionalización del ligando acrilato y otros procesos relacionados.

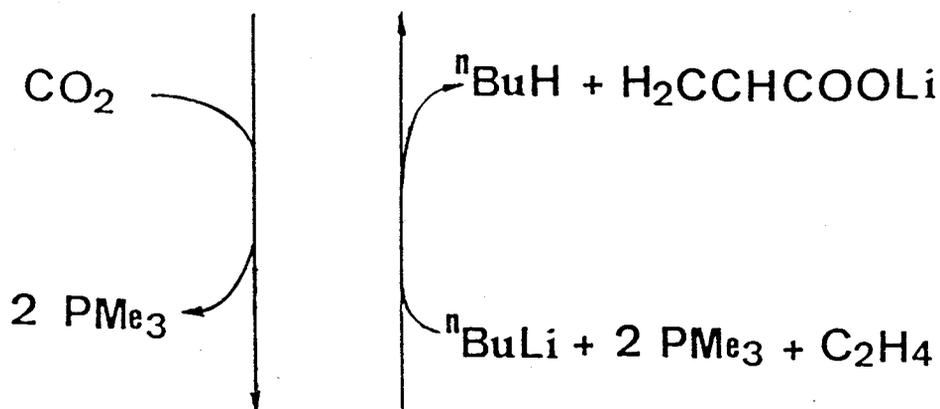
III.3.2.1. Propiedades del Complejo $[\text{MoH}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$ (9)

Como extensión obvia de los resultados expuestos en el apartado anterior se ha investigado la reactividad del compuesto 9, en particular en reacciones de sustitución, desplazamiento o transformación del ligando orgánico coordinado. Entre las reacciones investigadas figuran las siguientes: (a) $\text{LiBu}^n + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{PMe}_3$, (b) CO y (c) $\text{H}_2 + \text{PMe}_3$.

(a) Un objetivo de gran interés en relación con la formación de un ligando acrilato en la esfera de coordinación del metal es la consecución de un proceso cíclico, a ser posible catalítico, que permitiera la obtención de derivados del ácido acrílico. Los diversos intentos realizados para conseguir ácido acrílico, o bien un derivado del mismo, en condiciones catalíticas han tenido resultados negativos, pero no así los de conseguir un proceso cíclico estequiométrico. El complejo *trans*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ se obtiene a partir del acrilato 9 por adición de la cantidad estequiométrica de LiBu^n , bajo atmósfera de etileno y en presencia de PMe_3 . Durante la reacción se forma un precipitado blanco que se identifica como acrilato de litio, $\text{LiOOCCH}=\text{CH}_2$, por comparación de sus propiedades espectroscópicas (IR, RMN de ^1H) con las de una muestra pura de esta sustancia. La reacción estequiométrica sería:



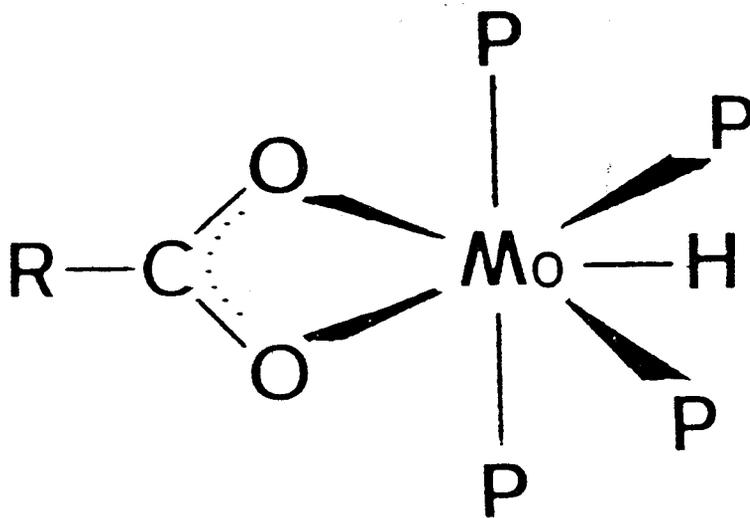
y el proceso cíclico podría representarse como se indica en el Esquema 6. Este proceso corresponde, formalmente, a la reacción de carboxilación de etileno (ecuación 14).



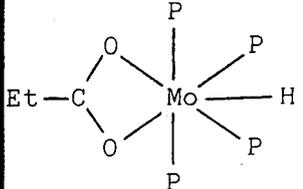
Esquema 6. Proceso cíclico que representa, formalmente, la reacción de carboxilación de etileno : $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$.

(b) Con el objetivo de liberar el ácido acrílico del complejo 9 se han investigado distintas reacciones de sustitución. En particular, la reacción con CO tiene lugar con eliminación reductora y formación de una mezcla de derivados carbonilados $\text{Mo}(\text{CO})_x(\text{PMe}_3)_{6-x}$ ($x = 4,5$). Los intentos de identificar el ácido acrílico, bien por CG o RMN, incluso cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de hidroquinona para evitar su polimerización, han resultado infructuosos.

