

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**Reacciones de sustitución en halocarbonilcomplejos de MO
(II) y W (II) por ligandos aniónicos (S-S) dadores**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Felisa Perpiñán Vielba

Madrid, 2015

María Felisa Perpiñán Vielba

TP
1981

131



* 5 3 0 9 8 5 6 1 7 6 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x - 53 - 044114 - 2

REACCIONES DE SUSTITUCION EN HALOCARBONILCOMPLEJOS DE MO(II)
y W(II) POR LIGANDOS ANIONICOS (S-S) DADORES

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1981



BIBLIOTECA

© María Felisa Perpiñan Vielba
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-15931-1981

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense e Instituto de Química Inorgánica "ELHUYAR" - del C.S.I.C., que dirige el Prof. D. Enrique Gutiérrez Ríos, bajo la dirección de la Dra. Dña. Amelia Santos Macías. Agradezco su colaboración a todas las personas que han contribuido a la realización de este trabajo.

INDICE

| | |
|--|----|
| I. INTRODUCCION | 1 |
| I.A. Reacciones de sustitución de halógenos en halocarbonylcomplejos de molibdeno(II) y wolframio(II) | 2 |
| I.B. Aspectos generales de los π -alil-carbonil complejos de Mo(II) y W(II), $ \text{MX}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{L})_2 $ | 6 |
| - Síntesis de π -alil-dicarbonilcomplejos de Mo(II) y W(II) | 6 |
| - Espectros IR y ^1H -RMN de los π -alil-dicarbonil complejos | 7 |
| - Características estructurales | 9 |
| I.C. Aspectos generales de los complejos $ \text{MX}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2 $ y $ \text{MX}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 $ (M = Mo, W) | 11 |
| I.D. Los Xantatos y Ditiocarbamatos | 13 |
| - Xantatos y ditiocarbamatos como especies iónicas libres | 13 |
| - Los ditiocarbamatos y xantatos en sus compuestos de coordinación | 15 |
| II. DISCUSION DE LOS RESULTADOS | 23 |
| II.A. Reacciones de los complejos de tipo $ \text{MBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{L}_2) $ (M= Mo,W; L=2CH ₃ CN, 2py, bipy, dppe) con ligandos (S-S)-dadores, xantatos y ditiocarbamatos | 24 |
| II.A.1. Reacciones de $ \text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2 $ con $\text{M}^{\text{I}}\text{Rxant}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K,Na}$; R = Me, Et, t-Bu, Bz) y $\text{NaRR}'\text{dtc}$ (R,R' = Et, R = Me, R' = H; R = Et, R' = H) | 25 |
| II.A.2. Reacciones de $ \text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2 $ con | |

| | |
|--|-----|
| las sales alcalinas de xantatos (Rxant^- , $\text{R}=\text{Me, Et, Bz}$) y dialquilditiocarbamato - ($\text{RR}'\text{dtc}^-$, $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}=\text{Et}$, $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}=\text{R}'=\text{Et}$) .. | 38 |
| II.A.3. Reacciones de $ \text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy}) $ ($\text{M}=\text{Mo, W}$) con xantatos y ditiocarbamatos alcalinos | 46 |
| II.A.4. Reacciones de $ \text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy}) $ con N-metilditiocarbamato de sodio y metil xan- tato de potasio en presencia de piridina ... | 55 |
| II.A.5. Reacciones de $ \text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{dppe}) $ con metilxantato de potasio y N-metilditiocarba- mato de sodio | 61 |
| II.B. Reacciones de sustitución en complejos $ \text{MoBr}_2(\text{CO})_3$ $(\text{PPh}_3)_2 $ y complejos de tipo $ \text{M}(\text{Rxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3) $. | 63 |
| II.C. Algunos aspectos generales de la descomposición de los complejos aislados en presencia de oxígeno | 70 |
| III. PARTE EXPERIMENTAL | 72 |
| III.A.1. Parte experimental. Generalidades | 73 |
| III.A.2. Preparación y caracterización de los compuestos - del tipo $\text{M}^{\text{I}} \text{Mo}(\text{Rxant})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2 $ y $\text{Na} \text{Mo}(\text{RR}'\text{dtc})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2$ | 74 |
| III.A.3. Preparación y caracterización de los complejos - del tipo $ \text{Mo}(\text{Rxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py}) $ y $ \text{Mo}(\text{RR}'\text{dtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})$ | 91 |
| III.A.4. Preparación y caracterización de los complejos - del tipo $ \text{M}(\text{Rxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy}) $ y $ \text{M}(\text{RR}'\text{dtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy}) $ | 105 |
| III.A.5. Intentos de obtención de $ \text{Mo}(\text{S-S})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2-$ $(\text{py}) $ por reacción de $ \text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy}) $ - con $\text{M}^{\text{I}}(\text{S-S})$ y piridina. (S-S)=Xantato y Ditiocar- | |

| | |
|---|-----|
| Ditiocarbamato | 123 |
| III.A.7. Preparación y caracterización de los compuestos del tipo $M(Rxant)_2(CO)_2(PPh_3)$ (M=Mo,W) | 130 |
| III.B. Productos de partida | 143 |
| III.C. Técnicas de caracterización y estudio | 146 |
| IV. CONCLUSIONES | 148 |
| V. BIBLIOGRAFIA | 152 |

ABREVIATURAS UTILIZADAS EN EL TEXTO

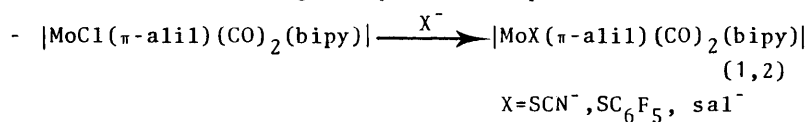
| <u>Abreviatura</u> | <u>Especie</u> | <u>Fórmula</u> |
|---|--|---|
| RR'dtc ⁻ , R ₂ dtc ⁻ | Anión ditiocarbamato | NCSS ⁻ |
| Rxant ⁻ | Anión O-alkilditiocarbonato (xantato) | ROCSS ⁻ |
| Me | Metil | -CH ₃ |
| Et | Etil | -C ₂ H ₅ |
| t-Bu | tert-Butil | -C(CH ₃) ₃ |
| Bz | Bencil | -CH ₂ C ₆ H ₅ |
| P | Pirrolidil | -NC ₄ H ₈ |
| bipy | 2,2'-Bipiridina | C ₁₀ H ₈ N ₂ |
| py | Piridina | C ₅ H ₅ N |
| PPh ₃ | Trifenilfosfina | P(C ₆ H ₅) ₃ |
| dppe | 1,2-Bis(difenilfosfino)etano | C ₂₆ H ₂₄ P ₂ |
| sal | Anión salicilaldehidato | C ₇ H ₆ O ₂ ⁻ |
| pd | Anión 2,4-pentanodionato | C ₅ H ₇ O ₂ ⁻ |
| pda | Di(2-piridil)amina | (C ₅ H ₅ N) ₂ NH |
| diphos | Difosfina (fosfina bidentada) | |
| DMSO | Dimetilsulfóxido | (CH ₃) ₂ SO |
| DMFA | Dimetilformamida | (CH ₃) ₂ NCHO |

I. INTRODUCCION

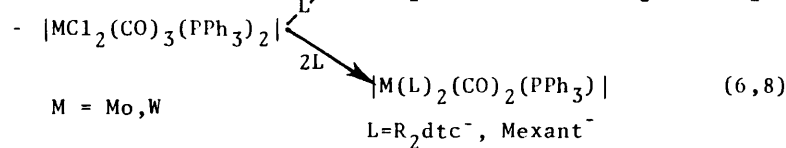
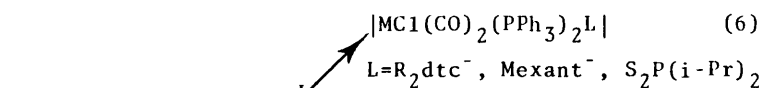
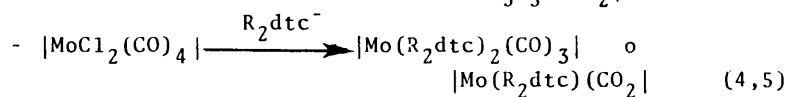
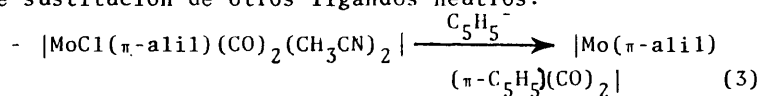
I.A. REACCIONES DE SUSTITUCION DE HALOGENO EN HALOCARBONILCOMPLEJOS DE MOLIBDENO (II) Y WOLFRAMIO (II).

Existen varios tipos de reacciones de sustitución de halógenos en halocarbonilcomplejos de Mo(II) y W(II), de las cuales se dan a continuación varios ejemplos. Entre ellos se incluyen especialmente los casos conocidos de sustitución de halógeno por especies aniónicas (S-S)-dadoras:

1) Sustitución de halógenos por otra especie aniónica:

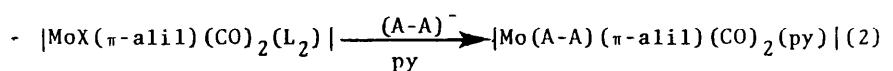


2) Sustitución de halógeno por una especie aniónica, acompañada de sustitución de otros ligandos neutros:



La especie aniónica entrante es, en todos los casos, dada ra de más de dos electrones.

3) Sustitución de halógeno y otro ligando neutro, con entrada de un ligando aniónico bidentado y otro neutro:

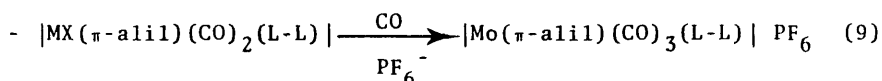


X=Cl, Br, I, NCS,
MeCO₂, CF₃CO₂
PhSO₂, P-MeC₆H₄SO₂

(A-A⁻=R₂dtc⁻, pd (pentano-2,4-dionato)

L=bipy, dpa

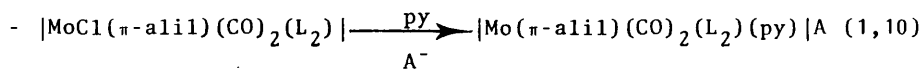
4) Sustitución de halógeno por un ligando neutro con formación de especies iónicas:



M=Mo, W

X=Cl, Br, I

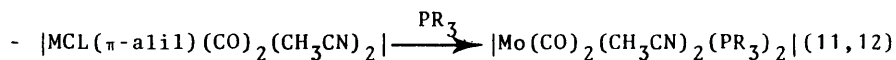
L-L=difosfina



L₂=bipy, RN=CHCH=NR

A⁻=BF₄⁻, BPh₄⁻

5) Sustitución de halógeno y otro ligando aniónico por ligandos monodentados neutros, con cambio de estado de oxidación del metal:



M=Mo

En la bibliografía existen muy pocos antecedentes de reacciones de sustitución de halógenos con ligandos (S-S)-dadores aniónicos, como los xantatos y ditiocarbamatos. Por este motivo, en este trabajo se plantea la síntesis, caracterización y estudio de nuevos derivados dicarbonílicos de Mo(II) y W(II) con ligandos xantato y ditiocarbamato, que contengan además ligandos nitrógeno-da-

dores y fósforo-dadores mono- y bidentados.

Debido a la ya conocida menor reactividad de los complejos de wolframio, se estudiarán principalmente las reacciones de complejos de molibdeno con los ligandos (S-S)-dadores y, en algunos casos, las de los complejos de wolframio.

El presente trabajo se centra concretamente en el estudio de las siguientes reacciones:

1. Reacciones de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con las sales alcalinas de xantatos y ditiocarbamatos ($\text{M}^{\text{I}}\text{Rxant}$, $\text{NaRR}'\text{dte}$).
2. Reacciones de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2]$ con $\text{M}^{\text{I}}\text{Rxant}$ y $\text{NaRR}'\text{dte}$.
3. Reacciones de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ ($\text{M}=\text{Mo};\text{W}$) con $\text{M}^{\text{I}}\text{Rxant}$ y $\text{NaRR}'\text{dte}$.
4. Reacciones de $\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})$ con las sales alcalinas de xantatos y monoalquilditiocarbamatos en presencia de piridina, para comprobar si su reactividad es igual que la de los dialquilditiocarbamatos (2).
5. Reacciones de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{dppe})]$ con $\text{M}^{\text{I}}\text{Rxant}$ y $\text{NaRR}'\text{dte}$.
6. Reacciones de $[\text{MBr}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M}=\text{Mo},\text{W}$) con $\text{M}^{\text{I}}\text{Rxant}$

En todas estas reacciones se pretende investigar la influencia de los grupos R, ó R y R' de los ligandos xantato y ditiocarbamato, respectivamente, en la estabilidad de los complejos aislados, por lo que se han seleccionado los siguientes ligandos: Mexant^- , Etxant^- , t-Buxant^- , Bzxant^- , Et_2dte^- , Medte^- y Etdte^- .

Asimismo se pretende estudiar la influencia del ligando N-dador ó P-dador, mono- ó bidentado, presente en el complejo de partida, en el tipo de reacción que tiene lugar.

Puesto que no se conocen derivados del tipo $[\text{MX}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$, hemos elegido otros complejos de Mo(II) y W(II) que

contengan dos ligandos PR_3 , como son los complejos de tipo $[MBr_2(CO)_3(PPh_3)_2]$ ($M=Mo, W$), completando así el estudio de sus reacciones con xantatos iniciado por Chen y col. (6).

A continuación se estudiará una serie de aspectos generales de los complejos de partida utilizados, así como de los ligandos xantato o ditiocarbamato y de los complejos que forman.

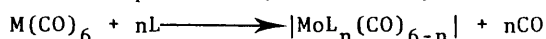
I. B. ASPECTOS GENERALES DE LOS π -ALIL-CARBONIL COMPLEJOS DE Mo(II) y W(II) $|\text{MX}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{L})_2|$.

SINTESIS DE π -ALIL-DICARBONIL COMPLEJOS DE Mo(II) y W(II).

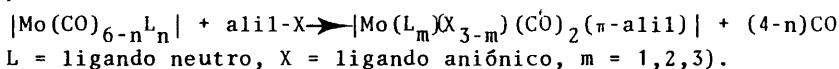
La adición oxidativa de un alilcompuesto, alil-X, a un carbonilo complejo de Mo(0) ó W(0), rico en electrones, da lugar a la formación de un π -alil-dicarbonil complejo de Mo(II) ó W(II), respectivamente. La tendencia a la reacción depende de la fuerza dada de los ligandos L en los carbonil complejos sustituidos $|\text{MoL}_n(\text{CO})_{6-n}|$ (11-13).

La reacción global puede desglosarse en dos etapas:

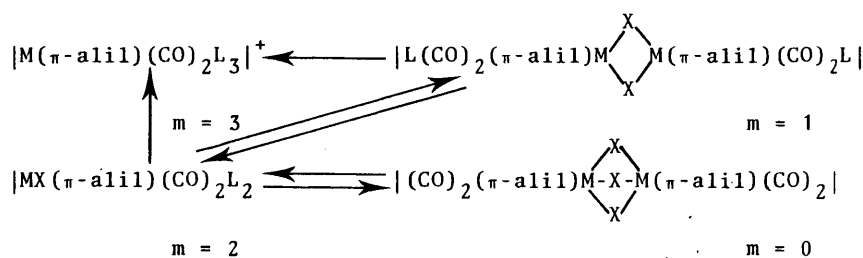
a) Reacción primaria (sustitución):



b) Reacción secundaria (adición oxidativa del compuesto alílico y eliminación de CO):



En el siguiente esquema se dan varios tipos de π -alil-dicarbonil complejos, así como las transformaciones entre ellos (12, 13):



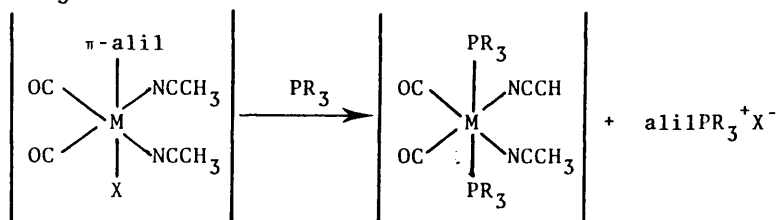
La síntesis de $|\text{MoX}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2\text{L}_2|$ se puede realizar a partir de hexacarbonilo de molibdeno, haluro de alilo y un ligando L σ -dador como disolvente (reacciones a) y b) en un solo paso (13,14) o haciendo reaccionar el haluro de alilo con el carbonilo

sustituido (1-3, 15-20). Los compuestos análogos de wolframio no se pueden preparar por el método directo y se obtienen por adición oxidativa del haluro de alilo al carbonilcomplejo sustituido de wolframio (1-3,12,15-20).

En la recristalización de los complejos $[\text{MoX}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ se pueden aislar dímeros $[\text{MoX}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2$, con halógeno puente, que resultan de la pérdida de ligando acetonitrilo, lo cual confirma una vez más la labilidad de este ligando, que puede ser sustituido fácilmente por otros nitrilos (13), isocianuros (21), piridina, 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, difosfinas (3,13), diazabutadienos (10), C_5H_5^- (3), etc.

En las reacciones de sustitución la velocidad de reacción disminuye a medida que aumenta el carácter aceptor del nuevo ligando.

Mientras que el acetonitrilo es sustituido por ligandos bidentados P-dadores, como las difosfinas dppe y dppm, la reacción con fosfinas terciarias monodentadas, PR_3 , conduce a la sustitución del grupo alilo y del halógeno. La fosfina provoca una eliminación reductiva en la que el haluro y el alilo se sustituyen por fosfina, con formación simultánea de una sal de fosfonio, $\text{alilPR}_3^+\text{X}^-$ (11-13), según el esquema:



ESPECTROS IR Y ^1H -RMN DE LOS π -ALIL-DICARBONIL COMPLEJOS

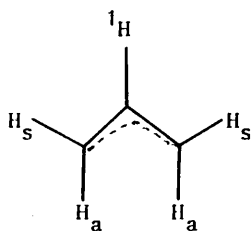
Es característico de la presencia de un π -alil-dicarbonil complejo, en primer lugar, el espectro IR, en el cual siempre aparecen dos bandas muy intensas de tensión $\nu(\text{CO})$, aproximadamente -

de la misma intensidad, a 1930 ± 20 y $1840 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. Menos claras son las bandas de tensión asimétrica y simétrica C-C-C del sistema alilo, a 1460 y 1030 cm^{-1} (13). La presencia de un grupo σ -alilo está indicada por la existencia de una banda correspondiente a un doble enlace C=C no coordinado, a 1615 cm^{-1} en el espectro IR (22).

En algunos casos aparecen desdoblamientos de las absorciones $\nu(\text{CO})$, lo que podría indicar la presencia de isómeros, pero este hecho no es suficiente para afirmarlo.

Las frecuencias $\nu(\text{CO})$ de los π -alil complejos $[\text{MX}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{L})_2]$ pueden compararse con las de los tricarbonilhalógeno complejos $[\text{MX}_2(\text{CO})_3\text{L}_2]$, en los que en vez del grupo π -alilo se encuentra un haluro y un dador CO más débil. En tales compuestos las frecuencias $\nu(\text{CO})$ se encuentran esencialmente más altas y dependen claramente del halógeno X, mientras que la posición casi constante de las frecuencias $\nu(\text{CO})$ en los π -alil dicarbonil complejos puede considerarse como diagnóstico de la presencia de este grupo (13).

Para la comprobación de la presencia de un grupo π -alilo son especialmente adecuados los espectros de ^1H -RMN, siempre que los compuestos sean suficientemente solubles. El protón ^1H a veces se detecta mal a causa del acoplamiento con los protones anti, H_a ($J_{a1} - 9 \text{ Hz}$) y los protones sin, H_s ($J_{s1} - 6 \text{ Hz}$), mientras que las señales de los protones H_a y H_s se presentan como dobletes bien separados (2,10,13).



El campo a que aparecen las resonancias de los protones H_a , H_s y ^1H del alilo varía ligeramente según que el complejo sea aniónico, catiónico o neutro. En la Fig. 1 se reproduce el perfil de los espectros de ^1H -RMN de los tres tipos de complejos N, C y A, obser

vados en la ionización en disolventes polares de los complejos neutros $[\text{MoX}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{NCR})_2](\text{N})$. Estos complejos se ionizan en gran extensión para $\text{X} = \text{Cl}$, menos para $\text{X} = \text{Br}$ y nada para $\text{X} = \text{I}$, originando las especies $[\text{Mo}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{NCR})_3]^+(\text{C})$ y $[\text{Mo}_2\text{X}_3(\pi\text{-alil})_2(\text{CO})_4]^- (\text{A})$ (23).

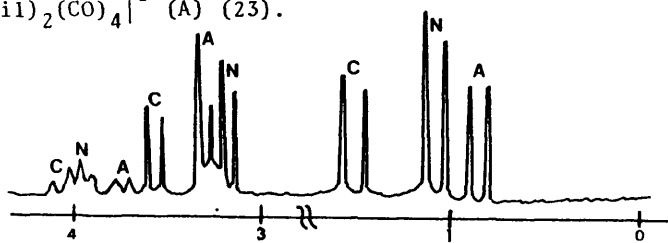


Fig. 1. Perfil de los espectros de ^1H -RMN de π -alil carbonil complejos aniónicos, catiónicos y neutros (A, C y N) (23).

Varios alil complejos de Mo con la unidad $\text{Mo}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2$ son fluxionales (9,23,28) y en algunos de estos casos la fluxionalidad puede describirse como debida a un giro trigonal de una cara del octaedro de coordinación respecto a la opuesta (29).

CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES

La mayoría de las estructuras conocidas de π -alil-dicarbonyl complejos de Mo establecen una coordinación pseudo-octaédrica - en estos complejos, en los cuales la unidad $\text{Mo}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2$ ocupa una cara triangular (25,30,32). Este tipo de estructura se da en una serie de complejos en los que dos de las restantes posiciones de coordinación están ocupadas por ligandos N-dadores mono- o bidentados o por difosfinas y la última, por un halógeno o pseudohalógeno, siendo la posición de estos últimos trans respecto a la - del grupo alilo. Esto ocurre con los complejos $[\text{MoCl}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{dppe})]$ (27), $[\text{Mo}(\text{NCS})(\pi\text{-C}_3\text{HMe})(\text{CO})_2(\text{phen})]$ (30), $[\text{Mo}(\text{NCS})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (31) y $[\text{MX}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{N-N})]$ (10). El catión $[\text{Mo}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{MeCN})_3]^+$ se describe como un octaedro con el - grupo alilo ocupando una posición de coordinación y formando una agrupación fac con los dos grupos carbonilo. Los tres ligandos -

acetonitrilo completan la esfera de coordinación (33).

En los complejos en los que el halógeno se ha sustituido por otra especie, como, por ejemplo, piridina $[\text{Mo}(\pi\text{-alil})(\text{pd})(\text{CO})_2\text{py}]$, (pd = pentano - 2,4 - dionato), la descripción de la estructura es análoga (25). Como se ha mencionado antes, puede existir en estos complejos fluxionalidad, debido al giro trigonal de una de las caras del octaedro respecto a la opuesta, ocupada por los grupos π -alilo y CO.

El complejo $[\text{MoCl}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$ se describe, por otra parte, como una bipirámide pentagonal, en la que el grupo alilo ocupa dos posiciones de coordinación del plano ecuatorial (34).

Los complejos del tipo $[\text{MX}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{L}_2)]$ (X=halógeno; M=Mo,W) actúan como catalizadores homogéneos en la polimerización de ciertos dienos (2,34,35).

I.C. ASPECTOS GENERALES DE LOS COMPLEJOS $|\text{MX}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2|$ y $|\text{MX}_2(\text{CD})_2(\text{PPh}_3)_2|$. (M=Mo,W).

Existen dos métodos establecidos para obtener halocarbonil-complejos sustituidos del tipo $|\text{M}(\text{CO})_x\text{L}_y\text{X}_z|$. El primero, (A), consiste en hacer reaccionar el hexacarbonilo con un ligando neutro, L, con posterior oxidación con halógeno del carbonilo sustituido - resultante. Un segundo método, (B), llega a estos derivados por - tratamiento de los complejos $|\text{MX}_2(\text{CO})_4|$ con el ligando dador L apropiado (36).

En este trabajo se ha utilizado el método (B) para preparar los complejos $|\text{MBr}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2|$ (M=Mo, W) (37) por adición de disoluciones de trifenilfosfina a las disoluciones de halocarbonil-complejos de Mo(II) y W(II). Así se obtienen complejos amarillos - heptacoordinados que presentan tres absorciones en el espectro IR en la región de las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ de los grupos carbonilo. Son complejos de 18 electrones, diamagnéticos, monómeros y no electrolitos en disolución. Los complejos $|\text{MX}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2|$ se descomponen cuantitativamente en reflujo de diclorometano, dando - derivados cristalinos de color azul oscuro del tipo $|\text{MX}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2|$ (37,38). Estos derivados son diamagnéticos y presentan - dos vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ en sus espectros IR. Estos complejos, al igual que otros sistemas análogos, absorben CO cuantitativamente en disolución de diclorometano (4,39,40), por lo que la - reacción



M = Mo, W

X = Cl, Br

puede considerarse reversible y los dicarbonilos, transportadores de CO. La velocidad de absorción de CO sigue el orden $|\text{WCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2| > |\text{WBr}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2| > |\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2| > |\text{MoBr}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2|$, que es el inverso al de la facilidad de descomposición - de los tricarbonilos en reflujo de diclorometano. La reacción pare

ce ser un verdadero equilibrio, puesto que el paso de nitrógeno a través de una disolución del tricarbonilo en diclorometano produce la transformación en dicarbonilo. La absorción de monóxido de carbono es cuantitativa aun a presiones parciales de CO pequeñas, y el cambio de color es bastante marcado (4).

Se ha determinado la estructura cristalina de uno de los compuestos azules, dibromodicarbonilbis (trifenilfosfina) molibdeno(II) y se confirma que el complejo es monómero con una hexacoordinación no usual de los ligandos alrededor del átomo de molibdeno (4). Este complejo cristaliza en láminas de color azul oscuro en el grupo espacial triclínico $P\bar{1}$.

El complejo $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ cristaliza según el grupo espacial romboédrico $R\bar{3}$, pero su estructura no se ha determinado, aunque se ha establecido que se trata de una estructura desordenada. A partir de los datos estructurales se deduce que existe una considerable interacción entre un grupo carbonilo y los anillos fenilo de una de las fosfinas del derivado tricarbónico. Este hecho puede ser la explicación de la labilidad del grupo carbonilo (4).

I.D. LOS XANTATOS Y DITIOCARBAMATOS

XANTATOS Y DITIOCARBAMATOS COMO ESPECIES IONICAS LIBRES (42)

O-Alquil-Ditiocarbonatos (xantatos)

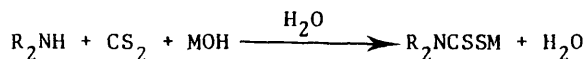
Los primeros xantatos metálicos, de potasio, sodio, bario, plomo y cobre, fueron preparados y analizados por Zeise en 1815. El nombre xantato se debe al color amarillo característico de los complejos de cobre (I). Zeise descubrió también la inestabilidad de los ácidos xánticos libres, así como la tendencia de estos compuestos a oxidarse a los correspondientes disulfuros.

En general, los xantatos se forman por reacción entre un alcóxido metálico y sulfuro de carbono. Esta reacción implica probablemente una adición nucleófila del ión alcóxido a la molécula de sulfuro de carbono. Se conocen xantatos derivados de una gran variedad de alcoholes y la química de los ligandos xantato se ha revisado y estudiado extensivamente.

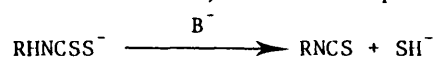
Las sales alcalinas de los xantatos se obtienen directamente, a partir del alcohol respectivo por reacción con el hidróxido o metal alcalino y sulfuro de carbono (43,44) y, aunque se han preparado y caracterizado un gran número de ellos, su química está poco estudiada.

N,N-Dialquilditiocarbamatos y N-Alquilditiocarbamatos

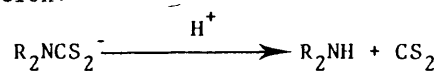
La reacción de sulfuro de carbono con aminas primarias o secundarias, alifáticas o aromáticas, da lugar a las sales de dialquil- ó alquilamonio del ditiocarbamato, de fórmula general $(H_2NR_2^+)(R_2NCSS^-)$. Las sales de metales alcalinos se obtienen usando un hidróxido alcalino como aceptor de protones (45-49), de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



Los ditiocarbamatos derivados de aminas primarias son inestables y en presencia de una base se convierten en los correspondientes isotiocyanatos, de acuerdo probablemente con la ecuación:



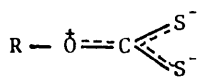
Los ditiocarbamatos disustituídos son considerablemente más estables, aunque también se descomponen en medio ácido según la ecuación:



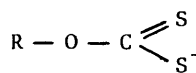
Es más conocida la química de las sales alcalinas de los ácidos ditiocarbámicos que la de cualquier otro ditionoácido. La solubilidad de estas sales en disolventes orgánicos aumenta con el tamaño de los grupos alquilo unidos al nitrógeno.

A las especies iónicas libres de xantatos y ditiocarbamatos se les asigna las siguientes formas resonantes:

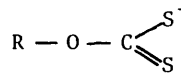
Xantato



Ia

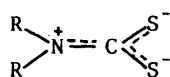


Ib

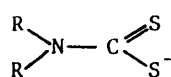


Ic

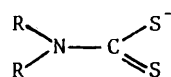
Ditiocarbamato



IIa



IIb



IIc

LOS DITIOCARBAMATOS Y XANTATOS EN SUS COMPUESTOS DE COORDINACION

Se conocen muchos más complejos de coordinación con ligandos ditiocarbamato que con xantatos, por lo que se describen aquí de modo especial los primeros, extendiendo, en su medida, sus rasgos generales a los xantato-complejos.

El ligando ditiocarbamato puede estabilizar altos estados de oxidación de los metales de transición en sus complejos. Como en todos los 1, 1-ditioalatos, la donación σ y la retrodonación π de los átomos de azufre se supone que son del mismo orden de magnitud.

El carácter especial del ligando ditiocarbamato reside en el flujo adicional de electrones desde el átomo de nitrógeno a los átomos de azufre a través de un sistema de orbitales π deslocalizado y plano. El efecto neto consiste en una donación fuerte de electrones que da lugar a una alta densidad de carga sobre el metal. La evidencia infrarroja sostiene que el par solitario del átomo de nitrógeno se hace progresivamente más importante para la donación de electrones en los estados de oxidación más altos del metal.

La existencia de ditiocarbamato-complejos en los que el metal tiene un estado de oxidación bajo se justifica por la presencia de otros ligandos estabilizadores de bajos estados de oxidación, como son NO^+ y CO (50). Puesto que los complejos de Mo(II) y W(II) que pretendemos sintetizar con estos ligandos, contienen dos ligandos CO y otros de carácter aceptor π más o menos fuerte, es de esperar que sean suficientemente estables para ser aislados.

El grupo $-\text{NR}_2$ del ligando ditiocarbamato posee un mayor carácter mesómero de cesión de electrones que el grupo $-\text{OR}$ del xantato. Este mayor desplazamiento electrónico hacia los átomos de azufre aumentará su capacidad dadora de electrones, y disminuirá la afinidad electrónica de sus orbitales d comparándolos con los átomos de azufre en los xantatos. Por eso el ion ditiocarbamato -

debe formar complejos más fuertes con menos tendencia a la formación de enlace dativo π del metal a los átomos de azufre (51).

Ambos tipos de ligandos, xantato y ditiocarbamato, son muy adecuados para estabilizar índices de coordinación altos, debido a su baja carga y a la corta distancia ($\approx 3 \text{ \AA}$) entre los dos átomos de azufre dadores (52).

Se conocen muchos complejos de molibdeno en varios estados de oxidación que corresponden a las siguientes fórmulas:

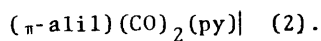
$|\text{MoO}_2(\text{R}_2\text{dtc})_2|$, $|\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{R}_2\text{dtc})_4|$, $|\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Rxant})_4|$ (7, 53-57);
 $|\text{Mo}(\text{R}_2\text{dtc})|\text{Cl}$, $|\text{Mo}(\text{R}_2\text{dtc})_4|\text{Cl}$, $|\text{Mo}(\text{R}_2\text{dtc})_4|\text{BPh}_4$, $|\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{R}_2\text{dtc})_2|$
 (58); $|\text{Mo}(\text{R}_2\text{dtc})_3|_2$, $|\text{Mo}(\text{R}_2\text{dtc})_4|$, $|\text{Mo}(\text{R}_2\text{dtc})_3\text{X}|$ (50); $|\text{MoO}(\text{R}_2\text{dtc})_2|$
 OS, $|\text{MoO}(\text{R}_2\text{dtc})_2|_2\text{S}_2$, $|\text{MoS}(\text{R}_2\text{dtc})_2|_2\text{S}_2$ (59).

En cambio en 1970 aún no se conocían ejemplos de ditioderivados de wolframio. Actualmente se conocen varios derivados de W(IV), W(V) y W(VI) (8,50,60).

Aunque la química de los xantatos y ditiocarbamatos complejos se ha estudiado con bastante detalle, no ocurre así con los carbonil-ditio complejos, y menos aún con los derivados de molibdeno y wolframio.

En la revisión sobre 1,1-ditio latocomplejos realizada por Coucouvanis en 1970 (42) solo aparecen citados los siguientes carbonil-ditio complejos: $|(\text{CO})_n\text{M}(\text{R}_2\text{dtc})_m|$ (M=Rh, n=2, m=1; M=Fe, n=2, m=2; M=Mn, n=4, m=1; y R=Me o Et); $|(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\text{Me}_2\text{dtc})|$ y $|(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{Me}_2\text{dtc})|$. Estos derivados habían sido estudiados por Cotton y McCleverty (61). Así mismo no se conocían datos sobre ningún derivado de xantatocarbonil complejo.

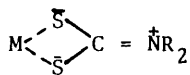
Hasta el momento sólo se han aislado los siguientes tipos de carbonil-ditio complejos de molibdeno y wolframio: $|\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{dtc})_2|$, $|\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{dtc})_2|$ (4,5); $|\text{M}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{R}_2\text{dtc})_2|$ (6-8); $|\text{M}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{Rxant})_2|$ (M=Mo, W) (6); $|(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_n(\text{Rxant})|$ (M=Mo, W; N=2,3) (62); $|(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}|\text{M}(\text{CO})_5(\text{Mexant})|$ (63) y $|\text{Mo}(\text{R}_2\text{dtc})$



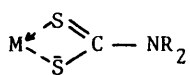
Espectros IR y Fórmulas Estructurales de los Xantato- y Ditiocarbamatocomplejos.

Las fórmulas resonantes asignadas a los ditio-complejos se representan según el esquema siguiente:

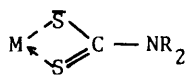
Ditiocarbamatocomplejos



Ia

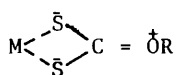


Ib

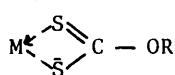


Ic

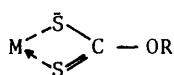
Xantatocomplejos



IIa



IIb



IIc

La contribución a la estructura de la forma resonante (a) ha sido objeto de un amplio estudio. Chatt y col. (51) realizaron el estudio infrarrojo de un gran número de complejos de ditiocarbamatos y establecieron que la forma resonante (Ia) contribuye significativamente a la estructura de los complejos de ditiocarbamato $|\text{M}(\text{R}_2\text{dtc})_n|$.

