



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Síntesis y estudio de clusters de elementos metálicos con una nuclearidad máxima de cuatro

Montserrat Ferrer García

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

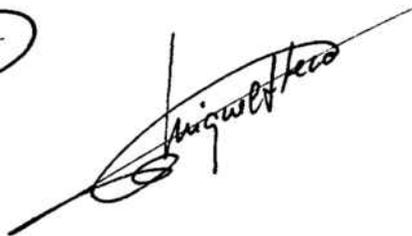
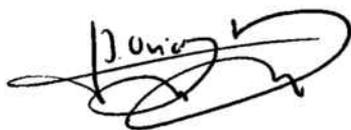
WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

**•SINTESIS Y ESTUDIO DE CLUSTERS DE
ELEMENTOS METALICOS CON UNA NUCLEARIDAD
MAXIMA DE CUATRO •**

Memoria presentada a la Facultad de Química
de la Universidad de Barcelona, para aspirar
al grado de Doctor en Química, por
Montserrat Ferrer García.

ORIOI ROSSELL ALFONSO y MIGUEL SECO GARCIA,
Profesores Titulares de Química Inorgánica de la Universidad de
Barcelona .

CERTIFICAN: que el trabajo "Síntesis y estudio de clusters
de elementos metálicos con una nuclearidad máxima de cuatro"
que presenta Montserrat Ferrer García para aspirar al grado de
Doctor en Química, ha sido realizado bajo nuestra dirección en el
Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de
la Universidad de Barcelona.



Barcelona, mayo 1989.

Mi agradecimiento:

Al Dr. Oriol Rossell que en todo momento ha seguido la realización de esta Tesis con gran optimismo y una gran dosis de buen humor.

Al Dr. Miguel Seco que siempre ha estado dispuesto a discutir y clarificar los resultados experimentales.

Al Dr. Santiago Alvarez por su colaboración desinteresada en la realización de los cálculos teóricos.

A mi madre y a mi familia que con su esfuerzo diario me han permitido la realización de este trabajo.

A mis maravillosos amigos y a todos mis compañeros del Departamento por que han compartido su tiempo conmigo durante el trabajo y fuera de él.

" En la variedad está el gusto ..."

INDICE

1.- Introducción.....	1
2.- Síntesis y estudio del comportamiento dinámico en solución de compuestos bimetalicos con enlaces Pt-M (M = Mo, W, Mn, Co)	5
2.1. Preparación de los compuestos	8
2.2. Caracterización.....	11
2.2.1. <i>Análisis elementales</i>	11
2.2.2. <i>Espectroscopia IR</i>	11
2.2.3. <i>Espectros RMN de ³¹P</i>	21
2.2.4. <i>Espectros RMN de ¹H</i>	22
2.3. Comportamiento dinámico en solución	32
3.- Síntesis, caracterización y estudio de la reactividad de compuestos trimetalicos aniónicos con esqueleto Fe-Hg-M (M = Fe, Mo, W).....	42
3.1. Preparación de los compuestos	47
3.1.1. <i>Preparación del compuesto dianiónico</i> (PPN) ₂ [(CO) ₄ Fe-Hg-Fe(CO) ₄]	47
3.1.2. <i>Preparación de los compuestos</i> (PPN)[(CO) ₄ Fe-Hg-M(CO) ₃ Cp] (M = Mo, W).....	48
3.2. Caracterización	51
3.2.1. <i>Análisis elementales</i>	51
3.2.2. <i>Espectroscopia IR</i>	51
3.2.3. <i>Espectroscopia Mössbauer</i>	58
3.2.4. <i>Estructura cristalina del compuesto</i> (PPN) ₂ [(CO) ₄ Fe-Hg-Fe(CO) ₄]	60
3.2.5. <i>Espectros RMN de ¹H</i>	65
3.3. Reactividad	66

4.- Síntesis, caracterización y estudio de la reactividad de compuestos aniónicos con enlaces estaño-hierro	70
4.1. Preparación de los compuestos	76
4.1.1. <i>Preparación de los compuestos</i> $Q[R_3SnFe(CO)_4]$ ($Q^+ = PPN^+$, NEt_4^+) ($R = p$ -tolil, C_6H_5)	76
4.1.2. <i>Preparación del compuesto</i> $(PPN)[Cl(C_6H_5)_2SnFe(CO)_4]$	77
4.1.3. <i>Preparación de los compuestos</i> $Q_2[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]$ ($Q^+ = PPN^+$, NEt_4^+)	78
4.1.4. <i>Preparación del compuesto</i> $(NEt_4)_3[ClSn\{Fe(CO)_4\}_3]$	79
4.2. Caracterización	81
4.2.1. <i>Análisis elementales</i>	81
4.2.2. <i>Espectroscopia IR</i>	81
4.2.3. <i>Estructura cristalina del compuesto</i> $(NEt_4)_2[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]$	88
4.3. Reactividad	91
4.4. Estudio teórico	94
5.- Síntesis, caracterización y estudio de la reactividad de compuestos aniónicos con enlaces antimonio-hierro y bismuto-hierro	100
5.1. Preparación de los compuestos	105
5.1.1. <i>Preparación de los compuestos</i> $(PPN)_2[ClE\{Fe(CO)_4\}_3]$ ($E = Sb, Bi$)	105
5.2. Caracterización	107
5.2.1. <i>Análisis elementales</i>	107
5.2.2. <i>Espectroscopia IR</i>	107
5.2.3. <i>Estructura cristalina del compuesto</i> $(PPN)_2[ClSb\{Fe(CO)_4\}_3]$	110
5.3. Reactividad	114
5.4. Estudio teórico	118

6.- Parte experimental	122
6.1. Preparación de los compuestos $[(PPh_3)_2(CH_3)Pt-m]$ ($m = Mo(CO)_3Cp,$ $W(CO)_3Cp, Co(CO)_4, Mn(CO)_5$)	123
6.2. Preparación de los compuestos <i>trans-</i> $[(PPh_3)_2(C_6H_5)Pt-M(CO)_3Cp]$ ($M = Mo, W$)	124
6.3. Preparación del compuesto $Q[HFe(CO)_4]$ ($Q^+ = PPN^+, NEt_4^+$) ...	125
6.4. Preparación del compuesto $[H(CO)_4Fe-Hg-Fe(CO)_4H]$	125
6.5. Preparación del compuesto $(PPN)_2[(CO)_4Fe-Hg-Fe(CO)_4]$	126
6.6. Preparación de los compuestos $(PPN)[(CO)_4Fe-Hg-M(CO)_3Cp]$ ($M = Mo, W$)	126
6.7. Preparación de los compuestos $(NEt_4)[R_3SnFe(CO)_4]$ ($R = p$ -tolil, C_6H_5)	127
6.8. Preparación del compuesto $(PPN)[Cl(C_6H_5)_2SnFe(CO)_4]$	127
6.9. Preparación del compuesto $(NEt_4)_2[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]$	128
6.10. Preparación del compuesto $(PPN)_2[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]$	128
6.11. Preparación del compuesto $(NEt_4)_3[ClSn\{Fe(CO)_4\}_3]$	129
6.12. Preparación de los compuestos $(PPN)_2[ClE\{Fe(CO)_4\}_3]$ ($E = Sb, Bi$)	129
6.13. Análisis elementales	130
6.14. Espectros IR	130
6.15. Espectros RMN	131
6.16. Espectros Mössbauer	131
6.17. Difracción de Rayos X	131
6.18. Cálculos teóricos	131
7.- Conclusiones	133
8.- Bibliografía	138

1.- INTRODUCCION

El estudio de compuestos que contienen enlaces metal-metal es en la actualidad un área de investigación extraordinariamente activa y en plena expansión. El interés por estas especies es múltiple. Desde un punto de vista teórico, las complejas estructuras que con frecuencia se describen obligan a revisar constantemente las teorías sobre el enlace por resultar a menudo inadecuadas o insuficientes. De este modo, los estudios de Cotton sobre carbonilos semipunte (1), los trabajos de Wade (2) y Mingos (3) en relación con las reglas sobre el conteo de electrones del esqueleto del cluster, el modelo de Lahuer (4) y el desarrollo de la analogía isolobular por Hoffman (5) representan, tal vez, las aportaciones más destacadas.

Desde una óptica basada en la reactividad, el interés de los clusters metálicos se centra especialmente en procesos catalíticos. Es bien conocido que los clusters se vienen usando como modelos de moléculas o fragmentos moleculares adsorbidos sobre superficies metálicas u óxidos metálicos (6). En el ámbito de la catálisis homogénea, los clusters moleculares facilitan, a través de procesos térmicos o fotoquímicos, la generación de fragmentos mononucleares de alta actividad catalítica. Un ejemplo lo constituye el $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$ que es parcialmente fragmentado por fotólisis para dar especies que inician la isomerización de alquenos. Un excelente resumen de las posibilidades de los clusters metálicos en el campo de la catálisis fue realizado por Muetterties (7).

Adicionalmente, cabe destacar que las atractivas estructuras que día a día se describen -véase, por ejemplo, un compuesto tipo estrella de Stone(8)- incitan, aunque sólo sea por un mínimo sentido estético a profundizar en los caminos sintéticos que conducen a estas especies.

El desarrollo en el conocimiento de estos derivados ha tenido y, en parte sigue teniendo dos importantes limitaciones. La primera es la ausencia de métodos sistemáticos de síntesis que permitan prepararlos de una manera lógica y con elevados

rendimientos. Aunque en los últimos años se ha avanzado bastante en este sentido -los métodos desarrollados por Vahrenkamp (9), Stone (10) o Shaw (11), entre otros, son una buena muestra- aún hoy en día, una parte importante de las especies se obtienen a través de procesos en los que el azar juega un papel importante. La segunda limitación reside en la dificultad para caracterizar estructuralmente estas especies. La difracción de Rayos X es el método por excelencia si bien requiere disponer de monocristales que no siempre son fáciles de obtener.

Para sistematizar el estudio de los clusters se han propuesto varias clasificaciones. La primera de ellas se debe a Nyholm (12) y tiene como base la configuración electrónica de los átomos metálicos. Dado el extraordinario incremento de especies descritas desde entonces, esta clasificación sólo tiene en la actualidad interés histórico. El complejísimo número de parámetros que pueden considerarse en un cluster -naturaleza de los átomos metálicos, número de ellos, grados de oxidación, geometrías posibles, naturaleza de los ligandos, modos de enlace, etc.- hacen realmente muy difícil proponer una clasificación útil. En la bibliografía actual se observa una cierta tendencia a considerar dos tipos diferenciados de compuestos: i) los formados únicamente por metales de transición y ii) los compuestos mixtos, constituidos por metales de transición y elementos de los grupos principales. Los compuestos formados con elementos del grupo 12 serían la frontera entre ambos tipos de derivados. La razón de esta amplísima división hay que buscarla en la posibilidad de que en el segundo grupo de sustancias se manifiestan con fuerza los llamados efectos cooperativos. A grandes rasgos este concepto se refiere a la modificación de la reactividad intrínseca de un metal por otro unido a él. En este caso, contemplaría la variación de la actividad química de los metales de transición por los elementos normales y viceversa. Las expectativas en este campo son enormes. Igualmente resulta interesante destacar que en este segundo grupo de compuestos es posible obtener estructuras con geometrías realmente inusuales, tal como el prisma cuadrado. Esta circunstancia se debe a que la presencia de uno o más átomos de elementos de los grupos representativos incrementan notablemente la resistencia del

compuesto a la degradación. Una recopilación de la química de estos clusters mixtos se encuentra en los reviews de Fenske (13), Nicholls (14) y Herrmann (15).

En el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Barcelona se está desarrollando desde 1984 una línea de investigación que tiene como objeto la síntesis de compuestos con enlace metal-metal en la que uno de los componentes es mercurio, habiéndose descrito hasta ahora compuestos bimetalicos con enlaces Pt-Hg (16,17,18), Ir-Hg (19), Mo-Hg y W-Hg (20) y trimetalicos con los esqueletos Pt-Hg-Pt (21), Pt-Hg-M (M=Mo, W, Fe, Co, Mn) (22,23) y Hg-Pt-M (24) (M=Mo, W, Fe, Co, Mn).

Con objeto de profundizar en el conocimiento de estas especies, en este trabajo se ha abordado la preparación de nuevos derivados trimetalicos, en este caso aniónicos, del tipo Fe-Hg-Fe y Fe-Hg-M (M=Mo, W). Además, con el fin de aportar nuevos conocimientos en las dos grandes áreas de compuestos con enlaces metal-metal antes mencionadas, se describe i) la síntesis de una serie de compuestos bimetalicos de elementos de transición con enlaces Pt-M (M=Mo, W, Mn y Co) y su comportamiento dinámico en solución y ii) la preparación de nuevos compuestos con enlaces Fe-Sn, Fe-Sb y Fe-Bi. Estos últimos derivados han supuesto el inicio de una nueva línea de investigación en nuestro grupo dentro del área de los compuestos con enlaces metal-metal.