(c) La interacción del hidruro-acrilato 9 con H_2 en condiciones suaves ($20^\circ C$, 1 atm. H_2) produce una disolución de color rojo de la que se aislan, en condiciones adecuadas, cristales rojos de un hidruro-propionato complejo de composición $MoH(OOCCH_2CH_3)(PMe_3)_4$ (10). El espectro de IR de este compuesto presenta una banda de intensidad media a 1725 cm^{-1} debido al ligando hidruro y otra de mayor intensidad a 1540 cm^{-1} , que se atribuye a la vibración de tensión del grupo carboxilato. Los datos espectroscópicos de RMN de este complejo (Tabla 4) están en concordancia con la formulación propuesta y responden a una estructura como la representada en XVIII. Este tipo de estructura ha sido propuesta por Wilkinson y colaboradores en otros complejos de similar formulación y demostrada mediante estudios de difracción de rayos X.⁶⁵ Las propiedades químicas del compuesto 10 se describen en el siguiente apartado.



XVIII

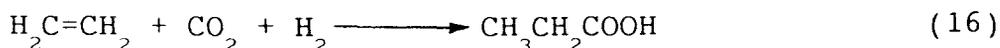
Compuesto	Análisis ^a				³¹ P(¹ H) ^c			
	Color	Rdto(%)	C%	H%	IR(cm ⁻¹) ^b		² J(P-P)	
 <chem>MoH(OOCCH2CH3)(PMe3)4</chem>	Rojo	75	38'2 (38'0)	8'9 (8'9)	1725 1540	Mo-H OOCR	5'8 t 38'6 t	21 Hz
	¹ H ^c				¹³ C(¹ H) ^c			
	PMe ₃	CH ₃	CH ₂	Mo-H ^d	PMe ₃	CH ₃	CH ₂	COO
	1'21t 1'49di	1'20t	2'24c	-8'42 tt	20'9 t 27'5 st	9'7 s	30'8 s	178'1 sa

^aValores calculados entre paréntesis. ^bEn Nujol. ^cEspectros registrados en C₆D₆ a 20°C (s=singulete, d=doblete, t=triple-
te, c=cuartete, tt=tripleto de tripleto, di=doblete con intensidad central, sa=señal ancha, st=pseudotripleto).
^d²J(H-P_A)=86'9; ²J(H-P_X)=11'3 Hz.

Tabla 4. Datos analíticos y espectroscópicos del compuesto MoH(OOCCH2CH3)(PMe3)4 (10).

III.3.2.2. Propiedades del complejo $\text{MoH}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_4$ (10).

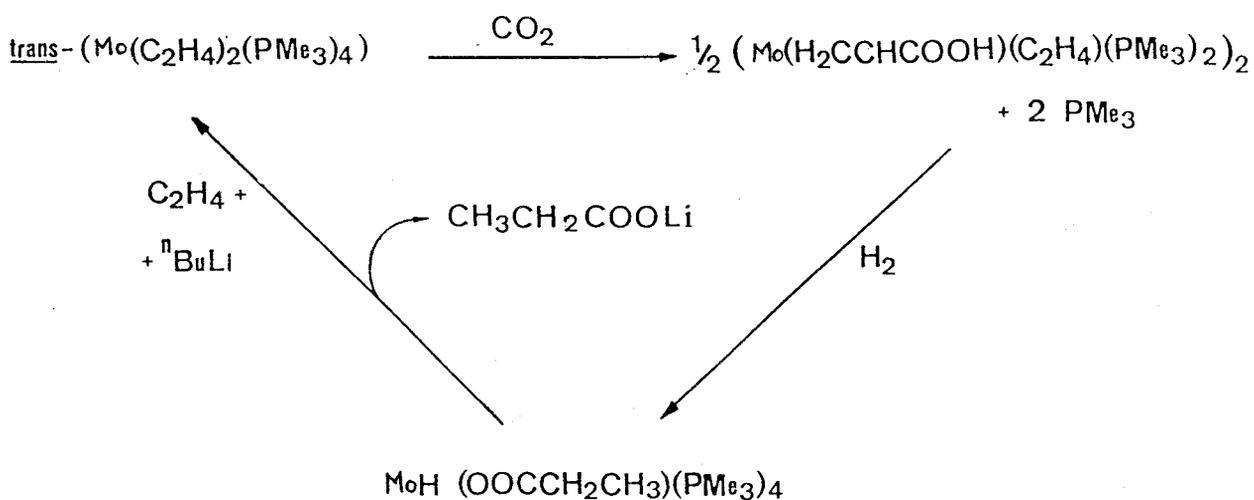
La reacción que conduce al complejo 10 corresponde a la última etapa de un proceso global de generación de un ligando propionato en la esfera de coordinación del metal a partir de un ligando etileno y dióxido de carbono. Formalmente, este proceso corresponde a la reacción de hidrocarboxilación del etileno (ecuación 16), que en ausencia del derivado metálico es un proceso cinéticamente muy desfavorable.