Su conclusión se basa en el hecho de que todos los complejos estudiados presentan una fuerte absorción en la zona de $1542\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$. Esta banda se asigna a un doble enlace polar $\text{C} = \ddot{\text{N}}$, lo que implica que la forma resonante (Ia) tiene una importante contribución en los estados fundamentales de todos los N,N-dialquilditiocarbamatos. Concluyen que la contribución de las tres formas resonantes a la estructura total es casi igual en los N-alquil y N,N-dialquilditiocarbamato-complejos.

El estudio infrarrojo realizado por Nakamoto y col. (64) sugiere, sin embargo, que la contribución de la forma (Ia) es mayor que las otras formas aun en los ditiocarbamatocomplejos y aumenta apreciablemente en los N-alquilderivados.

Van der Kerk y col. (65) habían sugerido que la forma resonante (Ia) contribuía fuertemente a la estructura de los metilderivados, pero que su importancia disminuía rápidamente al ascender en la serie homóloga. Según Chatt y col. (51) estas observaciones no pueden explicarse como debidas a una mayor contribución de la forma (Ia) a las estructuras de los homólogos más bajos.

Nakamoto y col. (64) confirmaron la asignación al modo de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ de la banda que aparece a 1438 cm^{-1} en el complejo $\text{Pt}(\text{H}_2\text{dte})_2$.

Chatt y col. (51) dedujeron que la frecuencia de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ es casi independiente del metal y del grupo alquilo. Las pequeñas diferencias observadas al cambiar el grupo R en el estado sólido se deben, según estos autores, a las fuerzas del cristal.

Del estudio de estas frecuencias para una serie de N,N-dialquilditiocarbamatocomplejos se deduce que la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ disminuye al aumentar la coordinación alrededor del átomo central siguiendo el orden: plana > tetraédrica > octaédrica > octaedro distorsionado (66,67). Se ha observado (64,66,68) una disminución de la frecuencia $\nu(\text{C}=\text{N})$ con el aumento de tamaño de los grupos R. Así en una serie de complejos de Ti, Zr, V, Cu, Pd se observan unas vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Me}} > \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Et}}$. Esto se podría explicar en base del mayor efecto inductivo del metilo, pero en cambio el grupo n-butilo posee un mayor efecto que el etilo, por lo tanto su frecuencia $\nu(\text{C}=\text{N})$ debería ser mayor, hecho que está en contraposición con los datos experimentales. Parece ser, por consiguiente, que la hiperconjugación de los grupos metilo debe ser parcialmente responsable de los altos valores de

la $\nu(\text{C}=\text{N})$ en los N,N-dialquilditiocarbamatos complejos.

La frecuencia de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ es también sensible al estado de oxidación del ión metálico (58).

Un factor adicional que determina el carácter de doble enlace del enlace C - N es la capacidad de los átomos de azufre para captar electrones. Así Cotton y McCleverty (61), tras el estudio de varios N,N-dialquilditiocarbamato-carbonil-complejos de Fe, Mn, Rh y Co, establecieron que la forma resonante (Ia) contribuía de forma significativa a la estructura de estos derivados. La importancia de esta forma deriva del ya mencionado efecto mesómero de cesión de electrones del grupo $-\text{NR}_2$, y de la capacidad del azufre y del CO para aceptarlos. Es conocido que los átomos de azufre pueden funcionar como buenos dadores sinérgicos, con capacidad retroceptora comparable a los ligandos P- ó As-dadores. Sin embargo, en los ligandos ditiocarbamato, el grupo $-\text{NR}_2$ actúa como un grupo tan fuertemente dador de electrones que fuerza a los átomos de azufre a aceptar electrones de él y, por tanto, del metal en menor proporción. Este efecto se puede observar por comparación de las frecuencias de tensión $\nu(\text{CO})$ de los complejos y sus análogos halo- ó azufre-complejos. En todos los casos los ditiocarbamato-carbonil-complejos tienen tensiones $\nu(\text{CO})$ al menos 10 cm^{-1} más bajas que sus análogos.

Por espectroscopía infrarroja se puede deducir si los ligandos ditiocarbamato presentes en el complejo son monodentados, bidentados ó existen las dos clases. Para ello es fundamental el valor de la frecuencia de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$. Así, si ésta aparece a $\approx 1460\text{-}1480 \text{ cm}^{-1}$ (69) el ligando dtc es monodentado, en cambio cuando $\nu(\text{C}=\text{N}) \gg 1500 \text{ cm}^{-1}$ el ditiocarbamato está actuando como ligando bidentado. Si en el complejo existen las dos clases de ligando aparecen dos vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$, y una segunda banda de $\nu(\text{C}=\text{S})$ cercana a 1000 cm^{-1} (67,68,70), aunque no siempre la existencia de dos bandas de tensión $\nu(\text{C}=\text{S})$ es indicativo de la presencia de ditiocarbamatos mono- y bidentados, pues también pue

de ocurrir que otro ligando presente en la molécula rompa la equivalencia de los ditiocarbamatos coordinados (71).

Con relación a los xantatos Chatt y col. (51) sugirieron - primeramente que la forma resonante (IIa) tiene menor importancia en sus complejos que las otras dos formas resonantes.

Little y col. (72) asignaron, en un detallado estudio infrarrojo de varios derivados de xantato, la banda a $1020-1070\text{cm}^{-1}$ al modo de tensión $\nu(\text{C}=\text{S})$, y describen las bandas a 1200cm^{-1} y $1110-1140\text{cm}^{-1}$ como vibraciones de tensión del enlace C-O-C.

Un estudio similar llevado a cabo por otros investigadores (73) asigna las bandas mencionadas anteriormente de forma opuesta, pero ambos grupos están de acuerdo en afirmar que las formas de resonancia (IIb) y (IIc) son las que mejor describen las estructuras de los xantatocomplejos. Watt y McCormick (74) están de acuerdo con ello, y concluyen que la forma (IIa) es mucho menos importante en los xantatos que en los ditiocarbamatos y que la contribución de esta forma está determinada por la naturaleza del metal.

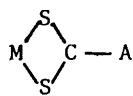
En 1968, Agarwala y col. (75) realizaron un análisis de coordenadas normales en el etilxantato de níquel(II) y dedujeron - que el grupo ROCS_2 tiene cuatro bandas características alrededor de 1250 , 1100 , 1020 y 550cm^{-1} , a las que denominaron "bandas de xantato", que surgen del acoplamiento de los modos $\nu(\text{C}=\text{S})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{S})$ y $\nu(\text{R}-\text{O})$.

La banda a 1250cm^{-1} tiene un 90% de contribución de la tensión $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{R})$ y un 10% de la $\nu(\text{C}=\text{S})$. La banda alrededor de 1100cm^{-1} resulta de un acoplamiento de los modos de tensión $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{R}-\text{O})$ y $\nu(\text{C}=\text{S})$, y la banda que aparece a 1020cm^{-1} tiene un 60% de $\nu(\text{C}=\text{S})$. El estudio realizado por Agarwala verifica casi totalmente las asignaciones hechas empíricamente por Watt y McCormick (74).

En estas circunstancias, los espectros IR no son muy efica

ces para deducir si el ligando xantato es mono ó bidentado en sus complejos.

Por comparación de las estructuras de los ditiocarbamato- y xantatocomplejos, parece que en los complejos de tipo quelato



la contribución relativa de las estructuras de resonancia con - deslocalización extensa de electrones en el anillo (por ejemplo Ia y IIa) está determinada por dos factores: (1) la tendencia a ceder electrones del grupo A, y (2) la capacidad aceptora de densidad electrónica de M, que, en el caso de un complejo metálico, se refleja en la afinidad de M por el azufre. En los ditiocarbamatocomplejos el factor (1) es el predominante. Como el grupo -NR₂ es uno de los grupos conocidos de mayor tendencia a ceder electrones, el resultado del gran efecto mesómero positivo casi oscurece las diferencias que establecería el factor (2). El grupo -OR tienen poca tendencia a ceder electrones, y en los xantatocomplejos la contribución de la forma (IIa) está determinada por la extensión en que los enlaces σ M-S son efectivos en aceptar electrones de los átomos de azufre. El factor (2) es mucho menos efectivo que el (1) y así la contribución de la forma (a) es mucho menor en los xantatocomplejos (74).

Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Protón

Existen tres procesos cinéticos que pueden afectar a la forma de la línea en los espectros de ¹H-RMN de los ditiocarbamatocomplejos: (1) reordenamiento centrado sobre el metal, (2) rotación alrededor del enlace S₂C=N, y (3) rotación restringida alrededor de los enlaces simples C - N en el grupo -NR₂ del ligando S₂CNR₂. El número de señales y sus intensidades relativas de los grupos R dependerán de la simetría del complejo y de la velocidad de los tres procesos mencionados anteriormente. Así, en

la siguiente tabla se dan el número y las intensidades relativas de las resonancias de los grupos R para tres complejos de Ti, según tres posibilidades: (A): (1) y (2) lentos; (B): (2) rápido, (1) lento; (C) (1) rápido (67).

| Compuesto | simetría | (A) | (B) | (C) |
|--|----------------------|------------|--------|-----|
| Ti(R ₂ dtc)Cl ₂ | C ₂ -2 | 2(1:1) | 1 | 1 |
| Ti(R ₂ dtc) ₃ Cl | C _s -m | 4(2:2:1:1) | 2(2:1) | 1 |
| Ti(R ₂ dtc) ₄ | D _{2d} -42m | 2(1:1) | 1 | 1 |

Estas mismas bases se pueden establecer para los xantato-complejos por analogía con los ditiocarbamatocomplejos. Así, para los compuestos [CpZr(Rxant)] (R=Me,Et) podemos pensar en dos posibilidades cinéticas: (A) reordenamiento centrado sobre el metal lento (la rotación sobre el enlace S₂C - O puede ser lento o rápido); (B) reordenamiento centrado sobre el metal rápido (la rotación alrededor del enlace S₂C - O puede ser lenta ó rápida). Estos complejos heptacoordinados poseen estructura de bipirámide pentagonal y se rechaza en ellos la posibilidad de rotación restringida alrededor de los enlaces O - R (52).

Aplicaciones de los Xantato- y Ditiocarbamatocomplejos

Los xantato- y ditiocarbamatocomplejos se usan como fungicidas, pesticidas, aceleradores de la vulcanización, agentes de flotación, lubricantes de alta presión (76,77). También se han utilizado en procesos de importancia industrial (42), en química analítica y bioquímica (42,58), en esta última sobre todo como modelos moleculares (58).

II. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

II.A. REACCIONES DE LOS COMPLEJOS DE TIPO $[\text{MBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{L}_2)]$
 (M=Mo,W; L=2 CH₃CN, 2py, bipy, dppe) CON LIGANDOS (S-S)-DA
 DORES, XANTATOS Y DITIOCARBAMATOS.

En este apartado se estudian las reacciones que tienen lugar entre los complejos de tipo $[\text{MBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{L}_2)]$ (M=Mo,W; L₂= 2CH₃CN, 2py, bipy, dppe) y las sales alcalinas de xantatos y mono- y dialquilditiocarbamatos (M^IRxant, NaRR'dtc).

Como se ha mencionado anteriormente, estos ligandos (S-S)-dadores sólo forman complejos con metales en bajos estados de oxidación cuando en dichos complejos existen otros ligandos de carácter aceptor π , que los estabilizan (50). Los complejos de Mo(II) y W(II) elegidos como productos de partida poseen ligandos que cumplen esta condición, pues es conocida la capacidad de estabilización de bajos estados de oxidación que posee el ligando CO, así como otros grupos, como alilos, bipy y dppe (78).

Aunque en las reacciones realizadas se produzca la sustitución de algunos de los ligandos, (bromo, acetonitrilo, py), la unidad $\text{M}(\text{CO})_2(\pi\text{-alil})$ se mantendrá probablemente, con lo cual habrá siempre la posibilidad de aislar los xantato- y ditiocarbamatocomplejos.

II.A.1. REACCIONES DE $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ CON $\text{M}^{\text{I}}\text{Rxant}$ -
 ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K, Na}$; $\text{R} = \text{Me, Et, t-Bu}$ y Bz) y $\text{NaRR}'\text{dtc}$ ($\text{R, R}' = \text{Et}$; -
 $\text{R} = \text{Me, R}' = \text{H}$; $\text{R} = \text{Et, R}' = \text{H}$).

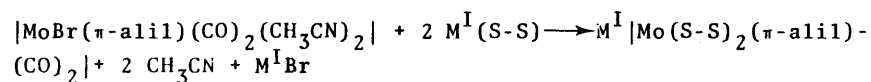
CONSIDERACIONES GENERALES

Las reacciones de sustitución en los complejos $[\text{MoX}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ se han estudiado principalmente bajo el punto de vista de sustitución de los ligandos acetonitrilo por otros ligandos N- o P-dadores (3,10,13,21), ya que, debido a la labilidad del acetonitrilo, es muy fácil su sustitución. Por ese motivo constituye un excelente compuesto de partida para la síntesis de otros π -alil-dicarbonil-complejos.

Se conocen pocos casos en los que se introduce una nueva especie aniónica, dadora de más de un electrón, como es el del derivado $[(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2\text{Mo}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$, aislado por Hayter (3) por reacción entre $[\text{MoCl}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y ciclopentadienuro de litio. Por este motivo se ha considerado de interés iniciar el estudio de las reacciones $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con las sales alcalinas de xantatos y ditiocarbamatos, cuyos aniones se consideran dadores de tres electrones cuando actúan como bidentados (2). Es de esperar que la sustitución de halógeno por xantato o ditiocarbamato vaya acompañada de la eliminación de CH_3CN .

ESTUDIO DE LA REACCION Y DE LOS COMPLEJOS AISLADOS, $\text{K}[\text{Mo}(\text{Rxant})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2]$ y $\text{Na}[\text{Mo}(\text{RR}'\text{dtc})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2]$.

La reacción entre el complejo $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y xantatos y ditiocarbamatos alcalinos consiste en la eliminación del halógeno y de las dos moléculas de acetonitrilo, con introducción de dos ligandos xantato o ditiocarbamato y formación de complejos iónicos, según el siguiente esquema de reacción



$M^I = K, Na$

(S-S) = Rxant⁻, RR'dtc⁻

Los nuevos complejos se han caracterizado por análisis elemental de carbono, nitrógeno, hidrógeno y metal; punto de fusión o descomposición, medidas de la conductividad eléctrica y espectroscopía IR y de ¹H-RMN.

Se han aislado los derivados de metil- y etilxantato, así como los de N-metil-, N-etil-, y N,N-diethyl-ditiocarbamato. Cuando los ligandos utilizados son el bencil- y tert-butylxantato la reacción tiene lugar, pero los productos son tan inestables que se descomponen rápidamente una vez aislados, o no se llegan a aislar.

Los complejos aislados contienen dos moléculas de ligando (S-S)-dador, tanto si la reacción se realiza en proporción molar 1:1 como en proporción 1:2. Solamente en el caso del bencilxantato, al llevar a cabo la reacción en relación molar 1:1, se aisló en una ocasión un compuesto, cuyo espectro IR (fig. 2) y análisis de metal correspondían a los del complejo $[Mo(Bzxant)(\pi\text{-alil})(CO)_2(CH_3CN)]$, en el cual un ligando xantato ha sustituido al bromo y a una de las moléculas de acetonitrilo, pero no se ha podido reproducir esta síntesis.

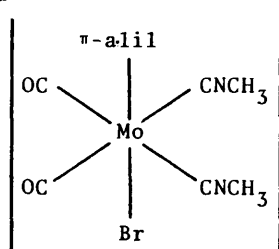
En la reacción con etilxantato de potasio se aíslan dos isómeros, uno rojo, inestable, que aparece sólo cuando la reacción se lleva a cabo en proporción molar 1:1, y otro amarillo, bastante estable, obtenido en la reacción 1:2.

También se ha observado la presencia de dos compuestos de distinto color, amarillo y naranja-rojizo, en la reacción con bencilxantato de sodio, pero, como son muy inestables, sólo se pudo tomar su espectro IR (fig. 2).

Para explicar la aparición del derivado de etilxantato de color rojo solamente cuando se realiza la reacción en proporción

molar 1:1, se podría pensar en la formación instantánea de una especie binuclear iónica, en la que habría dos iones xantato por cada dos átomos de molibdeno. Una vez eliminado el KBr formado y llevada a sequedad la mezcla de reacción, la adición de éter etílico rompería la especie binuclear, dando lugar al complejo rojo aislado, $K[Mo(Etxant)_2(\pi\text{-alil})(CO)_2]$, y a otro complejo de molibdeno que no contendría ligandos xantato. En el caso de la reacción 1:2, al ir añadiendo la disolución de $[MoBr(\pi\text{-alil})(CO)_2(CH_3CN)_2]$ en acetona, se formaría primeramente el mismo complejo binuclear supuesto, pero, al seguir añadiendo xantato hasta proporción 1:2, se rompería de forma distinta, evolucionando hacia el isómero amarillo.

Por el tipo de reacción que ha tenido lugar, sustitución de una molécula de bromo y dos de acetonitrilo, los complejos deben contener un ligando xantato o ditiocarbamato monodentado y otro bidentado. Si los dos ligandos (S-S)-dadores son bidentados, se produciría un aumento del índice de coordinación con respecto al producto de partida



y los complejos formados serían de 20 electrones, puesto que los xantatos o ditiocarbamatos bidentados son ligandos dadores de tres electrones (2).

En la Tabla I se dan los rendimientos obtenidos en las reacciones, los datos analíticos de los complejos aislados y sus propiedades físicas. De ello se deduce que la fórmula empírica de los complejos es $M^I[Mo(S-S)_2(\pi\text{-alil})(CO)_2] \cdot (S-S): \text{xantato o ditiocarbamato}$.

TABLA I. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES FISICAS DE LOS DERIVADOS $[\text{Mo}(\text{R}x\text{ant})_2(\eta\text{-alil})(\text{CO})_2] \text{K Y}$
 $[\text{Mo}(\text{RR}'\text{dte})_2(\eta\text{-alil})(\text{CO})_2] \text{Na}$

| R | R' | Color | Rend. (%) | % C enc. | % H enc. | % N (cal.) | % Mo (cal.) | P.F.° (°) | Λ_M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹) |
|----|----|----------------------|--------------|------------------|----------------|----------------|------------------|--------------|---|
| Me | | amarillo | 80,7 | 24,58 (24,22) | 2,44 (2,46) | - | 21,35 (21,49) | 114-120 | 37,6 ^a |
| Et | | amarillo | 84,3 | 28,08 (27,85) | 3,22 (3,16) | | 19,96 (20,22) | 122-138 | 23,6 ^b 41,2 ^a |
| Et | | rojo | 85 | 28,05 (27,85) | 3,25 (3,16) | | 20,36 (20,22) | 93-106 | 22,0 ^b |
| Me | H | amarillo | 84,4 | 23,84 (25,24) | 3,21 (3,03) | 6,32 (6,54) | 22,38 (22,40) | 57-61 | 57,8 ^a |
| Et | H | amarillo | 45,3 | 27,88 (28,95) | 3,86 (3,76) | 5,79 (6,14) | - | - | 42,3 ^a |
| Et | Et | amarillo- naranja | 55,3 | 32,29 (35,16) | 4,38 (4,88) | 4,54 (5,48) | - | 122-126 | 33,5 ^a |

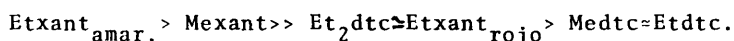
a) en DMFA

b) en DMSO

c) descomposición

Los complejos aislados son iónicos, hecho que se comprueba por el valor obtenido para la conductividad eléctrica. Este está próximo al límite inferior de los electrolitos 1:1 y el no alcanzarlo puede deberse al gran tamaño y masa del anión. Los derivados de etilxantato, amarillo y rojo, en DMSO dan un valor de la conductividad que está dentro de los límites de un electrolito 1:1. La naturaleza iónica de los complejos también se deduce por la presencia de metal alcalino, demostrada por análisis semi cuantitativo de sodio o potasio.

La estabilidad de los complejos varía según el ligando (S-S)-dador presente en la molécula. El orden de estabilidad es el siguiente:



Los derivados de ditiocarbamato son mucho más inestables, sobre todo los de monoalquilditiocarbamato, y se descomponen gradualmente aunque se conserven en atmósfera inerte, en la oscuridad y a baja temperatura, por lo que su caracterización resulta difícil.

Los compuestos son solubles en acetona, DMSO, DMFA, e insolubles en hexano y agua. En la mayoría de los disolventes se descomponen rápidamente en presencia de oxígeno.

En la Tabla II se dan las frecuencias de las principales vibraciones que se observan en los espectros IR de los compuestos preparados. Todos ellos poseen dos bandas $\nu(\text{CO})$ de aproximadamente igual intensidad. Esto permite asignar una posición "cis" a los dos grupos CO (2,11). En la mayoría de los complejos se observan hombros o desdoblamientos de estas bandas. Esto podría indicar mezcla de isómeros, aunque este hecho no es suficiente para afirmarlo.

El ligando alilo está coordinado de forma π , puesto que no aparece la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$ característica de un grupo σ -alilo (22,79). Las bandas de tensión asimétrica y simétrica

TABLA II. PRINCIPALES FRECUENCIAS INFRARROJAS (cm^{-1}) DE LOS COMPLEJOS DE TIPO $\text{K}|\text{Mo}(\text{Rxant})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2|$, $\text{Na}|\text{Mo}(\text{RR}'\text{dte})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2|$ Y DEL COMPUESTO DE PARTIDA $|\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2|$ *.

| R | R' | $\nu(\text{C-O-R})$ | $\nu(\text{C-O})$ | $\nu(\text{C=N})$ | $\nu(\text{C-N})$ | $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$ | $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ |
|---|----|---------------------|-------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|--|
| Me | | 1204 f | 1153 f | | | 1033 mf | 1917 mf 1843 mf |
| Et _{rojo} | | 1258 mf | 1112 f | | | 1025 mf | 1960 mf 1932 mf 1886 mf 1867 mf |
| Et _{ama.} | | 1217 mf 1195 mf | 1118 f | | | 1025 mf | 1935 mf 1912 h 1830 mf 1805 h |
| Me | H | | | 1526 f ^a 1500 f | 1160 f ^a | 950 a _f | 1938 mf 1906 f 1832 mf |
| Et | H | | | 1510 f ^a 1482 f | 1150 f ^a | 965 a _f | 1926 mf 1828 mf |
| Et | Et | | | 1515 h 1493 f | 1197 f | 980 m 950 m | 1946 mf 1914 mf 1858 f 1836 mf |
| $ \text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2 $ | | | | | | | 1942 mf 1844 mf |

* mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil
en pastilla de KBr; a) en Nujol.

$\nu(\text{C-C-C})$ del sistema π -alilo son menos claras, debido a la presencia de los otros ligandos.

Del estudio de los espectros infrarrojos se deduce que la unidad $\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-alil})$ se ha conservado, como era de esperar, en las reacciones realizadas.

La espectroscopía IR, como se ha mencionado en la introducción, puede servir de ayuda para determinar si los ligandos ditiocarbamato son mono- o bidentados, o si en los complejos existen ligandos de ambas clases (67-70). Esto resulta más complicado en el caso de los xantatos, en los que la asignación de bandas características se ha realizado de acuerdo con la hecha por Agarwala y col (75). La gran inestabilidad de los complejos de N-metil- y N-etilditiocarbamato determina que se tomen sus espectros en Nujol y no en muy buenas condiciones, por lo cual es difícil observar las bandas de tensión $\nu(\text{C=N})$. Estas aparecen solapadas con las de Nujol, dando una banda ancha con un hombro, en la cual parecen distinguirse dos bandas $\nu(\text{C=N})$, lo que indicaría la presencia de un ligando monodentado y otro bidentado. En el complejo de N,N-dietilditiocarbamato la vibración de tensión $\nu(\text{C=N})$ aparece como una banda fuerte a 1493 cm^{-1} con un hombro a 1515 cm^{-1} . Además se observan dos vibraciones de tensión $\nu(\text{C=S})$.

Las bandas características del grupo xantato, vibraciones de tensión del sistema C-O-R, $\nu(\text{C-O-R})$ y $\nu(\text{C-O})$, y la vibración de tensión $\nu(\text{C=S})$, se observan de forma muy clara en los complejos aislados. Es difícil establecer si en estos complejos, $\text{K}[\text{Mo}(\text{Rxant})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2]$, existen ligandos xantato mono y bidentados o sólo de una clase.

Al comparar los espectros IR (fig.5,7) de los dos isómeros aislados en la reacción con etilxantato se observan unas frecuencias $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{C-O-R})$ más altas en el caso del isómero rojo que en el del amarillo, lo que implica que la forma resonante

$R - \ddot{O} = C \begin{matrix} S^- \\ S^- \end{matrix}$ tiene una mayor contribución en el complejo rojo.

Los dos compuestos de diferente color, amarillo y naranja-rojizo, detectados en la reacción con bencilxantato en proporción molar 1:1, presentan las mismas diferencias en sus espectros IR (fig. 2), que los isómeros amarillo y rojo de fórmula $K[Mo(Etxant)_2(\pi\text{-alil})(CO)_2]$ (fig. 5, 7).

El espectro IR del posible complejo $[Mo(Bzxant)(\pi\text{-alil})(CO)_2(CH_3CN)]$ se representa en la fig. 2, en él se observan las bandas características del bencilxantato coordinado, así como la frecuencia de tensión $\nu(C\equiv N)$ del ligando acetonitrilo a 2270 y 2300 cm^{-1} . De este complejo sólo se pudo tomar su espectro IR (fig. 2) y hacer el análisis de metal, después de lo cual se descompuso y no se pudo reproducir esta síntesis.

La asignación de las bandas que aparecen en la zona de 600-200 cm^{-1} es difícil y arriesgada, debido a la presencia de tres tipos de ligandos, y a la gran variedad de modos vibracionales que pueden aparecer en esta zona, entre ellos $\nu(M-C)$ y $\delta(M-C)$ de los grupos carbonilo (79-81), $\delta(C-C-C)$ y $\nu(Mo\text{-alil})$ de los ligandos alilo (79, 82, 93), $\nu(C-S)$, $\delta(C-O-C)$, $\delta(C-C-O)$, $\delta(O-C-S)$ y $\nu(Mo-S)$ de los ligandos SS-dadores. Por estos motivos y por carecer de complejos análogos de wolframio, se ha omitido la asignación de bandas en esta región del espectro.

En la Tabla III se dan los desplazamientos químicos (δ , ppm) y las constantes de acoplamiento (J, Hz) de los complejos aislados, $M^I[Mo(S-S)_2(\pi\text{-alil})(CO)_2] \cdot [(S-S):Rxant^-, RR'dtc^-]$. En los espectros de $^1H\text{-RMN}$ en C_2D_6SO de estos complejos no se observan dobles resonancias para los radicales alquilo de los ligandos xantato o ditiocarbamato, como sería de esperar si uno de los ligandos fuera monodentado y otro bidentado. Esto podría explicarse por el comportamiento fluxional que suelen presentar los $\pi\text{-alil-dicarbonil-molibdenocomplejos}$ (9, 23-29). Si los compuestos obtenidos son del tipo

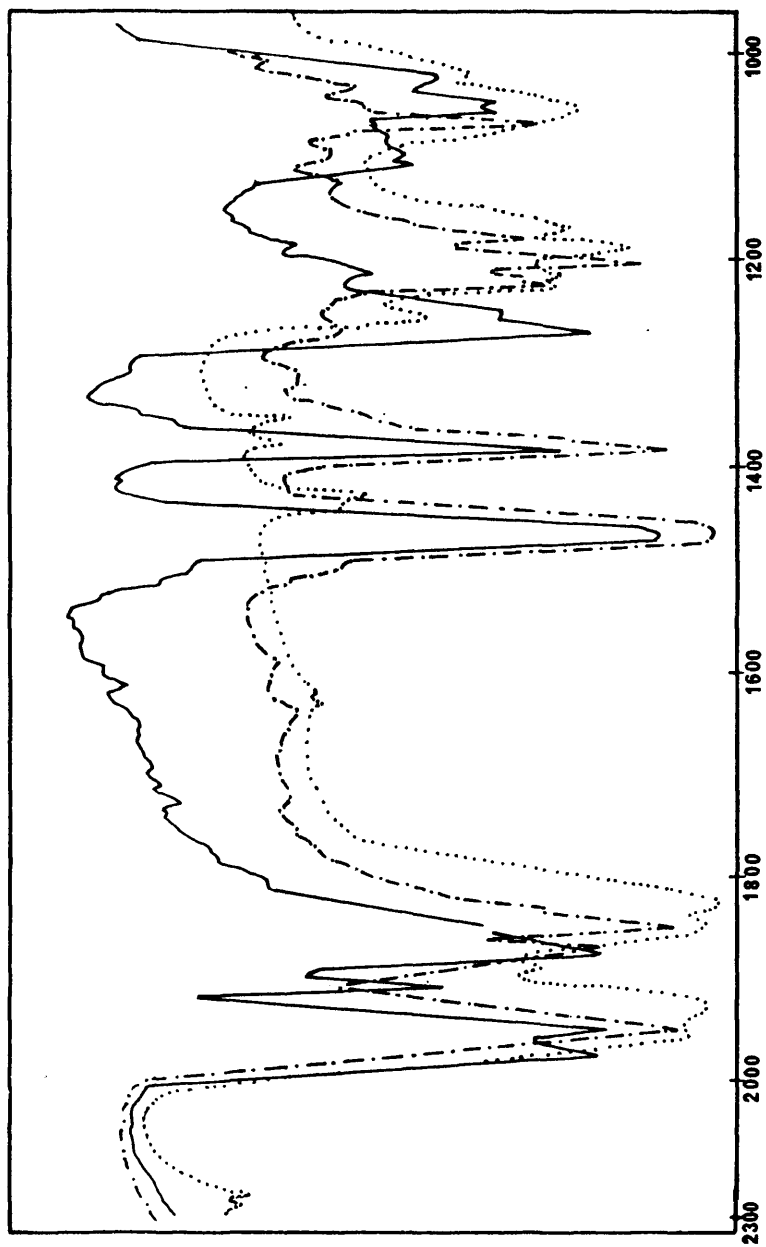


Fig. 2. Espectros IR de: a) posible $[\text{Mo}(\text{Bzxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{N})]$ (...).
 b) Compuesto amarillo aislado en la reacción de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{N})_2]$
 con Na Bzxant (---). c) Compuesto naranja-rojizo aislado en la misma reac
 ción (—).

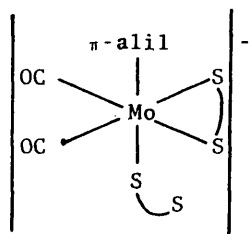
TABLA III. DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS (δ , ppm) Y CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO (J, Hz)
 DE LOS COMPLEJOS $K[M(Rxant)_2(\pi\text{-alil})(CO)_2]$, $Na[Mo(RR'dtc)_2(\pi\text{-alil})(CO)_2]$. Y DEL COMPUESTO $MoBr(\pi\text{-alil})(CO)_2(CH_3CN)_2$ ^a.

| R | R' | Protones (CH_3^-) | | Protones ($-CH_2-$) | | Protones π -alilo | |
|--|----|-----------------------|-----|-----------------------|-----|------------------------|-----|
| | | δ | J | δ | J | δ | J |
| Me | | 4,04s | | | | 1,07d(H _a) | 9,7 |
| | | 3,78s | | | | 1,16d(H _a) | 9,7 |
| | | | | | | 3,25m(H _s) | |
| Et _{amar.} | | 1,36t | 7 | 4,49q | 7 | 1,07d(H _a) | 9,5 |
| | | | | | | 3,18d(H _s) | 6,5 |
| | | | | | | 3,77m(H') | |
| Et _{rojo} | | 1,32t | 7 | 4,49q | 7 | 1,30d(H _a) | 1,0 |
| | | | | | | 3,22d(H _s) | 6,5 |
| | | | | | | 4,25m(H'') | |
| Me | H | 2,88sa | | | | 1,14d(H _a) | 9,7 |
| | | | | | | 3,20d(H _s) | 6,7 |
| | | | | | | 4,00m(H'') | |
| Et | H | 1,07t | 7 | | | 1,12d(H _a) | 9,3 |
| | | | | | | 3,20d(H _s) | 6,0 |
| | | | | | | 3,94m(H') | |
| Et | Et | 1,15t | 7,3 | 3,76q | 7,3 | 1,19d(H _a) | 10 |
| | | | | | | 3,18d(H _s) | 6,7 |
| MoBr(π -alil)(CO) ₂ (CH ₃ CN) ₂ ^b | | | | | | 1,30d(H _a) | 9,0 |
| | | | | | | 3,45d(H _s) | 6,0 |
| | | | | | | 4,37m(H') | |

* Los espectros de ¹H-RMN están tomados en DMSO deuterado frente a TMS.

m=multiplete, t=triplete, d=doblete, q=cuadruplete, s=singlete, a=ancho.

b) en benzonitrilo.

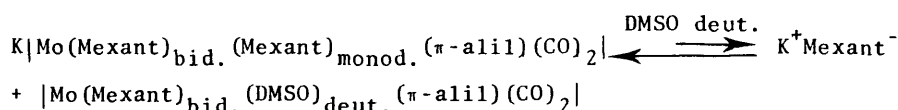


un intercambio rápido de las posiciones respectivas de los ligandos mono y bidentados, equivalente al giro trigonal de una de las caras del octaedro de coordinación con respecto a la opuesta, haría que en el espectro de $^1\text{H-RMN}$ no se observara resonancias distintas de los protones de R para el ligando monodentado y bidentado, sino que apareciera un solo tipo de resonancia a un valor de δ intermedio.

En los complejos con monoalquilditiocarbamato, Medtc y Etdtc, no se observa la señal correspondiente al grupo $>\text{NH}$ del ditiocarbamato, pero ya en el ligando iónico ésta aparece como un multiplete débil a 8,25 y 8,15 δ respectivamente. La señal del grupo $-\text{CH}_2-$ del N-etilditiocarbamato se observa bastante mal, puesto que aparece como un multiplete sumado con la señal de H_2O que contiene el disolvente (DMSO deuterado) y el doblete correspondiente a los H_β del ligando alilo.

Los protones anti (H_a) del grupo alilo se observan claramente a pesar de aparecer a veces sumados a la señal del metilo de los ligandos etilxantato, N-etilditiocarbamato y N,N-dimetilditiocarbamato. Los protones sin (H_s) aparecen, junto al singlete debido al H_2O del disolvente, como un doblete. El protón central del alilo (H^1) es a veces difícil de observar.

En el complejo $\text{K}[\text{Mo}(\text{Mexant})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2]$ se produce una sustitución parcial del ligando metilxantato por DMSO, dando lugar a la aparición de señales de protones de R correspondientes a metilxantato iónico, sustitución que, probablemente, tiene lugar según el siguiente esquema de reacción:



De esta forma en la disolución habría dos complejos, uno iónico, $\text{K}|\text{Mo}(\text{Mexant})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2|$, y otro neutro, $|\text{Mo}(\text{Mexant})(\text{DMSO})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2|$, así como los iones correspondientes a la especie iónica $\text{K}^+\text{Mexant}^-$. Con esto quedaría justificado el hecho de que en el espectro de ^1H -RMN del complejo $\text{K}|\text{Mo}(\text{Mexant})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2|$ se observa un singlete a 4,04 ppm, que corresponde al grupo metilo del xantato coordinado, y otro singlete, de intensidad menor, a 3,78 ppm, característico del metilo del metilxantato iónico. Además los protones H_a del ligando π -alilo se observan como dos dobletes, uno de intensidad mayor que el otro, y la señal de los H_s se desdobra, aunque la presencia del singlete debido al H_2O que contiene el DMSO deuterado impide centrar bien la resonancia y en la Tabla II se da como un multiplete.

Como se mencionó en la introducción, la zona donde aparecen las señales de los protones del ligando alilo cambia ligeramente según que el complejo sea aniónico, catiónico o neutro (23). La relación que guardan entre sí los valores de δ a que aparecen las resonancias de los protones alílicos en los complejos $\text{K}|\text{Mo}(\text{Mexant})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2|$ (H_a : 1,07 δ) y $|\text{Mo}(\text{Mexant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{DMSO})|$ (H_a : 1,16 δ), es coherente con la variación que se da al pasar de un complejo aniónico a neutro.