2.- SINTESIS Y ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
EN SOLUCION DE COMPUESTOS BIMETALICOS CON
ENLACES Pt-M (M = Mo, W, Mn, Co)

Se conocen bastantes compuestos trimetálicos de platino con otros metales de transición. El método más general para su obtención hace uso de reacciones de metátesis:



L = CNR (25), py (26), CO (27)

m = Co(CO)₄⁻, Mn(CO)₅⁻, M(CO)₃Cp⁻ (M = Mo, W)

Cuando los ligandos unidos al platino son voluminosos (fosfinas sustituidas), la reacción evoluciona por otros caminos, dando lugar a especies más complejas con esqueleto homo Pt₃ (28), Pt₅ (29) o heteronuclear Pt₂Cr₂ (30), Pt₂Co₂ (28), Pt₃Co₂ (31) o Pt₂M₂ (32), siendo M = Mo, W. Probablemente, los fuertes impedimentos estéreos son la causa que provoca estos cambios estructurales. Sin embargo, cuando una de las dos posiciones del platino susceptibles a un ataque nucleófilo se bloquea mediante la introducción de un ligando de pequeño volumen, por ejemplo un hidruro, entonces sí es posible la formación de especies bimetálicas con ligandos fosfina, como ya ha demostrado P. Braunstein en el compuesto [(PPh₃)₂HPt-Mo(CO)₃Cp] (33). La determinación de la estructura cristalina de este compuesto confirma, no obstante, que a pesar del relativamente pequeño volumen del ligando hidruro, los ángulos y distancias muestran una fuerte distorsión de la geometría plano-cuadrada en torno del platino. Esta circunstancia, junto con el interesante comportamiento dinámico en solución observado para las especies: [(PPh₃)₂HPt-M(CO)₃Cp] (M = Mo, W) y [(PPh₃)₂HPt-Mn(CO)₅] (33), nos indujo a estudiar

cómo el volumen y la naturaleza del ligando unido al platino podían variar la estabilidad y el comportamiento químico de estos últimos compuestos. Así pues, se abordó la síntesis de compuestos bimetalicos del tipo $[(PPh_3)_2RPt-M(CO)_3Cp]$ donde $R = CH_3, C_6H_5, C_6Cl_5$ y $M = Mo, W$.

Igualmente, resultaba atractivo intentar llevar a cabo la síntesis de especies bimetalicas de platino con otros metales de la primera serie de transición (ej: Co, Mn), y de este modo poder investigar el diferente efecto que producirían éstos sobre el comportamiento en solución de estas especies.

2.1.- PREPARACION DE LOS COMPUESTOS

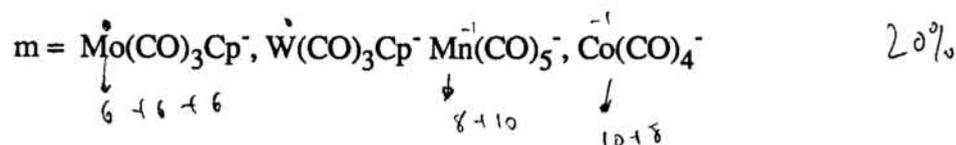
En vista del hecho de que la sustitución del ligando cloruro del complejo *trans* - [PtHCl(PPh₃)₂] por el carbonilmetalato Na[Mo(CO)₃Cp] era un buen método para la obtención del complejo bimetálico *cis* -[(PPh₃)₂HPt-Mo(CO)₃Cp], se pensó que utilizando la misma vía sería posible la preparación del derivado análogo con grupo metilo.

Así, al tratar una solución del complejo [PtCl(CH₃)(PPh₃)₂] en tolueno con el carbonilato Na[Mo(CO)₃Cp] se observó un lento y muy ligero cambio de color. Al cabo de varias horas, al intentar separar el producto formado mediante precipitación con hexano, se obtuvieron productos de descomposición del supuesto complejo bimetálico.

Para minimizar la descomposición de la especie bimetálica, se recurrió al uso de [Pt(OCIO₃)(CH₃)(PPh₃)₂] como material de partida, dado que posiblemente la mayor labilidad del grupo perclorato facilitaría el ataque del carbonilato y permitiría reducir los tiempos de reacción.

Para la síntesis del [Pt(OCIO₃)(CH₃)(PPh₃)₂] se hizo reaccionar el complejo de platino [PtI(CH₃)(PPh₃)₂] con la cantidad estequiométrica de AgClO₄ en tolueno y las soluciones, una vez filtradas, se utilizaron "in situ".

Así las sales sódicas de los diferentes carbonilmetalatos disueltas en la menor cantidad posible de THF se hicieron reaccionar con una solución de [Pt(OCIO₃)(CH₃)(PPh₃)₂] en tolueno a baja temperatura (-70°C). Inmediatamente se observó un cambio en la coloración de la solución y la adición de hexano a -78°C provocó la precipitación de los productos bimetálicos esperados. La reacción que describe el proceso se puede representar mediante el siguiente esquema:



Todos los compuestos poseen un color amarillo-naranja y precipitan conjuntamente con el NaClO_4 que se forma en el curso de la reacción y que se elimina lavando varias veces el sólido precipitado con agua desoxigenada y bajo corriente de nitrógeno.

Los productos obtenidos son inestables en solución si los disolventes no están extremadamente secos y desoxigenados y poco estables al aire en estado sólido por lo que deben guardarse bajo atmósfera de nitrógeno.

Una vez realizada la síntesis de los complejos bimetálicos que contienen el grupo metilo, pareció interesante intentar la obtención de derivados con un grupo orgánico más voluminoso. Así pues, se estudió la acción de los carbonilatos metálicos sobre los complejos de platino con el grupo fenilo o pentaclorofenilo.

El primero se preparó a partir del complejo $[\text{Pt}(\text{OClO}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ que se obtiene mediante la reacción de la especie $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ con la cantidad estequiométrica de NaClO_4 .

La adición de los carbonilatos $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) sobre la solución en tolueno del complejo $[\text{Pt}(\text{OClO}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ a -78°C permitió observar un lento cambio de coloración (de incolora a amarilla), indicativa de que se estaba produciendo la sustitución del grupo perclorato por el anión metálico.

La mayor lentitud del proceso en comparación con el del derivado que contiene el ligando metilo puede relacionarse con el aumento de volumen al pasar del grupo metilo al fenilo, lo que confirma que estas sustituciones posiblemente procedan mediante un mecanismo asociativo, que es el que comúnmente se acepta para las reacciones de sustitución en complejos plano-cuadrados (34). Una vez finalizado el proceso de adición, se dejó la solución bajo agitación a -78°C durante una hora y al cabo de este tiempo se añadió hexano frío, pero no se obtuvo ningún precipitado, por lo que en posteriores ensayos fue necesario concentrar la solución previamente. Este proceso motivaba una elevación de la temperatura de la solución y, por ello, los sólidos finalmente precipitados $[(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Pt}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) además de

presentar las bandas esperadas en los espectros IR, muestran una banda más o menos intensa a 2020 cm^{-1} debida a productos de descomposición. No obstante, los espectros RMN de ^{31}P a baja temperatura demuestran claramente su formación.

La purificación de estos compuestos por cromatografía de columna no fue posible debido a su rápida descomposición en solución aunque los disolventes utilizados estén perfectamente desoxigenados y secos.

Los compuestos son de color amarillo y muy poco estables al aire en estado sólido, aunque pueden mantenerse algunos días bajo atmósfera de nitrógeno.

A la vista de estos resultados se puede ver claramente que los derivados que contienen el grupo metilo son más estables que los correspondientes compuestos con el grupo fenilo. La inestabilidad de estos últimos puede ser debida a una mayor labilidad de las fosfinas producida por el impedimento estérico existente en el compuesto. Esta labilidad podría generar fragmentos insaturados de platino tal y como ha sido observado en otros casos en los que la descomposición del complejo organometálico da lugar a clusters homo o heteronucleares (30, 33).

Los intentos para obtener compuestos con un grupo orgánico más voluminoso que los anteriores resultaron infructuosos. No se observó reacción entre el complejo de platino $[\text{Pt}(\text{OClO}_3)(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ y los carbonilatos $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) a pesar de que se mantuvieron los reactivos durante varias horas a temperatura ambiente en tolueno o THF. Estos resultados refuerzan la idea de que la sustitución tiene lugar a través de un mecanismo de tipo asociativo.

2.2.- CARACTERIZACION

2.2.1.- Análisis elementales

Los análisis elementales de C e H sólo se han realizado para los dos compuestos que se han conseguido aislar en estado puro. Los valores obtenidos son los que se muestran en la tabla 1.

COMPLEJO	% C exp(calc)	% H exp(calc)
$[(PPh_3)_2(\overset{-1}{C}H_3)\overset{+2}{Pt}-\overset{0}{Mo}(CO)_3\overset{-1}{Cp}]$	54.9(55.2)	3.9(3.9)
$[(PPh_3)_2(\overset{-1}{C}H_3)\overset{+2}{Pt}-\overset{-1}{Co}(CO)_4]$	53.8(54.3)	3.6(3.6)

Tabla 1. Valores de los análisis elementales en los compuestos bimetálicos preparados.

2.2.2.- Espectroscopia IR

Los espectros infrarrojos de los compuestos preparados se realizaron en la zona de 4000 a 600 cm^{-1} en pastillas de KBr y se muestran en las figuras 1-7. En ellos aparecen las bandas debidas a los ligandos unidos a los metales: trifenilfosfina (PPh_3), carbonilo (CO), ciclopentadienilo (C_5H_5), etc.

La zona correspondiente a los carbonilos (2100-1800 cm^{-1}) es la que en este tipo de compuestos suministra mayor información estructural. En este sentido los espectros IR de los compuestos *cis*- $[(PPh_3)_2(CH_3)Pt-M(CO)_3Cp]$ (M = Mo, W) son muy similares entre sí (figuras 1 y 4), presentando ambos 3 bandas muy intensas a 1920, 1820, 1780 cm^{-1} y a 1910, 1810, 1710 cm^{-1} respectivamente. Estas frecuencias se encuentran en concordancia con las observadas para los complejos análogos *cis*- $[(PPh_3)_2HPt-M(CO)_3Cp]$ (M = Mo, W) (33).

Cuando el complejo $[(PPh_3)_2(CH_3)Pt-Mo(CO)_3Cp]$ se mantiene varias horas en solución de tolueno, presenta un espectro IR con absorciones en la zona de los grupos carbonilo a 1930 y 1830 cm^{-1} además de una banda a 2020 cm^{-1} que gana intensidad a medida que el compuesto se mantiene más tiempo en solución (señalada con un asterisco en las figuras 2 y 3). La aparición de las nuevas señales se atribuye a la existencia de un proceso de isomerización *cis-trans* que se describirá en capítulos posteriores.

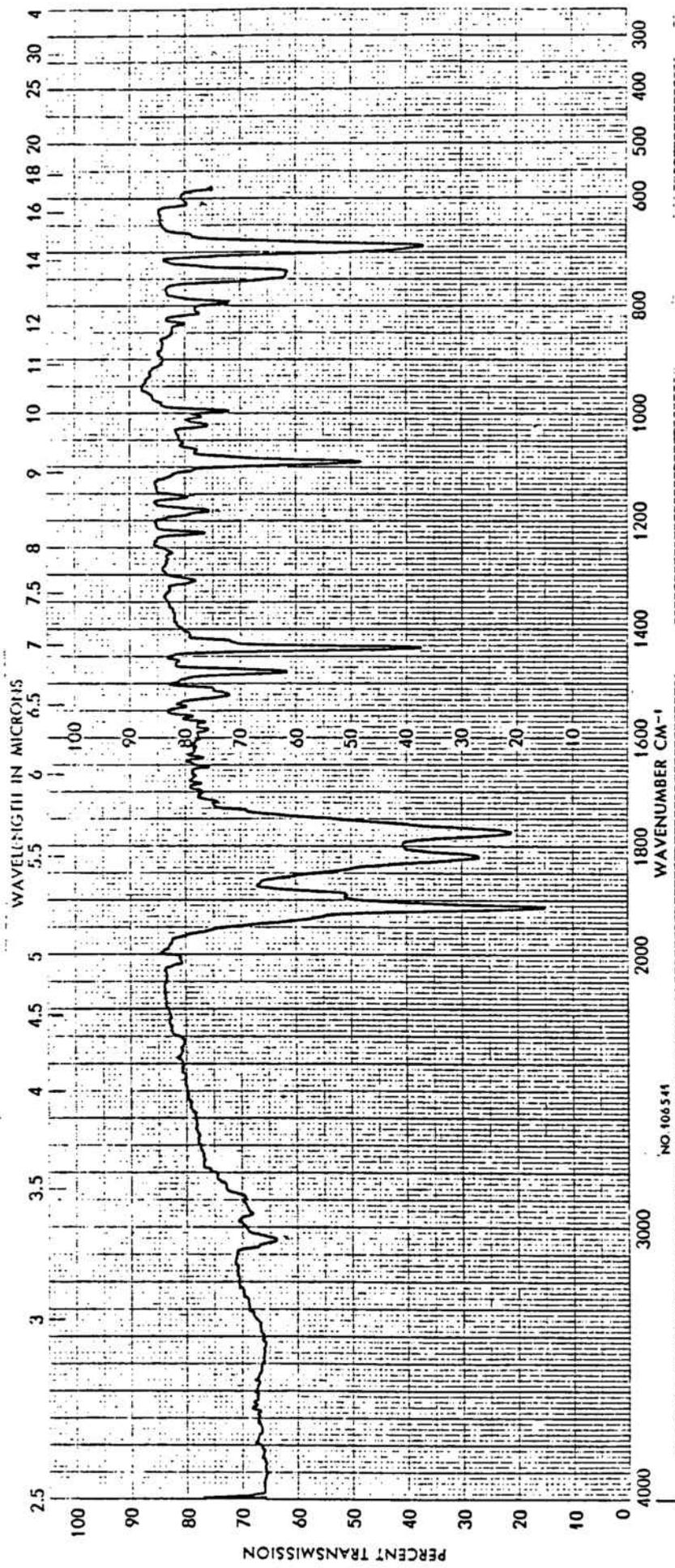
Los valores de las frecuencias encontrados son consistentes con el hecho de que algunos de los ligandos carbonilo estén actuando como semipuentes. Este tipo de carbonilos ha sido observado en múltiples compuestos tanto homo como heteronucleares (35) y las frecuencias características para éstos se encuentran entre las correspondientes a los carbonilos terminales ($2100-1900\text{ cm}^{-1}$) y a los que actúan como puente ($1900-1700\text{ cm}^{-1}$). Para el resto de los compuestos preparados las bandas correspondientes a los carbonilos se muestran en la tabla 2.

