

FORMACION DE UN COMPLEJO BIS- μ -NITRENO POR REACCION DE AZIDOFORMIATO DE ETILO CON BIS (DICARBONIL- h^5 -CICLOPENTADIENILMOLIBDENO) (Mo \equiv Mo)

Richard P. Korswagen* y Manfred L. Ziegler**

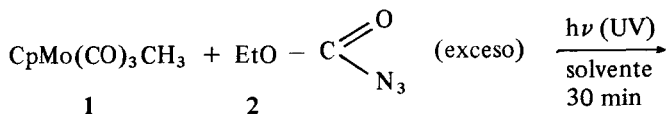
(Reactividad de Enlaces Múltiples Metal-Metal)

Recibido el 1º de abril de 1988

INTRODUCCION

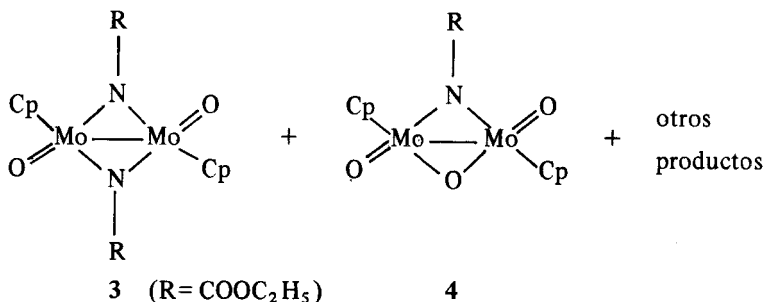
En trabajos anteriores [1-4] hemos reportado algunas reacciones de generadores — o precursores de nitrenos con sustratos organometálicos, habiendo sido éstos, generalmente, complejos mononucleares del Mo o del W. Los precursores de nitrenos utilizados fueron azidas de ácidos y ésteres carboxílicos así como azidas organometálicas del tipo R_3MN_3 (M = Si, Ge, Sn), y la mayoría de las reacciones llevadas a cabo fueron de tipo fotolítico (liberación de N_2 a partir de la azida bajo irradiación ultravioleta, con la consiguiente posible formación de nitrenos libres).

Así por ejemplo, la fotólisis del $CpMo(CO)_3CH_3$ (1, Cp= h^5 - C_5H_5) con $EtOCON_3$ (2, Et= C_2H_5) en benceno o diclorometano como solvente dio como productos nuevos los complejos μ -nitrenicos 3 y 4, según la ec. (1) (no estequiométrica):



* PUCP, Dpto. de Ciencias, Sección Química.

** Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, RFA.



ec. (1)

Dado el carácter fotolítico de esta reacción (y otras similares), no era posible postular un mecanismo plausible para la formación de los productos dinucleares 3 y 4; otros productos de la reacción (como el uretano EtOCONH₂) sugerían, sin embargo, la presencia de nitrenos libres en el medio de reacción [1, 3]. La procedencia de los ligandos oxo y μ -oxo fue atribuida al oxígeno disuelto en el solvente de reacción.

En el presente trabajo, y dentro del marco de nuestras investigaciones acerca de la reactividad de enlaces múltiples metal-metal, reportamos la reacción térmica entre 2 y el sustrato dinuclear Cp(CO)₂ Mo \equiv Mo(CO)₂ Cp (5), que conduce a la formación directa de 3 (pero no de 4), así como sugerimos un posible mecanismo general para la formación de este tipo de complejos μ -nitrénicos.

PARTE EXPERIMENTAL

Se disolvió 435 mg (1 mmol) de [CpMo(CO)₂]₂ (5) [5] en 50 ml de tolueno y la solución se llevó a ebullición (temp. del baño externo aprox. 120°C) bajo agitación en atmósfera inerte. A la solución hirviente se le agregó, gota a gota, una solución de 600 mg (5.22 mmol) de 2 en 15 ml de tolueno; rápidamente, el color de la mezcla pasa de rojo-naranja a marrón oscuro, formándose además un precipitado negro. Terminada la adición se agitó (siempre a reflujo) 15 min más y luego se dejó enfriar la mezcla.

La mezcla de reacción se filtró a través de una columna de sílica-gel 60 (Merck; 15 x 3 cm) eluyendo con dietiléter y bajo sobrepresión de N₂. Se recogió ca. 125 ml de una solución amarilla, correspondiente al producto 3. Sobre la columna quedó el precipitado negro (insoluble en todos los solventes comunes) y, aún con solventes más polares, no fueron eluidas otras fracciones solubles.