Al igual que en el caso del hidruro-acrilato complejo, un objetivo de extraordinario interés sería la consecución de un proceso cíclico, preferentemente catalítico, y con este propósito se han investigado algunas reacciones del hidruro-propionato complejo. De las reacciones ensayadas se discutirán únicamente aquéllas en las que los resultados han sido positivos: (a) reacción con CO y (b) reacción con LiBu^n bajo atmósfera de etileno.

(a) La reacción con CO (~ 2 atm) transcurre con facilidad a la temperatura ambiente en aproximadamente 1-2 h. La fracción organometálica está constituida por los carbonil-derivados $\text{cis-Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_4$ y $\text{mer-Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3$ como productos mayoritarios identificados espectroscópicamente (IR y RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$). El ácido propiónico formado en la reacción de eliminación reductora se identificó mediante RMN de ^1H , previa extracción con agua de la mezcla de reacción.

(b) La reacción del complejo 10 con LiBu^n bajo atmósfera de etileno permite la regeneración del derivado etilénico $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ (8). En el medio de reacción se forma un sólido blanco, que tras su aislamiento puede caracterizarse como el propionato de litio por simple comparación de sus espectros de RMN con los de una muestra obtenida por reacción del ácido propiónico con Li_2CO_3 . Así pues, esta reacción constituye la etapa final que cierra el proceso cíclico que permite la obtención estequiométrica de ácido propiónico a partir de etileno, dióxido de carbono e hidrógeno como se muestra en el esquema 7. El proceso global se podría representar mediante la reacción anteriormente mencionada de hidrocarboxilación de etileno (ecuación 16).

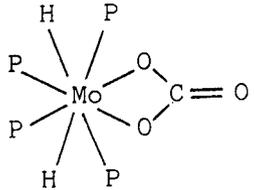


Esquema 7. Proceso cíclico que representa, formalmente, la reacción de hidrocarboxilación de etileno: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.

III.3.2.3. Reacción del complejo $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ con CO_2/H_2 .

Con la finalidad de efectuar una síntesis más directa del hidruro-propionato complejo 10, y dentro de los estudios encaminados a conseguir un proceso cíclico estequiométrico de hidroxicar-boxilación de etileno, se llevó a cabo la reacción del complejo $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ con una mezcla de $\text{CO}_2:\text{H}_2$ (1:1, 4 atm.) a la temperatura ambiente. Esta reacción no conduce sin embargo al complejo esperado sino que, en su lugar, se obtiene como producto mayoritario un sólido amarillo 11, de escasa solubilidad en los disolventes orgánicos comunes, de composición analítica $\text{MoH}_2(\text{CO}_3)(\text{PMe}_3)_4$. Aunque este compuesto se ha caracterizado de forma inequívoca mediante datos analíticos y espectroscópicos (Tabla 5) se desconoce la naturaleza precisa de las especies intermedias implicadas en el proceso de su formación. Antes de comentar los datos espectroscópicos correspondientes a esta sustancia resulta conveniente señalar que el derivado análogo de wolframio, $\text{WH}_2(\text{CO}_3)(\text{PMe}_3)_4$, se obtuvo en nuestro Departamento de manera simultánea aunque independientemente a este trabajo, siguiendo un procedimiento similar.³⁵ La síntesis de este último por otros procedimientos, se ha publicado recientemente en la bibliografía.⁶⁶

La presencia de un ligando hidruro queda plenamente demostrada por la aparición de una banda de intensidad media a 1845 cm^{-1} en el espectro de IR y la existencia de una señal compleja aunque simétrica en el espectro de RMN de ^1H en la zona de campo alto y centrada a -4.5 ppm . La simulación del espectro de RMN de ^1H en la zona de hidruros (Figura 17) permite obtener las siguientes constantes de acoplamiento: Los dos protones se acoplan a dos de los cuatro núcleos de fósforo con igual constante, $^2J(\text{H-P}_A) = 55\text{ Hz}$, y a los otros dos, dada su inequivalencia magnética, con constantes diferentes, $^2J(\text{H-P}_X) = 45$ y $^2J(\text{H-P}_{X'}) = 40\text{ Hz}$.

MoH ₂ (CO ₃)(PMe ₃) ₄	Color	Anal. (%) ^a			IR(cm ⁻¹) ^b	¹ H		³¹ P{ ¹ H}	¹³ C{ ¹ H}	
		C	H	O		Mo-H	PMe ₃		PMe ₃	CO ₃
	Amarillo	33'6 (33'8)	8'4 (8'2)	11'1 (10'4)	1845 Mo-H 1605 CO ₃	-4'49 tdd ² J(H-P _A)=55Hz ² J(H-P _X)=45Hz ² J(H-P _X)=40Hz	1'28t 1'44di	-24'1t 1'7t ² J(P-P)= 17'5 Hz	17'4t 23'8st	164'6t J(C-P)=10Hz

^aValores calculados entre paréntesis. ^bEn Nujol. Espectros de RMN en Cl₂CD₂ a 20°C. (t=triplete, di=doblete con intensidad central st= pseudotriplete, ddt=doblete de doblete de triplete).