Cabe resaltar que en el espectro IR correspondiente al complejo *trans*- $[(PPh_3)_2(C_6H_5)Pt-Mo(CO)_3Cp]$ (figura 5), también se observa la banda a 2020 cm^{-1} ya mencionada para la especie $[(PPh_3)_2(CH_3)Pt-Mo(CO)_3Cp]$ y que podría ser atribuida en ambos casos a productos de descomposición. Por otra parte, en los espectros de todas las especies que contienen el grupo ciclopentadienilo se observa una banda sobre $800-810\text{ cm}^{-1}$ característica de este ligando, aunque muy poco intensa.

En relación con el grupo fenilo y tal y como se puede observar en la figura 5, las bandas que sirven para su identificación se encuentran situadas hacia 1570 y 730 cm^{-1} siendo esta última de mayor intensidad. Estas dos bandas se asignan a las vibraciones $\nu(C=C)$ y $\delta(C-H)$ fuera del plano respectivamente (36). El resto de las bandas correspondientes a este grupo, quedan solapadas por otras de mayor intensidad debidas a otros ligandos.

COMPLEJO	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$
<i>cis</i> - $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$	1920 (vs)
	1820 (s)
	1780 (s)
<i>cis</i> - $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-W}(\text{CO})_3\text{Cp}]$	1910 (vs)
	1810 (s)
	1710 (s)
<i>trans</i> - $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$	1930 (s)
	1830 (s, br)
<i>trans</i> - $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-Mn}(\text{CO})_5]$	2026 (m)
	1992 (vs)
	1960 (s)
	1919 (vs, br)
	1884 (s)
<i>trans</i> - $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-Co}(\text{CO})_4]$	2015 (s)
	1949 (vs)
	1943 (s)
	1804 (s)
	1797 (s)
<i>trans</i> - $[(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Pt-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$	1910 (s)
	1840 (s)
	1800 (s)
<i>trans</i> - $[(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Pt-W}(\text{CO})_3\text{Cp}]$	1910 (s)
	1830 (s)
	1795 (s)

Tabla 2. Frecuencias IR de las bandas correspondientes a los grupos carbonilo en los compuestos $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-m}]$.



NO 106541

Figura 1. Espectro IR del compuesto *cis*-[(PPh₃)₂(CH₃)Pt-Mo(CO)₃Cp].

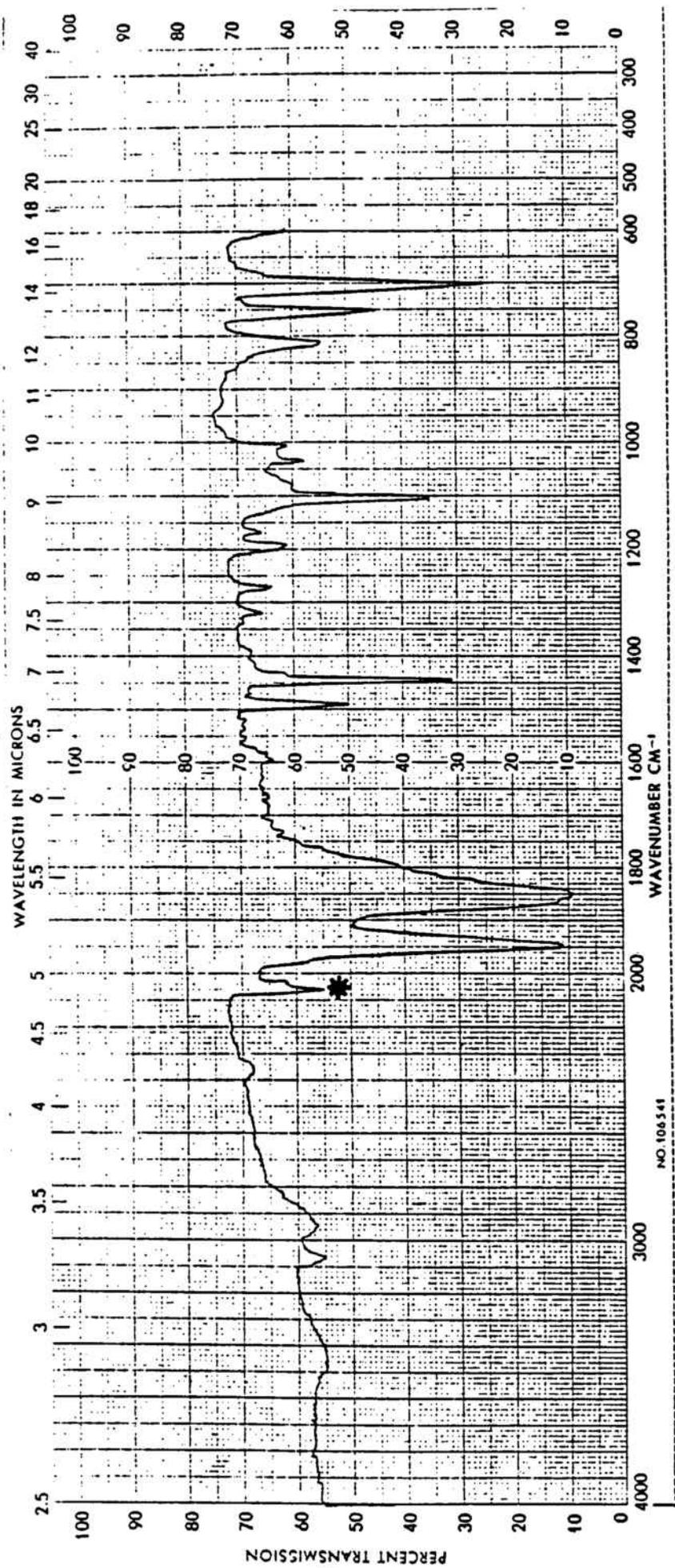


Figura 2. Espectro IR del compuesto *trans*- [(PPh₃)₂(CH₃)Pt-Mo(CO)₃Cp].

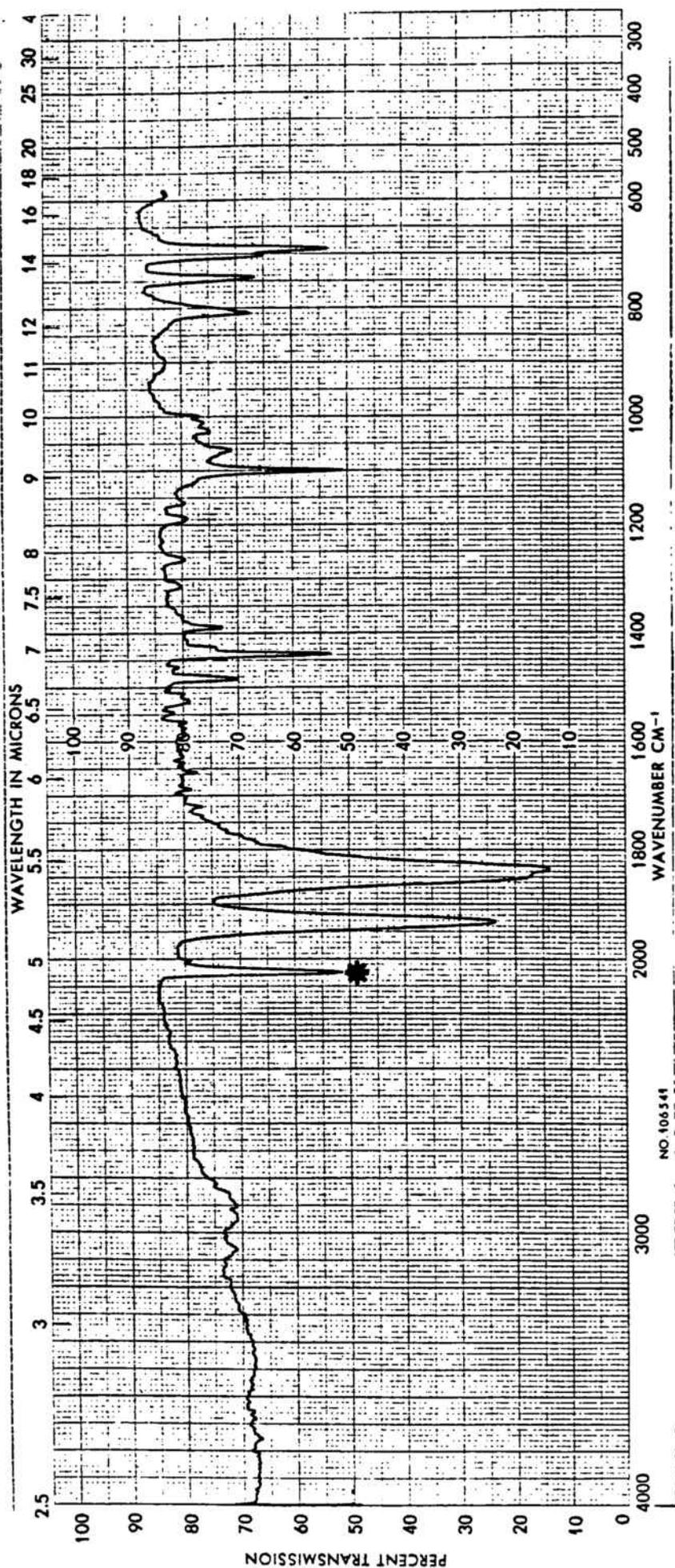


Figura 3. Espectro IR del compuesto *trans- [(PPh₃)₂(CH₃)Pt-Mo(CO)₃Cpl.*

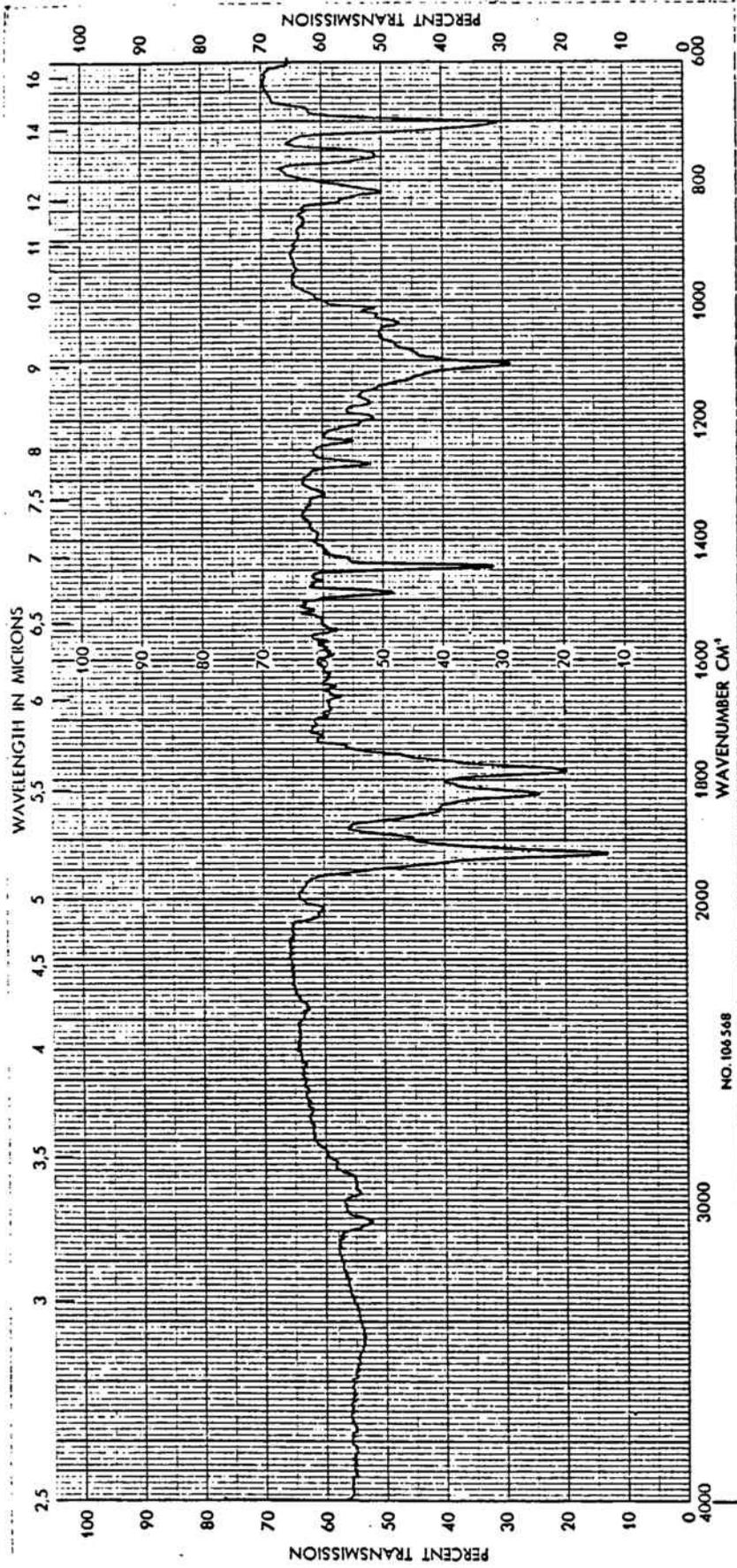


Figura 4. Espectro IR del compuesto *cis*- [(PPh₃)₂(CH₃)Pt-W(CO)₃Cp].