La naturaleza iónica de los complejos también se puede deducir de la comparación de sus espectros ^1H -RMN con los de otros complejos neutros sintetizados en este trabajo, como $|\text{Mo}(\text{S-S})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{L})|$ [(S-S): xantato o ditiocarbamato, L=py o bipy]. Así, de acuerdo con los datos de la bibliografía, en nuestros complejos aniónicos los valores de $\delta(\text{H}_a, \text{complejos aniónicos}) < \delta(\text{H}_a, \text{complejos neutros})$ y $\delta(\text{H}_s, \text{complejos aniónicos}) > \delta(\text{H}_s, \text{complejos neutros})$ (ver Tabla III).

Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica - de los dos isómeros aislados que corresponden a la fórmula empírica $K[Mo(Etxant)_2(\pi\text{-alil})(CO)_2]$ presentan desplazamientos químicos muy diferentes para los protones del ligando π -alilo. Este hecho se puede deber a que el alilo esté adoptado en el espacio diferentes configuraciones (84) o a que posea un entorno diferente.

Al no poseer datos estructurales y espectros de 1H -RMN a temperatura variable es arriesgado establecer en qué consiste la isomería de los dos compuestos $K[Mo(Etxant)_2(\pi\text{-alil})(CO)_2]$, los cuales poseen estabilidades, color, espectros IR y de 1H -RMN muy diferentes.

Si la isomería consistiese en la diferente coordinación - de los ligandos etilxantato, es decir, en que el complejo amarillo (y todos los demás complejos aislados con metilxantato, y R,R'-di tiocarbamato) existiera un etilxantato monodentado y otro bidentado, y en el compuesto rojo los dos etilxantato fueran bidentados, se podría explicar su diferente estabilidad frente a la oxidación, puesto que el producto $K[Mo(Etxant)_2(\pi\text{-alil})(CO)_2]$ rojo sería de 20 electrones y sería muy reductor.

El estudio de los espectros 1H -RMN de los derivados obtenidos confirma que el alilo se encuentra coordinado de forma π , - para lo cual esta técnica es especialmente adecuada. Los valores de δ (ppm) obtenidos para los protones H_a , H_s y H^1 son del mismo orden que los dados por otros autores para π -alilcomplejos (1-3, 15,17,18).

II.A.2. REACCIONES DE $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2]$ CON LAS SALES AL-
CALINAS DE XANTATOS (Rxant^- , $\text{R}=\text{Me}$, Et , Bz) y DIALQUILDI-
TIOCARBAMATOS ($\text{RR}'\text{dtc}^-$, $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}=\text{Et}$, $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}=\text{R}'=\text{Et}$).

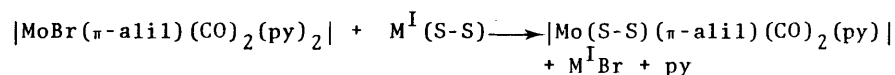
CONSIDERACIONES GENERALES

Brisdon y col. (2) han descrito los complejos $[\text{Mo}(\text{R}_2\text{dtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$ ($\text{R}=\text{Et}$, Me) obtenidos por reacción entre $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ y las sales alcalinas de los ditiocarbamatos en presencia de piridina. Este es el único tipo de reacción que se conoce entre halo- π -alil-dicarbonilcomplejos de $\text{Mo}(\text{II})$ con ligandos ditiocarbamato.

En este apartado se estudia el comportamiento de reacción del complejo $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2]$ frente a $\text{M}^{\text{I}}\text{Rxant}$ y $\text{NaRR}'\text{dtc}$, pues es de esperar que al realizar la reacción en proporción molar 1:1, se dé el mismo tipo de complejos que los aislados por Brisdon y col. (2), pero donde el ligando dador por azufre sea, además de N,N-dialquilditiocarbamato, monoalquilditiocarbamato o xantato. También se ha llevado a cabo la reacción en proporción molar 1:2, con el fin de obtener los derivados análogos a los aislados en el apartado anterior, es decir aquellos en los que el bromo y las dos moléculas de piridina se hayan sustituido por dos ligandos xantato o ditiocarbamato.

ESTUDIO DE LAS REACCIONES Y DE LOS COMPLEJOS OBTENIDOS: $[\text{Mo}(\text{Rxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$ y $[\text{Mo}(\text{RR}'\text{dtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

En las reacciones del complejo $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2]$ con xantatos o ditiocarbamatos alcalinos se introduce un solo ligando (S-S)-dador, con eliminación de bromo y una de las moléculas de piridina, según el siguiente esquema de reacción:



$\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Na}$

(S-S)=Rxant⁻, RR'dtc⁻

La reacción que tiene lugar es instantánea. Los complejos se han caracterizado por análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y molibdeno; punto de fusión o descomposición, medidas de la conductividad eléctrica, espectroscopía IR y de ¹H-RMN.

En la Tabla IV se dan los rendimientos de la reacción, los resultados analíticos y propiedades físicas de los complejos aislados. Estos son compuestos no electrolitos en DMFA y bastante estables al aire y a la humedad los derivados de metil- y etil xantato y de N-etilditiocarbamato. Los complejos con N-Metil- y N,N-dietilditiocarbamato son más inestables y se descomponen gradualmente con el tiempo, a pesar de conservarse en atmósfera inerte y a baja temperatura.

El derivado de bencilxantato es un aceite a temperatura ambiente, que cristaliza lentamente a temperatura <-10°, por este motivo sólo se ha tomado su espectro IR.

Los complejos aislados son siempre los mismos, independiente de las relaciones molares de los reactivos. No se logra obtener derivados en los que hayan desaparecido las dos moléculas de piridina y el bromo dando derivados de tipo $M^I | Mo(S-S)_2(\pi\text{-alil})(CO)_2 |$.

El complejo $| Mo(Et_2dte)(\pi\text{-alil})(CO)_2(py) |$ aislado por este método es idéntico al sintetizado por Brisdon y col. (2).

En la Tabla V figuran las frecuencias de tensión $\nu(CO)$ de los ligandos carbonilo y las principales vibraciones de los ligandos xantato o ditiocarbamato coordinados.

Del estudio de los espectros IR de los complejos $| Mo(S-S)(\pi\text{-alil})(CO)_2(py) |$ se deduce la presencia, como en los derivados estudiados en el apartado anterior, de la unidad $Mo(CO)_2(\pi\text{-alil})$,

en la que los dos grupos CO están en posición "cis" y el ligando π -alilo presenta coordinación π . Esto último se confirma de forma definitiva por el estudio de los espectros de ^1H -RMN.

Para la asignación de las bandas características de los ligandos xantato, hemos tenido en cuenta, como en la serie anterior la asignación realizada por Agarwala y col. (75).

Los valores a que aparece la frecuencia de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ de los grupos ditiocarbamato indican que estos ligandos actúan como bidentados (67-70). Lo mismo puede decirse de los ligandos xantato, pues los valores de las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{R})$ son bastante altos, lo que corresponde a una mayor participación de la forma resonante IIa (pag. 17). Es lógica la presencia de ligando bidentado si se tiene en cuenta que se han sustituido un bromo y una molécula de piridina. De esta forma los complejos $[\text{Mo}(\text{S}-\text{S})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$ tienen la misma coordinación que el complejo de partida, $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2]$.

En los espectros IR se observan claramente las bandas correspondientes al ligando piridina, con las modificaciones producidas por su coordinación al átomo metálico (79,85).

Al comparar los espectros del complejo $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2]$ y de los complejos obtenidos a partir de él, se observa una variación importante en las bandas que presenta la piridina en la región de $690\text{-}780\text{ cm}^{-1}$, puesto que en el primero éstas aparecen como dos bandas desdobladas a $698,711$ y $762,774\text{ cm}^{-1}$, y en los complejos de reacción, como dos únicas bandas a ≈ 700 y 760 cm^{-1} .

La asignación de las bandas características metal-ligando es complicada y arriesgada, debido a la variedad de ligandos presentes en los complejos. En la zona de 300 cm^{-1} aparecen una o dos bandas que podrían asignarse a la vibración de tensión $\nu(\text{Mo}-\text{S})$, pero no consideramos esta asignación como definitiva.

Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica,

Y
 TABLA IV. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES FISICAS DE LOS DERIVADOS $[\text{Mo}(\text{Brant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$ X
 $[\text{Mo}(\text{RR}'\text{dte})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

| R | R' | Color | Rend. (%) | % C enc. | % H enc. | % N (cal.) | % Mo | P.F. (°) | $\Lambda_{\text{M}}^{\text{C}}$ ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) |
|----|----|----------------------|--------------|------------------|----------------|----------------|------------------|----------------------|--|
| Me | | amarillo | 79,1 | 37,90 (37,99) | 3,44 (3,43) | 3,61 (3,69) | 25,43 (25,30) | 103-106 ^a | 8,8 |
| Et | | amarillo- naranja | >45 | 38,97 (39,71) | 3,80 (3,81) | 3,57 (3,56) | 24,33 (24,40) | 84-85 | 3,8 |
| Me | H | amarillo | 75,0 | 35,21 (38,11) | 3,65 (3,70) | 7,39 (7,40) | | 104-106 ^b | - |
| Et | H | amarillo | 70,3 | 38,90 (39,81) | 3,99 (4,08) | 6,92 (7,14) | | 108-126 ^a | 9,2 |
| Et | Et | amarillo- naranja | 71,3 | 42,78 (42,86) | 4,75 (4,76) | 6,45 (6,66) | 22,67 (22,84) | | 12,0 |

a) descomposición.

b) fusión con descomposición

c) en DMFA

TABLA V. PRINCIPALES FRECUENCIAS INFRARROJAS (cm^{-1}) DE LOS COMPLEJOS DE TIPO $[\text{Mo}(\text{L})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})] \text{ (L=Rxant, RR'dtc)}$ Y DEL COMPUESTO $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2]^\star$.

| L | $\nu(\text{C-O-R})$ | $\nu(\text{C-O})$ | $\nu(\text{C=N})$ | $\nu(\text{C-N})$ | $\nu(\text{C=S})$ | $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ |
|--|---------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|
| Mexant | 1233mf, a | 1171f | | | 1140f | 1932mf 1829mf |
| Etxant | 1233mf, a | 1116f | | | 1039f | 1940h 1925mf 1839mf |
| Bzxant ^a | 1260f | 1192mf, a 1175h | | | 1060f 1068f | 1949mf 1845mf |
| Medtc | | | 1536f | 1166m | 960f | 1905mf 1830mf |
| Etdtc | | | 1494f | 1150m | 973f | 1911mf 1813mf |
| Et ₂ dtc | | | 1499f | 1149m | 1000m | 1921mf 1838mf |
| $\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2$ | | | | | | 1907mf 1809mf |

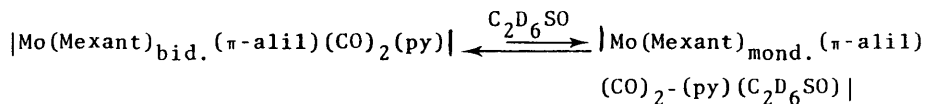
* Los espectros están tomados en pastilla de KBr.

a) aceite.

tomados en DMSO deuterado y frente a TMS como sustancia de referencia, son coherentes con la fórmula propuesta para los complejos. En todos ellos se observa el singlete del H_2O ($\delta=3,30-3,32$ ppm) que siempre contiene el DMSO deuterado. En la Tabla VI se presentan las constantes de acoplamiento (J,Hz) y los desplazamientos químicos (δ ,ppm) de los complejos aislados.

La resonancia del grupo $>NH$ de los ligandos N-metil- y N-etilditiocarbamato puede estar solapada con los multipletes debidos a los protones del ligando piridina, que aparecen a $\delta=7,5-8,8$ ppm.

Al estudiar el espectro de 1H -RMN del complejo $|Mo(Mexant)(\pi\text{-alil})(CO)_2(py)|$ se observa un desdoblamiento de las señales de los protones H_a y H_s del ligando π -alilo, pues las resonancias de los protones anti (H_a) aparecen como dos dobletes centrados a $\delta=1,33$ y $1,47$ ppm, y los protones sin (H_s) (en la Tabla VI se dan como una señal en forma de multiplete) pueden aparecer también como un doblete, aunque sólo se observan tres señales, pues la cuarta puede estar enmascarada con el singlete del H_2O del disolvente. Asimismo existen dos señales para el grupo metilo del ligando metilxantato, a $\delta=4,10$ s y $3,97$ s (ppm). Por lo tanto se puede pensar en una entrada parcial de DMSO deuterado en el complejo, formándose así un complejo en el que el metilxantato estaría como monodentado:



El singlete a $\delta=4,10$ ppm correspondería al metilxantato bidentado y el que aparece a $\delta=3,97$ ppm, al monodentado.

Para los complejos de fórmula $|Mo(S-S)(\pi\text{-alil})(CO)_2(py)|$ obtenidos, se puede pensar en la existencia de dos posibles isómeros, que se pueden representar de la siguiente forma:

TABLA VI. DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS (δ , ppm) Y CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO (J , Hz) DE LOS COMPLEJOS $[\text{Mo}(\text{L})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$ Y DEL COMPUESTO DE PARTIDA $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2]^*$.

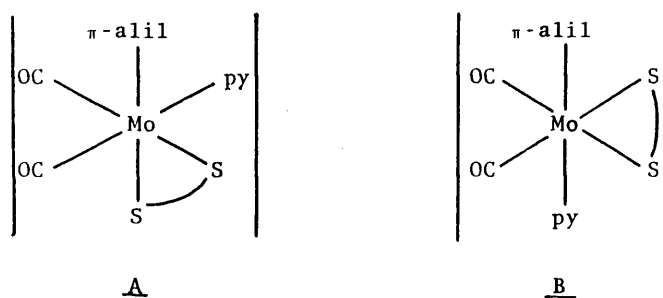
| L | Protones de L | | Protones aromáticos ^a | Protones de π -alilo | |
|---|--|-----|----------------------------------|--------------------------|-----|
| | δ | J | | δ | J |
| Mexant | (CH ₃ ⁻) 4,10s | | (H _m) 7,50m | (H _a) 1,33d | 10 |
| | (CH ₃ ⁻) 3,975 | | (H _p) 7,91m | (H _a) 1,47d | 10 |
| | | | (H _o) 8,73m | (H _s) 3,24m | |
| Etxant | (CH ₃ ⁻) 1,33t | 7,3 | (H _m) 7,52m | (H _a) 1,34d | 10 |
| | (-CH ₂ ⁻) 4,52q | 7,3 | (H _p) 7,91m | (H _s) 3,17m | |
| | | | (H _o) 8,75m | (H') 4,43m | |
| Exant | (CH ₃ ⁻) 1,29t | 7,3 | (H _m) 7,38m | (H _a) 1,49d | 10 |
| | (-CH ₂ ⁻) 4,42q | 7,3 | (H _p) 7,84m | (H _s) 3,19d | 6,7 |
| | | | (H _o) 8,88d | (H') 4,24m | |
| Medtc | (CH ₃ ⁻) 2,85d | 4,7 | (H _m) 7,52m | (H _a) 1,22d | 10 |
| | | | (H _p) 7,95m | (H _s) 3,15d | 6 |
| | | | (H _o) 8,75m | (H') 4,00m | |
| Etdtc | (CH ₃ ⁻) 1,05t | 7,3 | (H _m) 7,51m | (H _a) 1,21d | 10 |
| | (-CH ₂ ⁻) 3,27m | | (H _p) 7,95m | (H _s) 3,15d | 6 |
| | | | (H _o) 8,76m | (H') 3,98m | |
| Et ₂ dtc | (CH ₃ ⁻) 1,09t | 7,3 | (H _m) 7,95m | (H _a) 1,20d | 11 |
| | (-CH ₂ ⁻) 3,74q | 7,3 | (H _p) 7,91m | (H _s) 3,14d | 6,3 |
| | | | (H _o) 8,75m | | |
| MoBr(π -alil)(CO) ₂ (py) ₂ | | | (H _m) 7,49m | (H _a) 1,07 | |
| | | | (H _p) 7,89m | (H _s) 3,22m | |
| | | | (H _o) 8,72m | | |

* Los espectros de ¹H-RMN están tomados en DMSO deuterado frente a TMS.

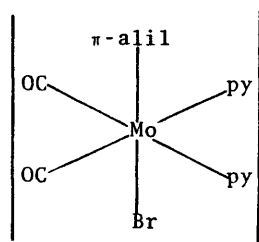
d=doblete, t=tripleto, q=cuadrupleto, s=singlete, m=multiplete.

a) En los complejos con RR'dtc la resonancia del grupo >NH puede estar enmascarada con las resonancias de los H aromáticos de la py.

b) en CDCl₃



En el complejo de partida, $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2]$, se sabe que los dos grupos CO, así como las dos moléculas de piridina, están entre sí en posición cis, a la vez que cada grupo CO es trans respecto a la piridina. A su vez, los ligandos π -alilo y halógeno se encuentran en posición "trans" (13):



por lo tanto, por el tipo de reacción que ha tenido lugar (sustitución de bromo y una de las moléculas de piridina) y teniendo en cuenta los datos estructurales y de $^1\text{H-RMN}$ a baja temperatura que existen en la bibliografía (25) para complejos análogos, como $[\text{Mo}(\text{pd})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$, se podría establecer que el isómero presente en el estado sólido es el A. Sin embargo el estudio de los espectros de $^1\text{H-RMN}$ en disolución y a temperatura ambiente de los complejos obtenidos parece indicar que en estas condiciones el isómero presente es el B, puesto que el desdoblamiento que presentan las resonancias de los protones alílicos es el correspondiente al complejo B (2,25). Podríamos encontrarnos, pues, de nuevo ante un compuesto fluxional.

II.A.3. REACCIONES DE $|\text{MBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ (M=Mo,W) CON XANTATOS Y DITIOCARBAMATOS ALCALINOS.

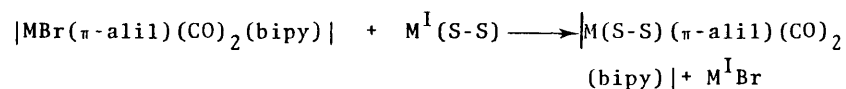
CONSIDERACIONES GENERALES

Es conocido que el complejo $|\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ reacciona con N,N-metil- y N,N-dietilditiocarbamato de sodio, en presencia de piridina en el medio de reacción, dando lugar a los complejos $|\text{Mo}(\text{R}_2\text{dte})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})|$ (R=Me,Et), donde el bromo y la 2,2'-dipiridina han sido sustituidos por piridina y un ligando ditiocarbamato bidentado (2). El complejo análogo de wolframio en estas mismas condiciones no reacciona con los ditiocarbamatos.

En este apartado se estudian las reacciones de $|\text{MBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ (M=Mo,W) con xantatos y mono- y dialquilditiocarbamatos, para observar qué tipo de sustitución tiene lugar, es decir, si sólo la del halógeno, o la de éste acompañado de pérdida de 2,2'-dipiridina y otro ligando. Si el ligando xantato o ditiocarbamato actúa como ligando bidentado es dador de tres electrones y esto supondría la eliminación de algún otro ligando. Por otra parte, no parece probable la sustitución de la bipyridina, por ser ligando quelatante bidentado, del cual no existen complejos en los que esté comprobado que actúe como monodentado.

ESTUDIO DE LA REACCION Y DE LOS COMPLEJOS OBTENIDOS: $|\text{M}(\text{Rxant})-(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ y $|\text{Mo}(\text{RR}'\text{dte})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$.

La reacción que tiene lugar consiste en la simple sustitución de bromo por un ligando xantato o ditiocarbamato monodentado, según el siguiente esquema de reacción:



(S-S):Rxant⁻; RR'dtc⁻

M=Mo, Rxant⁻: Mexant⁻, Etxant⁻
 t-Buxant⁻, Bzxant⁻
 RR'dtc⁻: Medtc⁻, Etdtc⁻
 M=W, Rxant⁻: Etxant⁻

No se consigue desplazar al ligando bipy, incluso en presencia de exceso de ligando xantato o ditiocarbamato, ni tampoco se desplazan los ligandos carbonilo y alilo, es decir la unidad $\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-alil})$ se mantiene también en estas reacciones.

Se han aislado los derivados de molibdeno con metil-, etil-, tert-butil-, y bencilxantato; N-metil- y N-etilditiocarbamato, pero no se ha logrado obtener el derivado $|\text{Mo}(\text{Et}_2\text{dtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$, a pesar de haber ensayado varias vías de síntesis. En algunas de ellas se ha aislado el derivado de Mo(V), $|\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Et}_2\text{dtc})_4|$.

Cuando la reacción se realiza con el derivado de wolframio, $|\text{WBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$, sólo se logra aislar el complejo de etilxantato, $|\text{W}(\text{Etxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$; en los demás casos se recupera el producto de partida o éste impurificado. En la reacción con metilditiocarbamato de sodio, el complejo de partida recuperado contiene trazas del producto de reacción $|\text{W}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$. Puede ocurrir que en condiciones de reacción aún más enérgicas se consiga que se produzca reacción entre $|\text{WBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ y el resto de los ligandos (S-S)-dadores.

El no aislar la mayoría de los complejos de wolframio que se esperaban obtener por sustitución de bromo por un ligando xantato o ditiocarbamato está de acuerdo con la no reactividad del complejo $|\text{WBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ frente a los dialquilditiocarbamatos, encontrada por Brisdon y col. (2).

Mientras que las reacciones estudiadas en los dos apartados anteriores son prácticamente instantáneas, las descritas aquí para el complejo de molibdeno duran varias horas si se realizan a

TABLA VII. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES FISICAS DE LOS DERIVADOS $M(Rxant)(\pi\text{-alil})(CO)_2(bipy)$ Y $M(RR'dtc)(\pi\text{-alil})(CO)_2(bipy)$.

| R | R' | Color | Rend. (%) | % C enc. | % H | % N (cal.) | % Mo | P.F. (°) | Λ_M^C ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) |
|------|----|--------------------|-----------|------------------|----------------|----------------|------------------|----------------------|--|
| Me | | granate | 87,5 | 44,63 (44,75) | 3,85 (3,51) | 5,93 (6,14) | 20,83 (21,03) | 165 ^a | 0,07 |
| Et | | granate | 91,2 | 45,56 (45,97) | 3,72 (3,83) | 5,82 (5,95) | 20,40 20,41 | 190-200 ^a | 7,2 |
| t-Bu | | granate | 90,2 | 47,94 (48,21) | 4,03 (4,42) | 5,88 (5,62) | 19,37 (19,26) | 148-153 ^a | 11,4 |
| Bz | | naranja- rojizo | 87,4 | 50,81 (51,89) | 3,91 (3,76) | 5,38 (5,26) | 18,01 (18,02) | 151-153 ^b | 6,3 |
| Me | H | rojo | 81,3 | 45,09 (44,85) | 3,74 (3,73) | 8,99 (9,23) | 21,00 (21,07) | 185-190 ^a | 1,4 |
| Et | H | rojo | 78,9 | 45,90 (46,07) | 4,03 (4,05) | 8,74 (8,95) | 19,90 (20,45) | 176-186 ^a | 1,5 |

a) descomposición

b) fusión con descomposición

c) en DMFA

la temperatura del reflujo de la acetona utilizada como disolvente.

En la Tabla VII se dan las propiedades físicas y datos analíticos de los complejos aislados, así como los rendimientos de las reacciones que han tenido lugar.

Todos los complejos preparados son muy estables al aire y la humedad, independientemente del tipo de radical alquilo que contenga el ligando xantato o ditiocarbamato. Son compuestos no electrolitos en DMFA y muy insolubles en la mayoría de los disolventes.

La Tabla VIII presenta las frecuencias de las principales vibraciones de los ligandos carbonilo y xantato ó ditiocarbamato, que se observan en los espectros IR tomados en KBr.

Los espectros infrarrojos de los complejos $[M(S-S)(\pi\text{-alil})(CO)_2(\text{bipy})]$ son consistentes con la presencia de la unidad $M(CO)_2(\pi\text{-alil})$, en la que los dos ligandos CO están en posición "cis", puesto que aparecen como dos bandas de igual intensidad (2,11), y existe un enlace π entre el alilo y el metal. Esto se comprueba por la ausencia de las vibraciones características del ligando σ -alilo, y la aparición de bandas correspondientes al sistema π , C-C-C (22,79).

En estos complejos también se observan pequeños desdoblamientos, en forma de hombros, en algunas de las bandas asignadas como $\nu(C\equiv O)$, lo que podría indicar mezcla de isómeros. Las frecuencias $\nu(C\equiv O)$ de los ligandos carbonilo en el derivado $[W(\text{EtXant})(\pi\text{-alil})(CO)_2(\text{bipy})]$ son más bajas que en el análogo de molibdeno, lo que indica un retrodonación π más fuerte en el complejo de wolframio, consistente con el carácter más básico de este metal (86).

Si se comparan las frecuencias de tensión $\nu(C\equiv O)$ de las dos series de complejos $[Mo(S-S)(\pi\text{-alil})(CO)_2(\text{bipy})]$ y $[Mo(S-S)-$

TABLA VIII. PRINCIPALES FRECUENCIAS INFRARROJAS (cm^{-1}) DE LOS DERIVADOS $\left[\text{M}(\text{L})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy}) \right]$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{L}=\text{Rxant}, \text{RR}'\text{dte}$) Y DE LOS COMPLEJOS $\left[\text{MBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy}) \right]$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$).

| M | L | $\nu(\text{C-O-R})$ | $\nu(\text{C-O})$ | $\nu(\text{C=N})$ | $\nu(\text{C-N})$ | $\nu(\text{C-S})$ | $\nu(\text{C=O})$ |
|--|----------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|
| Mo | Mexant | 1204f | 1145m | | | 1036mf | 1942mf 1870mf |
| Mo | Etxant | 1205f | 1118m | | | 1037mf | 1947mf 1870mf 1845h |
| Mo | t-Buxant | 1239m | 1131f | | | 1010f 994f | 1940mf 1848mf |
| Mo | Bzxant | | 1140f | | | 1049f | 1932mf 1926h 1861h 1843mf |
| Mo | Medtc | | | 1488f 1493h | 1157m | 936mf | 1925mf 1852mf |
| Mo | Etdtc | | | 1486f | 1158m | 948f | 1925mf 1839mf |
| W | Etxant | 1209f | 1117m | | | 1038f | 1920mf 1845mf 1820h |
| MoBr($\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})$ | | | | | | | 1938mf 1845mf |
| WBr($\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})$ | | | | | | | 1919mf 1818mf |

* Los espectros están tomados en pastillas de KBr.

$(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})$ se observa que las frecuencias $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ son más altas en los complejos de bipy que en los de piridina. Este hecho está de acuerdo con la mayor capacidad aceptora π de la 2,2'-bipiridina, respecto a la piridina. Esta propiedad de la piridina de ser un aceptor π débil se manifiesta en la poca capacidad para estabilizar estados de oxidación bajos en sus complejos, en contraste con la bipiridina. Se conocen varios carbonil-piridina complejos de Cr, Mo y W(O), pero se deduce por sus espectros IR que la mayor parte del enlace π metal-ligando se concentra en el enlace metal-CO (87).

Las frecuencias de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ (<1490) y $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{R})$ de los complejos $[\text{Mo}(\text{RR}'\text{dte})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ y $[\text{M}(\text{Rxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ confirman que los ligandos ditiocarbamato y xantato son monodentados en estos complejos (52,69). Estas frecuencias son menores que las observadas en los complejos $[\text{Mo}(\text{S}-\text{S})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$ y $[\text{M}(\text{Rxant})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$, donde el ligando (S-S)-dador es bidentado. Por lo tanto, los complejos descritos en este apartado conservan el mismo índice de coordinación que el complejo de partida y poseen configuración de gas noble (18 electrones), puesto que si el ligando fuese bidentado sería dador de tres electrones y el complejo sería de 20 electrones, lo que le haría inestable respecto a la oxidación.

En los espectros IR se aprecian de forma clara los modos vibracionales del ligando bipy modificados por su coordinación al metal, como son los desplazamientos y desdoblamientos, en algunos casos, de las bandas de vibración del ligando (88), y la aparición de nuevas bandas activadas por coordinación (89,90).

No se ha intentado realizar una asignación de las bandas características de los enlaces metal-ligando, por la complejidad del espectro en la región de $600\text{-}200\text{ cm}^{-1}$.

Los espectros de $^1\text{H-RMN}$ de los complejos se han tomado en dimetilsulfóxido deuterado, por lo cual siempre está presente

en ellos un singlete debido a los protones del H_2O que contiene el DMSO. Estos espectros presentan una menor resolución que los de los complejos de las series anteriores debido a su mayor insolubilidad, y son coherentes con la fórmula propuesta para los mismos. Los datos de desplazamientos químicos (δ , ppm) y constantes de acoplamiento (J, Hz) figuran en la Tabla IX.

Los valores de δ a los que aparecen las resonancias de los protones alquílicos de los ligandos xantato o ditiocarbamato son aproximadamente iguales o superiores en estos complejos que en los de piridina, $[Mo(S-S)(\pi\text{-alil})(CO)_2(py)]$, lo cual, en principio, está en contra de los datos bibliográficos (69) para complejos con dialquilditiocarbamatos, en los que los valores de δ de los ligandos bidentados son mayores que los obtenidos para ligandos monodentados.

Los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo pueden justificarse teniendo en cuenta que en los complejos $[M(S-S)(\pi\text{-alil})(CO)_2(bipy)]$, la presencia del ligando bipy, buen aceptor π , hará que exista menos densidad de carga sobre el metal y, por lo tanto, habrá menos retrodonación π del metal al ligando xantato o ditiocarbamato monodentado. De esta forma los protones de estos grupos estarán menos apantallados y resonarán a campos más bajos, por lo tanto, a δ más altos. En los derivados $[Mo(S-S)(\pi\text{-alil})(CO)_2(py)]$, la presencia de piridina, mal aceptor π , tendrá un efecto contrario, y esto hará que los protones del ligando (S-S)-dador resuenen a campos más altos, a pesar de que en estos complejos los grupos xantato o ditiocarbamato sean bidentados.

Las resonancias de los protones del grupo $>NH$ de los ligandos monoalquilditiocarbamato deben estar enmascaradas por las señales más fuertes debidas a los protones aromáticos del ligando 2.2'-bipiridina. Como en todos los derivados de N-etilditiocarbamato preparados en este trabajo, el multiplete debido a los protones $-CH_2-$ se observa con dificultad.

TABLA IX. DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS (δ , ppm) Y CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO (J, Hz) DE LOS DERIVADOS $[\text{Mo}(\text{L})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (L=Rxant, RR'dtc) Y DEL COMPLEJO $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]^*$.

| L | Protones de L | | Protones aromáticos | Protones -alilo | |
|--|---|------------|--|---|-----------|
| | δ | J | | δ | J |
| Mexant | (CH ₃ ⁻) 4,14s | | bipy { 7,73m 8,28m 8,75m | (H _a) 1,40m (H _s) 3,19s.a. (H') 3,71m | |
| Etxant | (CH ₃ ⁻) 1,51t (-CH ₂ ⁻) 4,65q | 7,0 7,0 | bipy { 7,76m 8,27m 8,78m | (H _a) 1,32d (H _s) 3,19s | 8,7 |
| tBuxant | (CH ₃ ⁻) 1,84s | | bipy { 7,75m 8,28m 8,66m 8,87m | (H _a) 1,37m (H _s) 3,16m | |
| Bzxant | (-CH ₂ ⁻) 5,76s | | bipy { 7,60m 8,31m + Bzxant 8,75m | (H _a) 1,42m (H _s) 3,18s,a | |
| Medtc | (CH ₃ ⁻) 2,84m | | bipy { 7,58m 8,05m + 8,53m NH 8,81m | (H _a) 1,17d (H _s) 3,17d (H') 3,85m | 10 6,3 |
| Etdtc | (CH ₃ ⁻) 1,39m + (Ha) | 7,0 | bipy { 7,60m 8,07m + 8,53m NH 8,82m | (H _a) 1,39 (H _s) 3,20d | 6,3 |
| MoBr(π -alil)(CO) ₂ (bipy) | | | bipy { 7,76m 8,20m 8,65s,a 8,89m | (H _a) 1,30d (H _s) 3,14m | 9,3 |

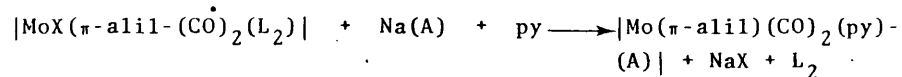
* En DMSO deuterado, frente a TMS; a=ancho

II.A.4. REACCIONES DE $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ CON N-METILDITIO-CARBAMATO DE SODIO Y METILXANTATO DE POTASIO EN PRESENCIA DE PIRIDINA.

CONSIDERACIONES GENERALES

Brisdon y col. (2) estudiaron las reacciones de los complejos $[\text{MX}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{L}_2)]$ $[\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; \text{L}_2=2,2'\text{-bipiridina (bipy) o di(2-piridil) amina (dpa)}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}, \text{MeCO}_2, \text{CF}_3\text{CO}_2, \text{PhSO}_2, \text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2]$ con ligandos aniónicos como pentano-2,4-dionato de sodio y N,N-dimetil- o dietilditiocarbamato de sodio en presencia de piridina. Ambos tipos de ligandos son dadores de tres electrones.

Según los resultados de Brisdon y col. (2), en presencia de piridina los aniones pentano-2,4-dionato (pd) y ditiocarbamato (en exceso) desplazan al ion haluro y a los ligandos bidentados bipy o dpa de sus complejos de molibdeno (no ocurre así con los de wolframio) bajo condiciones suaves de reacción. El esquema de reacción es el siguiente:



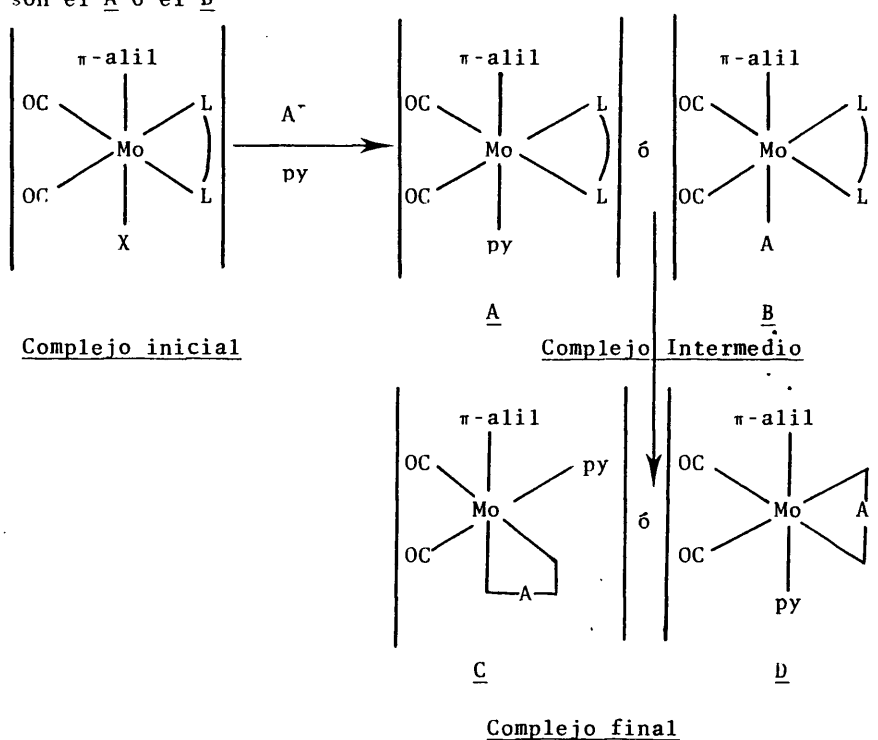
A=pd, Me₂dtc, Et₂dtc

L₂=bipy, dpa

Los productos aislados poseen un grupo π -alilo y dos grupos carbonilo en posición "cis", y en ellos los ligandos A entrantes actúan como ligandos bidentados.