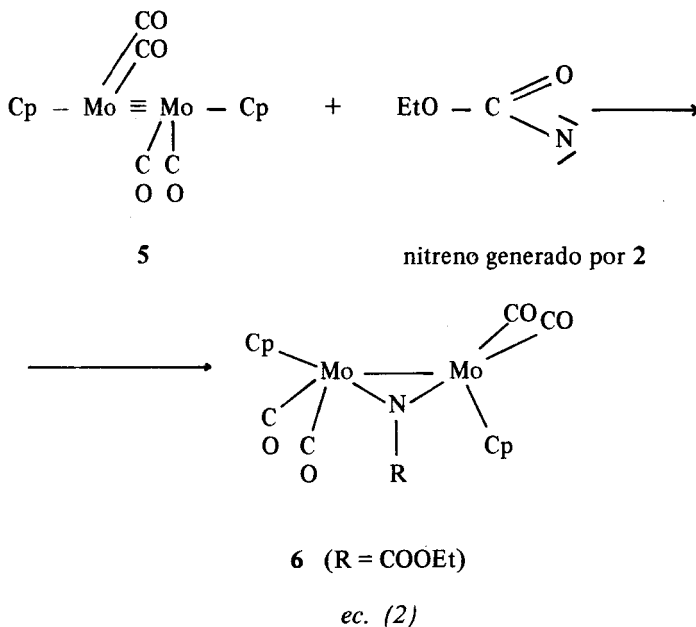
La solución de 3 fue concentrada por evaporación, precipitando el producto como un polvo amarillo. Este se recristalizó en CH_2Cl_2 (por evaporación muy lenta del solvente) obteniéndose cristales amarillo-naranjas, cuyas propiedades espectroscópicas (espectros IR, ^1H - NMR y de masas) corresponden exactamente a las reportadas anteriormente por nosotros [1].

Rendimiento: ca. 30 mg (5.70/o respecto a 5)

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_6$ (3) (528.2)

DISCUSION DE RESULTADOS

El objetivo original del experimento descrito en este trabajo era la obtención del producto directo de adición de un nitreno libre al enlace múltiple metal-metal, 6, de acuerdo a la ec. (2):

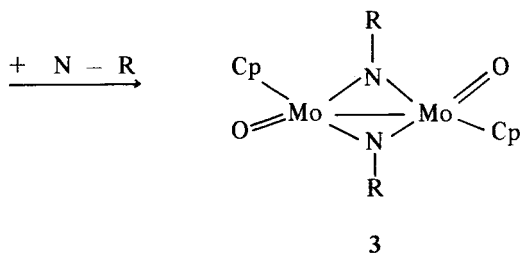
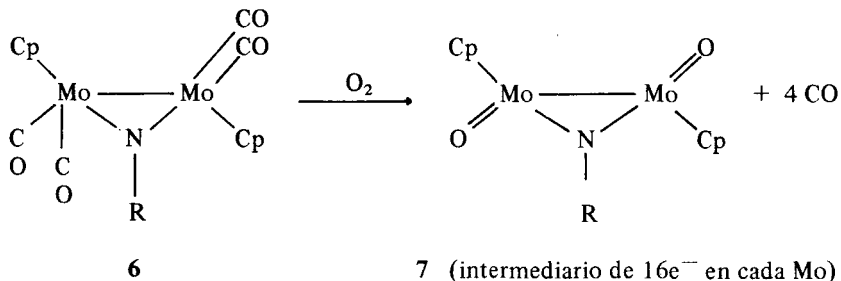


El nitreno, en su función puente, es un donador de 4 electrones y la formación de 6, por consiguiente, conllevaría la reducción del orden de enlace Mo-Mo en 5 de 3 a 1, el producto obedeciendo la regla de los 18 electrones de valencia (este caso sería enteramente análogo al de la formación del $\{(\mu\text{-S}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S})[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2\}$ a partir de 5 y 1, 4-ditiano, recientemente reportada por nosotros [6]).

Sin embargo, el producto **6** no pudo ser detectado y, de manera similar a la indicada en la ec. (1), aparece el producto **3** con dos ligandos μ -nitreno y dos ligandos oxo terminales, habiéndose perdido los ligandos carbonilo. La presencia de ligandos oxo implica —por lo menos formalmente— la oxidación de los átomos de molibdeno (de +1 en **5** a +3 en **3**), corroborando nuevamente la hipótesis de que complejos nitrénicos estables se forman generalmente sólo con metales en estados de oxidación superiores [3, 7]. La procedencia del oxígeno debe atribuirse nuevamente a su presencia como oxígeno molecular disuelto en el solvente empleado.