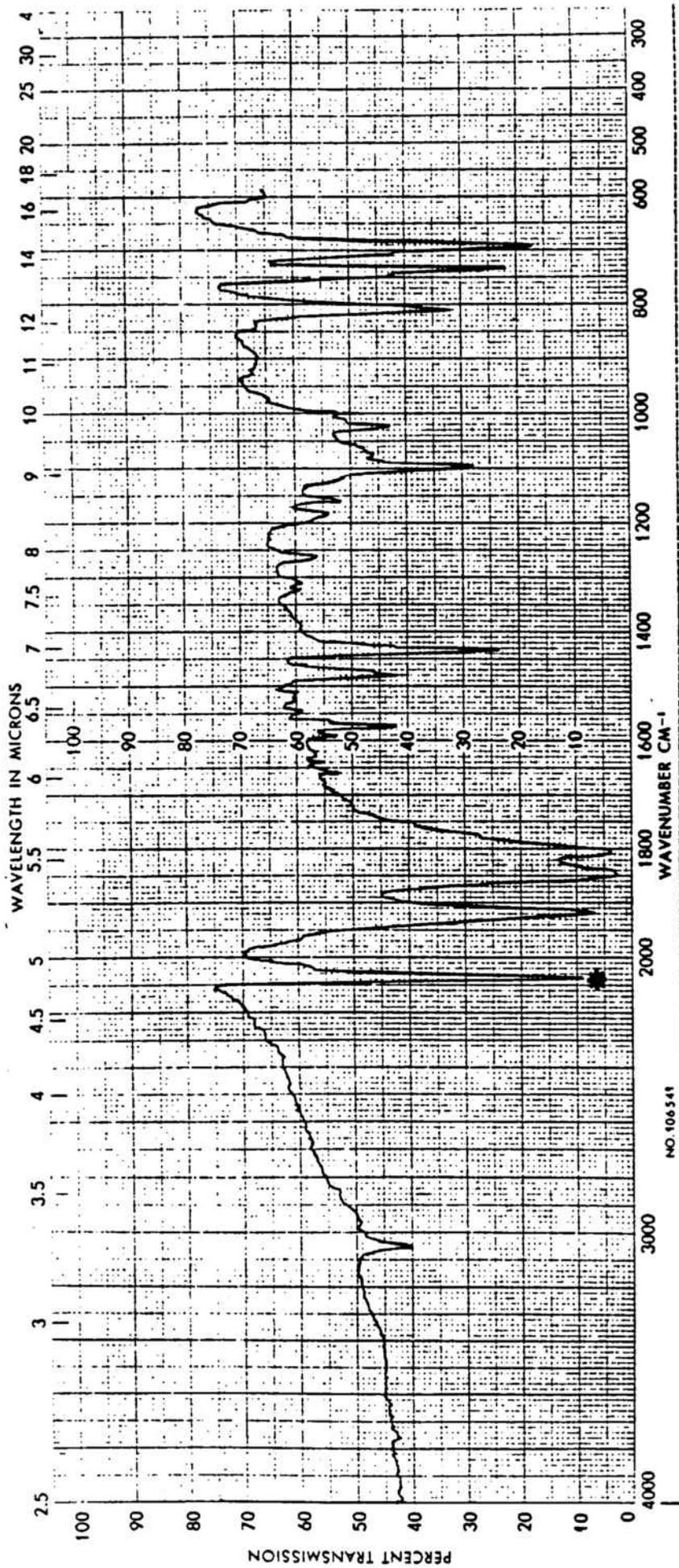


Figura 5. Espectro IR del compuesto *trans*- $[(PPh_3)_2(C_6H_5)Pt-Mo(CO)_3Cp]$.

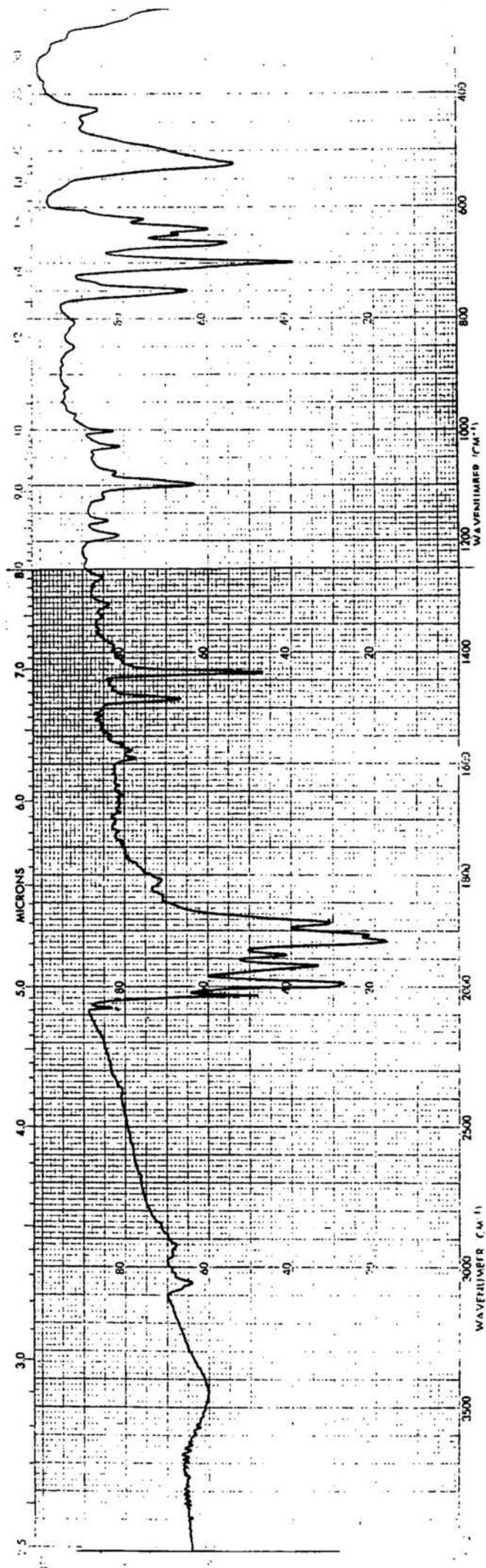


Figura 6. Espectro IR del compuesto *trans-[(PPh₃)₂(CH₃)Pt-Mn(CO)₅]*.

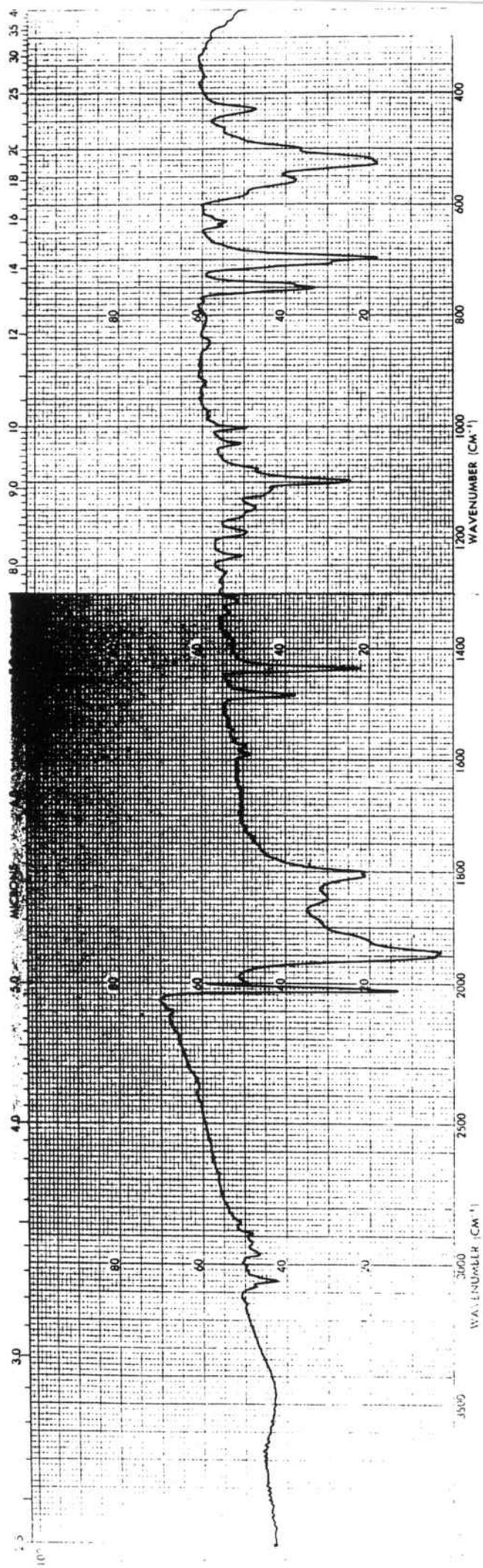


Figura 7. Espectro IR del compuesto *trans-[(PPh₃)₂(CH₃)₃Pt-Co(CO)₄]*.

2.2.3.- Espectros RMN de ^{31}P

Los espectros RMN de ^{31}P aportan información sobre la configuración de los complejos plano-cuadrados de platino con ligandos fosfina. El espectro esperado para los complejos del tipo *cis*-[PtXX'(PPh₃)₂] consiste en dos grupos de señales debidas a la existencia de dos fósforos no equivalentes. Cada uno de ellos se debe acoplar con el núcleo de platino (^{195}Pt : 33.7% I=1/2), por lo que cada señal de fósforo vendrá acompañada de dos satélites de modo que el conjunto posee intensidades relativas 1:4:1. En realidad, el espectro esperado para una geometría *cis* presentaría además todas las señales en forma de dobletes, ya que debe considerarse el acoplamiento fósforo-fósforo a dos enlaces.

Los compuestos del tipo *trans*-[PtXX'(PPh₃)₂], en cambio, poseen los dos átomos de fósforo equivalentes, por lo que es de esperar un solo grupo de señales con intensidades relativas 1:4:1 debidas a la única señal de fósforo acoplado con el núcleo de ^{195}Pt .

Los espectros RMN de ^{31}P de los compuestos preparados (figuras 8-14) presentan los valores de los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento que se indican en la tabla 3. Cabe resaltar que la constante de acoplamiento $^2\text{J}(\text{P-P})$ no se llega a resolver. Todos ellos han sido realizados utilizando como disolvente una mezcla de tolueno/THF, y la referencia externa ha sido el trimetilfosfito. Tanto los desplazamientos químicos como las constantes de acoplamiento observadas poseen valores concordantes con los descritos en la bibliografía para compuestos de Pt (II) (37).

287

COMPLEJO	$\delta(^{31}\text{P})$ ppm	$^1J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$ Hz
<i>cis</i> -[(PPh ₃) ₂ (CH ₃)Pt-Mo(CO) ₃ Cp]	32.7	3124
	36.7	3215
<i>trans</i> -[(PPh ₃) ₂ (CH ₃)Pt-Mo(CO) ₃ Cp]	35.2	2963
<i>cis</i> -[(PPh ₃) ₂ (CH ₃)Pt-W(CO) ₃ Cp]	32.1	3143
	36.7	3230
<i>trans</i> -[(PPh ₃) ₂ (CH ₃)Pt-Mn(CO) ₅]	28.4	3077
<i>trans</i> -[(PPh ₃) ₂ (CH ₃)Pt-Co(CO) ₄]	30.8	2975
<i>trans</i> -[(PPh ₃) ₂ (C ₆ H ₅)Pt-Mo(CO) ₃ Cp]	22.0	3150
<i>trans</i> -[(PPh ₃) ₂ (C ₆ H ₅)Pt-W(CO) ₃ Cp]	22.5	2758

Tabla 3. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento observadas en los espectros RMN de ^{31}P de los compuestos [(PPh₃)₂RPt-m].

2.2.4.- Espectros RMN ^1H

Los espectros RMN ^1H han podido ser realizados únicamente para los compuestos más estables : [(PPh₃)₂(CH₃)Pt-Mo(CO)₃Cp] y [(PPh₃)₂(CH₃)Pt-Co(CO)₄].

Para el compuesto [(PPh₃)₂(CH₃)Pt-Mo(CO)₃Cp] se observa, a temperaturas entre 198 y 250 K, una señal ancha en la región comprendida entre 0 y 1 ppm, indicativa de que se está produciendo un proceso dinámico en solución.

Si se mantiene la solución del complejo mencionado durante tres horas a temperatura ambiente, el espectro RMN ^1H obtenido muestra en la zona correspondiente a los metilos un conjunto de 3 tripletes de intensidades relativas 1:4:1 (figura 15) centrado a $\delta = -0.079$ ppm y los valores de las constantes de acoplamiento que se deducen del espectro son $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 6.6$ Hz y $^2J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 78.8$ Hz. El espectro

observado, es pues, indicativo de una disposición *trans* para las fosfinas. También se observa una señal a desplazamiento químico $\delta = 5.32$ ppm que se asigna a los protones del grupo ciclopentadienilo.

El espectro RMN de ^1H del compuesto *trans*- $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-Co}(\text{CO})_4]$ se es análogo al correspondiente a la especie *trans*- $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$. El conjunto de tres tripletes para este compuesto se encuentra centrado a $\delta = 0.83$ ppm y los valores de las constantes de acoplamiento son $^3\text{J}(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 5$ Hz y $^2\text{J}(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 25$ Hz.

Los espectros han sido realizados utilizando tolueno deuterado como disolvente y la referencia interna ha sido el tetrametilsilano.