Puesto que, como es sabido, los complejos iniciales $[\text{MoX}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{L}_2)]$ son capaces de intercambiar aniones o de formar especies catiónicas estables en presencia de piridina o aniones (1), Brisdon postula que los posibles intermedios formados

en la reacción con ligandos aniónicos dadores de tres electrones son el A ó el B



Los intentos, realizados por Brisdon y col. (2), de aislar cualquiera de estos posibles intermedios usando pd ó R_2dtc no dieron resultado; sin embargo, cuando la reacción se realiza con la sal sódica del anión salicilaldehidato (sal) como dador de tres electrones, el ligando dpa se sustituye rápidamente con formación de $[Mo(\pi\text{-alil})(CO)_2(py)(sal)]$; pero en las mismas condiciones experimentales el ligando $bipy$ no es desplazado y se forma el complejo $[Mo(\pi\text{-alil})(CO)_2(bipy)(sal)]$, donde el salicilaldehidato actúa como ligando monodentado, lo cual corresponde al intermedio B. Según Brisdon esto constituye una fuerte evidencia para asegurar que el intermedio B es el precursor de los productos finales

C 6 D de fórmula $|\text{Mo}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})(\text{A})|$.

A la vista de estos datos, en el presente trabajo se ha intentado comprobar si las reacciones de monoalquilditiocarbamatos y xantatos (también ligandos dadores de tres electrones cuando actúan como bidentados) con el complejo $|\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ en presencia de piridina, transcurren de la misma forma que en las estudiadas por Brisdon y col. (2). Al mismo tiempo se ha pretendido demostrar la existencia de ese posible intermedio de fórmula $|\text{Mo}(\text{A})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ (A=ligando aniónico, dador de tres electrones). Puesto que en el presente trabajo se han sintetizado los nuevos complejos $|\text{Mo}(\text{Rxant})(\pi\text{-alil})(\text{bipy})|$ y $|\text{Mo}(\text{RR'dtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ y los análogos de piridina, $|\text{Mo}(\text{Rxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})|$, $|\text{Mo}(\text{RR'dtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})(\text{py})|$, posibles productos intermedios y finales según el esquema de Brisdon, será fácil poder comprobar la formación de esos complejos intermedios o finales.

Para ello se han realizado los siguientes ensayos:

- Reacción de $|\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ con exceso de metilditio carbamato de sodio en presencia de piridina.
- Reacción de $|\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ con NaMedtc en presencia de piridina.
- Reacción de $|\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ con KETxant y piridina.
- Reacción de $|\text{Mo}(\text{Mexant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ con KETxant y piridina.

ESTUDIO DE LAS REACCIONES

Reacción de $|\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ y $|\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ con NaMedtc y piridina.

La reacción de bromo- π -alildicarbonil 2,2'-bipiridina molibdeno (II) con exceso de NaMedtc (1:4) y piridina conduce siempre, si la reacción se da por terminada a las pocas horas (2-4), a

la formación del derivado $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$, sintetizado en este trabajo y a unos miligramos de $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$. Si se prolonga la reacción de los tres productos mencionados durante 3 días se aísla un sólido que es una mezcla de $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ y $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{py})]$.

Si el complejo de molibdeno que se hace reaccionar con exceso de NaMedtc (3:1) y piridina es $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$, no se consigue aislar el derivado $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$ y se produce, como en el caso anterior, una descomposición del producto inicial, aislándose así una mezcla de $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ y $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{py})]$.

Ninguna de estas reacciones conducen, pues, a la formación de $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$, pues este complejo sólo se produce con un rendimiento muy bajo en la primera reacción descrita.

Reacción de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ y $[\text{Mo}(\text{Mexant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ con KMexant y piridina.

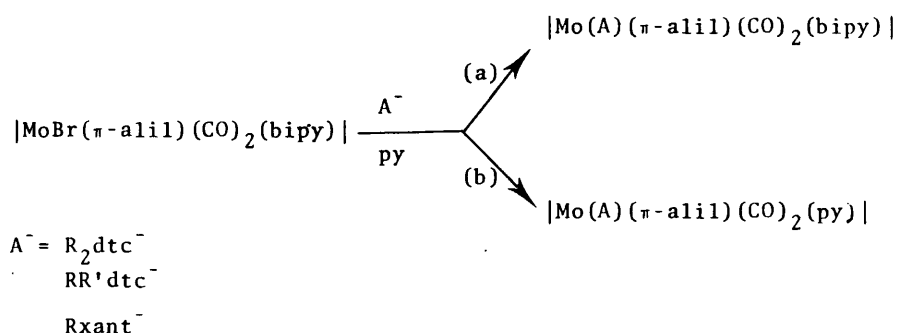
La reacción de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ con KMexant (1:4) y piridina da lugar a la formación del complejo $[\text{Mo}(\text{Mexant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (sintetizado en este trabajo), ó bien a una mezcla de complejos, entre ellos, $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ y $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{py})]$ cuando la reacción se da por finalizada al cabo de las dos horas o varios días, respectivamente.

La reacción de $[\text{Mo}(\text{Mexant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ con metilxantato de potasio y piridina conduce también a una mezcla de productos tras dos días de agitación, sin que en ningún momento se detecte el complejo $[\text{Mo}(\text{Mexant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

De todos estos resultados podemos concluir que las reacciones del complejo $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ con ligandos xantato

ó monoalquilditiocarbamato en presencia de piridina no transcurren de la misma forma que las análogas descritas por Brisdon con otros ligandos aniónicos dadores de tres electrones.

Se puede pensar que en este tipo de reacción existen dos posibles vías, prescindiendo de los productos intermedios postulados por Brisdon (2):



En el caso de los ligandos pd y dialquilditiocarbamato la reacción evoluciona según el camino (b). Cuando los ligandos son monoalquilditiocarbamato, xantato o salicilaldehidato, la reacción transcurre por la vía (a). El que vaya por un camino u otro dependerá de la estabilidad de los complejos finales formados.

Según nuestros resultados los complejos $[\text{Mo(A)}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$, aislados por primera vez en este trabajo, no son productos intermedios para la formación de $[\text{Mo(A)}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$, puesto que no se ha conseguido que evolucionen hacia la formación del complejo con piridina.

En el caso de los dialquilditiocarbamatos, los compuestos $[\text{Mo(R}_2\text{dtc)}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ no son tampoco intermedios en la formación de los complejos $[\text{Mo(R}_2\text{dtc)}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$, puesto que no han sido aislados por Brisdon (2), ni tampoco en el presente estudio se ha conseguido aislar el complejo $[\text{Mo(Et}_2\text{dtc)}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ por síntesis directa a partir de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2]$.

(bipy)| y N,N-dietilditiocarbamato de sodio (ver apartado anterior de la memoria).

Por lo tanto, concluimos que las reacciones de $[\text{MoX}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{L}_2)]$ (L_2 =ligando bidentado: bipy o dpa) con ligandos aniónicos dadores de tres electrones (A) en presencia de piridina conducen a la formación de complejos $[\text{Mo}(\text{A})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$ solamente en el caso de que los complejos con bipy, $[\text{Mo}(\text{A})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ no se puedan formar, por ejemplo, el del dietilditiocarbamato, (2). Si estos complejos son aislados, la reacción se para en ellos, siendo éstos los productos finales.

II.A.5. REACCIONES DE $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{dppe})]$ CON METILXANTATO DE POTASIO Y N-METILDITIOCARBAMATO DE SODIO.

CONSIDERACIONES GENERALES

Tras el estudio realizado de las reacciones de los complejos $[\text{MBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{L}_2)]$ ($\text{L} = 2 \text{CH}_3\text{CN}$, 2 py, bipy) con ligandos aniónicos (S-S)-dadores, xantato o ditiocarbamatos, parece interesante estudiar esas mismas reacciones con complejos que contengan ligandos P-dadores mono- y bidentados. Por este motivo se ha elegido el complejo $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{dppe})]$ como producto de partida. Este compuesto se prepara por sustitución de las dos moléculas de acetonitrilo en el complejo $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (13), es un complejo estable y su reactividad frente a los ligandos mencionados no ha sido estudiada.

Se sabe que los complejos análogos $[\text{MX}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{dppe})]$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$) son estereoquímicamente no rígidos. En ellos se da un giro trigonal alrededor de un eje en el complejo pseudooctaédrico que mantiene la quiralidad del centro metálico.

ESTUDIO DE LAS REACCIONES

La reacción del complejo naranja, $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{dppe})]$, con metilxantato de potasio en acetona no conduce a complejos que contengan este ligando. Tampoco se recupera el complejo de partida, sino que se produce una evolución de éste hacia un sólido de color crema cuyo espectro IR es prácticamente idéntico al de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{dppe})]$, salvo en la región de frecuencias de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$. El derivado inicial presenta dos bandas de igual intensidad a 1847 mf , 1805h y 1935 mf cm^{-1} (en KBr); en cambio el sólido de color crema muestra tres tensiones $\nu(\text{C}=\text{O})$ a 1935 mf , 1948 y 1778 cm^{-1} .

Pensamos que ha podido formarse una especie binuclear - que contenga los mismos ligandos que $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{dppe})]$, en la que pueden existir puentes de CO y/o halógeno.

Si se agitan en atmósfera de N_2 los compuestos $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{dppe})]$ y NaMedtc en proporción molar 1:1, utilizando como medio de reacción una mezcla acetona/diclorometano, durante unas horas o varios días, el producto mayoritario aislado es el compuesto de partida. pues el sólido obtenido posee su mismo color y datos analíticos y espectro IR que coinciden con bastante buen acuerdo. La única diferencia existente en sus espectros IR - consiste en el inicio de aparición de una tercera banda de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ a 1877 cm^{-1} .

Por lo tanto se puede concluir que el complejo $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{dppe})]$ no reacciona con los monoalquilditiocarbamatos y xantatos en las condiciones de síntesis ensayadas, recuperándose el complejo de partida algo impurificado o un sólido que procede de la evolución de éste en disolución, dependiendo quizá del medio utilizado y del ligando (S-S) dador presente. Eso será objeto de un estudio posterior, en el que se tratará de identificar los sólidos formados.

II.B. REACCIONES DE SUSTITUCION EN COMPLEJOS $|\text{MoBr}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2|$ y COMPLEJOS DE TIPO $|\text{M}(\text{Rxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)|$ FORMADOS.

CONSIDERACIONES GENERALES

De forma análoga al estudio realizado con los complejos de tipo $|\text{MBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{L}_2)|$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{L}_2=2 \text{CH}_3\text{CN}$, 2 py, bipy, -dppe) y sus reacciones con ligandos xantato y ditiocarbamato, hemos considerado de interés estudiar las reacciones de estos ligandos con complejos que contienen fosfinas monodentadas. Puesto que no existen los derivados $|\text{MBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2|$ (12,13), se han elegido los complejos $|\text{MBr}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2|$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) para continuar el estudio de su reactividad frente a ligandos (S-S)-dadores.

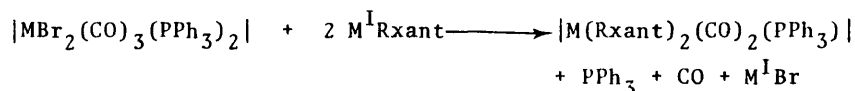
Las reacciones de $|\text{MoBr}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2|$ con dialquilditiocarbamato han sido estudiadas por Colton y Rose (7), los cuales obtuvieron complejos de tipo $|\text{Mo}(\text{R}_2\text{dtc})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)|$ ($\text{R}_2\text{dtc}=\text{Me}_2\text{dtc}$, Et_2dtc , Bz_2dtc , pdtc). Estos compuestos son de color marrón o rojo profundo, sensibles a la luz, se oxidan lentamente al aire aun en estado sólido, y son diamagnéticos.

Por otra parte, Chen y col. (6) sintetizaron los complejos análogos de wolframio con Et_2dtc , Me_2dtc , y otros ligandos 1,1-ditiolato, entre ellos el metilxantato. Por este motivo se ha considerado de interés ampliar el conocimiento de las reacciones de sustitución de $|\text{MBr}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2|$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) con xantatos alcalinos para estudiar la influencia que ejercen el metal y el radical alquilo del grupo xantato.

ESTUDIO DE LA REACCION Y DE LOS COMPLEJOS AISLADOS: $|\text{M}(\text{Rxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)|$.

Las reacciones de los complejos $|\text{MBr}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2|$ con xantatos se ajustan al tipo de las descritas por Chen y col.(6)

y consisten en la sustitución no sólo del halógeno, sino también de un ligando carbonilo y un ligando fosfina, de acuerdo con la ecuación:



M=Mo, W

M^I=K, Na

R=Et, t-Bu, Bz

En la Tabla X se presentan los datos analíticos y propiedades físicas de los complejos aislados. De los resultados obtenidos para los análisis elementales se deduce que la fórmula general de los compuestos es $|\text{M}(\text{Rxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)|$ (M=Mo, W; R=Et, t-Bu, Bz). Son no electrolitos en cloroformo y diamagnéticos, lo cual es consistente si se trata de complejos heptacoordinados d⁴ (91).

Los sólidos aislados, de color rojo o naranja, son estables al aire por periodos de tiempo no demasiado largos, pero bastante inestables en disolución. La estabilidad de los complejos varía según el orden siguiente: wolframio > molibdeno, y etilxantato > bencilxantato >> tertbutilxantato.

Los compuestos se descomponen antes de fundir, y este proceso ocurre en dos etapas. Se ha observado que los derivados de bencilxantato se descomponen a vacío con pérdida de CO.

Aunque los complejos presentan un pequeño paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP), pueden describirse como complejos de bajo spin. Los datos analíticos y magnéticos parecen corresponder a complejos heptacoordinados, en los que los dos ligandos xantato serían bidentados.

En la Tabla XI se dan las principales frecuencias infrarrojas de los complejos aislados. Los espectros IR de los compuestos $|\text{M}(\text{Rxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)|$ presentan dos bandas de absorción muy fuertes, en la mayoría de los casos con un hombro, en la región

TABLA X. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPLEJOS DEL TIPO $M(\text{Pzant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$.

| M | R | color | Rend. (%) | % C enc. | % H (cal) | P.F. ^a (°) | Λ^b $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ | $10^6 \chi_M - (\pi)$ (c.g.s.) |
|----|------|-------------------|--------------|----------------|--------------|--------------------------|--|-----------------------------------|
| Mo | Et | naranja | 71 | 48,2 (47,6) | 3,8 (3,8) | 112-120 | 0,15 | -268,01 (298) -318,0 (77) |
| Mo | t-Bu | rojo | 21 | 48,7 (50,5) | 4,9 (4,6) | 93-100 | < 0,07 | -- -- |
| Mo | Bz | naranja rojizo | 69 | 56,2 (55,4) | 3,7 (3,7) | 103-109 | 0,15 | -551,72 (293) -576,45 (77) |
| W | Et | naranja rojizo | 90 | 42,2 (41,9) | 3,6 (3,4) | 142-150 | 0,07 | -302,42 (295) -323,04 (77) |
| W | t-Bu | rojo | 45 | 44,6 (45,0) | 4,0 (4,1) | 96-105 | < 0,07 | -- -- |
| W | Bz | rojo | 62 | 47,8 (49,8) | 3,2 (3,3) | 104-115 | 0,15 | -254,63 (295) -224,24 (77) |

a) descomposición.

b) en cloroformo.

de 1800-2000 cm^{-1} , que se asignan a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ de los dos grupos carbonilo. De la posición e intensidad de estas bandas se deduce que los dos ligandos CO están en posición "cis" (2,11).

Las frecuencias $\nu(\text{CO})$ son más bajas en los derivados de wolframio que en los de molibdeno. Este desplazamiento indica una mayor retrodonación π en los complejos de wolframio y es probablemente un reflejo del aumento general de la basicidad de los metales de transición al descender dentro de un grupo (86).

Las bandas características de los xantatos en la región de 1300-1000 cm^{-1} se observan claramente en estos complejos. Los valores relativamente altos de la frecuencia $\nu(\text{C-O-R})$ indican una mayor contribución de la forma resonante IIa (pag.17), lo cual confirma que los ligandos xantato son bidentados y, por lo tanto, existe una heptacoordinación alrededor del metal. Los valores de $\nu(\text{C-O-R})$ son similares a los encontrados por Kumar y col. (52) para complejos con xantatos bidentados de Zr(IV).

Este índice de coordinación alto para el átomo metálico (molibdeno o wolframio) no es anormal, puesto que, como ya hemos mencionado, los ligandos xantato son especialmente adecuados para estabilizar altos índices de coordinación (52).

Las vibraciones debidas a la trifenilfosfina se observan claramente en los espectros IR de los complejos $[\text{M}(\text{Rxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$, con las modificaciones usuales debidas a la coordinación al átomo metálico (92).

La presencia de tres tipos de ligandos en estos complejos dificulta especialmente las asignaciones en la región de 600-200 cm^{-1} , sobretodo las bandas fuertes cercanas a 500 cm^{-1} del ligando trifenilfosfina pueden enmascarar modos vibracionales de los otros ligandos.

Se ha realizado un intento de asignación de las vibracion

TABLA XI. PRINCIPALES FRECUENCIAS INFRARROJAS (cm^{-1}) DE LOS COMPLEJOS DE TIPO $M(\text{R}x\text{ant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$.

| M | R | $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ | $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{R})$ | $\nu(\text{C}-\text{O})$ | $\nu(\text{C}=\text{S})$ | $\delta(\text{M}-\text{CO})$ | $\nu(\text{M}-\text{C})$ | $\nu(\text{M}-\text{S})$ |
|----|------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Mo | Et | 1941mf | 1225mf, a | 1118m | 1031f | 548f | 461m | 339m |
| | | 1913h | | | | | 420m | |
| | | 1838f | | | | | | |
| | | 1814h | | | | | | |
| Mo | t-Bu | 1940mf | 1284h | 1120mf, a | 1036m | 550f | 458d | 378d |
| | | 1919h | 1258mf, a | | | | 419m | |
| | | 1868mf | | | | | | |
| | | 1830h | | | | | | |
| Mo | Bz | 1938mf | 1240mf, a | 1186mf | 1057m | 550f | 469d | 374d |
| | | 1858mf | | | 1048m | 541m | 422m | |
| W | Et | 1929mf | 1231mf, a | 1119m | 1034f | 545f | 469d | 339m |
| | | 1902h | | | | | 422m | |
| | | 1832mf | | | | | | |
| | | 1800h | | | | | | |
| W | t-Bu | 1917mf | 1283h | 1121mf, a | 1039m | 546f | 468d | 382d |
| | | 1894h | 1271mf, a | | | | 425m | |
| | | 1845h | | | | | | |
| | | 1822mf | | | | | | |
| W | Bz | 1926mf | 1250mf, a | 1189mf | 1058m | 546f | 470d | 380d |
| | | 1912h | | | 1048m | 539m | 423m | |
| | | 1841mf | | | | | | |
| | | 1817h | | | | | | |

* KBr (4000-600 cm^{-1}) Nujol (600-200 cm^{-1}).

nes $\delta(\text{M-CO})$ y $\nu(\text{M-CO})$ de los grupos carbonilo y de las $\nu(\text{M-S})$ sobre la base del desplazamiento observado al pasar de molibdeno a wolframio. Así una banda que aparece entre $539\text{-}550\text{ cm}^{-1}$, sensible al metal, se asigna al modo de vibración $\delta(\text{M-CO})$. Las frecuencias de tensión $\nu(\text{M-CO})$ se asignan en la región de $400\text{-}480\text{ cm}^{-1}$. Estas frecuencias, como ya se ha observado en otros carbonilcomplejos, son casi iguales o ligeramente superiores para los complejos de wolframio que para los análogos de molibdeno (80,81). Finalmente, la frecuencia de tensión $\nu(\text{M-S})$ se ha asignado a una banda, sensible al metal, que aparece en la región de $339\text{-}382\text{ cm}^{-1}$. El valor para esta vibración es análogo al observado en xantato- y ditiocarbamatocomplejos descritos en la bibliografía (7,57,58).

La Tabla XII muestra los datos de los espectros de ^1H -RMN en cloroformo deuterado para los complejos aislados. Estos espectros son consistentes con la fórmula propuesta. No se observan desdoblamientos de las señales de resonancia de los grupos R de los dos ligandos xantato, lo cual puede deberse a que los dos xantatos sean equivalentes químicamente en la escala de tiempo de RMN, o a un posible comportamiento fluxional en disolución, como se ha observado en varios complejos heptacoordinados descritos en la bibliografía (93).

TABLA XII. DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS (δ , ppm) Y CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO DE LOS COMPUESTOS $M(Rxant)_2(CO)_2(PPh_3)_2$.

| COMPUESTO | $C_6H_5^a$ | $C_6H_5^b$ | $-CH_2-$ | CH_3^- | $J(H_z)$ |
|-------------------------------|------------|------------|----------|----------|----------|
| $Mo(CO)_2(PPh_3)(Et_xant)_2$ | 7.47m | | 4.57q | 1.42t | 7.3 |
| $Mo(CO)_2(PPh_3)(t-Buxant)_2$ | 7.47m | | . | 1.68s | |
| $Mo(CO)_2(PPh_3)(Bzxant)_2$ | 7.43m | 7.51m | 5.55s | | |
| $W(CO)_2(PPh_3)(Et_xant)_2$ | 7.47m | | 4.58q | 1.42t | 7.3 |
| $W(CO)_2(PPh_3)(t-Buxant)_2$ | 7.47m | | | 1.68s | |
| $W(CO)_2(PPh_3)(Bzxant)_2$ | 7.43m | 7.51m | 5.55s | | |

a) Protones del grupo fenilo

b) Protones del grupo bencilo

II.C. ALGUNOS ASPECTOS GENERALES DE LA DESCOMPOSICION DE LOS COMPLEJOS AISLADOS EN PRESENCIA DE OXIGENO.

La estabilidad en estado sólido, frente a la oxidación, de los complejos aislados varía desde los muy inestables, como $\text{Na}|\text{Mo}(\text{Medtc})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2|$, hasta los muy estables, como son todos los derivados aislados de tipo $|\text{Mo}(\text{S-S})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$.

Los complejos $\text{Na}|\text{Mo}(\text{RR}'\text{dtc})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2|$ en estado sólido se descomponen dando una pasta negra con gran disminución del volumen. Los derivados análogos de xantato en presencia de oxígeno y en estado sólido se descomponen gradualmente dando compuestos pardos, en cuyos espectros IR se va observando la desaparición de las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ y la presencia de vibraciones del enlace molibdeno-oxígeno.

Los productos son todos más inestables frente al oxígeno en disolución y generalmente el producto de oxidación depende del tiempo de reacción, del disolvente empleado y de los ligandos presentes.

Se han realizado unos primeros ensayos con el intento de aislar e identificar los productos que se forman por oxidación.

Los complejos derivados de los ditiocarbamatos son mucho más inestables que los de los xantatos y normalmente dan disoluciones de coloración violeta en contacto con el aire, que probablemente contienen las especies $|\text{Mo}_2\text{O}_3^-(\text{RR}'\text{dtc})_4|$ (42), aunque después pueden seguir evolucionando. En algunos casos se aíslan sólidos muy inestables que se descomponen de nuevo dando una pasta negra-violácea.

El complejo $\text{Na}|\text{Mo}(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2|$, tras 24 horas de agitación al aire en disolución de acetona, da lugar a la formación de un sólido amarillo, cuyo espectro IR coincide con el del complejo $|\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Et}_2\text{dtc})_2|$ (58). En él se observan las bandas características de las vibraciones de tensión $\nu(\text{Mo=O})$ a 980 y 970 cm^{-1} , las tensiones del sistema puente $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ a 480 y 740 cm^{-1} y la vibración de tensión $\nu(\text{Mo-S})$ a 380 cm^{-1} . Los ligandos ditiocarbato actúan como bidentados.

Si el mismo complejo se agita durante siete días en una mezcla de benceno/ CCl_4 , se aísla un sólido verde cuyo espectro IR indica que existen ligandos oxígeno y ditiocarbamato coordinados al metal.

El derivado $\text{Na}|\text{Mo}(\text{Etdtc})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2|$ por agitación en tetracloruro de carbono durante tres días da lugar a la formación de un compuesto verde que posee un espectro análogo al obtenido por oxidación de $\text{Na}|\text{Mo}(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2|$ en benceno/ CCl_4 . Por lo tanto, se puede pensar que, debido a que en los dos casos estaba presente el disolvente CCl_4 , éste puede dar lugar a la formación de complejos en los que exista cloro como ligando. Los datos de análisis elemental obtenidos para estos dos últimos compuestos no coinciden exactamente con los teóricos para ninguno de los posibles complejos en los que se podría pensar, de fórmula $\text{Mo}_x\text{O}_y(\text{RR}'\text{dtc})_z$ y con posible cloro.

Los complejos de tipo $|\text{Mo}(\text{S-S})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ en acetona o diclorometano evolucionan hacia la formación de un compuesto de color naranja-pardo de cuyo espectro IR se deduce la ausencia de ligando CO y xantato ó ditiocarbamato y la presencia de oxígeno y bipy.

En los intentos de síntesis de $|\text{Mo}(\text{Et}_2\text{dtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})|$ se han aislado varios sólidos, entre los que se ha podido identificar el complejo $|\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Et}_2\text{dtc})_4|$, de color púrpura (42).

El complejo $|\text{Mo}(\text{Mexant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})|$ evoluciona hacia compuestos diferentes según el disolvente que se utilice. Así en una mezcla de éter/acetona se obtiene un sólido de color tierra, de cuyo espectro IR se deduce la presencia de los ligandos oxígeno, piridina y metilxantato. Si el complejo se agita al aire en mezcla de éter/hexano se aísla un sólido que aún conserva ligandos CO, metilxantato y piridina, pero en el que ya se han introducido ligandos oxígeno. En acetona, este mismo derivado, $|\text{Mo}(\text{Mexant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})|$, da un compuesto verde que aparentemente sólo contiene oxígeno y piridina.

El derivado $|\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})|$ en acetona conduce a un complejo naranja en cuyo espectro IR se observan claramente vibraciones características del metilditiocarbamato.

12

III. PARTE EXPERIMENTAL

III. A. 1. PARTE EXPERIMENTAL. GENERALIDADES.

En la síntesis de los complejos preparados en el presente trabajo se han utilizado las técnicas necesarias para la obtención y manipulación de sustancias sensibles al aire, así como técnicas de alto vacío.

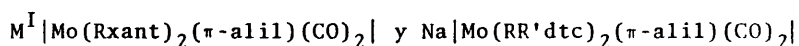
Los disolventes utilizados se han secado por métodos convencionales y ha sido desgasificados por paso de una corriente de N_2 , seco y libre de oxígeno, durante unos minutos.

La temperatura de reacción usada normalmente ha sido la del ambiente.

Los tiempos de reacción varían desde unos minutos hasta varios días.

Los complejos aislados se han caracterizado por análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y metal; punto de fusión, medida de la conductividad eléctrica y espectroscopía IR y de 1H -RMN.

III.A.2. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO

METODO GENERAL DE SINTESIS

Estos complejos se preparan por reacción de bromo- π -alildi-carbonildiacetonitrilo molibdeno(II), $|MoBr(\pi\text{-alil})(CO)_2(CH_3CN)_2|$, con las sales alcalinas del correspondiente xantato o ditiocarbamato en proporción molar 1:2.

Así a una disolución del complejo de molibdeno en acetona - se adiciona la sal alcalina del ligando (S-S)-dador, solubilizado, total o parcialmente, en el mismo disolvente. Instantáneamente se produce un cambio en el color de la disolución, que pasa del amarillo-naranja al naranja-rojizo, y aparece un sólido blanco. La mezcla se agita durante un periodo de 20 a 45 minutos, transcurrido el cual se procede a la filtración. Se obtiene así un sólido blanco, que es el bromuro alcalino formado en la reacción. El filtrado se concentra a vacío hasta la eliminación del disolvente y se obtiene un aceite o un sólido aceitoso. En este momento se añaden, bajo agitación, unos mililitros de éter etílico para precipitar el compuesto deseado. En algunos casos -metilditiocarbamato y etilditiocarbamato- la adición de éter etílico no produce la precipitación, en cuyo caso se adiciona n-hexano. Así se consigue que el complejo precipite, aunque puede redisolverse. Si esto ocurre, se concentra a vacío con agitación y enfriamiento de la mezcla en un baño de acetona/N₂ líquido. Al disminuir el volumen de éter precipita el producto.

El compuesto formado se aísla por filtración, se lava con éter etílico en muy pequeñas cantidades, o con una mezcla de éter/hexano a baja temperatura, según los casos, y se seca a vacío.

Todas las operaciones se realizan en atmósfera de N₂ seco y libre de oxígeno. Los disolventes utilizados se secan por métodos convencionales y se desgasifican por paso de una corriente de N₂

durante varios minutos.

La estabilidad de los complejos varía según el ligando, pero, en general, los derivados aislados de los xantatos son más estables que los compuestos con ditiocarbamatos. Estos, sobre todo, son muy inestables al aire en disolución, dando rápidamente disoluciones violetas.

Los compuestos son solubles en acetona, DMSO, DMFA y éter etílico (total ó parcialmente) e insolubles en hexano y H₂O. En la mayoría de los disolventes se descomponen rápidamente en presencia de oxígeno.

Si la reacción se lleva a cabo en proporción molar 1:1 el producto al que se llega es el mismo que en la reacción 1:2 o se trata de un isómero de él, o de una mezcla de ambos.

Cuando el ligando utilizado en la reacción es el tertbutil xantato de potasio, aunque se produce una reacción instantánea, sólo se consigue aislar productos de descomposición.

Los complejos aislados se han caracterizado por análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y molibdeno; medida de la conductividad eléctrica, punto de fusión, y espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear protónica. También se ha llevado a cabo un análisis semicuantitativo del metal alcalino (sodio ó potasio) presente en los complejos. Este está en buen acuerdo con los datos calculados para la fórmula general propuesta, $M^I [Mo(S-S)_2(\pi\text{-alil})(CO)_2]$.

En las Tablas I, II, III, aparecen los datos de análisis y propiedades físicas, las principales frecuencias infrarrojas y los datos de los espectros de ¹H-RMN.

DI(METILXANTATO) π -ALIL DICARBONIL MOLIBDATO (II) DE POTASIO.
 $K [Mo(Mexant)_2(\pi\text{-alil})(CO)_2]$.

El compuesto se prepara por reacción de 1,06 g de

$[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (3 mmoles) con 0,88 g (6mmoles) de metilxantato de potasio. Aunque la reacción parece instantánea, se mantiene la agitación 30 minutos para asegurar que es completa.

Se aíslan 1,08 g (80,7%) de un sólido amarillo que precipita al adicionar éter etílico al aceite formado por concentración. En el intervalo de temperatura 114-120° descompone. Es un producto estable al aire durante períodos no muy largos de tiempo; al cabo de unas horas de exposición al aire se convierte en un sólido de color pardo.

El complejo formado es insoluble en tolueno, benceno, cloroformo, éter etílico y tetracloruro de carbono, y soluble en etanol, acetona, DMSO y DMFA.

Los resultados obtenidos experimentalmente para los análisis elementales de carbono, hidrógeno y molibdeno están en buen acuerdo con los calculados para la fórmula propuesta, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{S}_4\text{MoK}$.

| | % C | % H | % Mo |
|-------------|-------|------|-------|
| Encontrados | 24,58 | 2,44 | 21,35 |
| Calculados | 24,22 | 2,46 | 21,49 |

El valor obtenido para la conductividad eléctrica en DMFA - corresponde al de un compuesto conductor, aunque no llega a estar dentro del rango de valores de un electrolito 1:1

$$\text{Molaridad} : 1,26 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Conductividad específica: } 47,35 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Conductividad molar: } 37,58 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

El espectro infrarrojo (fig. 3) tomado en pastilla de KBr presenta las bandas características de xantato coordinado, dos fuertes absorciones de intensidad semejantes a 1917 y 1843 cm^{-1} , correspondientes a las dos vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ de los dos grupos carbonilos, en posición cis, presentes en la molécula. La presencia del ligando alilo, como en todos los demás complejos, es más difícil de discernir, debido a que muchas de sus bandas carac

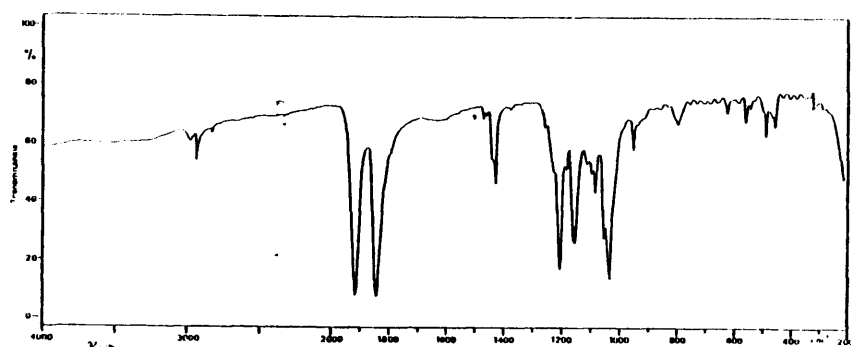


Fig. 3. Espectro IR de $\text{K}[\text{Mo}(\text{Mexant})_2(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2]$.



Fig. 4. Espectro de ^1H -RMN de $\text{K}[\text{Mo}(\text{Mexant})_2(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2]$.

terísticas están oscurecidas por las de los demás ligandos. La técnica especialmente adecuada para comprobar la presencia de este ligando es la ^1H RMN. No se observa ninguna banda característica del acetonitrilo, lo cual confirma la sustitución de este ligando.

En el espectro de resonancia magnética nuclear protónica (fig. 4), tomado en dimetilsulfóxido deuterado, se aprecian señales a $\delta(\text{ppm}) = 3,25$ m(H_S), $1,07$ d (H_a), $J = 9,67$ Hz, $1,16$ d (Ha), $J = 9,67$ Hz pertenecientes al ligando π -alilo, y dos resonancias a $\delta(\text{ppm}) = 4,04$ s (CH_3^-), y $3,78$ s (CH_3^-), del xantato.

DI(ETILXANTATO) π -ALIL DICARBONIL MOLIBDATO (II) DE POTASIO.
 $\text{K}[\text{Mo}(\text{Etxant})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2]$. Isómero rojo.

Se realiza la síntesis a partir de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y del etilxantato de potasio en proporción molar 1:1. Al añadir éter etílico al aceite rojo formado, precipita un sólido

amarillo que, al seguir añadiendo éter, se redisuelve y aparece un producto sólido rojo. A veces sólo se observa el producto rojo.

El complejo se aísla por filtración, se lava con éter etílico y se seca a vacío. Si el filtrado se mantiene en la nevera durante unas horas se puede aislar más producto de aspecto cristalino. Los rendimientos son superiores al 85%, con respecto al xantato.

El compuesto descompone en el intervalo de $93-106^\circ$. Es soluble en DMSO, DMFA, acetona, etanol, y se descompone en cloroformo. Es insoluble en hexano y H_2O . Al aire sólo permanece inalterado por muy cortos periodos de tiempo.

Los datos experimentales de análisis de carbono, hidrógeno y molibdeno están de acuerdo con los calculados para $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{S}_4\text{MoK}$.