Tabla 5. Datos analíticos y espectroscópicos del complejo MoH₂(CO₃)(PMe₃)₄ (11).

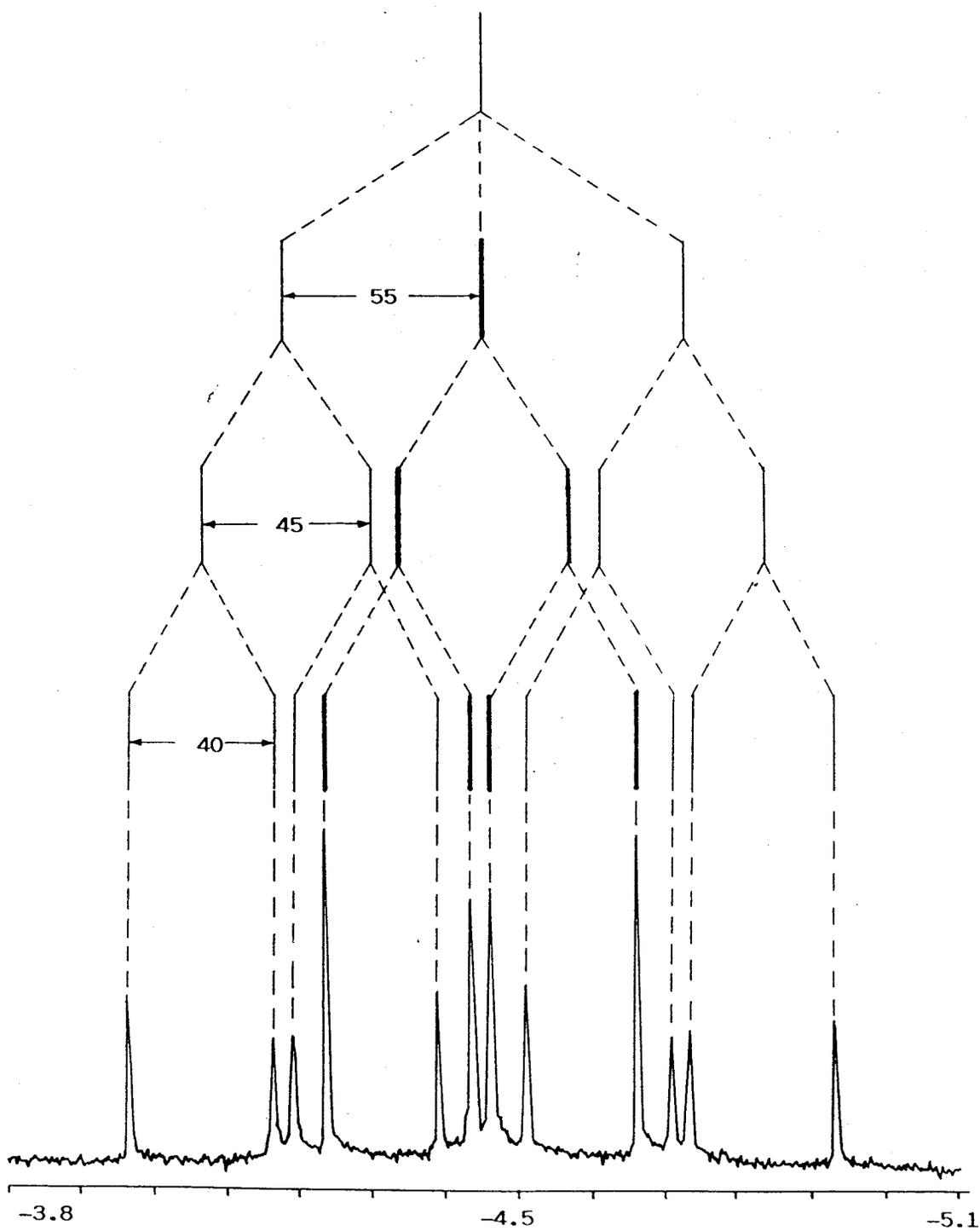
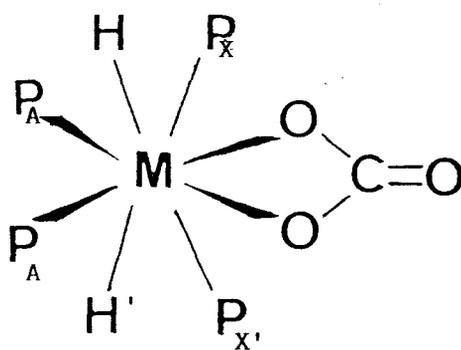


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H (zona de hidruros) del compuesto $\text{MoH}_2(\text{CO}_3)(\text{PMe}_3)_4$ (11).