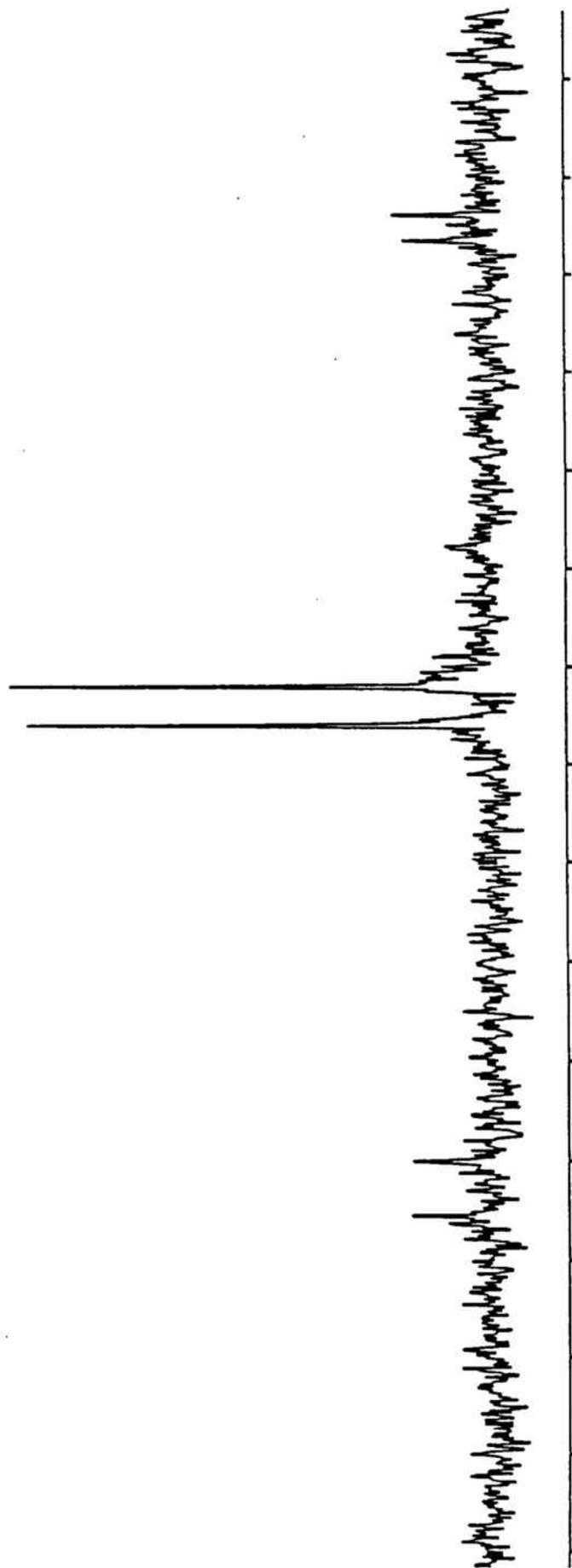


Figura 8. Espectro RMN ^{31}P del compuesto *cis*- $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-Mo}(\text{CO})_3\text{Cpl}]$.

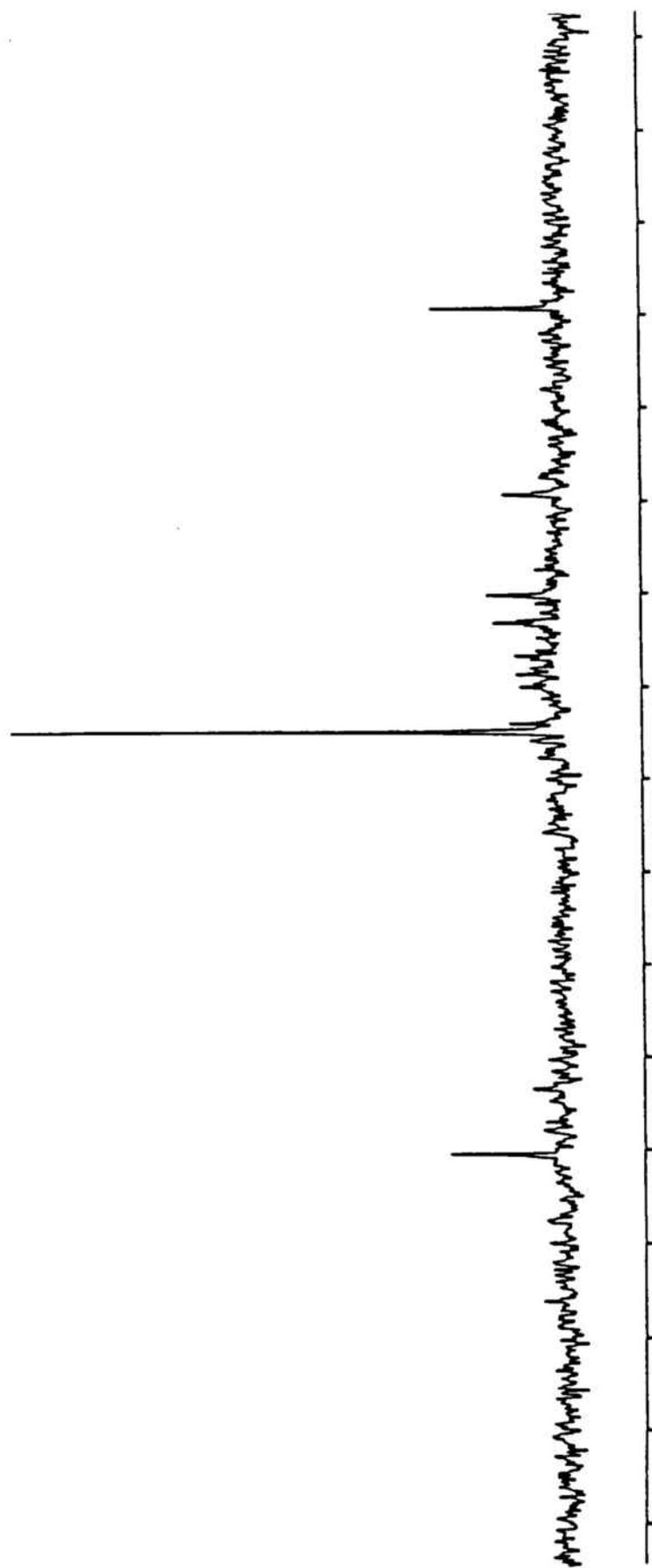
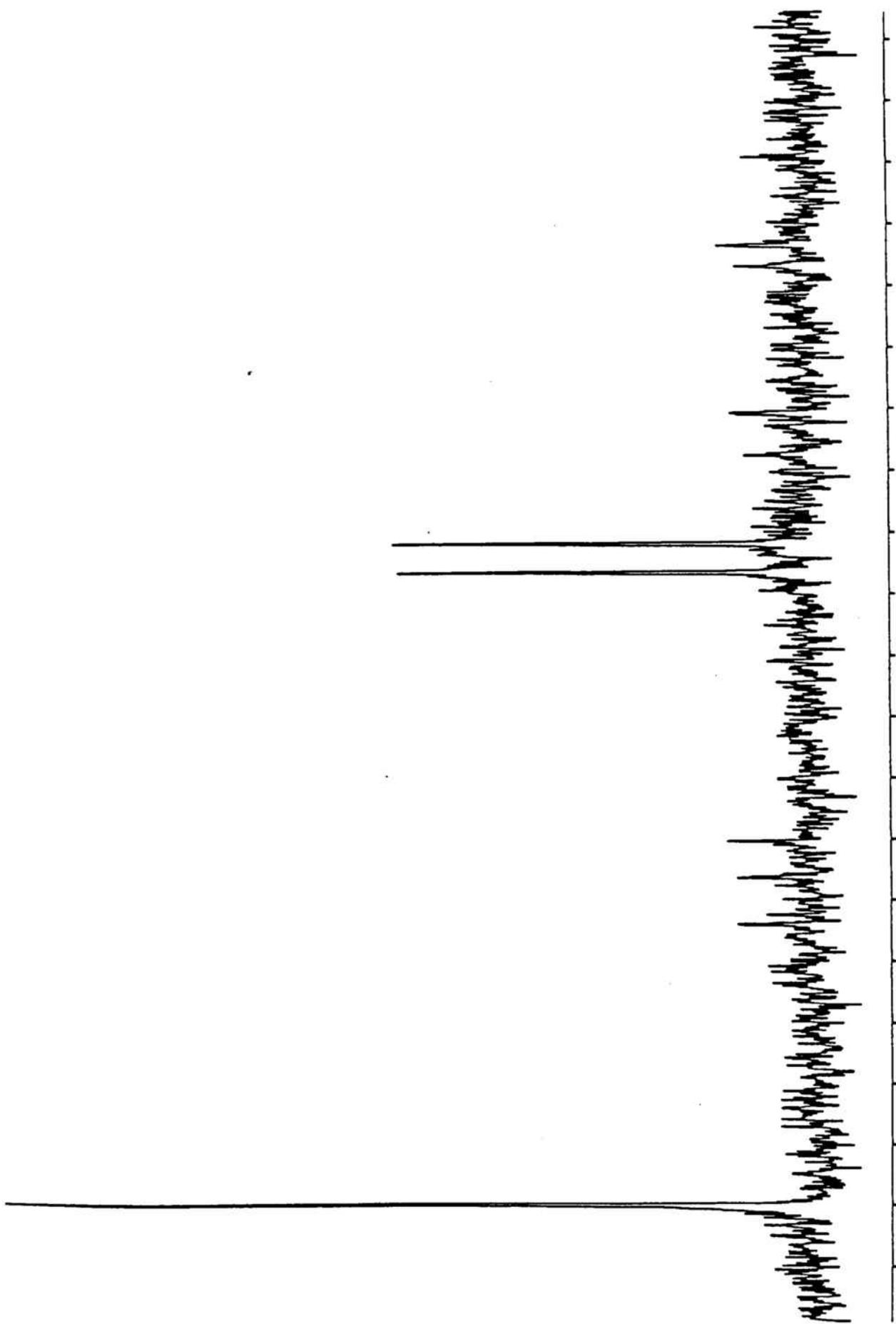


Figura 9. Espectro RMN ^{31}P del compuesto *trans*- $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$.

Figura 10. Espectro RMN ^{31}P del compuesto *cis*- $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{Pt}-\text{W}(\text{CO})_3\text{Cpl}]$.



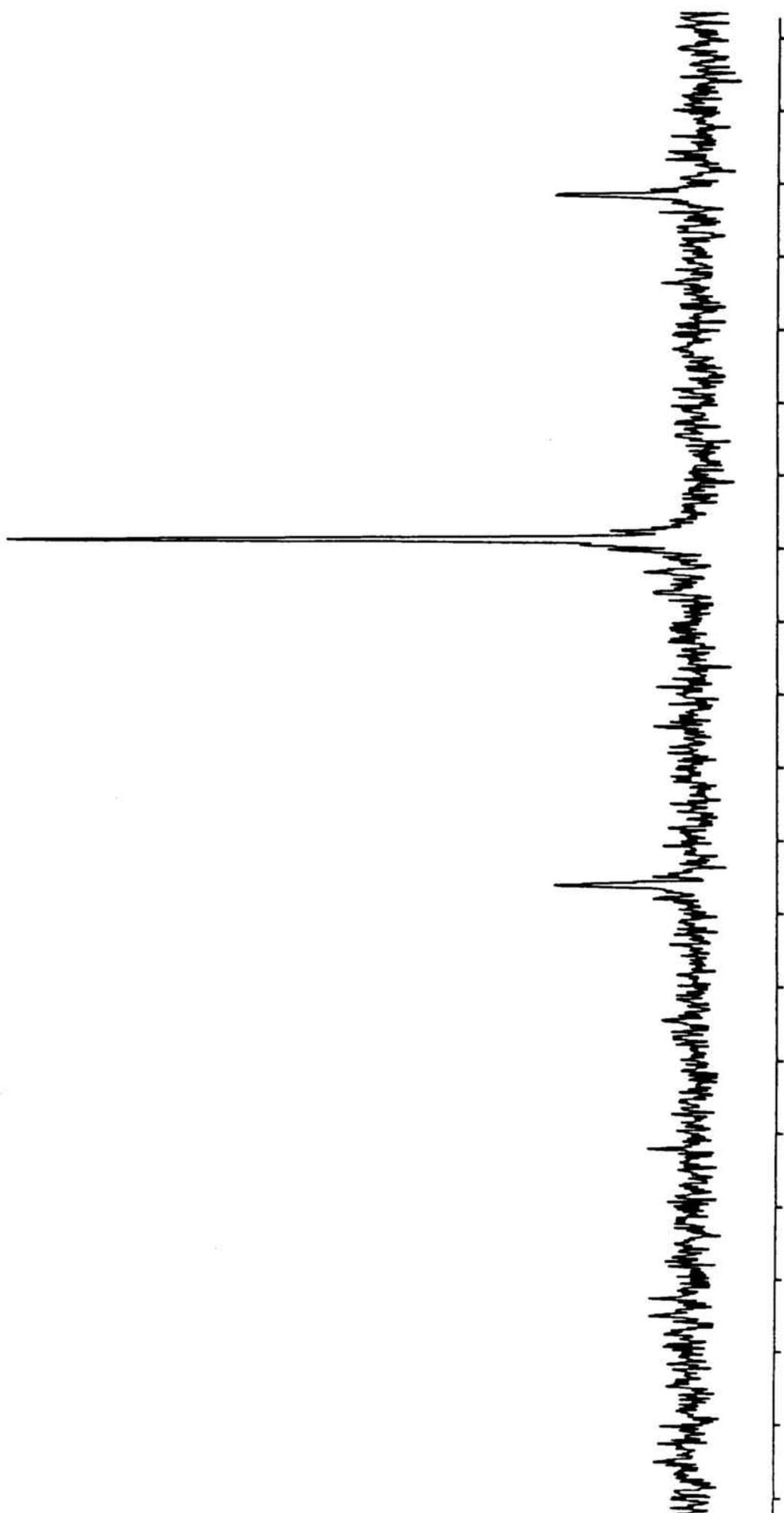


Figura 11. Espectro RMN ^{31}P del compuesto *trans*- $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-Mn}(\text{CO})_5]$.