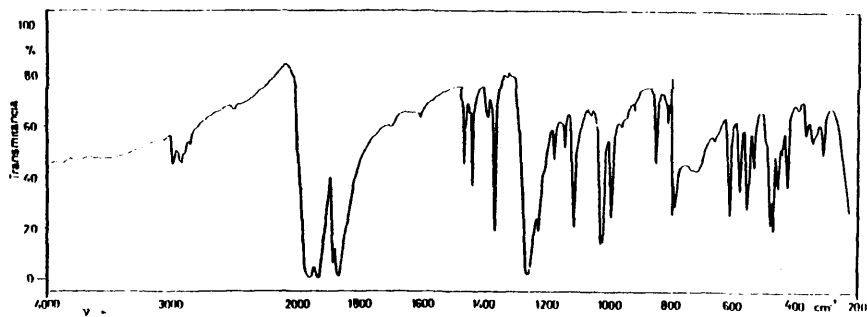


Fig. 5. Espectro IR de $\text{K}[\text{Mo}(\text{Etxant})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2]$.
Isómero rojo.

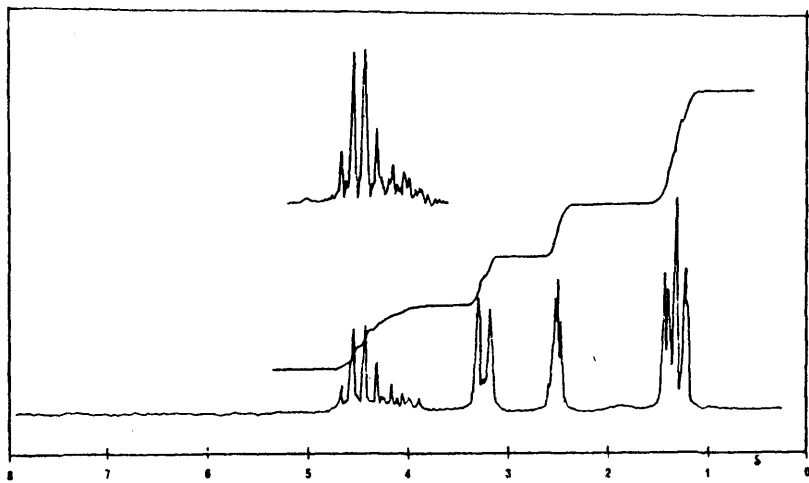


Fig. 6. Espectro de ^1H -RMN de $\text{K}[\text{Mo}(\text{Etxant})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2]$.
Isómero rojo.

| | % C | % H | % Mo |
|-------------|-------|------|-------|
| Encontrados | 28,05 | 3,25 | 20,36 |
| Calculados | 27,85 | 3,16 | 20,22 |

El complejo es un electrolito 1:1 en DMSO.

Molaridad : 10^{-3}
 Conductividad específica: $22 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
 Conductividad molar : . . $22 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

En el espectro infrarrojo (fig. 5) se observan dos fuertes bandas desdobladas a 1960, 1032 y 1876, 1867, que se asignan a las $\nu(\text{CO})$ de los dos grupos carbonilo. También se aprecian vibraciones características de los demás ligandos coordinados al metal.

El espectro de ^1H -RMN en $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ (fig.6) está de acuerdo con la fórmula propuesta. En él se observan un cuádruplete centrado a $\delta = 4,49$ ppm (CH_2^-) y un triplete a $\delta = 1,32$ ppm (CH_3^-) del ligando etilxantato. Las resonancias del ligando alilo aparecen a $\delta = 4,25$ m (H^1); 3,22 d (H_5), $J = 6,5$ Hz; 1,30 d (H_a), $J = 10$ Hz.

DI(ETILXANTATO) π -ALIL DICARBONIL MOLIBDATO (II) DE POTASIO.
 $\text{K}[\text{Mo}(\text{Etxant})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2]$. Isómero amarillo.

La reacción de 1,06 g (3 mmoles) de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y 0,87 g (6 mmoles) de etilxantato de potasio conduce a la obtención de 1,20 g (84,3%) de un sólido amarillo microcristalino, que se aísla por precipitación con éter etílico.

El complejo descompone entre 122 y 138°, es estable al aire por periodos de tiempo no demasiado largos, aunque es mucho más estable que su isómero rojo. Al cabo de muchos días de permanencia al aire descompone dando un producto pardo. La solubilidad es análoga a la de los complejos anteriores.

También se pueden aislar unos miligramos de este producto en la reacción descrita para el isómero rojo, aunque no siempre -

es así.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno, y molibdeno encontrados y los % calculados para $C_{11}H_{15}O_4S_4MoK$ son los siguientes:

| | % C | % H | % Mo |
|-------------|-------|------|-------|
| Encontrados | 28,08 | 3,22 | 19,96 |
| Calculados | 27,85 | 3,16 | 20,22 |

El valor de la conductividad eléctrica en DMSO corresponde al de un electrolito 1:1.

| | |
|----------------------------|---|
| Molaridad | 10^{-3} |
| Conductividad específica . | $23,6 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| Conductividad molar | $23,6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ |

La medida en DMFA da los valores siguientes:

| | |
|----------------------------|--|
| Molaridad | $1,11 \cdot 10^{-3}$ |
| Conductividad específica . | $45,9 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| Conductividad molar | $41,25 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ |

El espectro infrarrojo en KBr ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$) y en Nujol ($600-200 \text{ cm}^{-1}$) presenta las vibraciones características de los ligandos presentes en el complejo. A 1935, 1912 h y 1830, 1805 h cm^{-1} se observan dos fuertes bandas, con un hombro cada una, correspondientes a las $\nu(\text{CO})$ de los dos grupos carbonilo. (fig.7)

La fórmula propuesta para el complejo se ve confirmada por el estudio del espectro de $^1\text{H-RMN}$ en DMSO deuterado (fig. 8). En él se observan las resonancias del ligando etilxantato a $\delta(\text{ppm}) = 4,49 \text{ q} (-\text{CH}_2-)$ y $1,36 \text{ t} (\text{CH}_3-)$, con constante de acoplamiento $J = 7 \text{ Hz}$, y las resonancias debidas al ligando π -alilo coordinado a $\delta(\text{ppm}) = 3,77 \text{ m} (\text{H}^1)$; $\delta = 3,18 \text{ d} (\text{H}_s)$, $J = 6,5 \text{ Hz}$; y $1,07 \text{ d} (\text{H}_a)$, $J = 9,5 \text{ Hz}$.

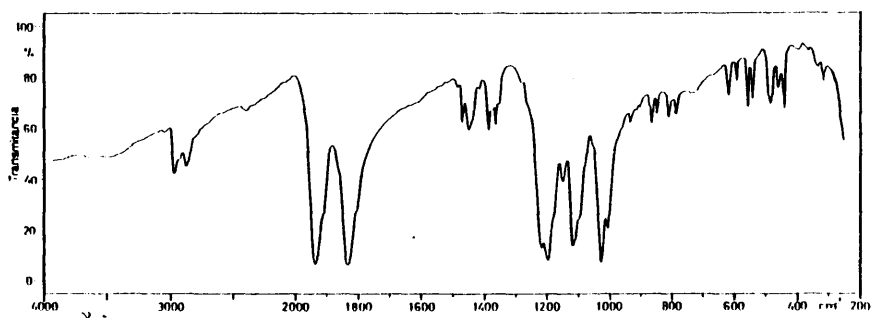


Fig. 7. Espectro IR de $\text{K}[(\text{Etxant})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2]$. Isómero amarillo.

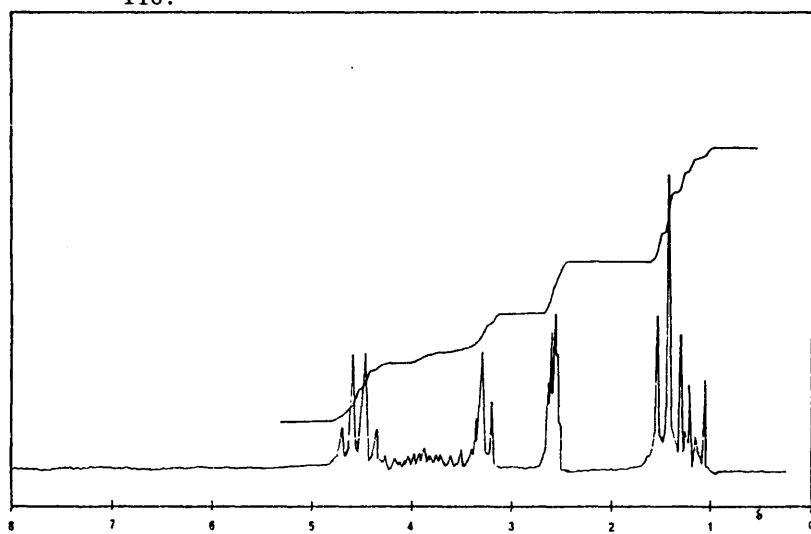


Fig. 8. Espectro de ^1H -RMN de $\text{K}[\text{Mo}(\text{Etxant})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2]$. Isómero amarillo.

REACCIONES DE $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ CON BENCILXANTATO DE SODIO.

Se han hecho reaccionar estos dos compuestos varias veces en proporción molar 1:1 y 1:2. En algunos casos no se ha conseguido aislar ningún producto, a pesar de que la reacción es instantánea. Los productos de reacción son aceites que se rompen con mucha dificultad y son muy inestables a la temperatura.

Cuando la reacción se realiza en relación molar 1:1 se ha detectado la presencia de dos sólidos, uno amarillo y otro rojizo, muy inestables, de los cuales se ha podido tomar su espectro en Nujol (fig. 2), pero se han descompuesto en poco tiempo. En una de estas reacciones se aisló un sólido cuyo espectro IR (fig. 2) y análisis de metal corresponden al compuesto $[\text{Mo}(\text{Bzxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$, pero no se ha podido reproducir esta síntesis.

También se ha tomado el espectro infrarrojo del aceite obtenido en varias ocasiones. En él se observan las dos bandas muy fuertes típicas de las vibraciones $\nu(\text{CO})$ de los complejos cis y las bandas debidas al xantato coordinado.

Se puede concluir, por lo tanto, que existe reacción pero los complejos formados son muy inestables y no se pueden aislar, o, si se aíslan, no pueden ser estudiados de modo completo.

BIS(N-METILDITIOCARBAMATO) π -ALIL DICARBONIL MOLIBDATO (II) DE SODIO. $\text{Na}[\text{Mo}(\text{Medtc})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2]$.

La reacción de 1,06 g de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (3 mmoles) y 1,04 g de $\text{NaMedtc} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ (6 mmoles) da 1,08 g (84,4%) de un sólido amarillo, que precipita por adición de hexano a la disolución etérea y concentración a vacío de la mezcla enfriada exteriormente.

El complejo descompone a 57-61°. Es un producto muy inestable, pues, incluso en atmósfera de N_2 , en ausencia de luz y a ba-

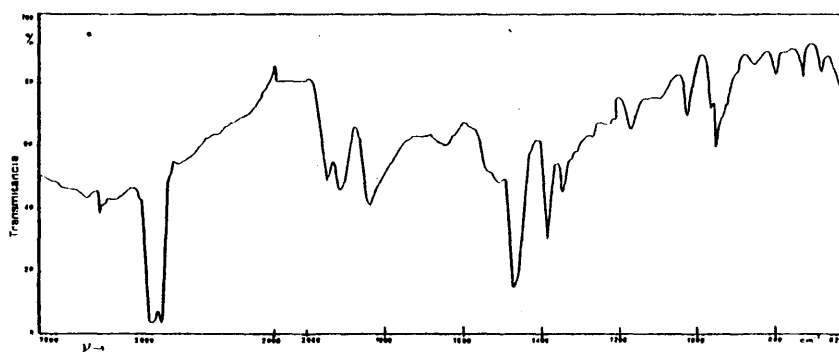


Fig. 9. Espectro IR de $\text{Na}[\text{Mo}(\text{Medtc})_2(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2]$.

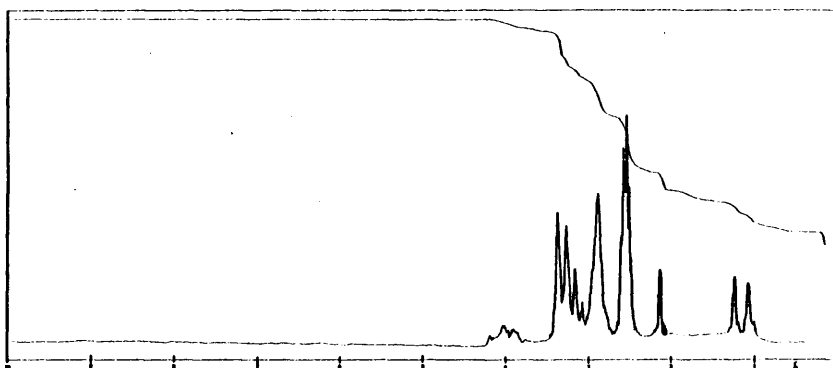


Fig. 10. Espectro de ^1H -RMN de $\text{Na}[\text{Mo}(\text{Medtc})_2(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2]$.

ja temperatura, va cambiando lentamente de color, virando hacia el pardo violeta. El compuesto expuesto al aire, tanto en disolución como en estado sólido, se torna violeta. Es soluble en acetona, éter etílico, DMFA, DMSO y etanol e insoluble en hexano y H₂O.

Los resultados obtenidos para los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y molibdeno están en bastante buen acuerdo, a pesar de su inestabilidad, con los % calculados para C₉H₁₃N₂O₂S₄MoNa

| | % C | % H | % N | % Mo |
|-------------|-------|------|------|-------|
| Encontrados | 23,84 | 3,21 | 6,32 | 22,38 |
| Calculados | 25,24 | 3,03 | 6,54 | 22,40 |

Los valores obtenidos para la conductividad en DMFA y acetona son los siguientes:

| | DMFA | Acetona |
|-------------------------|-------------------------|--|
| Molaridad | 10 ⁻³ | 1,14 . 10 ⁻³ |
| Conduct. específica ... | 38,9 . 10 ⁻⁶ | 66 . 10 ⁻⁶ ohm ⁻¹ cm ⁻¹ |
| Conduct. molar | 38,9 | 57,8 ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹ |

En el espectro infrarrojo (fig. 9) tomado en Nujol se observan dos fuertes bandas a 1926 y 1832 cm⁻¹, que corresponden a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ de los ligandos carbonilo. Claramente aparecen las bandas características de los ligandos metilditiocarbomato.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica (fig. 10) en dimetilsulfóxido deuterado es coherente con la fórmula propuesta. Así, están presentes las siguientes señales: $\delta(\text{ppm}) = 4,00$ m (H¹); $\delta = 3,20$ d (H_s), J = 6,66 Hz; $\delta = 1,14$ d (H_a), J = 9,67 Hz, del ligando π -alilo. El metilditiocarbomato da lugar a un singlete ancho a $\delta = 2,88$ (CH₃-).

BIS(N-ETILDITIOCARBAMATO) π -ALIL DICARBONIL MOLIBDATO (II) DE SODIO. $\text{Na}[\text{Mo}(\text{Etdtc})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2]$.

Al hacer reaccionar 1,06 g (3 mmoles) de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y 1,29 g (6 mmoles) de $\text{NaEtdtc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se obtienen 0,62 g (45,3%) de un sólido amarillo, que se aísla por precipitación con hexano.

El complejo descompone gradualmente con el tiempo. Al cabo de 16 horas el color amarillo ha evolucionado hacia el pardo amarillento. Es también muy inestable al aire en disolución, dando disoluciones de color violeta.

Es soluble en DMFA, DMSO, cloroformo, acetona, éter etílico y benceno, e insoluble en tetracloruro de carbono, hexano y H_2O .

Los valores obtenidos para los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y molibdeno se corresponden con los % calculados para $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4\text{MoNa}$.

| | % C | % H | % N | % Mo |
|-------------|-------|------|------|------|
| Encontrados | 27,88 | 3,86 | 5,79 | |
| Calculados | 28,95 | 3,76 | 6,14 | |

Los valores encontrados para la conductividad en DMFA son los siguientes:

| | |
|------------------------------|---|
| Molaridad | $1,10 \cdot 10^{-3}$ |
| Conductividad específica ... | $46,8 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| Conductividad molar | $42,3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ |

Las dos bandas fuertes que aparecen en el espectro IR (fig. 11), tomado en Nujol, a 1926 y 1828 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ de los carbonilos presentes en la molécula. También se observan las bandas características de los restantes ligandos.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica en -

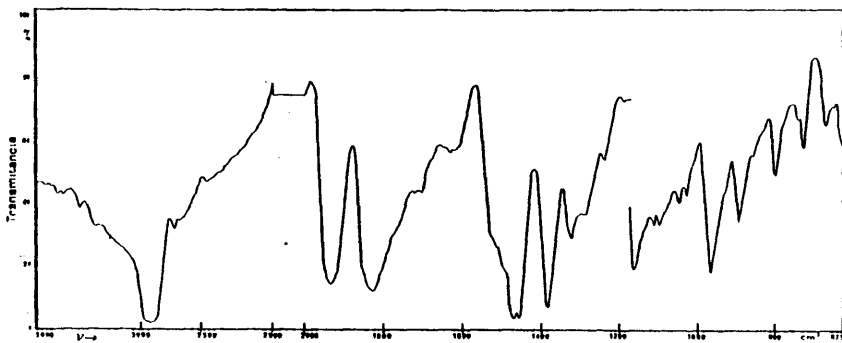


Fig. 11. Espectro IR de $\text{Na}[\text{Mo}(\text{Etdtc})_2(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2]$.

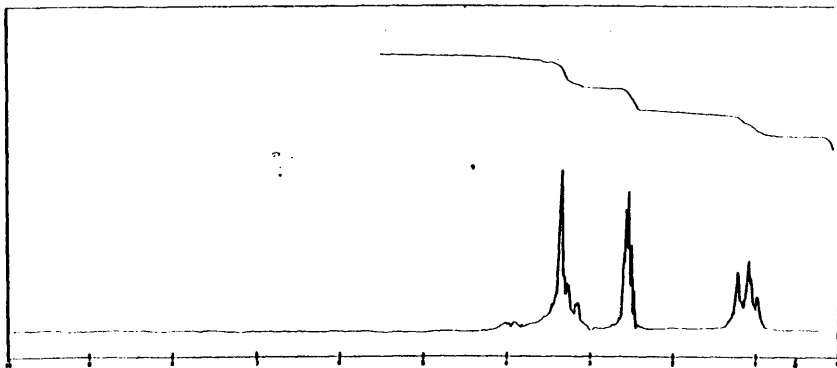


Fig. 12. Espectro de ^1H -RMN de $\text{Na}[\text{Mo}(\text{Etdtc})_2(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2]$.

metilsulfóxido deuterado (fig. 12) pone de manifiesto la existencia del ligando π -alilo por la aparición de tres señales a δ (ppm) = 3,94 m (H^1); 3,20 d(H_S), $J = 6$ Hz; 1,12 d (H_a), $J = 9,33$ Hz. El triplete que aparece a 1,07 ppm corresponde a los protones metilo del ligando etilditiocarbamato.

BIS(N,N -DIETILDITIOCARBAMATO) π -ALIL DICARBONIL MOLIBDATO (II) DE SODIO. Na|Mo(Et₂dtc)₂(π -alil)(CO)₂].

La reacción de 1,06 g de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (3mmoles) y 1,03 g (6 mmoles) de dietilditiocarbamato de sodio da 0,85 g (55,34%) de un sólido de color anaranjado, que descompone a 122-126°. Es soluble en DMSO, DMFA, acetona, etanol, cloroformo y en tetracloruro de carbono descompone rápidamente. Es insoluble en éter etílico, hexano y H₂O. Sus disoluciones en algunos de los disolventes, en presencia de aire, se tornan violetas. Es estable al aire por cortos periodos de tiempo.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno y los % calculados para C₁₅H₂₅N₂O₂S₄MoNa son los siguientes:

| | % C | % H | % N |
|-------------|-------|------|------|
| Encontrados | 32,29 | 4,38 | 4,54 |
| Calculados | 35,16 | 4,88 | 5,48 |

El valor de la conductividad eléctrica en DMFA es 33,5 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

En el espectro infrarrojo (fig.13) en KBr se observan las bandas características de los ligandos presentes en el complejo, entre ellas, las de tensión $\nu(\text{CO})$ de los grupos carbonilo en forma de dos bandas desdobladas a 1946, 1914 y 1858, 1836 cm^{-1} .

La fórmula propuesta para el complejo es coherente con el espectro de ¹H-RMN en DMSO (fig.14). En él están presentes las resonancias debidas al ligando dietilditiocarbamato a δ (ppm) =

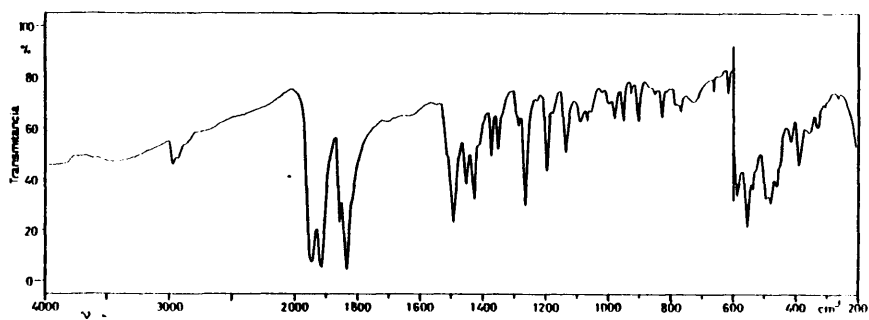


Fig. 13. Espectro IR de $\text{Na} \left[\text{Mo}(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2 \right]$.

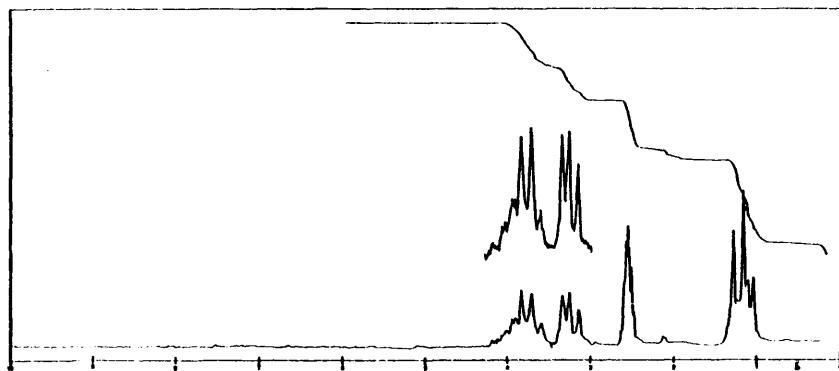
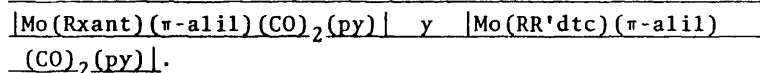


Fig. 14. Espectro ^1H -RMN de $\text{Na} \left[\text{Mo}(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2 \right]$.

3,76 q (-CH₂-) y 1,15 t (CH₃-), y las debidas al ligando π-alilo
a δ(ppm) = 3,77 m (H¹); 3,18 d (H_S), J = 6,67 Hz; y 1,19 d (H_a),
J = 10 Hz.

III.A.3. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS DEL TIPO



METODO GENERAL DE SINTESIS:

Los complejos se preparan por adición del ligando (S-S) - dador en acetona (30 ml) al complejo $\left[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2 \right]$ - parcialmente disuélto en benceno (50 ml). La reacción se lleva a cabo en proporción molar 1:1. Instantáneamente se produce un cambio en el color de la mezcla, del amarillo al naranja rojizo, una desaparición del complejo metálico de molibdeno y aparición de un sólido blanco. La mezcla de reacción se agita durante 45 minutos. Transcurrido este tiempo, se filtra para eliminar el bromuro alcalino formado y el filtrado se lleva a sequedad por concentración a vacío. Se obtiene así un aceite o un sólido aceitoso, que se disuelve en unos mililitros de éter etílico. A esta disolución etérea se añade, bajo fuerte agitación, hexano a 0°, con lo que precipita un sólido amarillo que generalmente se redisuelve. Se consigue que el producto deseado reprecipite, o lo haga en mayor proporción, si se concentra a vacío y con agitación la disolución de éter/hexano enfriada con mezcla de acetona/N₂ líquido. Al ir disminuyendo el volumen de éter va precipitando el complejo. Este se aísla por filtración, se lava con hexano a 0° y se seca a vacío.

Los rendimientos de la reacción dependen de la mayor o menor facilidad para romper el aceite.

Todas las operaciones realizadas se llevan a cabo en atmósfera de N₂ seco y libre de oxígeno. Los disolventes utilizados se desgasifican por paso de una corriente de N₂ durante varios minutos.

Los complejos obtenidos son bastante estables y se conservan en atmósfera de N₂. Son solubles en benceno, acetona, etanol, DMSO, DMFA, éter etílico y cloroformo, e insolubles, o ligeramen

te solubles, en H₂O y hexano.

Si la reacción se lleva a cabo en exceso de ligando, los productos aislados son los mismos que los obtenidos al utilizar la proporción molar 1:1.

La reacción se puede realizar también en acetona (30 ml) como único disolvente. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se reduce el volumen a la mitad y se añade H₂O destilada y desgasificada. El producto amarillo que precipita se aísla por filtración, se lava con unos mililitros de agua y se seca sobre P₂O₅ a vacío. Si se forman aceites hay que romperlos utilizando los métodos usuales. Los rendimientos dependerán, como en el caso anterior, de la dificultad en romper el aceite.

En las tablas IV, V, VI, se dan respectivamente los datos de análisis elemental y propiedades físicas de los compuestos obtenidos, las principales frecuencias infrarrojas y los datos de los espectros de H-RMN.

METILXANTATO π-ALIL DICARBONIL PIRIDINA MOLIBDENO (II).

|Mo(Mexant)(π-alil)(CO)₂(py)|.

A partir de 0,86 g de |MoBr(π-alil)(CO)₂(py)₂| (2 mmoles) y 0,29 g de metilxantato de potasio (2 mmoles) se aíslan 0,60 g - (79,15% de rendimiento) de un sólido amarillo, estable al aire - por cortos periodos de tiempo. El compuesto funde, con descomposición, en el intervalo 103-106°.

Los datos experimentales de análisis elemental coinciden con los % calculados para C₁₂H₁₃NO₃S₂Mo:

| | % C | % H | % N | % Mo |
|-------------|-------|------|------|-------|
| Encontrados | 37,90 | 3,44 | 3,61 | 25,43 |
| Calculados | 37,99 | 3,43 | 3,69 | 25,30 |

El valor obtenido para la conductividad eléctrica en disolución de DMFA corresponde a un compuesto no electrolito:

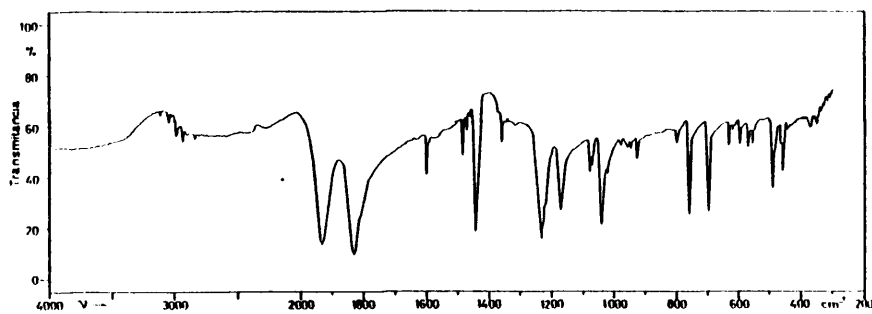


Fig. 15. Espectro IR de $[\text{Mo}(\text{Mexant})(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

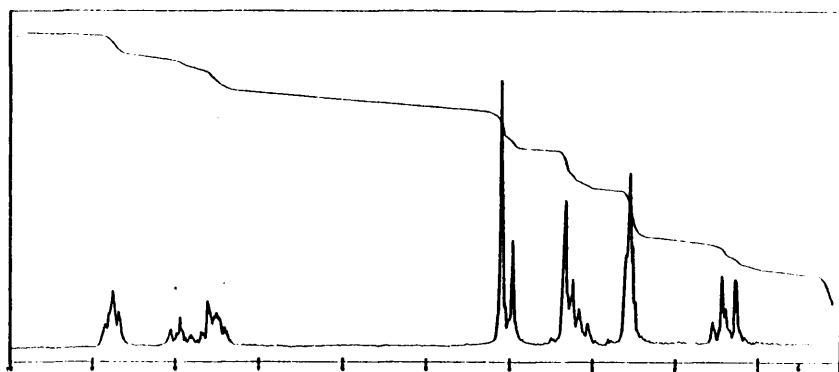


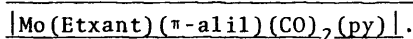
Fig. 16. Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Mo}(\text{Mexant})(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

| | |
|-----------------------------|--|
| Molaridad | $1,11 \cdot 10^{-3}$ |
| Conductividad específica .. | $9,8 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| Conductividad molar | $8,8 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ |

El espectro infrarrojo (fig.15), en pastilla de KBr, muestra las bandas características de los ligandos piridina y metilxantato coordinados al metal. Las dos vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ de los grupos carbonilo aparecen a frecuencias de 1932 y 1829 cm^{-1} como bandas muy fuertes.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica en DMSO presenta resonancias a $\delta(\text{ppm}) = 8,73 \text{ m} (\text{H}_\text{o})$, $7,91 \text{ m} (\text{H}_\text{p})$ - $7,50 \text{ m} (\text{H}_\text{m})$, correspondiente a los protones aromáticos de la piridina. Además se aprecian las señales correspondientes al metilxantato a $\delta(\text{ppm}) = 4,10 \text{ s}$ y $3,875 (\text{CH}_3^-)$ y del ligando π -alilo a $\delta(\text{ppm}) = 4,20 \text{ m} (\text{H}^1)$, $3,24 \text{ m} (\text{H}_\text{s})$, $1,33 \text{ d}$ y $1,47 \text{ d} (\text{H}_\text{a})$. (fig.16)

ETILXANTATO π -ALIL DICARBONIL PIRIDINA MOLIBDENO (II).



Al hacer reaccionar 0,86 g de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2]$ - (2 mmoles) y 0,32 g de etilxantato de potasio (2 mmoles) se obtiene un sólido amarillo-naranja, con un rendimiento que depende de la facilidad con que se logra romper el aceite, aunque siempre es superior al 45%.

El complejo funde a 84-85°. Es estable al aire, igual que el derivado análogo de metilxantato, siempre que no sean periodos demasiado largos de tiempo.

Los resultados obtenidos para los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y molibdeno están en buen acuerdo con los % calculados para $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS}_2\text{Mo}$:

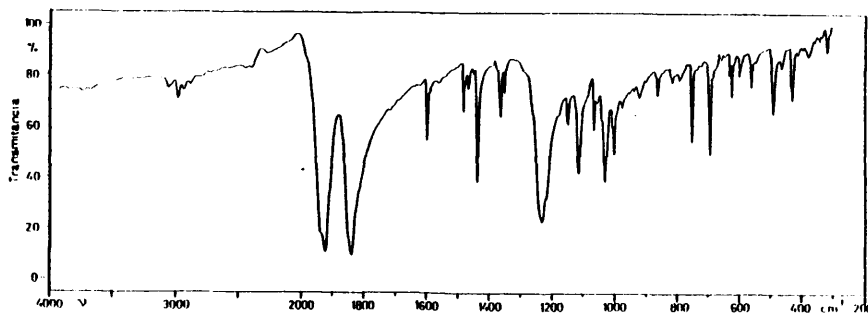


Fig. 17. Espectro IR de $[\text{Mo}(\text{Etxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

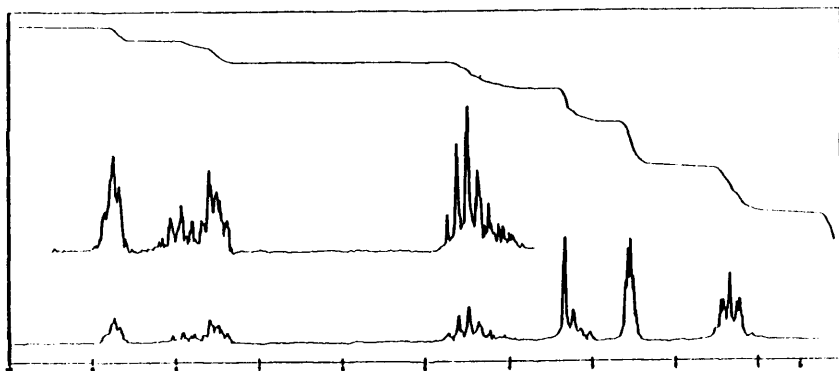


Fig. 18. Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Mo}(\text{Etxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$ (en DMSO deuterado).

| | % C | % H | % N | % Mo |
|-------------|-------|------|------|-------|
| Encontrados | 38,97 | 3,80 | 3,57 | 24,33 |
| Calculados | 39,71 | 3,81 | 3,56 | 24,40 |

El compuesto es no electrolito en DMFA:

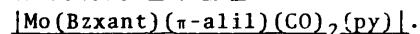
| | | |
|--------------------------|-------|---|
| Molaridad | | 10^{-3} |
| Conductividad específica | 3,79 | $\cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| Conductividad molar | | $3,79 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ |

El espectro infrarrojo (fig. 17) en KBr presenta dos fuertes absorciones a 1925 y 1839 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ de los ligandos carbonilo. Se observan además las bandas características de los demás ligandos coordinados al metal presentes en la molécula.

En el espectro de $^1\text{H-RMN}$ en dimetilsulfóxido deuterado aparecen una serie de resonancias correspondientes al ligando piridina a $\delta(\text{ppm}) = 8,75 \text{ m} (\text{H}_\text{O})$, $7,91 \text{ m} (\text{H}_\text{p})$ y $7,52 \text{ m} (\text{H}_\text{m})$; al etilxantato, a $\delta(\text{ppm}) = 4,52 \text{ q} (-\text{CH}_2-)$ y $1,33 \text{ t} (\text{CH}_3-)$ ($J = 7,33 \text{ Hz}$) y al grupo π -alilo, a $\delta(\text{ppm}) = 4,43 \text{ m} (\text{H}^1)$; $3,17 \text{ m} (\text{H}_\text{s})$ y $1,34 \text{ d} (\text{H}_\text{a})$, $J = 10 \text{ Hz}$. (fig. 18).

El espectro del mismo compuesto en deuterocloroformo da las siguientes señales: piridina, $\delta(\text{ppm}) = 8,88 \text{ m} (\text{H}_\text{O})$, $7,84 \text{ m} (\text{H}_\text{p})$, $7,38 \text{ m} (\text{H}_\text{m})$; etilxantato, $\delta(\text{ppm}) = 4,42 \text{ q} (-\text{CH}_2-)$, $1,29 \text{ t} (\text{CH}_3-)$, $J = 7,33 \text{ Hz}$; y π -alilo, $\delta(\text{ppm}) = 4,21 \text{ m} (\text{H}^1)$; $3,19 \text{ d} (\text{H}_\text{s})$, $J = 6,66 \text{ Hz}$, $1,49 \text{ d} (\text{H}_\text{a})$, $J = 10 \text{ Hz}$.

BENCILXANTATO π -ALIL DICARBONIL PIRIDINA MOLIBDENO (II).