La no formación de **4** en el presente caso puede deberse al gran exceso de **2** usado en la reacción.

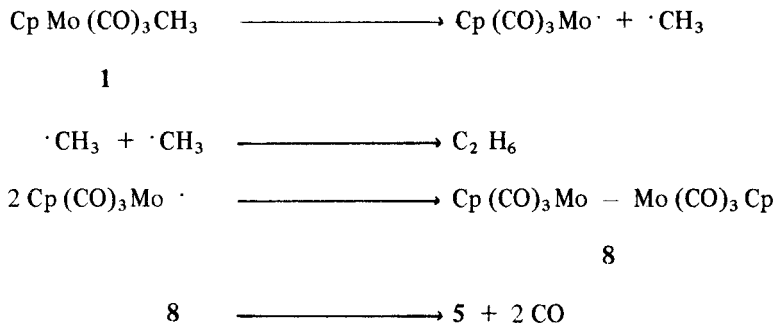
En cuanto al mecanismo de formación de **3** a partir de **5** es posible postular algunas posibilidades. Si, primero, se forma un nitreno libre a partir de la azida **2** (hecho para el cual existe cierta evidencia, como ya se mencionó [1]), entonces es muy posible que ocurra un ataque electrofílico del nitreno al enlace triple Mo—Mo con la consiguiente formación de **6** como intermediario. de acuerdo a la ec. (2). En una etapa posterior, **6** sería decarbonilado —por sustitución de los ligandos CO por ligandos oxo— y esta especie oxidada **7** podría capturar en segundo ligando nitreno, según la ec. (3):



ec. (3)

También, es posible que la pérdida de N₂ de la azida 2 ocurra después de su coordinación al metal, como sugieren Herrmann et al. para el caso del ataque de diazo-alcanos al enlace múltiple metal-metal en la formación de puentes carbeno [8]. De ser así, existiría una analogía muy cercana entre la formación de puentes carbeno (o alquilideno) y la de puentes nitreno a partir de sus respectivos precursores (diazo-alcanos y azidas resp.) y sustratos con enlaces múltiples metal-metal.

Finalmente resulta plausible, a la luz de estos resultados, que la formación de 3 a partir de 1 (ec. (1)) ocurra a través de un mecanismo que implique la formación de 5 como intermediario, quizás de acuerdo a la secuencia de reacciones siguientes, ec. (4):



ec. (4)

La formación térmica o fotolítica de 8 a partir de 1 ha sido observada previamente [9], y 5 se obtiene por decarbonilación térmica de 8 [5]. Esta secuencia podría explicar la formación de los productos dinucleares 3 y 4 a partir del sustrato mononuclear 1, siguiendo luego el mismo mecanismo descrito más arriba.

Una variación sería la formación de 4, por captura de un átomo de oxígeno en lugar de una segunda especie nitreno por parte del intermediario 7 (ec. (3)). Los ligandos nitreno y átomo de oxígeno son isoelectrónicos ("carbenoides" con 6 electrones de valencia).

Agradecimiento: R.P. Korswagen agradece a la Fundación Alexander Von Humboldt de Bad Godesberg, RFA, por una Beca de Investigación en Heidelberg, RFA (1986 - 1987).

REFERENCIAS

1. Korswagen, R.; Weidenhammer, K. y Ziegler, M.L. (1979) *Z. Naturforsch.* **34b**, 1507-1511.
2. Korswagen, R.; Weidenhammer, K. y Ziegler, M.L. (1979) *Acta Cryst.* **B35**, 2554-2558.
3. Korswagen, R. y Ziegler, M.L. (1980) *Z. Naturforsch.* **35b**, 1196-1200.
4. Korswagen, R. y Ziegler, M.L. (1984) *Bol. Soc. Quím. Perú* **50**, 135-142.
5. El compuesto **5** fue preparado según el procedimiento descrito en: K. Endrich, Dissertation, p. 111, Universitaet Heidelberg, 1985.
6. Bock, H.; Nuber, B.; Korswagen, R. y Ziegler, M.L.; *Bol. Soc. Quím. Perú*, **en publicación**.
7. Cenini, S. y La Monica, G. (1976) *Inorg. Chem. Acta* **18**, 279.
8. Bell, L.K.; Herrmann, W.A.; Kriechbanm, G.W.; Pfisterer, H. y Ziegler, M.L. (1982) *J. Organomet. Chem.* **240**, 381-393.
9. Korswagen, R., resultados no publicados.