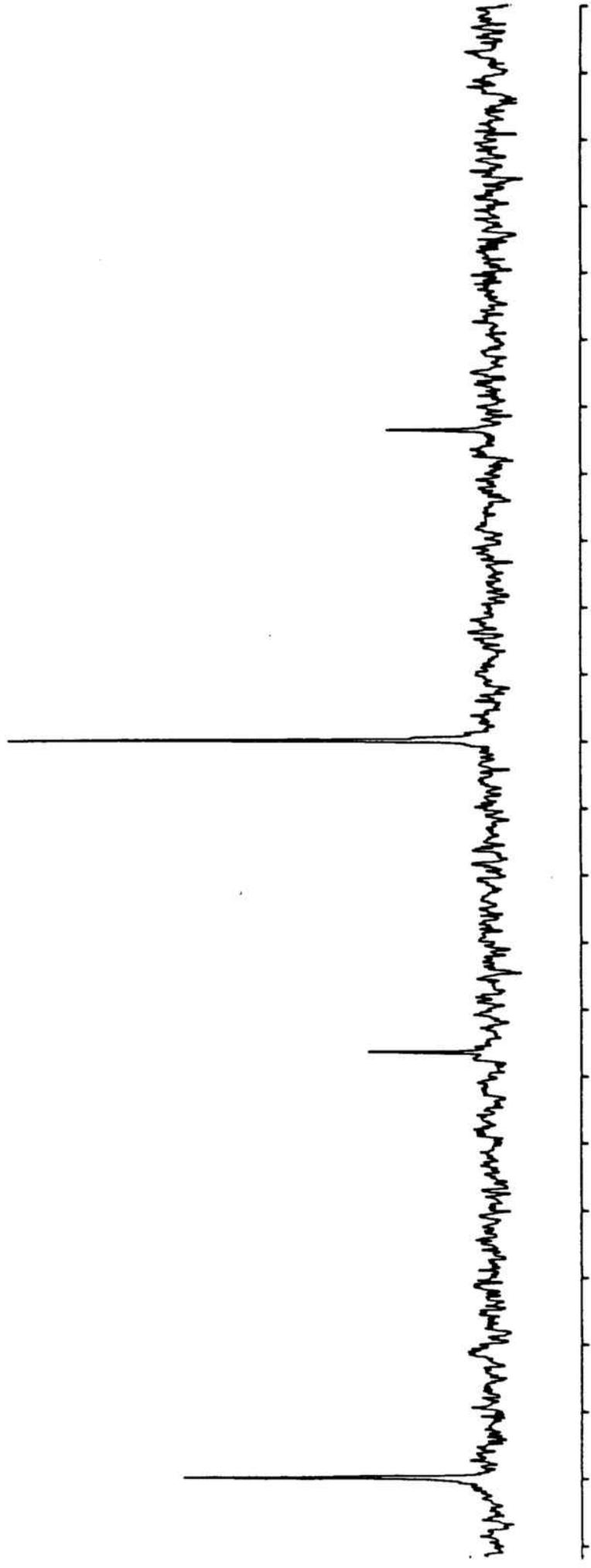


Figura 12. Espectro RMN ^{31}P del compuesto *trans*- $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-Co}(\text{CO})_4]$.

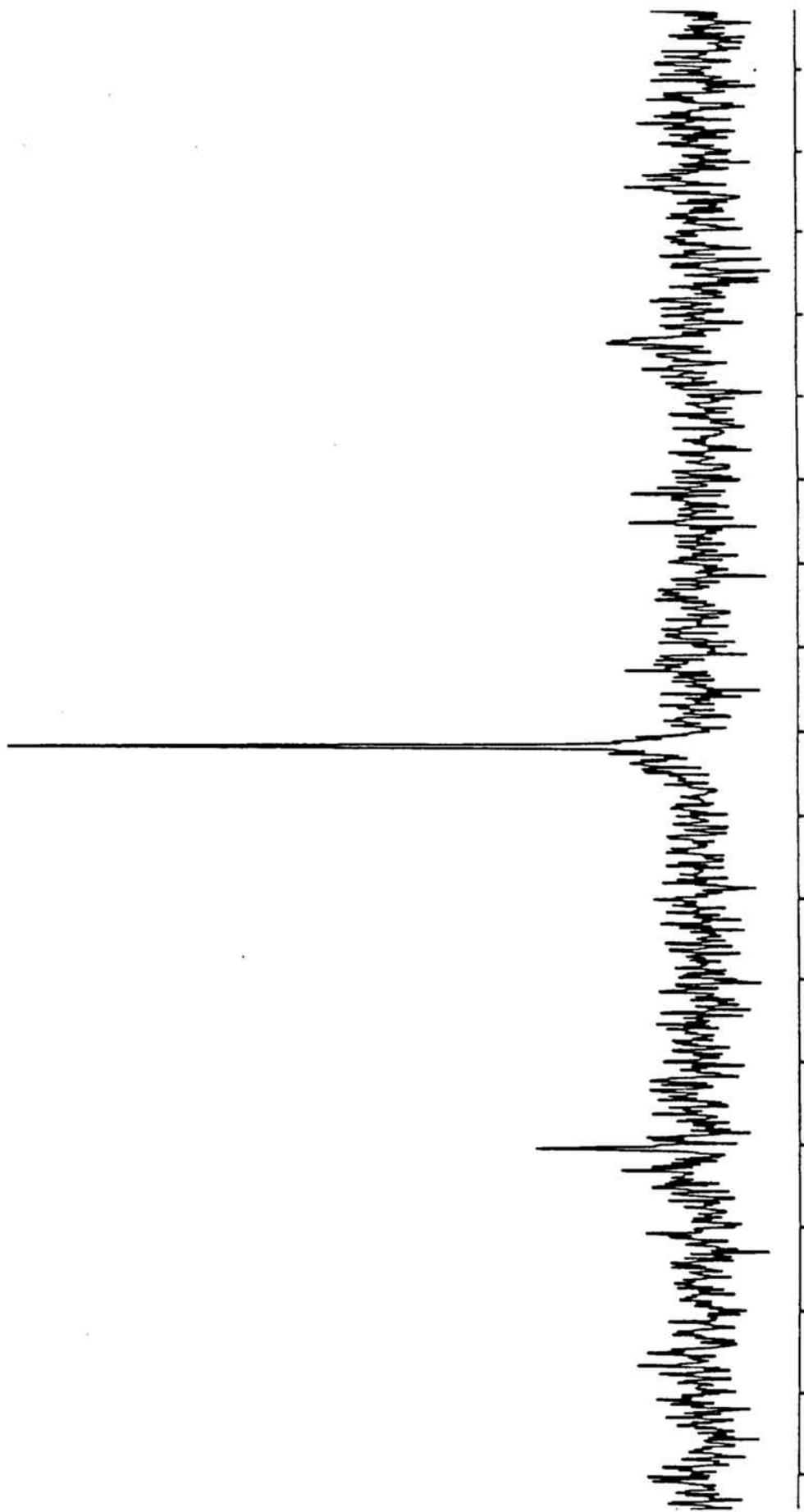


Figura 13. Espectro RMN ^{31}P del compuesto *trans*- $[(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Pt-Mo}(\text{CO})_3]\text{Cpl}$.

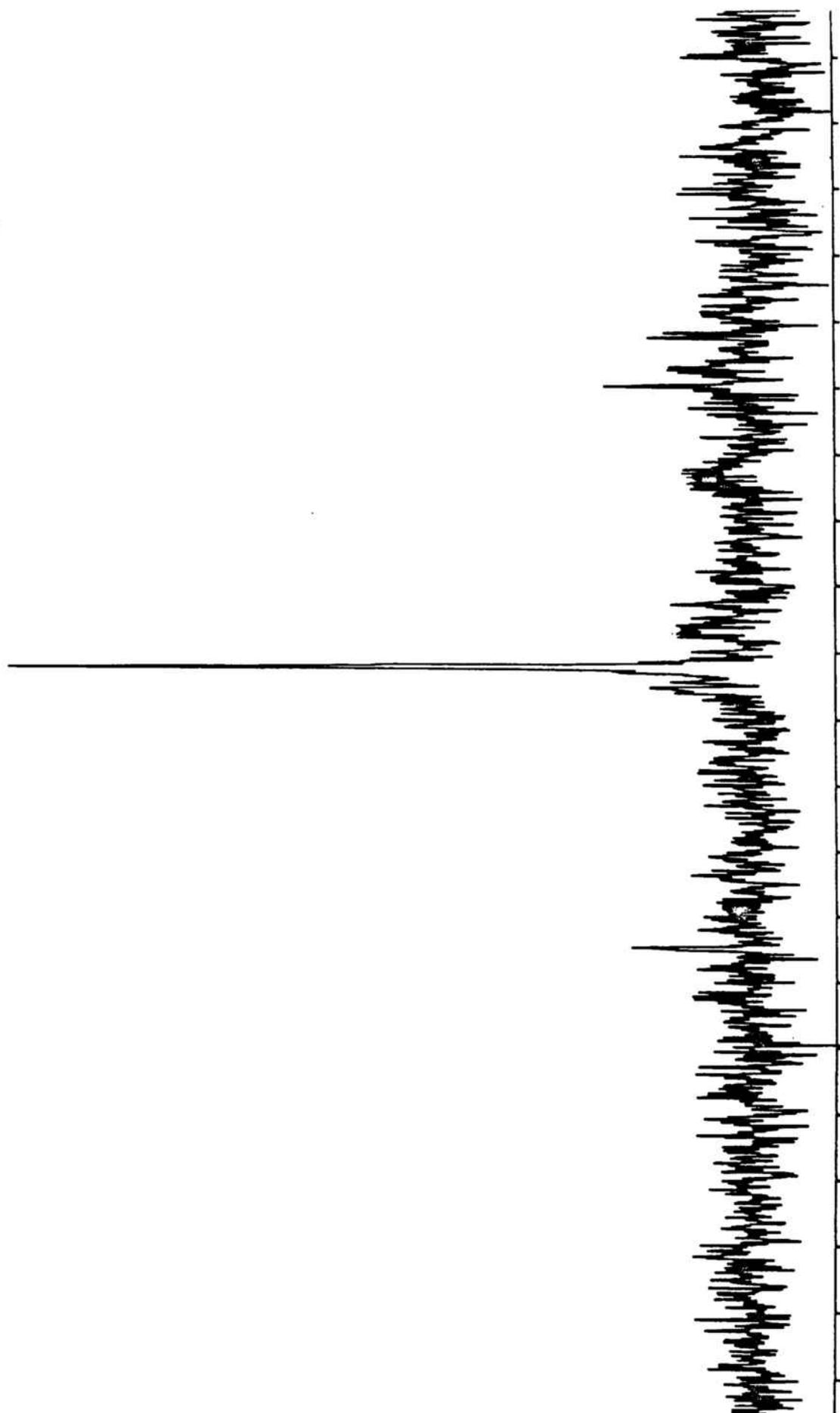


Figura 14. Espectro RMN ^{31}P del compuesto *trans*- $[(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Pt-W}(\text{CO})_3\text{Cp}]$.

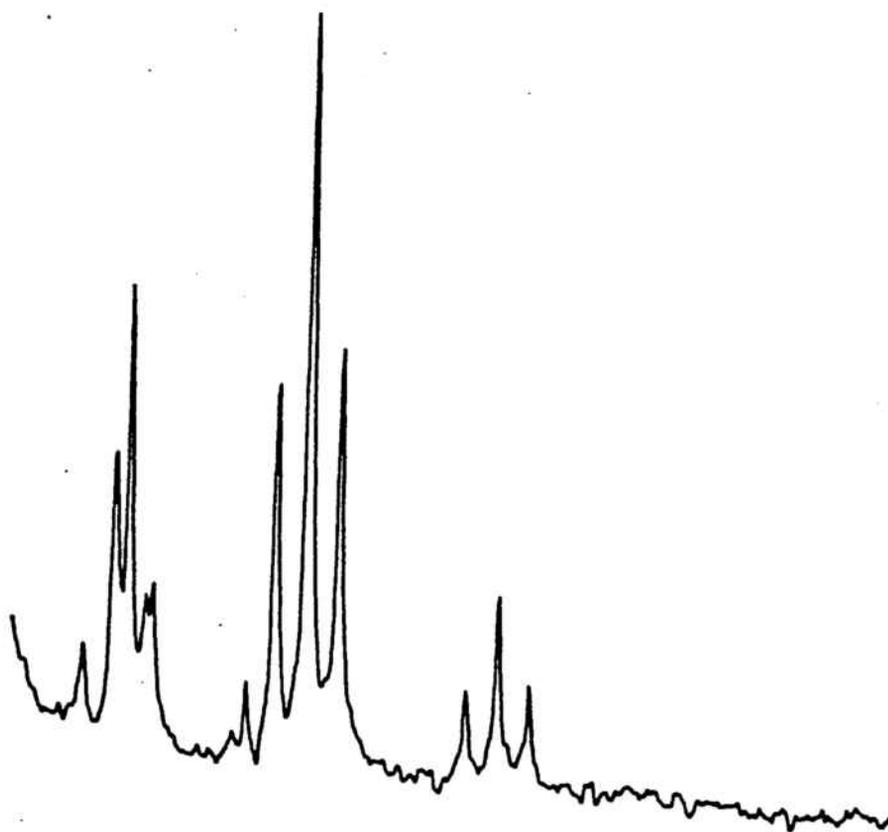


Figura 15. Espectro RMN ^1H del compuesto *trans*- $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$.

2.3.- COMPORTAMIENTO DINAMICO EN SOLUCION

Muchos compuestos heterobimetálicos con uniones metal-metal sufren interesantes procesos fluxionales en solución (33, 38, 39), que se han estudiado con ayuda de la técnica de RMN de ^1H o ^{31}P principalmente. Uno de los procesos mejor establecidos es el que experimenta la especie $[(\text{PPh}_3)_2\text{HPt-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ para la que se postula un mecanismo intramolecular. Con objeto de avanzar en el conocimiento de estos procesos, en este trabajo se ha examinado el comportamiento en solución de las especies preparadas.

En este estudio, que ha sido realizado mediante la técnica de RMN de ^{31}P a temperatura variable se muestra que los complejos $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-M}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) presentan comportamiento fluxional en solución. Las muestras para la realización de los espectros se han tomado directamente de la mezcla de reacción y se ha operado siempre bajo atmósfera de nitrógeno. El disolvente utilizado ha sido por tanto, una mezcla de tolueno/THF.