De igual modo, la presencia en el espectro de IR de una banda intensa centrada a 1605 cm^{-1} y la aparición en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de una señal a campo bajo (164.6 ppm, triplete, $^3J(\text{C-P}) = 10\text{ Hz}$) son indicativas de la existencia de un ligando carbonato. La zona en la que aparece la banda de IR sugiere naturaleza bidentada para dicho ligando.³⁸

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de este complejo muestra un conjunto de señales característico de un sistema de spin A_2X_2 : $\delta_A = 24.1$, $\delta_X = 1.7$, $^2J(\text{P}_A-\text{P}_X) = 17\text{ Hz}$. Obviamente, la irradiación total de protones suprime la causa de la inequivalencia magnética, anteriormente mencionada, de los núcleos de fósforo. Los datos espectroscópicos comentados y los recogidos en la Tabla 5 están de acuerdo con la estructura XIX propuesta para este complejo.



XIX

La formación de complejos con el ligando carbonato a partir de la reacción de un compuesto de un metal de transición con el CO_2 es un proceso bien documentado en la bibliografía. En el caso que nos ocupa, la formación del ligando carbonato implica la participación del agua en la reacción que conduce a su

formación. Sin embargo, la formación de esta sustancia no parece implicar un proceso de adición oxidante de "ácido carbónico" al complejo de etileno, aunque desde un punto de vista formal pueda parecer así. En efecto, el hidrógeno unido al metal no proviene inicialmente del agua sino del H_2 utilizado para la reacción. Esto queda plenamente demostrado por los siguientes hechos experimentales: (i) El complejo **11** no se forma en la reacción del $trans-Mo(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ con CO_2 y H_2O en ausencia de hidrógeno; y (ii) la reacción del derivado análogo de W, $trans-W(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$, con CO_2/D_2 en presencia de H_2O produce $WD_2(CO_3)(PMe_3)_4$ mientras que la reacción con CO_2/H_2 en presencia de D_2O conduce al complejo $WH_2(CO_3)(PMe_3)_4$. Finalmente si consideramos que la carboxilación del complejo $MoH_4(PMe_3)_4$ produce una mezcla de los compuestos **10** y $MoH(OOCH)(PMe_3)_4$, y que éste último (único producto de la reacción del complejo $MoH_2(PMe_3)_5$ con CO_2) se ha detectado en la mezcla de reacción que conduce a **11**, parece razonable suponer que la formación del $MoH_2(CO_3)(PMe_3)_4$ proceda a través de la protonación de un polihidruro (por ejemplo, $MoH_4(PMe_3)_4$) con "ácido carbónico", posiblemente a través de una especie conteniendo ligandos hidruro y bicarbonato. Las observaciones experimentales antes comentadas estarían de acuerdo con la ruta propuesta, aunque hasta el presente no existen evidencias experimentales que la demuestren fehacientemente.

IV. CONCLUSIONES

1. La reacción del complejo $cis\text{-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ con CO_2 conduce, en condiciones apropiadas, a la formación del derivado de dióxido de carbono $trans\text{-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$, el primer bis-aducto de CO_2 descrito en la bibliografía. Diversos estudios químicos y espectroscópicos de IR y de RMN multinuclear (^1H , ^{31}P y ^{13}C), llevados a cabo con este compuesto y con los correspondientes isotopómeros enriquecidos en $^{13}\text{CO}_2$, permiten concluir que las dos moléculas de CO_2 se encuentran en posiciones mutuamente *trans* y que se unen al metal en la forma dihapto, a través de un átomo de C y de uno de los de oxígeno. Aunque este derivado exhibe comportamiento fluxional en disolución, en el estado fundamental los dos ligandos CO_2 presentan una configuración mutuamente alternada, aunque eclipsando a los vectores P-Mo-P del plano ecuatorial.

2. El compuesto $trans\text{-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ es relativamente estable térmicamente, tanto en estado sólido como en disolución. Aunque algunas de sus reacciones tienen lugar con desprendimiento del dióxido de carbono coordinado, la fortaleza de las uniones Mo- CO_2 se pone claramente de manifiesto en su interacción con isonitrilos, que origina derivados de composición $trans,mer\text{-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{CNR})(\text{PMe}_3)_3$, cuya estructura se ha demostrado inequívocamente mediante difracción de rayos X de monocristal para los derivados de *iso*-propilo y bencilo ($\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ y $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, respectivamente). Es interesante hacer notar que la presencia del ligando isonitrilo en la esfera de coordinación del átomo metálico aumenta considerablemente la estabilidad térmica de estos bis-aductos de CO_2 .

3. Si la reacción del complejo *cis*-Mo(N₂)₂(PMe₃)₄ con dióxido de carbono se lleva a cabo en disolventes aromáticos o de naturaleza polar (éter, tetrahidrofurano, acetona, etc.) se obtienen de forma mayoritaria los carbonil-carbonato derivados Mo(CO₃)(CO)(PMe₃)₄ y [Mo(CO₃)(CO)(PMe₃)₃]₂. Estos compuestos, fácilmente interconvertibles, se forman mediante un proceso de dimerización reductora del CO₂: $2 \text{CO}_2 + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}$ en el que el átomo metálico actúa como agente donador de electrones. La existencia de este proceso redox se ha demostrado mediante estudios isotópicos utilizando CO₂ enriquecido en ¹³C.