La reacción se lleva a cabo en proporción molar 1:1 y, como en los casos anteriores, se produce una reacción instantánea. Todo transcurre igual, pero, al intentar romper el aceite, se produce una descomposición. A lo largo de las operaciones realizadas para tratar de aislar el complejo, se detecta la presencia de un s6-

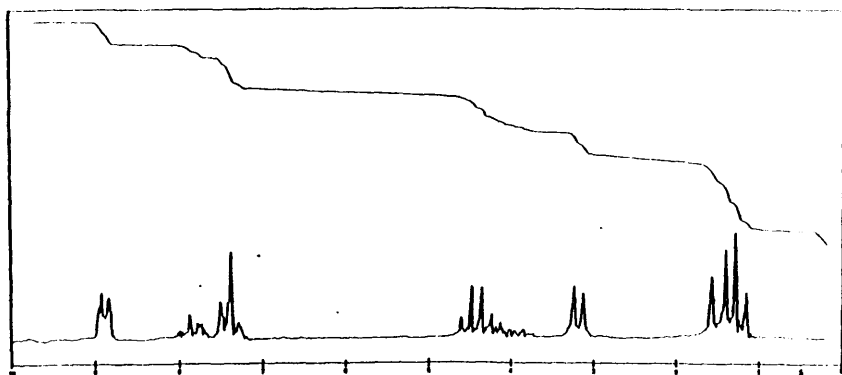


Fig. 19. Espectro RMN de $[\text{Mo}(\text{Etxant})(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{py})]$. (en CDCl_3)

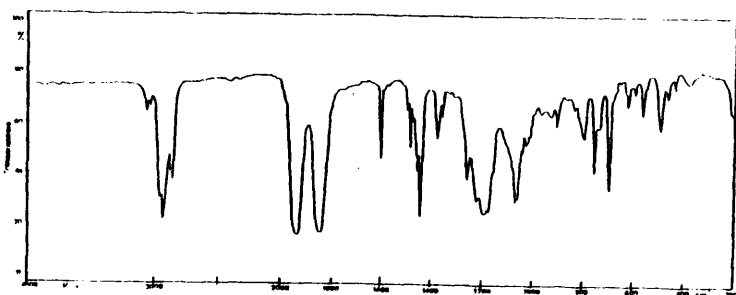


Fig. 20. Espectro de IR de $[\text{Mo}(\text{Bzxant})(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

lido amarillo.

Se repite la síntesis de la siguiente forma: a una suspensión del complejo de molibdeno (0,86 g, 2 mmoles) en acetona (15 ml) se añade bencilxantato de sodio (0,41 g, 2 mmoles) disuelto en 15 ml del mismo disolvente. La reacción es instantánea. Se agita durante 45 min. a baja temperatura (baño de acetona/N₂ líquido). Transcurrido este tiempo se reduce a 1/3 el volumen de la mezcla de reacción por concentración a vacío y se filtra, con lo que se separa un sólido blanco que es el NaBr formado. Al filtrado se le añade n-hexano y, como no se produce precipitación, se concentra a vacío hasta eliminación total de los disolventes. Así se obtiene un aceite pardo muy oscuro, al que se adicionan unos mililitros de éter etílico para disolverlo en parte y la disolución se separa de éste por decantación. A la disolución etérea se añade hexano, y se concentra a vacío, manteniendo la mezcla a baja temperatura. Al ir eliminando el éter, va precipitando un sólido amarillo que se separa por filtración y se seca a vacío. Todas las operaciones se llevan a cabo bajo N₂ y a baja temperatura.

El sólido obtenido se convierte de nuevo en un aceite al calentarse a la temperatura ambiente. Podemos, por lo tanto, afirmar que el producto buscado es un sólido a temperatura inferior a 0° y un aceite naranja a temperatura ambiente, con lo cual su identificación y aislamiento son más complicados.

El espectro infrarrojo (fig. 20), en pastilla de KBr, presenta dos fuertes absorciones a 1845 y 1940 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ de los dos grupos carbonilo en posición "cis". También se observan las vibraciones características de los restantes ligandos presentes en la molécula.

N-METILDITIOCARBAMATO π -ALIL DICARBONIL PIRIDINA MOLIBDENO(II).
|Mo(Medtc)(π -alil)(CO)₂(py)|.

La reacción en proporción molar 1:1 de 0,86 g de |MoBr-

$(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{M}$ (2 mmoles) y 0,35 g de NaMedtc. $2,5 \text{ H}_2\text{O}$ (2 mmoles), da 0,57 g (75%) de un sólido amarillo que va cambiando gradualmente de color aunque se guarde en atmósfera de N_2 , a baja temperatura y en ausencia de luz. Por lo tanto todos los datos obtenidos para este complejo puede corresponder a un producto contaminado con trazas de productos de descomposición.

El complejo descompone con fusión a $104\text{-}106^\circ$ tras haber sufrido previamente un reblandecimiento en el intervalo de $85\text{-}100^\circ$.

Los porcentajes de carbono, hidrógeno, y nitrógeno encontrados y calculados para el compuesto esperado ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Mo}$) están en bastante buen acuerdo:

| | % C | % H | % N |
|-------------|-------|------|------|
| Encontrados | 35,21 | 3,65 | 7,39 |
| Calculados | 38,11 | 3,70 | 7,40 |

El espectro infrarrojo del complejo se tomó en pastilla de KBr (fig. 21). En él se observa la coordinación de los ligandos al metal, debido a las modificaciones observadas con respecto a los ligandos libres. Las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ de los grupos carbonilo aparecen a 1905 y 1830 cm^{-1} .

La fórmula propuesta para el complejo se ve confirmada también por el espectro de ^1H -RMN (fig. 22) en dimetilsulfóxido deuterado. En la zona de ^1H aromáticos se observan tres multipletes a $\delta(\text{ppm}) = 8,75; 7,95; 7,52$, que corresponden a los protones H_o , H_p y H_m del ligando piridina y al grupo >NH del metilditiocarbamato. Este último ligando presenta un doblete a $\delta = 2,85$, con constante de acoplamiento $J = 4,66 \text{ Hz}$, debido a los protones del metilo. Se observan además las resonancias debidas al ligando π -alilo a $\delta = 4,00 \text{ m} (\text{H}^1); 3,15 \text{ d} (\text{H}_s), J = 6 \text{ Hz}; 1,22 \text{ d} (\text{H}_a), J = 10 \text{ Hz}$.

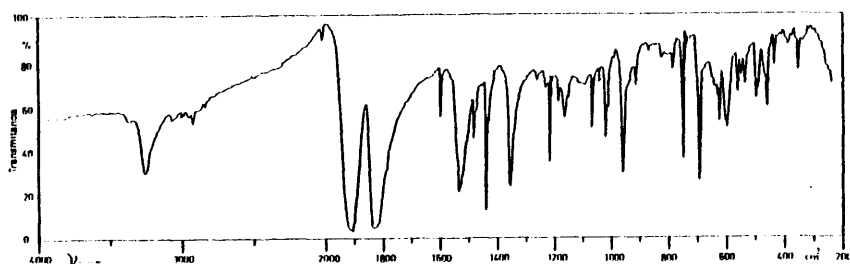


Fig. 21. Espectro IR de $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

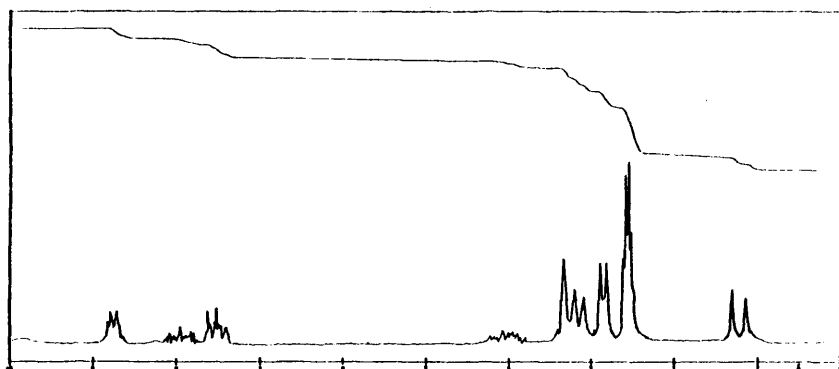
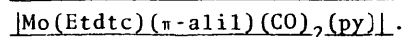


Fig. 22. Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

N-ETILDITIOCARBAMATO π -ALIL DICARBONIL PIRIDINA MOLIBDENO (II).



Por reacción de 0,36 g de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2]$ (0,83 mmoles) y 0,15 g de $\text{NaEtdtc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,83 mmoles) se aíslan 0,23 g (70,33%) del complejo, en forma de un sólido amarillo que descompone en dos etapas entre 108-126°. Es un producto mucho más estable que el derivado análogo de metilditiocarbamato.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno y nítrógeno corresponden a la fórmula empírica $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Mo}$:

| | % C | % H | % N |
|-------------|-------|------|------|
| Encontrados | 38,90 | 3,99 | 6,92 |
| Calculados | 39,81 | 4,08 | 7,14 |

Se trata de un complejo no electrolito, como se deduce del valor obtenido para la conductividad en disolución de DMFA:

| | |
|-----------------------------|---|
| Molaridad | $6,12 \cdot 10^{-4}$ |
| Conductividad específica .. | $5,61 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| Conductividad molar | $9,17 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ |

En el espectro infrarrojo del complejo (fig.23), tomado en pastilla de KBr, se puede apreciar la presencia de dos bandas muy fuertes en la zona de tensión $\nu(\text{CO})$, a 1911 y 1813 cm^{-1} , correspondientes a los grupos carbonilo en posición cis. Por las modificaciones observadas en las bandas características de los demás ligandos presentes en la molécula se puede deducir que están coordinadas al metal.

El espectro de ^1H -RMN en dimetilsulfóxido deuterado (fig. 24) está de acuerdo con la fórmula propuesta. Así se puede observar la presencia de tres multipletes a δ (ppm) = 8,76 m (H_o), 7,95 m (H_p) y 7,51 H_m , correspondientes al ligando piridina y al grupo >NH del ligando etilditiocarbamato. Este presenta otras resonancias, una a δ (ppm) = 3,27 m ($-\text{CH}_2-$), difícil de observar, y otra a 1,05 t (CH_3-) ($J = 7,33 \text{ Hz}$). El ligando π -alilo coordinado da tres señales centradas a δ (ppm) = 3,98 m (H^1); 3,15 d (H_c),

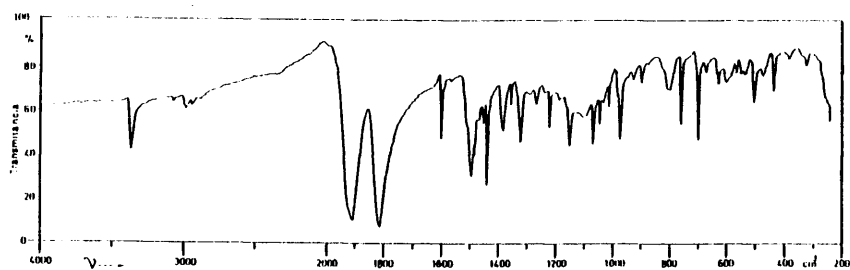


Fig. 23. Espectro IR de $[\text{Mo}(\text{Etdtc})(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

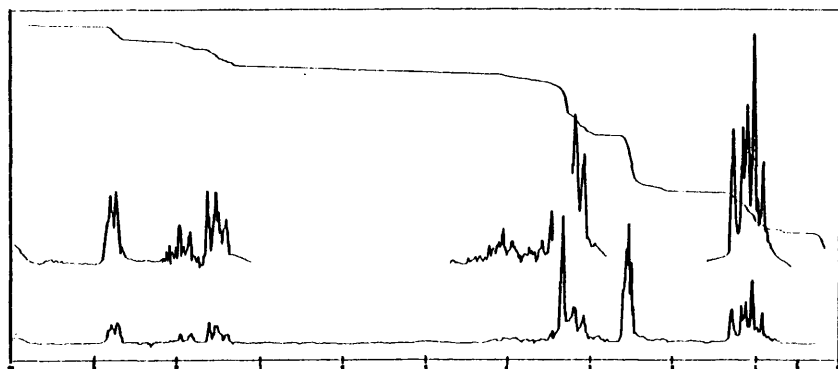


Fig. 24. Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Mo}(\text{Etdtc})(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

$J = 6 \text{ Hz}$; y $1,21 \text{ d (H}_a\text{)}$, $J = 10 \text{ Hz}$.

N,N' -DIETILDITIOCARBAMATO π -ALIL DICARBONIL PIRIDINA MOLIBDENO(II).
 $[\text{Mo}(\text{Et}_2\text{dtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

A partir de $0,144 \text{ g}$ de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2]$ ($0,3 \text{ mmoles}$) y $0,05 \text{ g}$ de dietilditiocarbamato de sodio ($0,3 \text{ mmoles}$) se aíslan, tras una hora y media de reacción, $0,1 \text{ g}$ ($71,27\%$) de un sólido amarillo-naranja. El producto es estable al aire por cortos periodos de tiempo.

Existe un buen acuerdo entre los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y molibdeno y los % - calculados para la fórmula propuesta, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Mo}$:

| | % C | % H | % N | % S | % Mo |
|-------------|-------|------|------|-------|-------|
| Encontrados | 42,78 | 4,75 | 6,45 | 15,31 | 22,67 |
| Calculados | 42,86 | 4,76 | 6,66 | 15,23 | 22,84 |

El compuesto es neutro, puesto que el valor obtenido para la conductividad en DMFA corresponde a un producto no electrolito:

| | |
|--------------------------------|--|
| Molaridad | $7,6 \cdot 10^{-4}$ |
| Conductividad específica | $9,13 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| Conductividad molar | $11,98 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ |

En el espectro infrarrojo en KBr (fig.25) se aprecian las dos vibraciones de tensión, $\nu(\text{CO})$, de los grupos carbonilo, que aparecen a 1921 y 1838 cm^{-1} y las bandas características de los de más ligandos coordinados.

El espectro de ^1H -RMN en DMSO deuterado (fig. 26) está de acuerdo con la fórmula propuesta para el complejo. El ligando piridina da tres señales a $\delta(\text{ppm}) = 8,74 \text{ m (H}_o\text{)}$, $7,91 \text{ m (H}_p\text{)}$ y $7,45 \text{ m (H}_m\text{)}$. Las resonancias que aparecen a $\delta = 4,1 \text{ m (H}^1\text{)}$, $3,41 \text{ d (H}_s\text{)}$, $J = 6,33 \text{ Hz}$; $1,20 \text{ d (H}_a\text{)}$, $J = 11 \text{ Hz}$, se deben al ligando π -alilo. Los protones del ligando dietilditiocarbamato resuenan a $\delta = 3,74 \text{ q (-CH}_2\text{-)}$ y $1,09 \text{ t (CH}_3\text{-)}$, con $J = 7,33 \text{ Hz}$.

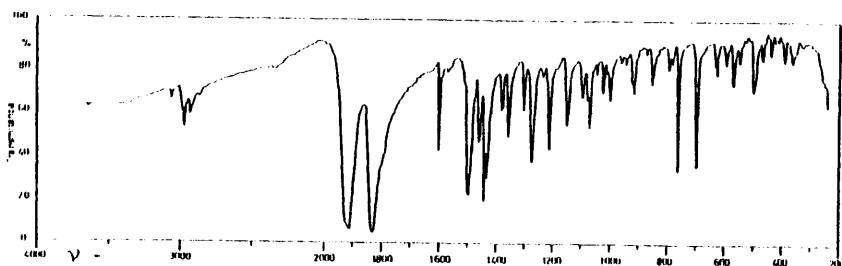
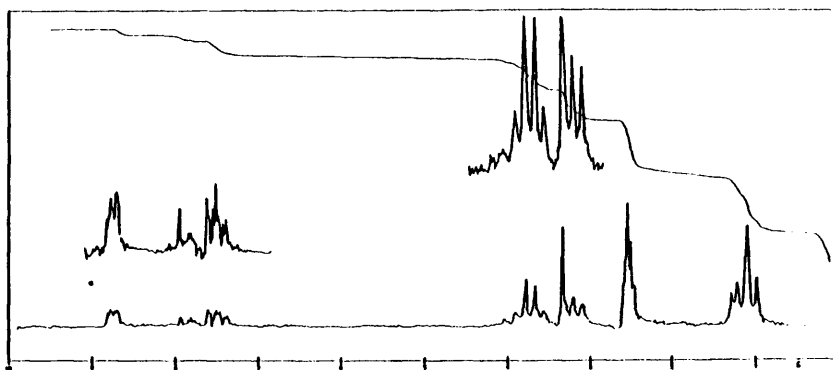


Fig. 25. Espectro IR de $[\text{Mo}(\text{Et}_2\text{dtc})(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{py})]$.



Figl. 26. Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Mo}(\text{Et}_2\text{dtc})(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

III.A.4. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS DEL TIPO
 $[\text{M}(\text{Rxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ y $[\text{M}(\text{RRdtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

METODO GENERAL DE SINTESIS DE $[\text{Mo}(\text{Rxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

A una suspensión en acetona del complejo de molibdeno, $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$, se adiciona el xantato alcalino disuelto en el mismo disolvente. La reacción se lleva a cabo en proporción molar 1:1, bajo atmósfera de N_2 y con agitación. Se observa un cambio gradual en el color de la mezcla de reacción, aunque éste siempre está dentro de la gama del rojo-naranja al granate. La agitación se mantiene durante varias horas hasta que no se observa ya ninguna evolución.

El producto de reacción, bastante insoluble en el disolvente utilizado, se puede aislar, con un buen rendimiento, por precipitación con H_2O , o bien por concentración hasta un volumen muy pequeño de la disolución en acetona. En ambos casos el sólido se filtra al aire, se lava con H_2O , hasta que las aguas de lavado den negativa la prueba de Br^- con AgNO_3 , y se seca a vacío sobre P_2O_5 durante varias horas. Los compuestos son estables al aire, a la humedad y a la luz. Son bastante insolubles en la mayoría de los disolventes, se disuelven parcialmente en acetona, cloroformo, y son solubles en DMSO y DMFA.

En las Tablas VII, VIII, IX, aparecen los datos analíticos y propiedades físicas de los complejos obtenidos, las principales frecuencias infrarrojas y los datos de los espectros de ^1H -RMN respectivamente.

METILXANTATO π -ALIL DICARBONIL 2,2'-BIPIRIDINA MOLIBDENO (II).

0,86 g de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (2 mmoles) y 0,29 g de metilxantato de potasio (2 mmoles) dan, al cabo de 7 horas de agitación y después de filtrar y lavar, 0,8 g (87,5%) de un sólido granate microcristalino que descompone a 165°.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y molibdeno están de acuerdo con los calculados para $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2\text{Mo}$:

| | % C | % N | % H | % Mo |
|-------------|-------|------|------|-------|
| Encontrados | 44,63 | 5,93 | 3,85 | 20,83 |
| Calculados | 44,75 | 6,14 | 3,51 | 21,03 |

El valor obtenido para la conductividad en DMFA corresponde al de un complejo no electrolito:

| | |
|---------------------------|---|
| Molaridad | 10^{-3} |
| Conductividad específica. | $0,07 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
| Conductividad molar | $0,07 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ |

En la fig. 27 está representado el espectro infrarrojo en pastilla de KBr del compuesto. En él se observan dos fuertes bandas a 1942 y 1870 cm^{-1} , que se asigna a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ de los dos grupos carbonilo en posición "cis". Además existen las vibraciones características de los demás ligandos coordinados.

El espectro de ^1H -RMN (fig. 28), tomado en dimetilsulfóxido deuterado, presenta varios multipletes a $\delta(\text{ppm}) = 8,75, 8,28, 7,73$, debidos a los protones del ligando bipy, un singlete a 4,14 ppm (CH_3^-) del metilxantato, un doblete centrado a 1,44 ppm (H_a) - con $J = 8,6 \text{ Hz}$, y un multiplete no resuelto, a 3,19 ppm (H_s), del grupo π -alilo.

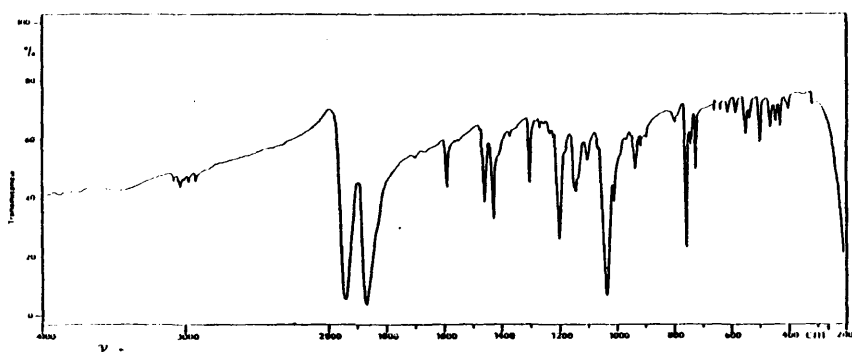


Fig. 27. Espectro IR de $[\text{Mo}(\text{Mexant})(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

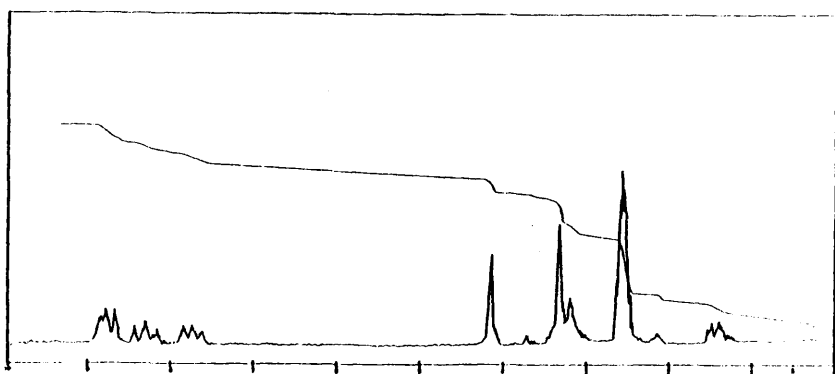
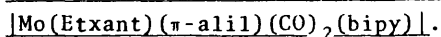


Fig. 28. Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Mo}(\text{Mexant})(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

ETILXANTATO π -ALIL DICARBONIL 2,2'-BIPIRIDINA MOLIBDENO (II).

Este complejo se preparó por reacción entre 0,86 g de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (2 mmoles) y 0,32 g de etilxantato de potasio (2 mmoles). Aunque la reacción parece haber terminado a las tres horas, se mantiene la agitación 2 horas más para asegurar que la reacción es completa. Se aíslan 0,86 g (91,2%) de un sólido granate que descompone a 190-200°.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y molibdeno se corresponden con los % calculados para $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2\text{Mo}$:

| | % C | % H | % N | % Mo |
|-------------|-------|------|------|-------|
| Encontrados | 45,56 | 3,72 | 5,82 | 20,40 |
| Calculados | 45,97 | 3,83 | 5,95 | 20,41 |

El compuesto es no electrolito, puesto que la conductividad eléctrica en DMFA presenta un valor de $7,17 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$:

| | |
|--------------------------|---|
| Molaridad | $5,87 \cdot 10^{-4}$ |
| Conductividad específica | $4,21 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
| Conductividad molar | $7,17 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ |

El espectro infrarrojo en KBr (fig. 29) presenta claramente las bandas características del ligando bipy coordinado y de etilxantato, así como dos bandas fuertes a 1947 y 1870, 1845h, debidas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ de los grupos carbonilo.

En la fig. 30 se puede observar el espectro de ^1H -RMN en dimetilsulfóxido deuterado del complejo con etilxantato. El ligando bipy da una serie de multipletes a $\delta(\text{ppm}) = 8,78, 8,27, 7,76$. El grupo π -alilo da dos señales, un doblete a 1,32 ppm (H_a) con $J = 9,0 \text{ Hz}$, y un singlete a 3,18 ppm (H_s). El triplete a 1,50 ppm (CH_3 -) y el cuadruplete a 4,66 ppm ($-\text{CH}_2-$) con $J = 7,3 \text{ Hz}$ corresponde al xantato coordinado.

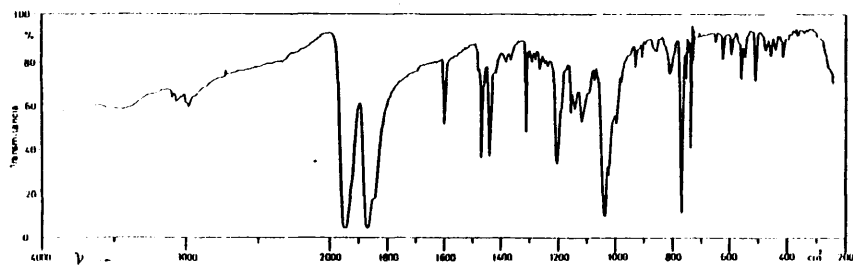


Fig. 29. Espectro IR de $[\text{Mo}(\text{Etxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

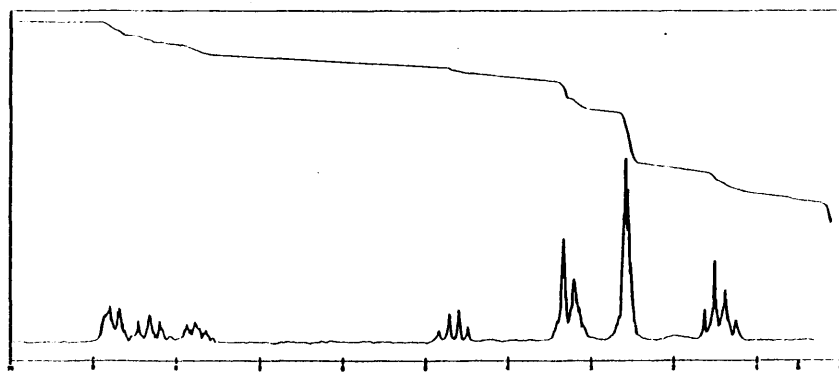


Fig. 30. Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Mo}(\text{Etxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

TERT-BUTILXANTATO π -ALIL DICARBONIL 2,2'-BIPIRIDINA MOLIBDENO(II).
 $[\text{Mo}(\text{t-Buxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

Para la obtención de este compuesto se parte de 0,86 g de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (2 mmoles) y 0,376 de tert-butilxantato de potasio (2 mmoles). El tiempo de reacción es de 5 1/2 horas. Se aíslan 0,9 g, que corresponden a un rendimiento de 90,2%. El sólido es de color granate, y descompone en el intervalo 148-153°.

Los datos experimentales de análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y molibdeno están en buen acuerdo con los % calculados para la fórmula empírica propuesta ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2\text{Mo}$):

| | % C | % H | % N | % Mo |
|-------------|-------|------|------|-------|
| Encontrados | 47,94 | 4,03 | 5,88 | 19,37 |
| Calculados | 48,21 | 4,42 | 5,62 | 19,26 |

La medida de la conductividad en DMFA da un valor característico de un compuesto no electrolito:

| | |
|--------------------------|--|
| Molaridad | 7,87 . 10 ⁻⁴ |
| Conductividad específica | 9,02 . 10 ⁻⁶ ohm ⁻¹ cm ⁻¹ |
| Conductividad molar | 11,45 ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹ |

En la fig. 31 se observa el espectro infrarrojo del producto tomado en KBr (4000-200 cm⁻¹). En él se observan las dos vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ de los grupos carbonilo, 1940 y 1848 cm⁻¹, así como las bandas características de los demás ligandos coordinados.

Las resonancias presentes en el espectro de ¹H-RMN en DMSO (fig. 32) consisten en varios multipletes a $\delta(\text{ppm}) = 8,87, 8,66, 8,28$ y $7,75$ debidas a los protones del 2,2'-bipiridina, un singlete a 1,84 ppm (CH_3 -) del ligando tert-butilxantato, y dos señales correspondientes al grupo π -alilo, que aparecen como dos multipletes a 1,40 ppm (H_a) y 3,16 ppm (H_b).

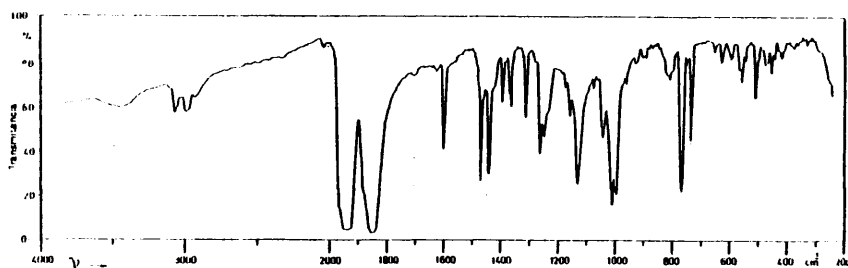


Fig. 31. Espectro IR de $[\text{Mo}(\text{t-Buxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

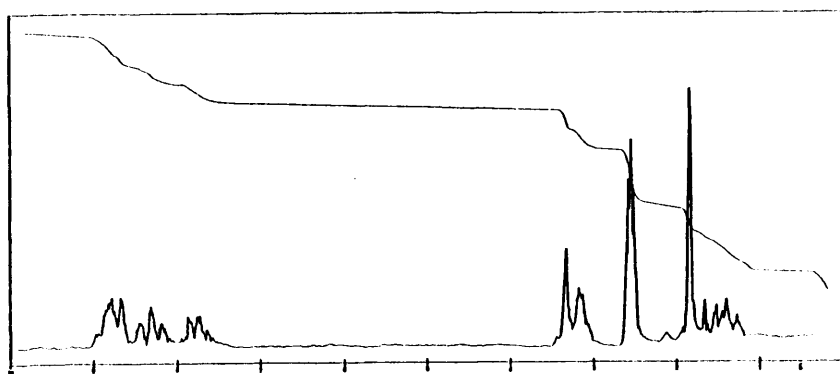
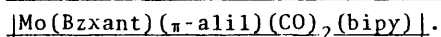


Fig. 32. Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Mo}(\text{t-Buxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$



BENCILXANTATO π -ALIL DICARBONIL 2,2'-BIPIRIDINA MOLIBDENO (II).

El complejo se puede obtener por agitación en acetona durante 7 horas (para asegurar que la reacción es completa) de 0,86 g de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (2 mmoles) y 0,41 g de bencilxantato de sodio (2 mmoles).

El producto, de color naranja-rojizo, se aísla con un rendimiento del 87,4% (0,82 g). Funde con descomposición a 151-153°.

Los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y molibdeno obtenidos por análisis elemental y calculados para $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2\text{Mo}$ están en buen acuerdo:

| | % C | % H | % N | % Mo |
|-------------|-------|------|------|-------|
| Encontrados | 50,81 | 3,91 | 5,38 | 18,01 |
| Calculados | 51,89 | 3,76 | 5,26 | 18,02 |

El valor obtenido para la conductividad eléctrica en DMFA corresponde al de un compuesto no electrolito:

| | |
|--------------------------|---|
| Molaridad | $8,04 \cdot 10^{-4}$ |
| Conductividad específica | $5,05 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
| Conductividad molar | $6,28 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ |

El espectro infrarrojo tomado en pastilla de KBr (fig.33) es coherente con la existencia de dos grupos carbonilo, cuyas frecuencias $\nu(\text{CO})$ aparecen a 1932, 1926h y 1861h, 1843 cm^{-1} , y de los ligandos bencilxantato, bipy y π -alilo coordinados.

La fig. 34 representa el espectro de ^1H -RMN en $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ del complejo objeto de estudio. En él se observan una serie de multipletes a $\delta(\text{ppm}) = 8,75, 8,31, 7,60$, debidos a los protones del ligando bipy y a los protones del anillo aromático del bencilxantato. Los protones metileno ($-\text{CH}_2-$) de este último ligando resuenan a $\delta(\text{ppm}) = 5,76 \text{ ppm}$. El ligando π -alilo da lugar a la aparición de dos señales, una a 3,18 ppm en forma de un singlete ancho (H_s), y otra a 1,42 ppm (H_a) en forma de un multiplete, con constante -

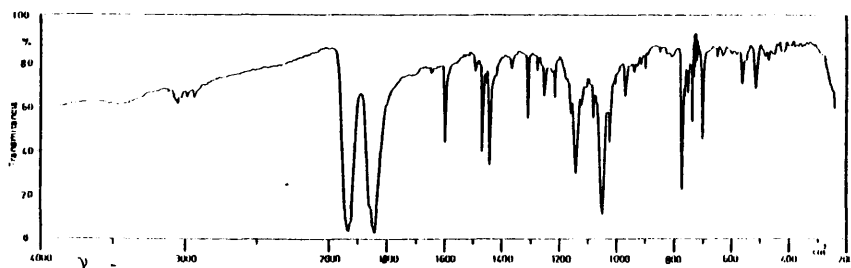


Fig. 33. Espectro IR de $[\text{Mo}(\text{Bzxant})(\eta\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

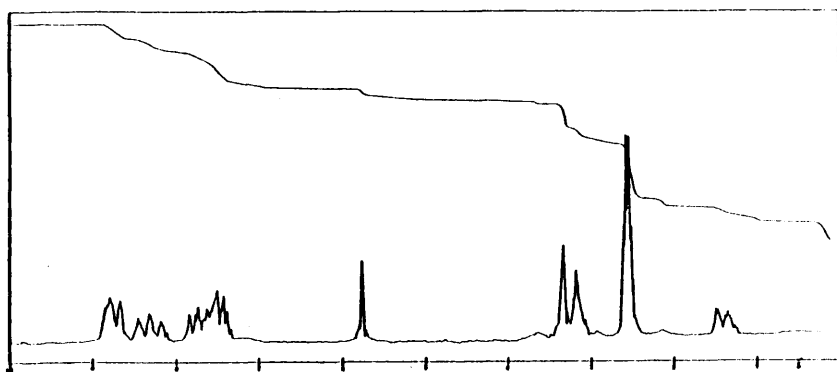


Fig. 34. Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Mo}(\text{Bzxant})(\eta\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

de acoplamiento $J = 8,3$ Hz.

METODO GENERAL DE OBTENCION DE $[\text{Mo}(\text{R},\text{R}'\text{Dtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.
(R = Me, Et; R' = H).

Para obtener estos compuestos se agita una suspensión en 80 ml de acetona desgasificada de un mol de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ y 1 mmol de ditiocarbamato de sodio. La mezcla de reacción se calienta a 40-50° en atmósfera de N_2 . De esta forma se disuelven los reactivos y, a los pocos minutos (7-10 min) de calentamiento, precipita un sólido rojo y la disolución adquiere una tonalidad topacio. La agitación y la calefacción se mantienen durante 30 minutos para asegurar que la reacción ha finalizado. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente.

Para que la precipitación del sólido sea más cuantitativa se concentra a presión reducida la mezcla de reacción hasta un volumen muy pequeño o se adiciona H_2O . El sólido así obtenido se aísla por filtración al aire, se lava varias veces con H_2O para eliminar el NaBr formado, y se seca a vacío sobre P_2O_5 durante varias horas.

La reacción también se puede llevar a cabo a temperatura ambiente. De esta forma la mezcla de reacción, sin producirse en ningún momento la disolución de los reactivos, va evolucionando lentamente y pasa de un color rojo muy oscuro a naranja-rojizo. Al cabo de 1,5 horas el cambio es ya muy apreciable, pero se mantiene la agitación hora y media más. El complejo se aísla de forma análoga a la descrita para la reacción realizada a temperatura superior a la ambiente. Los sólidos aislados en ambos casos son idénticos.

Son compuestos estables al aire, a la humedad y a la luz, igual que los derivados de xantato. Son también solubles en DMSO y DMFA y bastante insolubles en el resto de los disolventes.

En las Tablas VII, VIII, IX se dan los datos analíticos y

propiedades físicas de los complejos obtenidos, las principales - frecuencias infrarrojas y los datos de ^1H -RMN respectivamente.

N-METILDITIOCARBAMATO π -ALIL DICARBONIL 2,2'-BIPIRIDINA MOLIBDENO (II). $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

Se obtuvo por reacción de 0,43 g de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (1 mmol) y 0,17 g de $\text{NaMedtc} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol). El compuesto, de color rojo, se aísla con un rendimiento del 81,3% (0,37 g). La temperatura de descomposición es 185-190°.

Los datos experimentales de análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y molibdeno coinciden con los % calculados para $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2\text{Mo}$:

| | % C | % H | % N | % Mo |
|-------------|-------|------|------|-------|
| Encontrados | 45,09 | 3,74 | 8,99 | 21,00 |
| Calculados | 44,85 | 3,73 | 9,23 | 21,07 |

El compuesto es no electrolito en DMFA, los datos de conductividad obtenidos son los siguientes:

| | |
|--------------------------|--|
| Molaridad | 4,05 . 10 ⁻⁴ |
| Conductividad específica | 5,83 . 10 ⁻⁶ ohm ⁻¹ cm ⁻¹ |
| Conductividad molar | 1,44 ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹ |

Su espectro infrarrojo tomado en pastilla de KBr (fig.35) presenta las dos vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ propias de dos grupos carbonilo en posición "cis" (1925 y 1852). También se observan las bandas debidas a los demás ligandos presentes en la molécula.