El conjunto completo de espectros registrados a varias temperaturas se puede observar en la figura 16 para el caso en que $\text{M} = \text{Mo}$ y en la figura 17 cuando $\text{M} = \text{W}$. El intervalo de temperaturas estudiado va de 195 a 265 K para el compuesto de molibdeno y de 195 a 245 K para el de wolframio.

Para ambos compuestos a 195 K se observa un espectro típico de un compuesto con geometría *cis* ya que éste muestra dos señales correspondientes a los dos fósforos no equivalentes con sus respectivos satélites debidos al acoplamiento con el platino. Los desplazamientos químicos correspondientes a cada uno de los fósforos así como las constantes de acoplamiento $^1\text{J}(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ se hallan indicadas en la tabla 4.

COMPLEJO	Temperatura (K)	δ (ppm)	$^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ (Hz)
[(PPh ₃) ₂ (CH ₃)Pt-Mo(CO) ₃ Cp]	cis 195	32.7	3124
		36.7	3215
	265	33.5	3201
	trans 310	35.2 ✓	2963 ✓
[(PPh ₃) ₂ (CH ₃)Pt-W(CO) ₃ Cp]	cis 195	32.1	3143
		36.7	3230
	245	33.8	3188

Tabla 4. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento observados en los espectros RMN ³¹P a diferentes temperaturas en los compuestos [(PPh₃)₂(CH₃)Pt-M(CO)₃Cp].

A medida que va aumentando la temperatura se puede observar en las series de espectros (figuras 16 y 17) como las señales correspondientes a los dos fósforos se ensanchan y van disminuyendo en intensidad a la vez que aparece una señal con un desplazamiento químico intermedio a éstas. Esta variación también se observa en las señales debidas al acoplamiento de los átomos de fósforo con el platino.

A medida que aumenta aún más la temperatura, la señal de desplazamiento químico intermedio a las que aparecían a 195 K aumenta en intensidad y se hace más fina de modo que al llegar a 265 K en el caso del molibdeno y a 245 K para el wolframio, se observa un espectro correspondiente a una situación en las que los fósforos son equivalentes, apareciendo pues, un solo grupo de señales de intensidades relativas 1:4:1. Tal y como se puede deducir de la tabla 4, tanto los desplazamientos químicos como las constantes de acoplamiento de estos últimos espectros poseen valores intermedios a los que se obtienen a 195 K.

Además, el proceso resulta ser reversible ya que al enfriar de nuevo las soluciones, se vuelven a obtener los espectros correspondientes a la geometría *cis*. Este cambio reversible se puede observar repitiendo varias veces el ciclo calentamiento-enfriamiento de modo que a cada temperatura se obtiene siempre un espectro determinado.

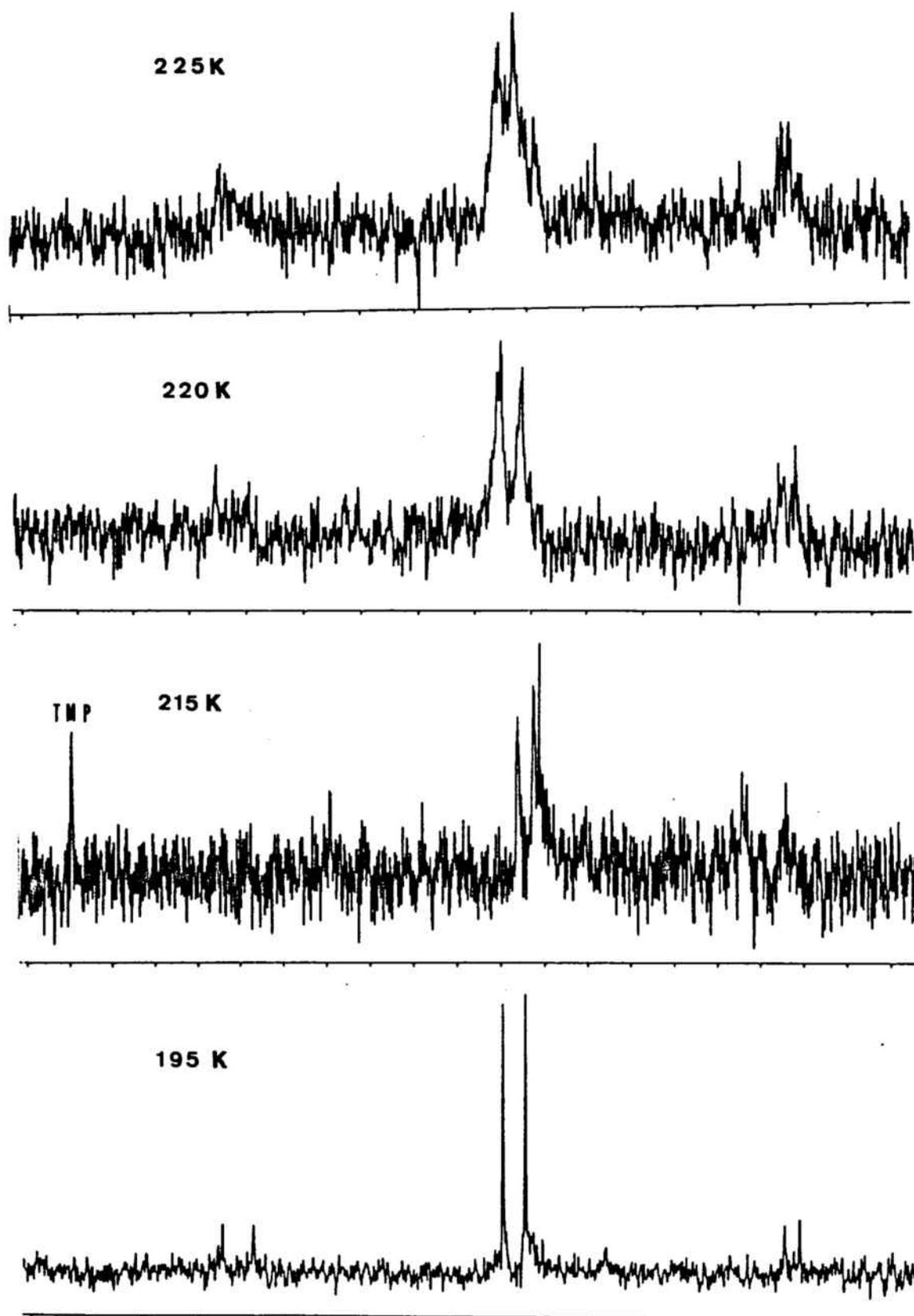


Figura 16. Espectros RMN ^{31}P a diferentes temperaturas para el compuesto $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$.

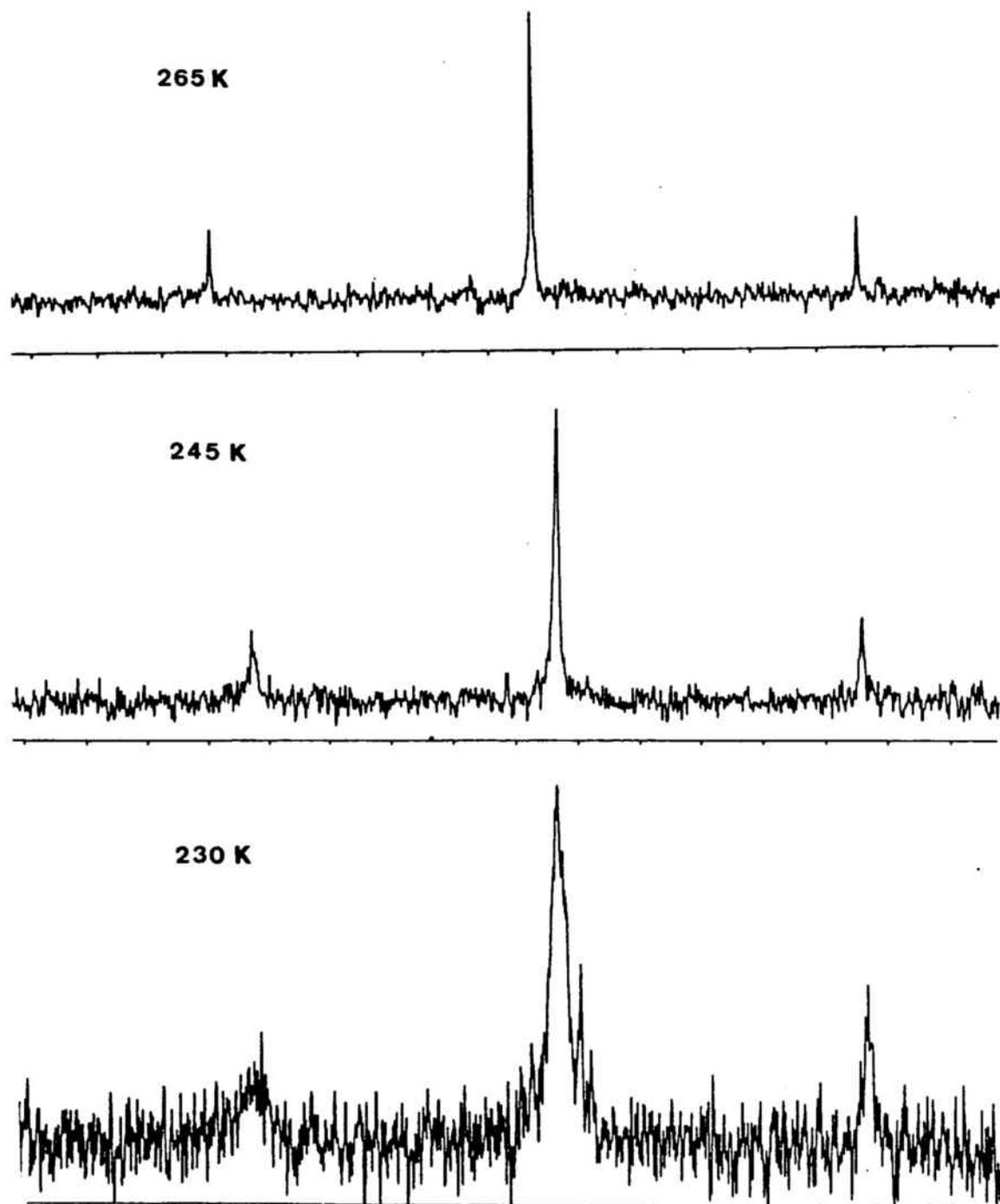


Figura 16. Espectros RMN ^{31}P a diferentes temperaturas para el compuesto $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$.

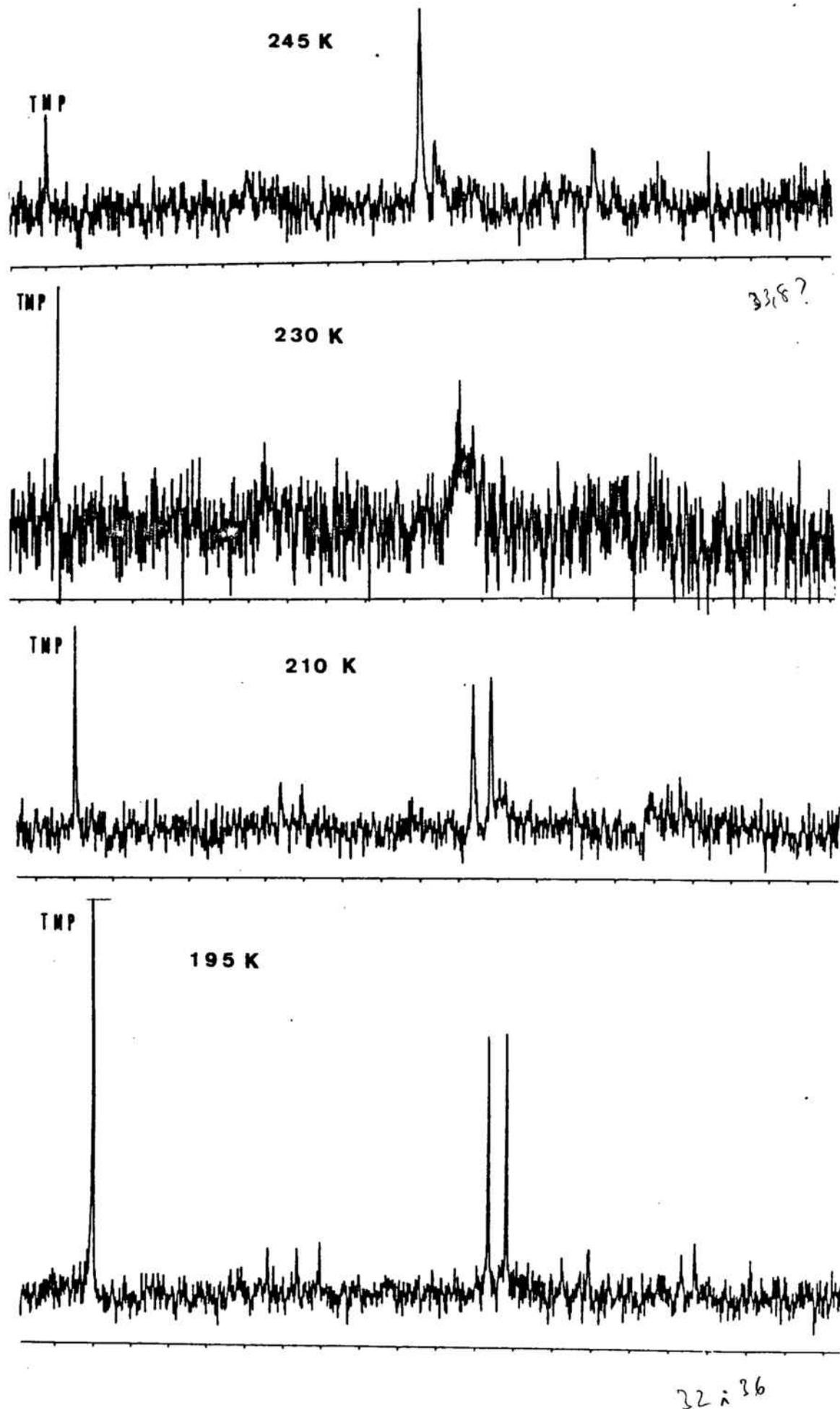
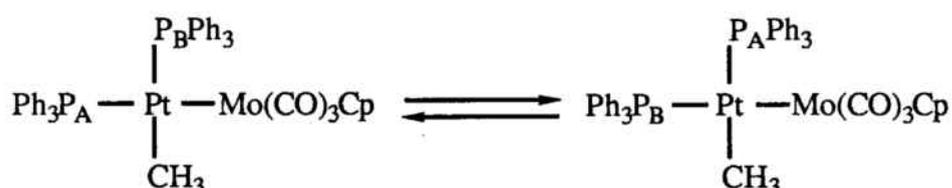


Figura 17. Espectros RMN ^{31}P a diferentes temperaturas para el compuesto $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-W}(\text{CO})_3\text{Cp}]$.