4. Sobre la base de numerosas observaciones experimentales obtenidas durante la realización de este trabajo, se ha propuesto un mecanismo que explica la formación independiente o simultánea, según las condiciones de reacción, de los productos de coordinación, 2, y desproporción, 3 y 4. La suposición básica en dicho mecanismo es que la especie pentacoordinada intermedia, XV, puede experimentar ambos tipos de procesos. En disolventes apolares y no donadores, y en ausencia de PMe₃ libre, se favorece la coordinación, mientras que la ocupación de la posición de coordinación vacante de XV mediante moléculas de disolvente o de fosfina libre favorece la reacción de desproporción.

5. En presencia de pequeñas cantidades de agua la interacción de CO₂ con el complejo *cis*-Mo(N₂)₂(PMe₃)₄ conduce además a la formación de una especie polinuclear de valencia mixta Mo(II)-Mo(V) en la que existe un ligando CO₃²⁻ actuando como puente bidentado entre los cuatro átomos de molibdeno presentes en la molécula. Esta forma de enlace no se había observado con anterioridad en la bibliografía. Los datos obtenidos en este trabajo permiten deducir la participación del complejo dimérico 3 en la formación del citado cluster 7.

6. La reacción del complejo *trans*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ con CO_2 conduce al compuesto $[\text{MoH}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$, una especie dímica que contiene dos ligandos acrilato actuando como puentes entre los dos átomos metálicos. La reacción observada, el acoplamiento de ligandos CO_2 y C_2H_4 para dar derivados del ácido acrílico, es de fundamental importancia en lo que respecta a la posible utilización industrial del CO_2 y no encuentra precedente en la bibliografía.

7. El acrilato complejo mencionado en la conclusión anterior experimenta una reacción de hidrogenación en condiciones extremadamente suaves con producción del propionato $\text{MoH}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_4$. De manera formal puede decirse que el ligando propionato resulta de una reacción de hidrocarboxilación del etileno.

8. Los ligandos acrilato y propionato de los compuestos anteriormente reseñados pueden liberarse en forma de sales de litio mediante tratamiento con LiBu^n bajo atmósfera de etileno. Estos procesos, que regeneran el producto inicial *trans*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$, permiten obtener en secuencia cíclica, aunque no catalítica, derivados simples de los ácidos acrílico y propiónico a partir de etileno, dióxido de carbono y en su caso hidrógeno.

V. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Revisiones recientes sobre la química del dióxido de carbono:
 - (a) Walter, D. *Coord. Chem. Rev.* 1987, 79, 135.
 - (b) Braunstein, P.; Matt, D.; Nobel, D. *Chem. Rev.* 1988, 88, 747.
 - (c) Behr, A. *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*; VCH Publishers: Weinheim, FRG, 1988.
 - (d) Behr, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 661.
- 2.- Aresta, M.; Nobile, C.F.; Albano, V.G.; Forni, E.; Manassero, M. *J.C.S., Chem. Comm.* 1975, 636.
- 3.- Herskovitz, T.; Guggenberger, L.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 1616.
- 4.- Bristow, G.S.; Hitchcock, P.B.; Lappert, M.F. *J.C.S., Chem. Comm.* 1981, 1145.
- 5.- Gambarotta, S.; Arena, F.; Floriani, C.; Zanazzi, P.F. *J. Am. Soc. Chem.* 1982, 104, 5082.
- 6.- Calabrese, J.C.; Herskovitz, T.; Kinney, J.B. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 5914.
- 7.- Gambarotta, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 2985.
- 8.- Cohen, S.A.; Bercaw, J.E. *Organometallics* 1985, 4, 1006.
- 9.- Demerseman, B.; Mahé, R.; Dixneuf, P.H. *J.C.S., Chem. Comm.* 1984, 1394.
- 10.- Bellón, P.L.; Cenini, S.; Demartin, F.; Pizzotti, M.; Porta, F. *J.C.S., Chem. Comm.* 1982, 265.