En el espectro de ^1H -RMN en dimetilsulfóxido deuterado se aprecian resonancias a $\delta(\text{ppm}) = 8,81, 8,53, 8,05, 7,58$, en forma de multipletes, correspondientes a los protones del ligando bipy y al grupo NH del ditiocarbamato. También se observan señales a $\delta(\text{ppm}) = 2,84$ m (CH_3^-) del ditiocarbamato, $\delta(\text{ppm}) = 1,17$ d (H_α),

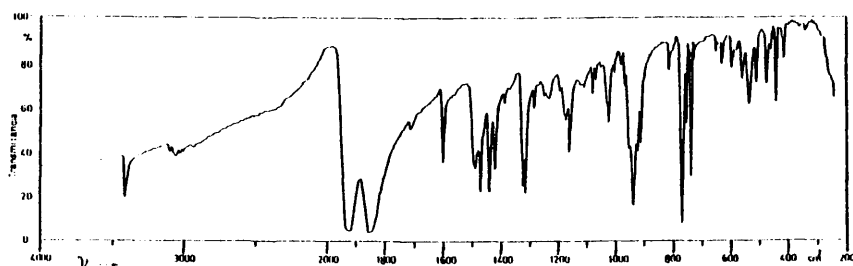


Fig. 35. Espectro IR de $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

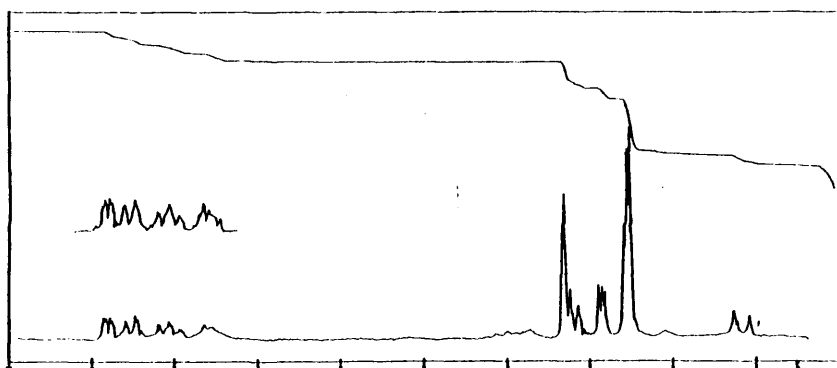


Fig. 36. Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

$J = 10 \text{ Hz}$ y $3,17 \text{ d (H}_s\text{)}$, $J = 6,3 \text{ Hz}$, perteneciendo estas dos últimas señales al ligando alilo π -coordinado. (fig. 36)

N-ETILDITIOCARBAMATO π -ALIL DICARBONIL 2,2'-BIPIRIDINA MOLIBDENO (II). $[\text{Mo}(\text{Etdtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

A partir de 0,43 g de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (1 mmol) y 0,18 g de etilditiocarbamato de sodio dihidratado se aíslan 0,36 g (78,9%) de un sólido rojo microcristalino, que descompone en el intervalo 176-186°.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y molibdeno y los % calculados para $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2\text{Mo}$ son los siguientes:

| | % C | % H | % N | % Mo |
|-------------|-------|------|------|-------|
| Encontrados | 45,90 | 4,03 | 8,74 | 19,90 |
| Calculados | 46,07 | 4,05 | 8,95 | 20,45 |

Se trata de un compuesto no electrolito, como se deduce del valor de la conductividad eléctrica en DMFA:

| | |
|--------------------------|---|
| Molaridad | $5,59 \cdot 10^{-4}$ |
| Conductividad específica | $8,42 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
| Conductividad molar | $1,50 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ |

En el espectro infrarrojo de la muestra $4000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 37), tomado en pastilla de KBr, se pueden observar claramente las bandas correspondientes a los ligandos bipy y etilditiocarbamato coordinados. La presencia del ligando π -alilo, como en todos los demás π -alilcomplejos obtenidos, se detecta de forma menos segura por espectroscopía infrarroja. No ocurre así con la espectroscopía de $^1\text{H-RMN}$, que pone en evidencia de forma muy clara la presencia del grupo alilo. Las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ de los grupos carbonilo aparecen a 1925 y 1839 cm^{-1} .

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica

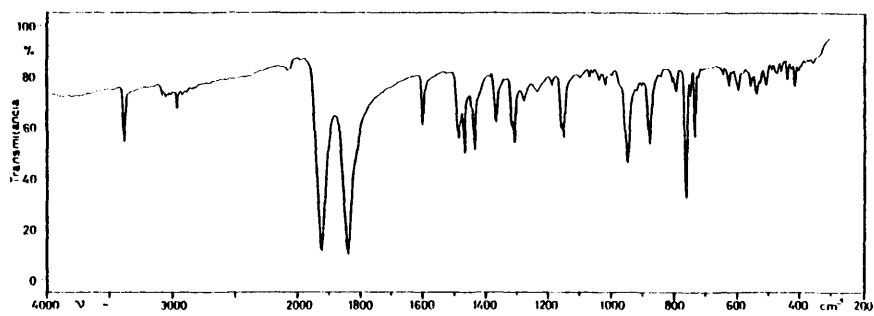


Fig. 37. Espectro IR de $[\text{Mo}(\text{Etdtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

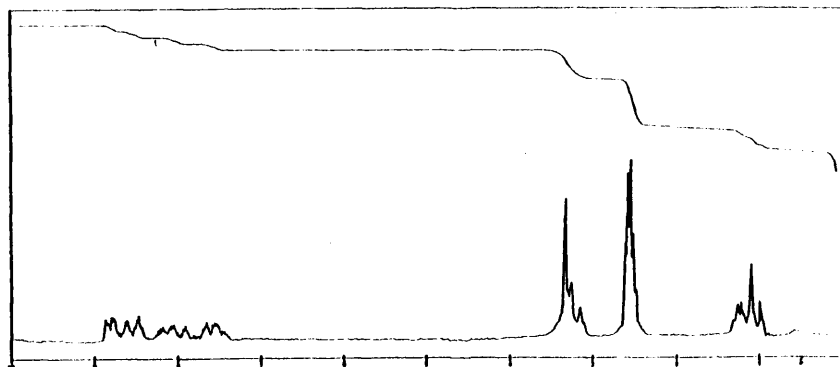


Fig. 38. Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Mo}(\text{Etdtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

(fig. 38) en DMSO deuterado presenta resonancias a δ (ppm) = 8,82 m, 8,53 m, 8,07 m, correspondientes al ligando bipy y al grupo -NH del ligando ditiocarbamato; a 3,20 d (H_s), $J = 6,3$ Hz, del ligando π -alilo, así como una señal centrada a 1,39 ppm, suma de los H_a del alilo y los CH_3 - del ligando (S-S) dador.

INTENTOS DE SINTESIS DEL COMPLEJO N,N'-DIETILDITIOCARBAMATO ALIL DICARBONIL 2,2'-BIPYRIDINA MOLIBDENO (II). $[Mo(Et_2dtc)(\pi\text{-alil})(CO)_2(bipy)]$.

Se ha intentado varias veces la síntesis del derivado de dietilditiocarbamato, sin lograr aislar el complejo.

Las condiciones de reacción utilizadas has sido:

- estequiometría 1:1
- tiempo de reacción: 3 horas - 24 horas.
- temperatura: ambiente, o la de reflujo de la acetona utilizada como medio de reacción.
- atmósfera: N_2 seco y libre de oxígeno.

En estas condiciones se aísla en todos los casos el producto de partida $[MoBr(\pi\text{-alil})(CO)_2(bipy)]$ y pequeñas cantidades de productos de descomposición, por ejemplo $Mo_2O_3(ET_2dtc)_4$.

También se ha llevado a cabo la reacción en presencia de exceso de ligando ditiocarbamato (1:4). En este caso se produce un cambio apreciable en el aspecto de la mezcla de reacción, puesto que pasa de ser una suspensión a una disolución aceitosa roja. Al cabo de tres horas, se adiciona agua, en atmósfera ordinaria, para precipitar el posible complejo formado, pero lo que ocurre es una rápida descomposición.

Si el tiempo de reacción es de 24 horas y todas las operaciones se realizan en ausencia de aire tampoco se aisla el producto deseado, pues al añadir agua precipita, como en el caso anterior, un sólido pardo que rápidamente se convierte en una pasta negra rojiza.

Por lo tanto en las distintas condiciones ensayadas para esta síntesis o no se produce reacción prácticamente o los productos a los que se llega son muy inestables.

REACCION DE $WBr(\pi\text{-alil})(CO)_2(\text{bipy})$ CON LIGANDOS (S-S) DADORES: XANTATOS Y DITIOCARBAMATOS.

Se ha intentado la síntesis de los complejos $W(\text{Rxant}) - (\pi\text{-alil})(CO)_2(\text{bipy})$ y $W(\text{RR}'\text{dte})(\pi\text{-alil})(CO)_2(\text{bipy})$ por reacción entre el complejo $WBr(\pi\text{-alil})(CO)_2(\text{bipy})$ y la sal alcalina del ligando xantato o ditiocarbamato.

Cuando la reacción se realiza con metil-, etil-, bencil-, y tert-butilxantato, sólo se logra aislar el derivado de etilxantato. En los demás casos la reacción no tiene lugar y se recupera el complejo de partida. Las condiciones de reacción empleadas han sido:

- atmósfera: N_2
- estequiometría 1:1 o un ligero exceso de xantato.
- agitación
- tiempo de reacción: 7 días
- temperatura ambiente

Si se utiliza como ligando N-metilditiocarbamato de sodio ó N-etilditiocarbamato de sodio no se aíslan los complejos de seados y se recupera el producto de partida, o éste impurificado. Las condiciones de reacción utilizadas son las siguientes:

- atmósfera inerte
- estequiometría 1:1
- agitación
- tiempo de reacción: 24 horas
- temperatura: reflujo de acetona (4 horas), ambiental (20 horas).

ETILXANTATO π -ALIL DICARBONIL 2,2'-DIPIRIDINA WOLFRAMIO (II). $W(Etxant)(\pi\text{-alil})(CO)_2(bipy)$

Una suspensión en 35 ml de acetona de 0,28 g de $WBr(\pi\text{-alil})(CO)_2(bipy)$ (0,5 mmoles) y 0,080 g de etilxantato de potasio (0,5 mmoles) se agita, en atmósfera de nitrógeno, durante 7 días. Transcurrido este tiempo, se adiciona H_2O a la suspensión y se filtra al aire. El sólido aislado se lava con H_2O , para eliminar el bromuro potásico formado, y se seca a vacío sobre P_2O_5 durante varias horas. El rendimiento de la reacción es del 85% (0,26 g).

El complejo es un sólido microcristalino de color granate, estable al aire y a la humedad que descompone por calentamiento en el intervalo de 215-220°. El compuesto es soluble en DMSO, DMFA y cloroformo, ligeramente soluble en benceno, acetona, y tetracloruro de carbono. Es insoluble en etanol, agua y hexano.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno coinciden con los % calculados para la fórmula propuesta ($WC_{18}O_3H_{18}N_2S_2$).

| | % C | % H | % N |
|-------------|-------|------|------|
| Encontrados | 37,92 | 3,20 | 4,85 |
| Calculados | 38,73 | 3,22 | 5,01 |

El valor obtenido para la conductividad eléctrica en DMFA corresponde al de un complejo no electrolito:

| | |
|--------------------------|---|
| Molaridad | 1,01 . 10^{-3} |
| Conductividad específica | 3,29 . 10^{-6} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ |
| Conductividad molar | 3,25 ohm $^{-1}$ cm 2 mol $^{-1}$ |

En el espectro IR (fig. 39), tomado en KBr, se observan las vibraciones de tensión $\nu(CO)$ a 1920 cm^{-1} y 1845 cm^{-1} , así como las bandas características de los restantes ligandos coordinados.

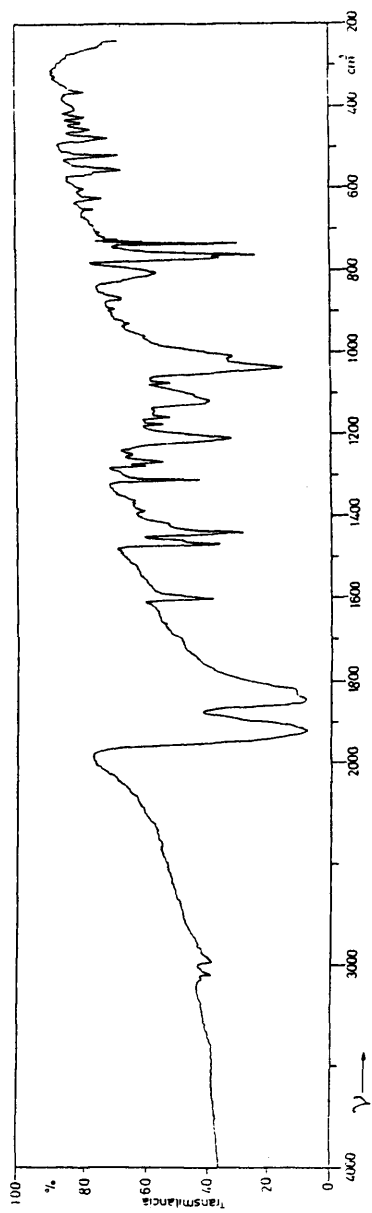


Fig. 39. Espectro IR de $[\text{W}(\text{Etxant})(\pi\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

III.A.5. INTENTOS DE OBTENCION DE $[\text{Mo}(\text{S-S})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$ POR REACCION DE $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ CON $\text{M}^{\text{I}}(\text{S-S})$ Y PIRIDINA. (S-S) = XANTATO Y DITIOCARBAMATO.

Brisdon y col. (2) obtuvieron los compuestos $[\text{Mo}(\text{R}_2\text{dtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$ (R = Me, Et) por reacción de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ con un exceso de ligando ditiocarbamato en presencia de piridina, y postularon la existencia de un complejo intermedio, $[\text{Mo}(\text{R}_2\text{dtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$. Nosotros intentamos ver, en una serie de ensayos, si los ligandos xantato y monoalquilditiocarbamato reaccionan de igual manera que los dialquilditiocarbamato y, si esto sucede, comprobar la existencia del mencionado intermedio.

REACCIONES DE $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ CON METILDITIOCARBAMATO DE SODIO Y PIRIDINA.

Ensayo n° 1:

En 20 ml de acetona y en atmósfera de N_2 se agitan 0,43 g de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (1 mmol), 0,7 g de $\text{NaMedtc} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (4 mmoles) y 6 ml de piridina. Al cabo de 3 horas de agitación se observan grandes cambios en la mezcla de reacción, que de una suspensión de color rojo pasa a ser una disolución amarilla-naranja con un polvillo blanco en suspensión. Se mantiene la agitación durante una hora más y, transcurrido este tiempo, se reduce un tercio el volumen de la mezcla por concentración a vacío y se añaden unos mililitros de éter etílico para facilitar la precipitación del ditiocarbamato en exceso. Se filtra para separar este producto y el NaBr formado. El filtrado se concentra a presión reducida hasta la eliminación del disolvente y formación de un sólido aceitoso. Se añade éter para disolver el aceite, se adiciona hexano y se filtra. El residuo es una mezcla de metilditiocarbamato y del complejo $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$, descrito en el apartado anterior de esta memoria.

El filtrado amarillo se concentra a vacío y a baja temperatura. Así aparecen unos mg de un sólido amarillo, cuyas características coinciden con el ya descrito anteriormente $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

Para poder deducir de forma clara el camino por el que transcurre la reacción y ver si es análogo o no al descrito por Bridson y col. (2) se repite la reacción con algunas modificaciones.

Ensayo n° 2:

En atmósfera de N_2 se agitan 0,14 g del complejo de molibdeno y 0,246 g de $\text{NaMedtc} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ en presencia de 2 ml de piridina y de 15 ml de acetona. Al cabo de 2 horas y veinte minutos la mezcla de reacción es ya amarilla. Se para la agitación, se filtra la mezcla, y al filtrado se le adicionan 15 ml de agua. Se concentra a vacío y a los pocos instantes precipita un sólido naranja rojizo. Este se aísla por filtración, se lava con H_2O y se seca. Su espectro IR es idéntico al del ya mencionado $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

Este mismo sólido se introduce en un recipiente con entrada de N_2 y se adicionan 15 ml de acetona, 2 ml de piridina y metil ditiocarbamato de sodio en proporción molar 3:1 con respecto al complejo de molibdeno. Sería de esperar, según Bridson, que evolucionase hacia la formación de $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 3 días. Al cabo de este tiempo la disolución toma color pardo. Se filtra, se añade agua al filtrado y se comienza a concentrar a vacío. Enseguida comienza a precipitar un sólido marrón. Este producto se aísla por filtración, se lava con H_2O y con éter y se seca a vacío sobre P_2O_5 . Su espectro IR corresponde a una mezcla de $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ y $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{py})]$.

REACCION DE $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ CON MÉTILDITIOCARBAMATO DE SODIO EN PRESENCIA DE PIRIDINA.

Se parte de 0,10 g (0,22 mmoles) de $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$, 0,11 g de $\text{NaMedtc}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (0,66 mmoles) y 1,2 ml de piridina. Estos reactivos se agitan en 10 ml de acetona y en atmósfera de N_2 . La disolución de color rojo se va aclarando a medida que transcurre el tiempo. Al día siguiente la mezcla de reacción es de color amarillo-pardo y se da por terminada la reacción. Se adicionan unos ml de H_2O , con lo que precipita un sólido naranja-pardo. Se filtra, y el residuo se lava con H_2O y se seca a vacío. El espectro IR de este sólido corresponde al de una mezcla de $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ y $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{py})]$.

El filtrado se lleva a sequedad por concentración a vacío y el sólido aislado es el ditiocarbamato que no ha reaccionado.

En ninguna de las operaciones realizadas en esta reacción se detecta la presencia del complejo $[\text{Mo}(\text{Medtc})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

REACCIONES DE $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ CON METILXANTATO DE POTASIO Y PIRIDINA.

Ensayo n° 1:

0,43 g del complejo de molibdeno (1 mmol) y 0,58 g de metilxantato de potasio (4 mmoles) se agitan, en atmósfera de N_2 , en 30 ml de acetona y en presencia de 6 ml de piridina. Al cabo de tres días la mezcla de reacción consiste en una disolución muy oscura, casi negra, y un sólido rojizo. Se filtra y así se aísla un compuesto de color rojo nacarado que se seca a vacío.

Se adiciona agua al filtrado y, al no producirse precipitación, se concentra a vacío. Cuando se ha reducido bastante el volumen de la mezcla, se filtra al aire y así se aísla un producto negro rojizo, que se lava con benceno y metanol.

El espectro infrarrojo del primer sólido aislado corresponde al complejo $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ impurificado con $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{py})]$.

El espectro infrarrojo del segundo sólido parece corresponder a una mezcla de los dos complejos citados anteriormente, pero con una mayor proporción del derivado tricarbónico.

Ensayo n° 2:

Se repite la síntesis en las mismas condiciones, pero esta vez el tiempo de reacción es de 5 días, al cabo de los cuales se filtra al aire. Se aísla de esta forma un sólido terroso, que se lava con benceno/metanol y se seca a vacío. Se trata de metilxantato de potasio impurificado. El filtrado negro rojizo se concentra a vacío hasta que se forma una pasta de color muy oscuro. A ésta se le adiciona metanol, con lo que se forma una disolución roja muy oscura y un sólido pardo-rojizo, que se separa por filtración y se lava con benceno/metanol. Su espectro IR parece indicar que se trata del producto de partida, $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$. A la disolución roja se adicionan unos ml de éter etílico, lo que produce precipitación de un compuesto que al secarse se convierte de nuevo en una pasta negra-rojiza.

El espectro infrarrojo del compuesto con aspecto de alquitrán no permite su identificación.

Si la reacción se da por terminada al cabo de las dos horas, es decir, cuando la mezcla de reacción consiste en una disolución roja y un polvillo blanco en suspensión, y directamente se agregan unos mililitros de H_2O , precipita un sólido granate que, una vez aislado, lavado con H_2O y éter etílico y secado a la trompa de agua se comprueba que es idéntico al $[\text{Mo}(\text{Mexant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$, descrito ya en esta memoria.

REACCION DE $[\text{Mo}(\text{Mexant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ CON PIRIDINA Y METILXANTATO DE POTASIO.

Se agitan en 10 ml de acetona 0,06 g del derivado de molibdeno (0,13 mmoles) y 0,057 g de metilxantato de potasio (0,39 mmoles) en presencia de 0,71 ml de piridina. Después de dos días de reacción, se forma una mezcla de varios productos.

En ninguna de las reacciones con metilxantato de potasio y piridina se ha logrado aislar el complejo $[\text{Mo}(\text{Mexant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

III.A.6. INTENTOS DE OBTENCION DE $[\text{Mo}(\text{S-S})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{dppe})]$ A PARTIR DE $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{dppe})]$ POR SUSTITUCION DE Br POR LIGANDO (S-S) (S-S = XANTATO, DITIOCARBAMATO).

REACCION CON METILXANTATO DE POTASIO.

En atmósfera de N_2 se agitan en 40 ml de acetona 0,073 g de KMexant (0,5 mmol) y 0,335 g de $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{dppe})]$ (0,5 mmoles). La mezcla se calienta a la temperatura del reflujo de la acetona. Cuando se alcanza éste se observa un cambio brusco, la disolución pasa del color naranja al pardo-rojizo y aparece un sólido de color crema. Se continúa la agitación y la calefacción durante 30 minutos, pasados los cuales se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra. De esta forma se aísla un producto de color crema-ocre, que se lava con acetona y agua y se seca a vacío. Al filtrado se adicionan unos mililitros de hexano, con lo que aparece un precipitado que, después de aislarlo por filtración, lavarlo con hexano y H_2O y secarlo a vacío, parece igual al anterior, pues sus espectros infrarrojos son idénticos. En ellos no se observa la presencia del ion xantato coordinado.

Se repite la reacción, pero esta vez a temperatura ambiente y con un tiempo de reacción de 48 horas. Por filtración de la mezcla se aísla un sólido, de color crema-ocre, que se lava con acetona y se seca a vacío. El filtrado se lleva a sequedad por concentración a vacío y el residuo obtenido se lava con agua y se seca sobre pentóxido de fósforo en la línea de vacío. Así se aísla un sólido cuyo espectro IR es semejante al del sólido anterior y al del producto aislado en la primera reacción.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno del primer sólido aislado en la reacción a la temperatura ambiente son los siguientes:

Encontrados % C: 42,68 % H: 3,32

REACCION CON METILDITIOCARBAMATO DE SODIO

0,087 g de NaMedtc (0,5 mmoles) en 25 ml de acetona se adicionan a 0,335 g del derivado de molibdeno (0,5 mmoles) disuelto en 25 ml de diclorometano. Tras 8 horas de agitación en ausencia de aire, se da por finalizada la reacción y se filtra para eliminar el sólido blanco formado en la reacción. Este sólido es probablemente una mezcla de ditiocarbamato y NaBr. El filtrado rojizo se concentra a sequedad a vacío. Se adiciona éter etílico y precipita así un sólido naranja-teja, que se aísla por filtración, se lava con éter y se seca a vacío: P_1 (0,2 g).

A la disolución etérea se añade n-hexano y se concentra a vacío. Precipitan unos 20 mg de un sólido P_2 de un color algo más claro que P_1 . Se filtra al aire al aire y se lava con hexano. Los dos sólidos obtenidos son estables.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno del Producto P_1 parecen corresponder con los del complejo de partida, $MoBr(\pi\text{-alil})(CO)_2(dppe)$, impurificado con un complejo que contiene nitrógeno, por lo tanto, metilditiocarbamato.

| | % C | % H | % N |
|-------------|-------|------|------|
| Encontrados | 54,01 | 4,52 | 0,88 |
| Calculados | 55,47 | 4,32 | 0,00 |

III.A.7. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO $[M(Rxant)_2(CO)_2(PPh_3)]$ (M = Mo, W).

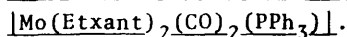
METODO GENERAL DE SINTESIS (6)

Una disolución de xantato en metanol (35 ml) se añade lentamente, con agitación, a una suspensión de $[MBr_2(CO)_3(PPh_3)_2]$ en diclorometano (35 ml), en proporción molar 2:1. Se produce una reacción instantánea con desprendimiento de CO. Se mantiene la agitación durante 15-30 minutos y posteriormente la mezcla de reacción de color rojo-naranja se evapora a sequedad bajo vacío y el residuo se extrae con diclorometano. A los extractos concentrados a sequedad por evaporación a vacío se añade éter etílico. Aparece así un sólido naranja-rojo que se aísla por filtración, se lava con éter etílico y se seca a vacío.

Todas las operaciones se realizan en atmósfera de N_2 seco y libre de oxígeno. Los disolventes se secan por métodos estándar y se saturan con N_2 .

Los complejos son solubles en diclorometano, metanol, cloroformo, piridina, tetracloruro de carbono y dimetilsulfóxido. En estos dos últimos disolventes, la solubilidad varía bastante, pues algunos de los complejos sólo son ligeramente solubles. Los derivados son insolubles en hidrocarburos saturados, en los cuales se descomponen rápidamente. Son no electrolitos en cloroformo y diamagnéticos. La estabilidad de los complejos varía según el siguiente orden: wolframio > molibdeno, y etilxantato > bencilxantato >> tertbutilxantato. Los productos se descomponen antes de fundir y este proceso ocurre en dos etapas. Los derivados de bencilxantato se descomponen también bajo vacío con pérdida de CO.

En las Tablas X, XI y XII están, respectivamente, los datos analíticos y propiedades físicas de los complejos aislados, las vibraciones infrarrojas más características, y los datos de espectroscopía de 1H -RMN.

DI(ETILXANTATO) DICARBONIL TRIFENILFOSFINA MOLIBDENO (II).

Se obtiene por reacción de 0,24 g de etilxantato de potasio (1,5 mmoles) y 0,595 g de dibromotricarbonil bis(trifenilfosfina) molibdeno (II) (0,7 mmoles). El producto aislado, 0,31 g (71%), es un sólido naranja microcristalino, estable al aire por cortos periodos de tiempo, que se descompone por calentamiento en el intervalo de 112-120°.

Los datos de análisis elemental de carbono e hidrógeno corresponden a la fórmula propuesta, $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{PS}_4\text{Mo}$.

| | % C | % H |
|-------------|------|-----|
| Encontrados | 48,2 | 3,8 |
| Calculados | 47,6 | 3,8 |

El compuesto es diamagnético con una susceptibilidad magnética molar de $-268,01 \cdot 10^{-6}$ umcgs a 298 K y $-318,0 \cdot 10^{-6}$ umcgs a 77 K.

La medida de la conductividad eléctrica en cloroformo da un valor que corresponde a un compuesto no electrolito:

| | |
|--------------------------|---|
| Molaridad | 10^{-3} |
| Conductividad específica | $0,15 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| Conductividad molar | $0,15 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ |

El espectro infrarrojo del producto, (fig.40), tomado en KBr ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$) y en Nujol ($600-200 \text{ cm}^{-1}$), presenta dos bandas muy fuertes a 1941, 1913; 1838, 1814h, que se asignan a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ del grupo carbonilo, así como las bandas características de la trifenilfosfina coordinada y del etilxantato coordinado como ligando bidentado.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica en deuterocloroformo como disolvente (fig. 41) presenta un múltiple centrado a un valor de δ de 7,47 ppm característico del ligando trifenilfosfina, así como un cuadruplete a 4,57 ppm ($-\text{CH}_2-$) y

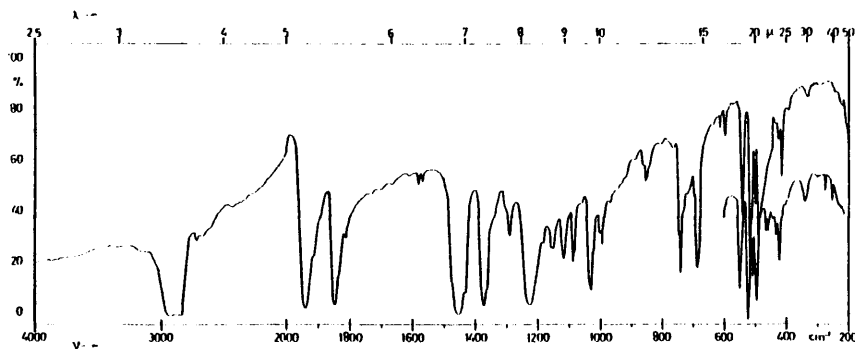


Fig. 40. Espectro IR de $[\text{Mo}(\text{Etxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$.

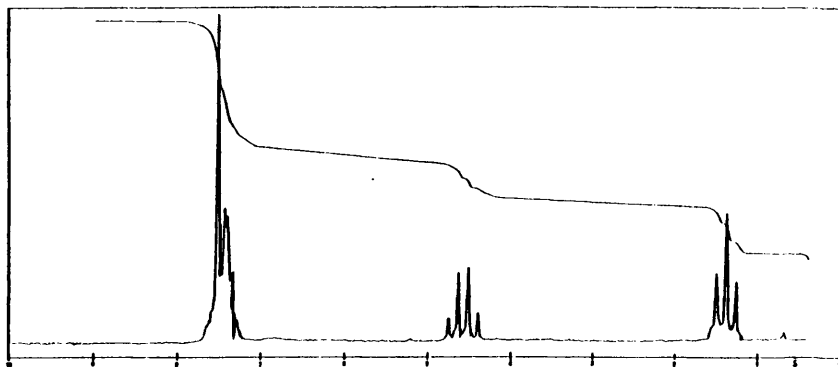
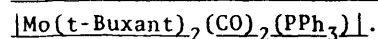


Fig. 41. Espectro ^1H -RMN de $[\text{Mo}(\text{Etxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$.

un triplete a 1,42 ppm (CH_3^-), con una constante de acoplamiento de 7,3 Hz, correspondientes al ligando etilxantato.

DI(TERT-BUTILXANTATO DICARBONIL TRIFENILFOSFINA MOLIBDENO (II)).



Se prepara por reacción de 0,28 g de tert-butylxantato de potasio (1,5 mmoles) y 0,595 g de $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ (0,7 mmoles). Se aíslan 0,1 g (20,5 % de rendimiento) de un sólido cristalino rojo brillante, que cristaliza de una disolución de éter etílico mantenida a -10° durante varias horas. El complejo descompone a 93° .

Los datos de análisis elemental de carbono e hidrógeno están en buen acuerdo con los % calculados para la fórmula empírica $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{PS}_4\text{Mo}$:

| | % C | % H |
|-------------|------|-----|
| Encontrados | 48,7 | 4,9 |
| Calculados | 50,5 | 4,6 |

El valor obtenido para la conductividad eléctrica de una disolución $5,44 \cdot 10^{-4}$ M en cloroformo es $< 0,07 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y corresponde a un complejo no electrolito.

El espectro infrarrojo del complejo (fig. 42), tomado en KBr ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$) y en Nujol ($600-200 \text{ cm}^{-1}$), presenta dos bandas muy intensas, 1940, 1919 y 1868, 1830 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ de los dos carbonilos de la molécula, además de las bandas características de los ligandos trifenilfosfina y tert-butylxantato coordinados.

El espectro de $^1\text{H-RMN}$ en deuterocloroformo presenta resonancias a $\delta(\text{ppm}) = 7,47 \text{ m}$ (C_6H_5^-) del ligando trifenilfosfina, y a $\delta(\text{ppm}) = 1,68 \text{ s}$ (CH_3^-) del ligando tert-butylxantato. (fig.43).

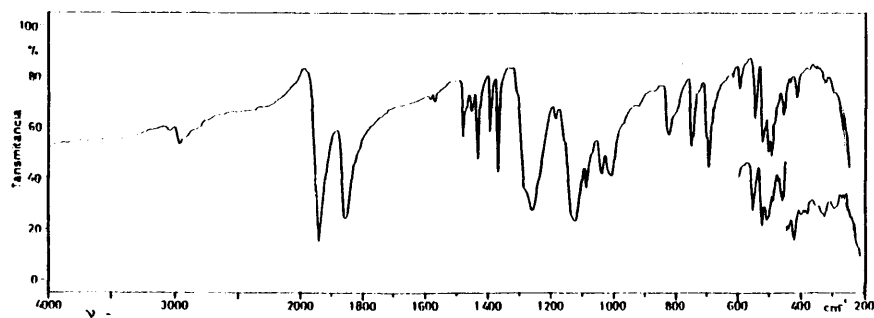


Fig. 42. Espectro IR de $[\text{Mo}(\text{t-Buxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$.

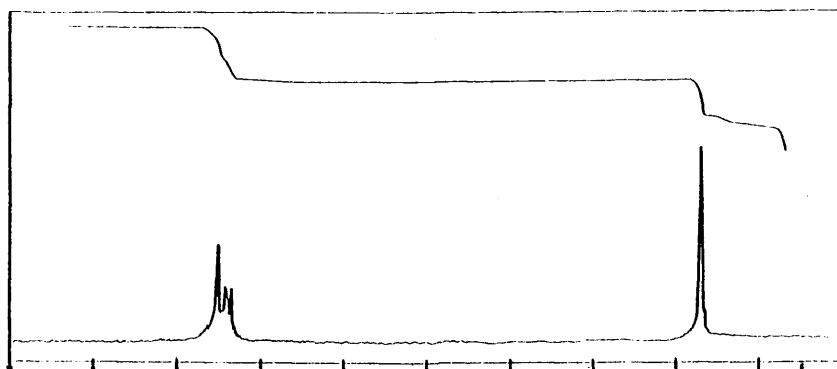
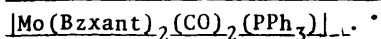
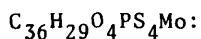


Fig. 43. Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Mo}(\text{t-Buxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$.

DI(BENCILXANTATO) DICARBONIL TRIFENILFOSFINA MOLIBDENO (II).

El producto se forma por reacción de 0,62 g de bencilxantato de sodio (3 mmoles) y 1,3 g de dibromotricarbonil bis(trifenilfosfina) molibdeno(II) (1,5 mmoles). Se obtienen 0,8 g (68,3%) de un sólido microcristalino de color naranja-rojizo, que descompone térmicamente en el intervalo de 103-109°.

Los datos de análisis elemental de carbono e hidrógeno están de acuerdo con los % calculados para la fórmula propuesta,



| | % C | % H |
|-------------|------|-----|
| Encontrados | 56,2 | 3,7 |
| Calculados | 55,4 | 3,7 |

El compuesto es diamagnético, con una susceptibilidad molar de $-551,72 \cdot 10^{-6}$ uemcgs a 293 K y $-576,45 \cdot 10^{-6}$ uemcgs a 77 K.

La medida de la conductividad eléctrica en cloroformo da un valor que corresponde a un compuesto no electrolito:

| | |
|--------------------------|---|
| Molaridad | 10^{-3} |
| Conductividad específica | $0,15 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| Conductividad molar | $0,15 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ |

En la fig. 44 se da el espectro infrarrojo del producto tomado en KBr ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$) y en Nujol ($600-200 \text{ cm}^{-1}$). En él se observan las dos vibraciones de tensión, $\nu(\text{CO})$, de los grupos carbonilo, 1938 y 1858 cm^{-1} , así como las bandas características de los ligandos fosfina y bencilxantato coordinados.

El espectro de ^1H -RMN en deuterocloroformo (fig. 45) presenta un multiplete centrado a un valor de $\delta = 7,43$ ppm (C_6H_5^-) del ligando trifenilfosfina, así como otro multiplete a $7,51$ ppm (C_6H_5^-), y un singlete a $5,55$ ppm ($-\text{CH}_2^-$) del ligando bencilxantato.