- 11.- (a) Hoberg, H.; Schaefer, D.; Burkhart, G.; Krüger, K.; Romao, M.J. *J. Organomet. Chem.* 1984, 266, 203. (b) Hoberg, H.; Schaefer, D. *J. Organomet. Chem.* 1983, 251, C51.
- 12.- (a) Hoberg, H.; Burkhart, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* 1982, 21, 76. (b) Hoberg, H.; Schaefer, D.; Burkhart, G. *J. Organomet. Chem.* 1982, 228, C21.
- 13.- Hoberg, H.; Oster, B.W. *J. Organomet. Chem.* 1984, 266, 321.
- 14.- (a) Hoberg, H.; Schaefer, D.; Oster, B.W. *J. Organomet. Chem.* 1984, 266, 313. (b) Hoberg, H.; Schaefer, D. *J. Organomet. Chem.* 1983, 255, C15. (c) Hoberg, H.; Apotecher, B. *J. Organomet. Chem.* 1984, 270, C15.
- 15.- (a) Hoberg, H.; Sümmerrmann, K. *J. Organomet. Chem.* 1985, 275, 239. (b) Hoberg, H.; Sümmerrmann, K. *J. Organomet. Chem.* 1984, 264, 279. (c) Hoberg, H.; Radine, K.; Milchereit, A. *J. Organomet. Chem.* 1985, 280, C60.
- 16.- (a) Walther, D.; Dinjus, E.; Sieler, J.; Thanh, N.N.; Schade, W.; Leban, I. *Z. Naturforsch* 1983, 38b, 835. (b) Walther, E.; Dinjus, E.; Sieler, J.; Andersen, L.; Lindqvist, O. *J. Organomet. Chem.* 1984, 276, 99. (c) Walther, E.; Dinjus, E.; Görls, H.; Sieler, J.; Lindqvist, O.; Andersen, L. *J. Organomet.* 1985, 286, 103.
- 17.- Ibers, J.A. *Chem. Soc. Rev.* 1982, 11, 57.
- 18.- Krogsrud, S.; Komiya, S.; Ito, T.; Ibers, J.A.; Yamamoto, A. *Inorg. Chem.* 1976, 15, 2798.

- 19.- Carmona, E.; Marín, J.M.; Palma, P.; Paneque, M.; Poveda, M.L. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 1895.
- 20.- Carmona, E.; Palma, P.; Poveda, M.L. *Polyhedron* 1990, 9, 1447.
- 21.- Chatt, J.; Kubota, M.; Leigh, G.J.; March, T.C.; Mason, R.; Yarrow, D.J. *J.C.S., Chem. Comm.* 1974, 1033.
- 22.- Fachinetti, G.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 1767.
- 23.- (a) Fong, L.K.; Fox, J.R.; Cooper, N.J. *Organometallics* 1987, 6, 223. (b) Dahlenburg, L.; Pietsch, B. *Chem. Ber.* 1989, 122, 2085. (c) Dahlenburg, L.; Pietsch, B. *J. Organomet. Chem.* 1989, 378, 199.
- 24.- (a) Lee, G.R.; Maher, J.M.; Cooper, N.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 2956. (b) Allen, D.L.; Green, M.L.H.; Bandy, J.A. *J.C.S., Dalton Trans.* 1990, 541.
- 25.- Karsch, H.H. *Chem. Ber.* 1977, 110, 2213.
- 26.- Belmore, K.A.; Vanderpool, R.A.; Tsai, J.-C.; Khan, M.A.; Nicholas, K.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2004.
- 27.- Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Marín, J.M.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, M.L.; Ruíz, C. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 28, 1895.
- 28.- Reinking, M.K.; Ni, J.; Fanwick, P.E.; Kubiak, C.P. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 6454.

- 29.- Wolfsberger, W.; Schmidbaur, H. *Synt. and React. Inorg. Metal-Org. Chem.* 1974, 4, 149.
- 30.- Anker, M.W.; Chatt, J.; Leigh, G.J.; Weed, A.G. *J.C.S., Dalton Trans.* 1975, 2639.
- 31.- Gokel, G.W.; Widera, R.P.; Weber, W.P. *Org. Synt.* 1976, 55, 96.
- 32.- Carmona, E.; Marín, J.M.; Poveda, M.L.; Atwood, J.L.; Rogers, R.D. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 3014.
- 33.- Carmona, E.; Marín, J.M.; Poveda, M.L.; Rogers, R.D.; Atwood, J.L. *J. Organomet. Chem.* 1982, 238, C63.
- 34.- (a) Poilblanc, R.; Bigorgne, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962, 5, 1301. (b) Mathieu, R.; Poilblanc, R. *Inorg. Chem.* 1970, 9, 2030. (c) Mathieu, R.; Poilblanc, R. *J. Organomet. Chem.* 1976, 104, 323.
- 35.- Alvarez, R.; Carmona, E.; Galindo, A.; Gutiérrez, E.; Marín, J.M.; Monge, A.; Poveda, M.L.; Ruíz, C.; Savariault, J.M. *Organometallics* 1989, 8, 2430.
- 36.- (a) Broadhurst, P.V.; Johnson, B.F.G.; Lewis, J.; Raithby, P.R. *J.C.S., Chem. Comm.* 1982, 140. (b) Maj, J.J.; Rae, A.D.; Dahl, L.F. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 4278. (c) Hoyer, E. *Comments Inorg. Chem.* 1983, 2, 261. (d) Harris, H.A.; Rae, A.D.; Dahl, L.F. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 4739. (e) Bianchini, C.; Mealli, C.; Meli, A.; Sabat, M.; Zanello, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 185.