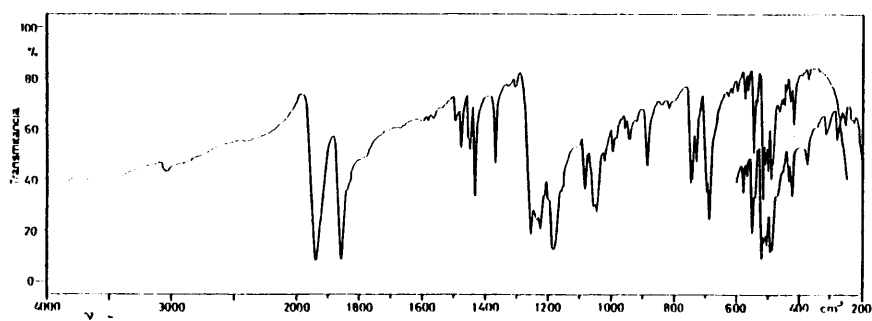


Fig. 44. Espectro IR de $[\text{Mo}(\text{Bzxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$.

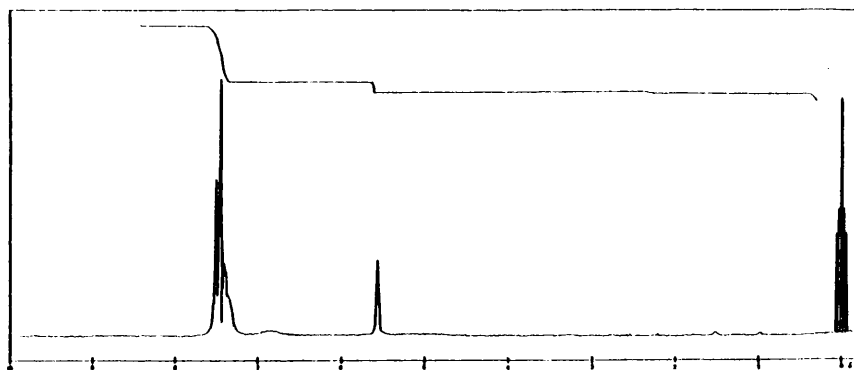
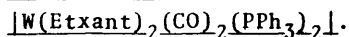


Fig. 45. Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Mo}(\text{Bzxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$.

DI(ETILXANTATO) DICARBONIL TRIFENILFOSFINA WOLFRAMIO (II).

La reacción de 0,48 g de etilxantato de potasio (3 mmoles) con 1,43 g de dibromotricarbonil bis(trifenilfosfina) wolframio (II) (1,5 mmoles) de 1 g (89,3%) de un sólido naranja-rojizo microcristalino, que descompone en el intervalo de 142-150°.

Los resultados del análisis elemental de carbono e hidrógeno están en buen acuerdo con los % calculados para $C_{26}H_{25}O_4P_2S_4W$:

| | % C | % H |
|-------------|------|-----|
| Encontrados | 42,2 | 3,6 |
| Calculados | 41,9 | 3,4 |

La susceptibilidad magnética molar del compuesto presenta un valor de $-302,42 \cdot 10^{-6}$ uemcgs a 295 K y de $-323,04 \cdot 10^{-6}$ uemcgs a 77 K. El complejo es diamagnético.

La conductividad en cloroformo corresponde a un compuesto no electrolito:

| | |
|--------------------------|--|
| Molaridad | 10^{-3} |
| Conductividad específica | $0,075 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
| Conductividad molar | $0,075 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ |

El espectro IR del complejo se da en la fig. 46. Se aprecian las bandas debidas a la trifenilfosfina y al etilxantato coordinados. Las dos vibraciones de tensión $\nu(CO)$ de los carbonilos aparecen a 1929, 1902h y a 1832, 1800h cm^{-1} .

La disolución en deuterocloroformo del complejo presenta un espectro de $^1\text{H-RMN}$ (fig. 47) en el que se observan un multiplete a $\delta(\text{ppm}) = 7,47$ (C_6H_5^-) de la trifenilfosfina, así como un cuadruplete y triplete, centrados respectivamente a 4,58 ppm ($-\text{CH}_2^-$) y 1,42 ppm (CH_3^-) ($J = 7,3 \text{ Hz}$), del etilxantato.

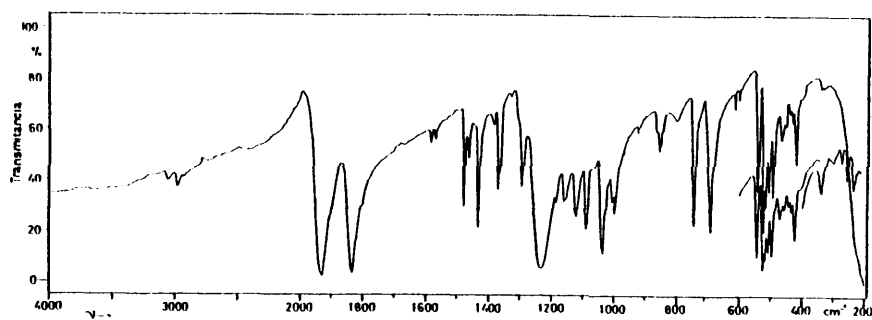


Fig. 46. Espectro IR de $[\text{W}(\text{Etxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$.

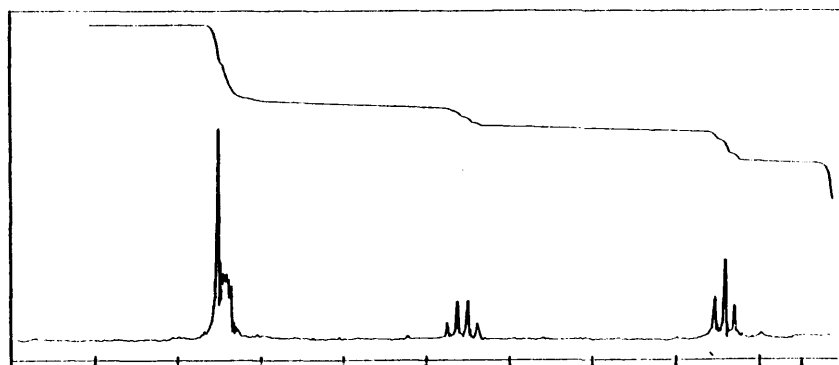
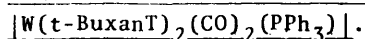


Fig. 47. Espectro ^1H -RMN de $[\text{W}(\text{Etxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$.

DI(TERTBUTILXANTATO) DICARBONIL TRIFENILFOSFINA WOLFRAMIO (II).

La reacción de 0,56 g de tret-butylxantato de potasio (3 mmoles) y 1,43 g de dibromotricarbonil bis(trifenilfosfina) - wolframio(II) (1,5 mmoles) da 0,6 g (45%) de un sólido rojo brillante, que se aísla por cristalización de la disolución en éter etílico en las condiciones descritas para su análogo de molibdeno. El compuesto descompone térmicamente en el intervalo de 96-105°.

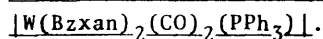
Los datos de análisis elemental de carbono e hidrógeno y los % calculados para $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{PS}_4\text{W}$ son los siguientes:

| | % C | % H |
|-------------|------|-----|
| Encontrados | 44,6 | 4,0 |
| Calculados | 45,0 | 4,1 |

El valor obtenido para la conductividad eléctrica de una disolución 10^{-3} M del complejo en cloroformo es $< 0,07 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ y corresponde a un complejo no conductor.

El espectro infrarrojo (fig.48), tomado en KBr (4000-200 cm^{-1}) y en Nujol (600-200 cm^{-1}), presenta las dos vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ a 1917, 1844h y 1845h, 1822. cm^{-1} . Además se observan las bandas características de los restantes ligandos coordinados.

Las resonancias que aparecen en el espectro de ^1H -RMN (fig. 49) en disolución de deuterocloroformo, consisten en un multiplete a $\delta = 7,47$ ppm (C_6H_5^-) del ligando trifenilfosfina y un singlete a 1,68 ppm (CH_3^-) del ligando tert-butylxantato.

DI(BENCILXANTATO) DICARBONIL TRIFENILFOSFINA WOLFRAMIO (II).

0,62 g de bencilxantato de sodio (3 mmoles) y 1,43 g de $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ (1,5 mmoles) dan 0,8 g (61,5%) de un sólido ro

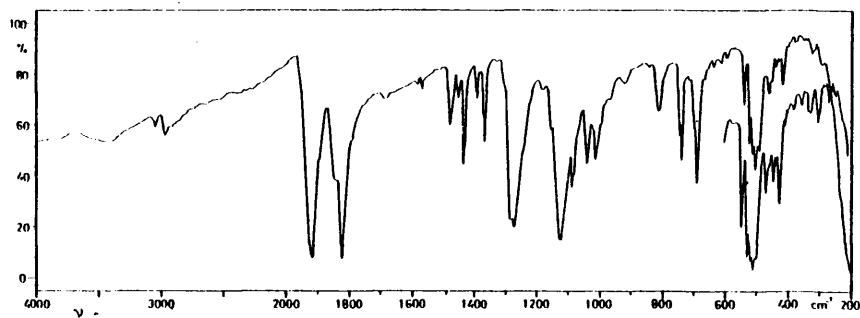


Fig. 48. Espectro IR de $[\text{W}(\text{t-Buxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$.

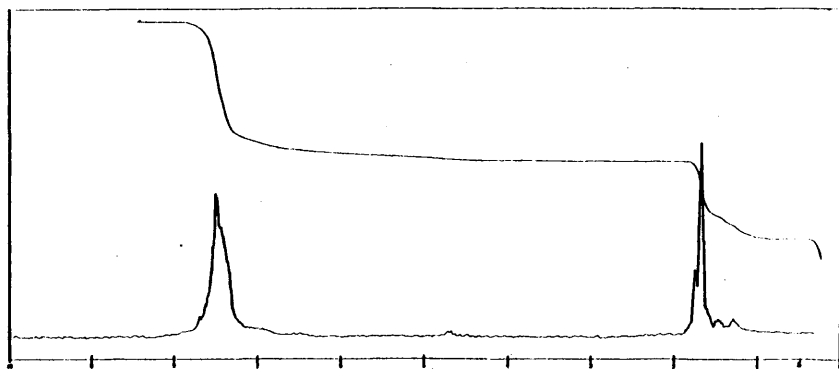


Fig. 49. Espectro de ^1H -RMN de $[\text{W}(\text{t-Buxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$.

jo brillante y microcristalino, que descompone térmicamente en el intervalo de 104-115°.

Los datos de análisis elemental de carbono e hidrógeno y los % calculados para $C_{36}H_{29}O_4PS_4W$ están en buen acuerdo:

| | %C | %H |
|-------------|------|-----|
| Encontrados | 48,8 | 3,2 |
| Calculados | 49,8 | 3,3 |

El valor de la conductividad de una disolución 10^{-3} M en cloroformo del complejo es $0,15 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$, valor que corresponde a un compuesto no electrolito.

El complejo es diamagnético y el valor de la susceptibilidad magnética molar es $-245,63 \text{ uemcgs} \cdot 10^{-6}$ a 295 K y $-224,24 \text{ uemcgs} \cdot 10^{-6}$ a 77 K.

El espectro IR del producto se representa en la fig. 50 y en él se observan las bandas características de los ligandos trifenilfosfina y bencilxantato coordinados, y las correspondientes tensiones, $\nu(\text{CO})$, de los grupos carbonilo a 1926, 1912h y 1841, 1817 h.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica en deuterocloroformo (fig. 51) presenta un multiplete centrado a $\delta = 7,43 \text{ ppm}$ ($C_6H_5^-$) del ligando trifenilfosfina, así como un multiplete a $7,51 \text{ ppm}$ ($C_6H_5^-$) y un singlete a $5,55 \text{ ppm}$ ($-CH_2^-$) del bencilxantato.

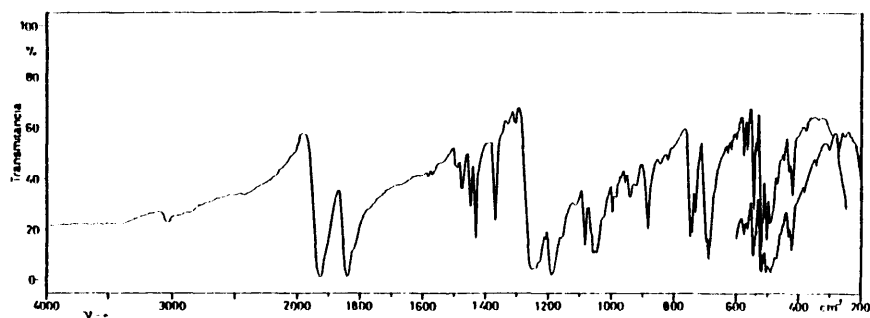


Fig. 50. Espectro IR de $[\text{W}(\text{Bzxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$.

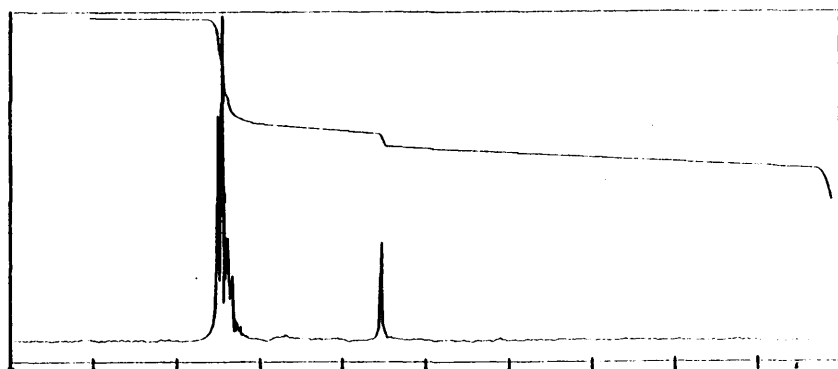


Fig. 51. Espectro de ^1H -RMN de $[\text{W}(\text{Bzxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$.

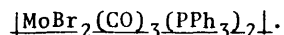
III.B. PRODUCTOS DE PARTIDA.

HEXACARBONILO DE MOLIBDENO (O).

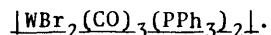
Producto comercial de la casa Ventron.

HEXACARBONILO DE WOLFRAMIO (O).

Producto comercial de la casa Merck.

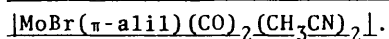
DIBROMO TRICARBONIL BIS(TRIFENILFOSFINA) MILIBDENO (II).

Se prepara según el método descrito por Colton y Tomkins (94).

DIBROMOTRICARBONIL BIS(TRIFENILFOSFINA)WOLFRAMIO (II).

Este complejo, obtenido previamente por Anker y col. (38), se prepara según el siguiente procedimiento:

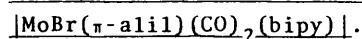
El hexacarbonilo de wolframio (4 g, 11,37 mmoles) se suspende en diclorometano seco recién destilado (60 ml) y se enfría con un baño de acetona/N₂ líquido. Se adiciona lentamente bromo (40 gotas) y la mezcla de reacción resultante se agita durante 45 minutos. Transcurrido este tiempo, se adiciona una disolución de trifenilfosfina (4,5 g, 17,15 mmoles) en diclorometano (30 ml) a 78° y se agita la mezcla durante 15 minutos a baja temperatura. La disolución resultante se deja calentar a temperatura ambiente y se concentra hasta un volumen pequeño por evaporación del disolvente a presión reducida. De esta forma aparece un sólido amarillo, que se aísla por filtración, se lava con acetona y éter etílico y se seca a vacío. El rendimiento es de 8 g (74%). Todas las operaciones se realizan en atmósfera inerte.

BROMO π -ALIL DICARBONIL DIACETONITRILLO MOLIBDENO (II).

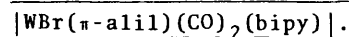
Este producto se prepara por reacción directa de hexacarbonilo de molibdeno con bromuro de alilo y acetonitrilo, según el método descrito por Tom Dieck y Friedel (13).

BROMO π -ALIL DICARBONIL DIPIRIDINA MOLIBDENO (II). $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2]$.

Se obtiene también por síntesis directa a partir de hexacarbonilo de molibdeno según la preparación descrita por Tom Kieck y Friedel (13).

BROMO π -ALIL DICARBONIL 2,2'-DIPIRIDINA MOLIBDENO (II).

La síntesis de este complejo se lleva a cabo por sustitución, en benceno o acetona caliente, del acetonitrilo por bipy en el compuesto $[\text{MoBr}(\text{CO})_2(\pi\text{-alil})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$. (13).

BROMO π -ALIL DICARBONIL 2,2'-DIPIRIDINA WOLFRAMIO (II).

Se prepara a partir del complejo $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{py})]$ (95) por reacción de éste con bromuro de alilo en THF a reflujo (1).

BROMO π -ALIL DICARBONIL 1,2-BIS (DIFENILFOSFINA) ETANO MOLIBDENO (II). $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{dppe})]$.

El complejo se prepara por sustitución, en etanol caliente, del acetonitrilo por dppe en el compuesto $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$. (13).

METILXANTATO DE POTASIO. ETILXANTATO DE POTASIO. BENCILXANTATO DE SODIO. TERT-BUTILXANTATO DE POTASIO.

Todos estos ligandos xantato se preparan por métodos análogos a los descritos por Bulmer y Mann (96), es decir, por síntesis directa a partir del alcohol correspondiente, el metal o el hidróxido alcalino y sulfuro de carbono.

N-METILDITIOCARBAMATO DE SODIO. N-ETILDITIOCARBAMATO DE SODIO. N,N -DIETILDITIOCARBAMATO DE SODIO.

Se obtienen por reacción de la amina correspondiente, sulfuro de carbono y hidróxido de sodio, según métodos descritos en bibliografía (45).

En las Tablas II, III, V, VI, VIII, IX, XI, XII y XIII, se dan las vibraciones más características de los espectros infrarrojos de todos estos productos de partida, así como los datos de resonancia magnética nuclear protónica obtenidos para dichos compuestos.

TABLA XIII. DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS (δ , ppm) Y CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO (J, Hz) DE XANTATOS Y DITIOCARBAMATOS IONICOS.*

| Compuesto | Protones CH ₃ - | | Protones -CH ₂ - | | Protones >NH |
|-----------|----------------------------|-----|-----------------------------|-----|--------------|
| | δ | J | δ | J | |
| KMexant | 3,84s | | | | |
| KEtxant | 1,20t | 7,3 | 4,32q | 7,3 | |
| NaMedtc | 1,02t | 7,3 | 3,41m | 7,3 | 8,15m |
| NaEtdtc | 2,84d | 4,7 | | | 8,25m |

*Espectros tomados en DMSO deuterado frente a TMS

III.C.TECNICAS DE CARACTERIZACION Y ESTUDIO.

Análisis Elemental

La determinación del contenido en carbono, hidrógeno y nítrógeno de los complejos se ha llevado a cabo por métodos standard del microanálisis elemental orgánico, por los laboratorios de la firma "Elemental Micro-Analysis Limited" de Inglaterra y del Centro de Química Orgánica Aplicada del C.S.I.C. de Barcelona.

El análisis de molibdeno se ha llevado a cabo por gravimetría, disgregando la muestra con HNO_3 concentrado, según el método descrito en la bibliografía (97).

Medidas de la Conductividad

El aparato utilizado para realizar dichas medidas, en disolución de acetona, cloroformo, DMSO y DMFA, ha sido un Philips - GM 4144/01 con célula de medida PR 9512/00.

Medidas de la Susceptibilidad Magnética

Las susceptibilidades magnéticas se determinaron por el método Gouy, a varias temperaturas, con $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ como sustancia patrón. El sistema utilizado consta de una microbalanza electrónica Sartorius, un electroimán Bruker con sistema de regulación y estabilización de corriente y un criostato Leybold.

Espectroscopía Infrarroja

Los espectros infrarrojos de las muestras en pastillas de KBr y dispersas en Nujol con células de CsI se han registrado en los espectrofotómetros Perkin-Elmer 325 y 457, en el intervalo de

4000-200 cm^{-1} .

Resonancia Magnética Nuclear Protónica

Los espectros de ^1H -RMN se tomaron en un aparato Perkin-Elmer R12, operando a 60 MHz y con tetrametilsilano como sustancia de referencia. Los disolventes utilizados fueron CD_3Cl y $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$.

148

IV. CONCLUSIONES

IV. CONCLUSIONES

Se han investigado las reacciones de sustitución de halógeno por ligandos aniónicos (S-S)-dadores xantato y ditiocarbamato en varias series de halocarbonilcomplejos sustituidos de Mo y W, de cuyo estudio se deducen las conclusiones siguientes:

1. Las reacciones de xantato o ditiocarbamatos alcalinos con $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ conducen a la formación de complejos aniónicos de fórmula general $[\text{Mo}(\text{S-S})_2(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2]^-$, donde (S-S) = xantato o ditiocarbamato. En dicha reacción son desplazadas las dos moléculas de acetonitrilo, además del halógeno, como era de esperar, por ser los nuevos ligandos potencialmente dadores de tres electrones. En la mayor parte de los complejos aislados, de color amarillo, se supone que de los dos ligandos (S-S)-dadores - uno actúa como monodentado y el otro como bidentado.

En las reacciones con etilxantato de potasio se ha aislado además un isómero rojo, mucho más inestable, en el que posible_{mente} los dos ligandos actúen como bidentados.

2. En las reacciones con $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2]$ como producto de partida se forman complejos de fórmula general $[\text{Mo}(\text{S-S})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})_2]$, en los que el ligando (S-S)dador actúa como bidentado. No se logra la sustitución de la segunda molécula de piridina por reacción con exceso de xantato o ditiocarbamato.

3. Las reacciones de los complejos $[\text{MBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (M=Mo,W) con xantatos o ditiocarbamatos alcalinos dan lugar únicamente a la sustitución de halógeno, con formación de complejos de fórmula general $[\text{M}(\text{S-S})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$, en los que el ligando (S-S)-dador actúa como monodentado. El complejo de partida de wolframio presenta una reactividad mucho menor y sólo se ha aislado el compuesto $[\text{W}(\text{Etxant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$.

4. Las reacciones del complejo $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ con xantatos o monoalquilditiocarbamatos alcalinos en presencia de piridina dan productos idénticos a los aislados en ausencia de ésta o bien productos de descomposición (si se prolonga el tiempo de reacción), no obteniéndose nunca compuestos del tipo $[\text{Mo}(\text{S-S})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$. De esto se deduce que el comportamiento de los xantatos y monoalquilditiocarbamatos no es igual que el de los dialquilditiocarbamatos en esta reacción. Asimismo se demuestra que los complejos de tipo $[\text{Mo}(\text{S-S})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ no son productos intermedios en la síntesis de $[\text{Mo}(\text{S-S})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$.

5. El complejo $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{dppe})]$ no da reacción de sustitución con xantatos o ditiocarbamatos alcalinos, y se recupera el compuesto de partida o algún producto de descomposición.

6. La reactividad de los complejos de fórmula general $[\text{MoBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{L})_2]$ ($\text{L}_2 = 2 \text{CH}_3\text{CN}, 2 \text{py}, \text{bipy}, \text{dppe}$) frente a xantatos y ditiocarbamatos alcalinos a la temperatura ambiente varía en el orden $\text{CH}_3\text{CN} > \text{py} > \text{bipy} > \text{dppe}$. Dicha reactividad parece decrecer en la medida en que aumenta el carácter aceptor π de L_2 .

7. Las reacciones de sustitución realizadas en los complejos $[\text{MBr}(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{L}_2)]$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; \text{L}_2 = \text{CH}_3\text{CN}, 2 \text{py}, \text{bipy}$), dan lugar a compuestos en los que se conserva, en todos los casos, la unidad $\text{M}(\text{CO})_2(\pi\text{-alil})$, en la cual los dos ligandos CO están en posición "cis" y el ligando alilo está coordinado de forma π .

8. Los complejos que contienen fosfinas monodentadas, del tipo $[\text{MBr}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$), reaccionan con xantatos alcalinos, con lo que se forman complejos de fórmula general $[\text{M}(\text{Rxant})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$, heptacoordinados, en los que los dos ligandos xantato actúan como especies bidentadas.

9. El estudio de los espectros $^1\text{H-RMN}$ de los complejos aislados parece detectar un comportamiento fluxional en algunos de ellos, puesto que en el caso de existir dos ligandos xantato o ditiocarbamato no se observan dobles resonancias para los grupos alquilo de los ligandos. Esto puede indicar equivalencia de los dos ligandos o fluxionalidad en la molécula. En algunos casos, $\text{K}[\text{Mo}(\text{Mexant})_2(\text{n-alil})(\text{CO})_2]$ y $[\text{Mo}(\text{Mexant})(\pi\text{-alil})(\text{CO})_2(\text{py})]$, se establece un equilibrio en el que el disolvente, DMSO deuterado, se coordina al metal y desplaza al metilxantato o cambia su modo de coordinación.

10. La estabilidad frente a la oxidación de los complejos obtenidos es mayor en estado sólido que en disolución. Los productos de descomposición que se obtienen dependen, generalmente, de los ligandos presentes en el complejo, del tiempo de reacción y del disolvente utilizado.

En la descomposición de los derivados, tanto en estado sólido como en disolución, se va pasando por estados intermedios, en los cuales se conservan al menos parte de los ligandos iniciales, pero se va introduciendo oxígeno y eliminándose CO.

El producto final obtenido por descomposición en disolución es variable, pues puede contener ligandos oxígeno y (S-S)-dador, conservar además otro tipo de ligando, como py y bipy, o por último, sólo contener py o bipy y oxígeno.

152

V. BIBLIOGRAFIA.

1. C.G. HULL y M.H.B. STIDDARD, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 519
2. B.J. BRISDON y G.F. GRIFFIN, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 1999
3. R.G. HAYTER, *J. Organomet. Chem.*, 13 (1968) P1
4. R. COLTON, G.R. SCOLLARY, y I.B. TOMKINS, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 15
5. R. COLTON y G.R. SCOLLARY, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 1427
6. G.J.J. CHEN, R.O. YELTON y J.W. McDONALD, *Inorg. Chim. Acta*, 22 (1977) 249
7. R. COLTON y G.G. ROSE, *Aust. J. Chem.*, 23 (1970) 1111
8. G.J.J. CHEN, J.W. McDONALD y W.E. NEWTON, *Inorg. Chim. Acta*, 19 (1976) L67
9. J.W. FALLER y D.A. HAITO, *J. Organomet. Chem.*, 149 (1978) C19.
10. A.T.T. HSIEH y B.O. WEST, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 285
11. H. FRIEDEL, I. W. RENK y H. TOM DIECK, *J. Organomet. Chem.*, 26 (1971) 247
12. F. HOHMAN, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 315.
13. H. TOM DIECK y H. FRIEDEL, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 375.
14. H. TOM DIECK y H. FRIEDEL, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) 173.
15. M. COUSINS y M. L.H. GREEN, *J. Chem. Soc.*, (1963) 889.
16. M.L.H. GREEN y A.N. STEAR, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 230.
17. H.D. MURDOCH, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 119.
18. H.D. MURDOCH y R. HENZI, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 552.
19. B.J. BRISDON y G.F. GRIFFIN, *J. Organomet. Chem.*, 76 (1974) C47.
20. H. HIEBER y F. MUHLBAUER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 221 (1935) 337.

21. R. B. KING y MOHAN SINGH SARAN, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2453.
22. G. CARTURAN, A. SCRIVANTI, U. BELLUCO, F. MORANDINI, *Inorg. Chim. Acta*, 26 (1978) 1.
23. B.J. BRISDON y M.CARTWRIGHT, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) 83.
24. B.J. BRISDON y K.E. PADDICK, *J. Organomet. Chem.*, 149 (1978) 113.
25. B.J. BRISDON y A.A. WOOLF, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 291.
26. K. VRIEZE, en "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" (L.M. JACKMAN y F.A. COTTON, eds.), Academic Press, New York, 1975, p.441.
27. J.W. FALLER, D.A. HAITKO, R.D. ADAMS y D.F. CHODOSH, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1654 .
28. R.G. HAYTER, *J. Organomet. Chem.*, 13 (1968) C1.
29. J.W. FALLER, en "Organometallic Chemistry" Vol. 16 (F.G.A.STONE y R. WEST, eds.), Academic Press, New York, 1977, p.211.
30. A.J. GRAHAM y R.H. FENN, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1970) 173.
31. A.J. GRAHAM y R.H. FENN, *J. Organomet. Chem.*, 17 (1969) 405.
32. C.A. KOSKY, P. GAUIS y G. AVITABILE, *Acta Cryst.*, B27 (1971) 1859.
33. M.G.B. DREW, B.J. BRISDON y M. CARTWRIGHT, *Inorg. Chim. Acta*, 36 (1979) 127
34. M.G.B. DREW, B.J. BRISDON, D.A. EDWARDS y K.E. PADDICK, *Inorg. Chim. Acta*, 35 (1979) L381.
35. F. DEWANS, J. DEWAILLY, J. MEUNIE-PIRET y P. PIRET, *J. Organomet. Chem.*, 76 (1974) 53.
36. A.D. WESTLAND y N. MURIITHI, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2356. y bibliografía citada.
37. R. COLTON y I.B. TOMKINS, *Aust. J. Chem.*, 19 (1976) 1519.

38. M.W. ANKER, R. COLTON y I.B. TOMKINS, *Aust. J. Chem.*, 20-(1967) 9.
39. M.W. ANKER, R. COLTON y I.B. TOMKINS, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 1159.
40. M.W. ANKER, R. COLTON y I.B. TOMKINS, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 18 (1968) 23.
41. M.G.B. DREW, I.B. TOMKINS y R. COLTON, *Aust. J. Chem.*, 23 (1970) 2517.
42. D. COUCOUVANIS, "The Chemistry of the Dithioacid and 1,1-Dithiolate Complexes" en *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 11 (S.J. LIPPARD, ed.) Wiley, New York, 1970, p. 233 y literatura citada.
43. A.I. VOGEL, *Practical Organic Chemistry*, 3^a Ed., Longmans Green, New York, 1956, p.499.
44. R. MONTEQUI, *An. Quim.*, 14 (1916) 542, 28 (1930) 479.
45. H.L. KLOPPING y G.J.M. van der KERK, *Rec. Trav. Chim.*, 70 (1951) 917.
46. M. BOEGEMANN y col. , "Methoden der Organischen Chemie" Vol. IX, Thiene-Verlag, Stuttgart, 1955, p. 5773.
47. M. DRAEGER y G. GETTOW, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 868.
48. H. BODE, K.J. TUSCHE y H.F. WALNHAUSAR, *Z. Anal. Chem.*, 190 (1962) 48.
49. A. AUSIL y K. IRGOLIG, *Z. Anal. Chem.*, 208 (1969) 352.
50. J. WILLEMSE, J.A. CRAS, J.J. STEGGERDA y C.P. KEIJZERS, "Dithiocarbamates of Transition Group Elements in Unusual Oxidation States", en *Structure and Bonding*, Vol. 28, (J.D. DUNITZ et. al. Eds.), Springer-Verlag, Berlín, 1976, p. 83.
51. J. CHATT, L.A.DUNCANSON y L.M. VENANZI, *Nature*, 177 (1956) 1042.
53. L. MALATESTA, *Gazz. Chim. Ital.*, 69 (1939) 408.
54. L. MALATESTA, *Gazz. Chim. Ital.*, 69 (1939) 752.
52. V. KUMAR JAIN, R.K. SHARMA y B.S. GARG, *Inorg. Chim. Acta*, 26 (1978) 51.

55. F.W. MOORE y M.L. LARSON, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 998.
56. R. MONTEQUI y M. GALLEGO, *An. Quim.*, 31 (1933) 434.
57. A. DOADRIO y A. DOADRIO VILLAREJO, *An. Quim.*, 731 (1977) 959.
58. A. McAULIFFE y B.J. SAYLE, *Inorg. Chim. Acta*, 30 (1978) 35.
59. A. DOADRIO, A. DOADRIO VILLAREJO, R. LOZANO y M.P. ALONSO, XVII Reunión Biennial, Burgos, 1980, C 22.10.
60. A. DOADRIO, A. DOADRIO VILLAREJO, R. LOZANO y E. ALARCON, XVII Reunión Biennial, Burgos, 1980, C 22.7.
61. F.A. COTTON y J.A. McCLEVERTY, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1398.
62. W.K. DTEAN y B.L. HEYL, *J. Organomet. Chem.*, 159 (1979) 171.
63. G. DOYLE, *J. Organomet. Chem.*, 101 (1975) 85.
64. K. NAKAMOTO, J. FUJITA, R.A. CONDRADE y Y. MORIMOTO, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 423.
65. G.J.M. van der KERK, M.H. van RAALTE, A.K. SIJPESTEIN y R. van der VEEN, *Nature*, 176 (1955) 308.
66. J. CHATT, L.A. DUNCANSON, L.M. VENANZI, *Suomen Kemi*, 293 (1956) 75.
67. A.N. BHATT, R.C. FAY, D.F. LEWIS, A.F. LINDMARK y S.H. STRAUSS, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 886.
68. D.C. BRADLEY y M.H. GITLIZ, *J. Chem. Soc. (A)* (1969) 1152.
69. CH. O'CONNOR, J.D. GILBERT y G. WILKINSON, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969)84.
70. E.C. ALYEA, B.S. RAMASWAMY, A.N. BHAT y R.C. FAY, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9 (1973) 399.
71. J.F. ROWBOTTOM y G. WILKINSON, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 685.
72. L.H. LITTLE, G.W. POLING y J. LEJA, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 745.

73. M.L. SHANKARANAYANA y C.C. PATEL, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 1633.
74. G.W. WATT y B.J. McCORMICK, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 753.
75. U. AGARWALA, LAKSHMI y P.B. RAO, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 337.
76. E. EMMET REID, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, Vol. IV, Chemical Publishing Co., New York, Cap. 1,2 y3, 1962.
77. C.F. BARRIENTOS, H. CARBACHO, J.G. CONTRERAS y G. LAGOS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40 (1978) 926.
78. L. MALATESTA y S. CENINI, *Zerovalent Compounds of Metals*, (P.M. MAITLIS, F. G.A. STONE y R. WEST, Eds.), Academic Press, Londres, New York, San Francisco, 1974, p.6.
79. K. NAKAMOTO, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3^a Ed., Wiley, New York, 1977, p. 211, 385.
80. L.H. JONES, *Inorganic Vibrational Spectroscopy*, Marcel Decker, New York, 1971, p.157.
81. A.A. CHALMERS, J. LEWIS y R. WHYMAN, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1817.
82. K. SHIBATAKE y K. NAKAMOTO, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3339.
83. D.M. ADAMS y A. SQUIRE, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 1808.
84. A. DAVISON y W. C. RODE, *Inorg. Chem.*, 11(1967) 2124.
85. R.J.H. CLARK y C.S. WILLIAMS, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 350.
86. D.F. SHRIVER, *Accounts Chem. Res.*, 3 (1970) 23.
87. C.B. COLBURN, *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Vol. I, ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, Amsterdam, London, New York, 1960, p.
88. A.A. SCHILT, *J. Am. Soc.*, 81 (1959) 2966.
89. R.J.H. CLARK y C.S. WILLIAMS, *Spectrochim. Acta*, 23A (1967) 1055.
90. B. HUTCHINSON, J. TAKEMOTO y K. NAKAMOTO, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3335.

91. W.H. BATSCHLET, R.D. ARCHER y D.R. WHITCOMB, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 48.
92. G.B. DEACON y J.H. GREEN, *Spectrochim. Acta*, 24A (1968) 845.
93. L.D. BROWN, S. DATTA, J.K. KOUBA, L.K. SMITH y S.S. WREFORD, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 729.
94. R. COLTON y I.B. TOMKINS, *Aust. J. Chem.*, 19 (1966) 1519.
95. H. BEHRENS y N. HARDER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 433.
96. G. BULMER y F.G. MAMN, *J. Chem. Soc.* (1945) 666.