- 37.- Bachmann, C.; Demynck, J.; Veillard, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 2366.
- 38.- Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4 ed.; Wiley: New York, 1986.
- 39.- Byrne, J.W.; Blaser, H.U.; Osborn, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 3871.
- 40.- *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Jackman, L.M., Cotton, F.A., Eds.; Academic Press: New York, 1982.
- 41.- Carmona, E.; Muñoz, M.A.; Pérez, P.J.; Poveda, M.L. *Organometallics* 1990, 9, 1337.
- 42.- Lin, I.J.B.; Chen, H.W.; Fackler, J.P. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 394.
- 43.- (a) Gould, R.O.; Gunn, A.M.; van der Hark, J.E.M. *J.C.S., Dalton Trans.* 1976, 1713. (b) Pascuali, M.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 3847.
- 44.- Werner, H.; Bertleff, W.; Zimmer-Gasser, E.; Schubert, U. *Chem. Ber.* 1982, 115, 1004.
- 45.- Carmona, E.; Galindo, A.; Marín, J.M.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Ruíz, C. *Polyhedron* 1988, 7, 1831.
- 46.- (a) Harris, R.K. *Can. J. Chem.* 1964, 42, 2275. (b) Jesson, J.P. en *Transition Metal Hydrides*, Muetterties, P.L. Ed., Decker: New York, 1971. Cap. 4.

- 47.- Abraham, R.J.; Loftus, P. *Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Wiley: New York, 1985.
- 48.- Sánchez-Marcos, E.; Caballol, R.; Trinquier, G.; Bartherlat, J.C. *J.C.S., Dalton Trans.* 1987, 2373.
- 49.- Carmona, E.; Sánchez, L.; Marín, J.M.; Poveda, M.L.; Atwood, J.L.; Priester, R.D.; Rogers, R.D. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 3214.
- 50.- Carmona, E.; Wilkinson, G.; Rogers, R.D.; Hunter, W.E.; Zaworotko, M.J.; Atwood, J.L. *J.C.S., Dalton Trans.* 1980, 229.
- 51.- Desmond, T.; Lalor, F.J.; Ferguson, G.; Ruhl, B.; Parvez, M. *J.C.S., Chem. Comm.* 1983, 55.
- 52.- (a) Palmer, D.A.; Van Eldik, R. *Chem. Rev.* 1983, 83, 651. (b) Einstein, F.W.B.; Willis, A.C. *Inorg. Chem.* 1981, 20, 609.
- 53.- Stiefel, E.I. *Prog. Inorg. Chem.* 1977, 22, 1.
- 54.- Sato, M.; Tatsumi, T.; Kodama, T.; Hidai, M.; Uchida, T.; Uchida, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 4447.
- 55.- Pérez, P.J. Resultados no publicados.
- 56.- Leigh, G.J.; Richards, R.L. en *Comprehensive Coordination Chemistry*, Wilkinson, G.; Guillard, R.D. Mc. Cleverty, J.A., Eds.; Pergamon Press: Oxford 1987, Vol. 3, Cap. 36.2.
- 57.- Chatt, J.; Hussain, W.; Leigh, G.J. *Transition Met. Chem.* 1983, 8, 383.

- 58.- Hohmann, F.; Dieck, H.T.; Krüger, C.; Tsay, Y.H. *J. Organomet. Chem.* 1979, 171, 353.
- 59.- Branchadell, V.; Dedieu, A. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 3966.
- 60.- (a) Herskovitz, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 2391. (b) Ittel, S.D.; Tolman, C.A.; English, A.D.; Jesson, J.P. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 7577. (c) English, A.D.; Herskovitz, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 1648. (d) Green, M.L.H.; Parkin, G.; O'Hare, D.; Wong, L.; Derome, A.E. *J. Organomet. Chem.* 1986, 317, 61. (e) Behr, A.; Hedtweck, E.; Hermann, W.A.; Keim, W.; Kipshagen, W. *Organometallics* 1987, 6, 2307.
- 61.- Braunstein, P.; Matt, D.; Dusauroy, Y.; Fischer, J.; Mitschler, A.; Ricard, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 5115.
- 62.- (a) Fryzuk, M.D.; Jones, T.; Einstein, F.W.B. *Organometallics* 1984, 3, 185. (b) Ghost, C.K.; Hoyano, J.K.; Kreutz, K.; Graham, W.A.G. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 5480.
- 63.- Hoberg, H.; Jenni, K.; Angermund, K.; Krüger, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 153.
- 64.- (a) Hoberg, H.; Peres, Y.; Milchereit, A. *J. Organomet. Chem.* 1986, 307, C41. (b) Hoberg, H.; Peres, Y.; Krüger, C.; Tsay, Y.H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 771.
- 65.- Lyons, D.; Wilkinson, G.; Thornton-Pett, M.; Hursthouse, M.B. *J.C.S., Dalton Trans.* 1984, 695.
- 66.- Allen, D.L.; Green, M.L.H.; Bandy, J.A. *J.C.S., Dalton Trans.* 1990, 541.

Rafael Alvarez Scholl
Carbono Actwacion de Fileno y dióxido de
libdous mediante complejos de Mo

Apto Ann Lande
Diciembre 1991

Ma Camm Punta

~~[Signature]~~

11

[Signature]

[Signature]

[Signature]

Rafael Scholl



500434500