Todo lo expuesto lleva a pensar que en el intervalo de temperaturas estudiado se produce, para estos compuestos, un proceso de intercambio que hace equivalentes a las fosfinas. Así pues, al aumentar la temperatura se establece un equilibrio dinámico entre las siguientes especies:



El proceso de intercambio resulta ser tan rápido que en la escala de tiempos de RMN de ^{31}P sólo se observa el desplazamiento y la constante de acoplamiento $^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ correspondiente a un fósforo que se encuentra en una situación intermedia entre la de los fósforos que se pueden diferenciar cuando el intercambio es lento o no se produce.

Cabe resaltar que durante todo el proceso se observan los satélites debidos al acoplamiento con el platino, lo que sugiere que el mecanismo es intramolecular.

Además del proceso descrito, si se mantiene una disolución del complejo $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ durante 6 horas bajo condiciones de atmósfera inerte, el espectro resultante presenta una resonancia a $\delta = 35.2$ ppm (relativo a H_3PO_4) con los satélites correspondientes al acoplamiento del fósforo con el platino (figura 9). El espectro muestra pues, una situación en la que los dos átomos de fósforo son equivalentes pero a diferencia del proceso de intercambio de fosfinas, el espectro ya no sufre más modificaciones al bajar de nuevo la temperatura. Se trata, por tanto, de un fenómeno irreversible. Conviene remarcar, así mismo, que ni el desplazamiento químico ni la constante de acoplamiento del fósforo con el platino a un enlace coinciden con los valores registrados a 265 K.

Debido a la inestabilidad del complejo $[(PPh_3)_2(CH_3)Pt-W(CO)_3Cp]$, no se ha podido detectar este proceso dado que éste descompone rápidamente, aunque sí ha sido posible observar el proceso de intercambio análogo al que tiene lugar en el derivado de molibdeno. Este resultado coincide con las observaciones realizadas por Braunstein y colaboradores (33) para el complejo análogo $[(PPh_3)_2HPt-W(CO)_3Cp]$ en el sentido de que la gran facilidad de descomposición impide su aislamiento en estado puro.

Contrastando con los resultados expuestos para los complejos del tipo $[(PPh_3)_2(CH_3)Pt-M(CO)_3Cp]$ ($M = Mo, W$), el resto de los complejos preparados en este trabajo no presentan comportamiento dinámico en solución. En todos los casos, el espectro RMN ^{31}P registrado directamente a partir de las soluciones reaccionantes a 195K es indicativo de una geometría *trans* que se mantiene en el intervalo de temperaturas que va de 195 a 270 K.

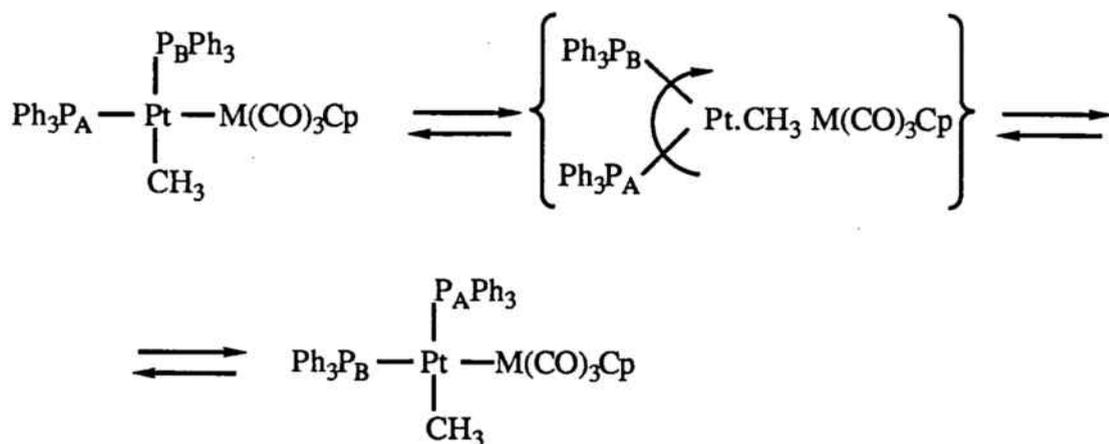
Por una parte, parece ser que en los complejos del tipo $[(PPh_3)_2(C_6H_5)Pt-M(CO)_3Cp]$ ($M = Mo, W$) la obtención únicamente del isómero *trans* podría estar relacionada con el aumento de volumen del grupo orgánico unido al platino. La sustitución de un grupo metilo por un grupo fenilo podría ser la causa de la obtención directa del isómero termodinámicamente más estable. Sin embargo, en los complejos en los que los fragmentos metálicos unidos al platino son $Co(CO)_4^-$ o $Mn(CO)_5^-$, la obtención únicamente del isómero *trans* cuando el grupo unido al platino es el metilo, parece indicar que además del factor estereo considerado cabría tener en cuenta factores electrónicos para justificar la formación o no de cada uno de los isómeros.

Por último, queda aún por determinar cuál podría ser el mecanismo más probable según el cual las fosfinas intercambian rápidamente sus posiciones en las especies preparadas del tipo $[(PPh_3)_2(CH_3)Pt-M(CO)_3Cp]$ ($M = Mo, W$). En la bibliografía se hallan descritos procesos similares (33, 38, 39). De entre éstos, cabría destacar el observado por Braunstein y colaboradores (33) para los complejos $[(PPh_3)_2HPt-m]$ ($m = Mn(CO)_5^-, Mo(CO)_3Cp$). En nuestro caso la retención de la constante de acoplamiento así como la independencia de la concentración en todo el rango de temperaturas estudiado, permite proponer que el mecanismo que conduce a la

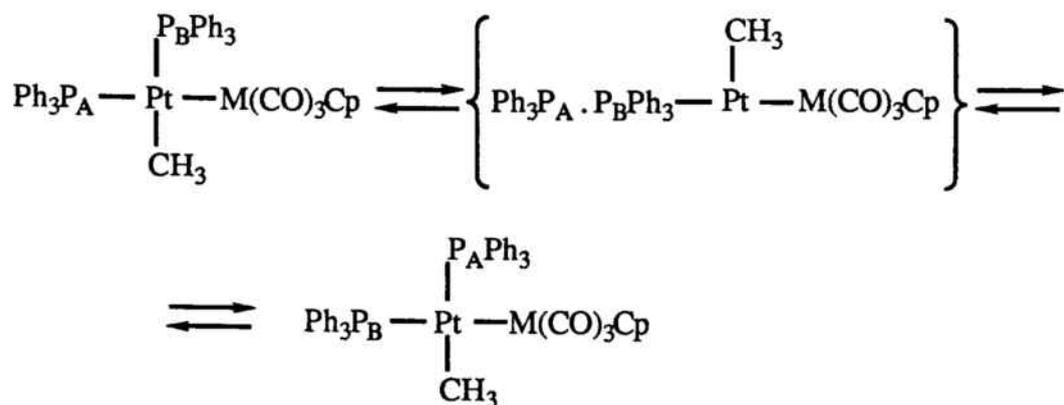
equivalencia de las fosfinas es intramolecular. No obstante, la técnica de RMN no permite distinguir entre un proceso no disociativo puramente intramolecular, y otro donde se produzca disociación temporal, rotación molecular y posterior recombinación dentro de la caja del disolvente.

Así pues, pueden considerarse varias explicaciones, en principio razonables, para el proceso dinámico que tiene lugar:

a) Rotación dentro de la caja de disolvente de los pares moleculares $[(PPh_3)_2Pt.CH_3M(CO)_3Cp]$ ($M = Mo, W$).

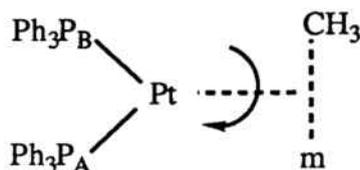


b) Formación de los pares moleculares $[PPh_3.(PPh_3)Pt-CH_3M(CO)_3Cp]$ ($M = Mo, W$) y posterior recombinación:



c) Rotación dentro de la caja del disolvente del fragmento $[\text{CH}_3\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]^+$, resultante de la formación de los pares iónicos $\{[\text{CH}_3\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]^+[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-\}$ ($m = \text{Mo}, \text{W}$).

d) Rotación alrededor del eje que pasa por el punto medio del enlace $\text{M} - \text{CH}_3$



Los mecanismos que involucran la formación de intermedios tales como $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{CH}_3\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), podrían ser los más probables (ya que justificarían la formación de productos de descomposición tales como clusters de platino o productos de sustitución, al abandonar dichos fragmentos la caja del disolvente). Sin embargo, la síntesis de los compuestos a partir de estas unidades resultó infructuosa. Este resultado contrasta con el obtenido por Braunstein y colaboradores los cuales sí lograron sintetizar la especie $[(\text{PPh}_3)_2\text{HPt-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ mediante adición oxidante del complejo $\text{HMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ sobre el fragmento $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$. Este hecho permite pensar que los mecanismos más probables sean aquellos en los que no se hallen involucradas las especies mencionadas.

En relación con el proceso de isomerización, observado únicamente para la especie $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$, cabe resaltar que ya en la bibliografía se hallan descritos unos pocos procesos similares aunque en ningún caso el mecanismo se ha establecido apropiadamente. Sin duda, el proceso estudiado por Dixon y colaboradores (40) para el compuesto $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2(3,5\text{-DMP})][\text{ClO}_4]$ es el que tiene una mayor similitud con el aquí descrito. En este complejo se produce en primer lugar un proceso de intercambio rápido de fosfinas y a temperaturas superiores a éste un proceso de

isomerización *cis-trans*. El mecanismo propuesto por estos autores es de tipo disociativo, con participación del disolvente y formación de un intermedio pentacoordinado.

En el estudio de la isomerización del compuesto $[(PPh_3)_2(CH_3)Pt-Mo(CO)_3Cp]$ no se han realizado medidas de tipo cinético por lo que la proposición de un posible mecanismo resulta, por tanto, arriesgada. No obstante, se ha comprobado que el proceso de isomerización es mucho más lento que el de intercambio y que sólo tiene lugar a temperaturas alrededor de 300 K.

3.- SINTESIS, CARACTERIZACION Y ESTUDIO DE
LA REACTIVIDAD DE COMPUESTOS TRIMETALICOS
ANIONICOS CON ESQUELETO Fe-Hg-M (M = Fe, Mo, W)

Desde que Hock y Stuhlmann (41) describieron en 1928 la preparación del $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{HgCl})_2]$, primer compuesto en el que aparece el mercurio unido a un metal de transición, hasta nuestros días, se han sintetizado una gran variedad de complejos con enlaces mercurio-metal de transición.

De entre todos ellos, los más conocidos son los compuestos trimetálicos, que se pueden diferenciar, desde un punto de vista estructural en dos grupos:

a) Compuestos con esqueleto M-Hg-M o M-Hg-M', en los que el mercurio ocupa la posición central de la cadena metálica .

b) Derivados con una agrupación Hg-M-M'; en éstos, el mercurio sólo se encuentra directamente unido a uno de los átomos metálicos.

Aunque se han descrito muy pocas especies del segundo grupo, entre las cuales se pueden citar los compuestos del tipo $[m\text{-Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{-Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)]$ ($m = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}^-$, $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}^-$, $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ y $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}^-$) preparados en este Departamento (24), se conocen desde hace ya bastantes años muchos derivados del primer grupo. Estos, en general, se han preparado mediante reacciones de metátesis con sales de mercurio (haluros y pseudohaluros) y carbonilatos metálicos. Un extenso resumen de las posibilidades de este método se halla recogido en la referencia 42.

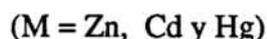
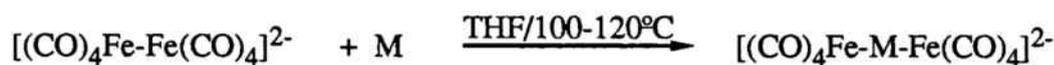
Otro método utilizado para la obtención de estos compuestos tanto simétricos como asimétricos es la inserción de mercurio en los enlaces intermetálicos de compuestos bimetálicos de elementos de transición. El primer ejemplo conocido es el de la inserción de mercurio en el enlace Co-Co del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ que se produce a 180°C y a una presión de 200 atmósferas de CO, para dar lugar al compuesto simétrico $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (43). Posteriormente se observó que la reacción podía llevarse a cabo en solventes no polares a temperatura ambiente y presión atmosférica con algunos complejos bimetálicos tales como $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (44), $(\text{CO})_4\text{CoFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (45) o $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ (46). Sin embargo, para muchos otros carbonilos dímeros, por ejemplo,

$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$, $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ (46) o $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (47), y derivados del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (48) en los que alguno de los carbonilos se halla sustituido por fosfinas terciarias o fosfitos, se precisan condiciones más vigorosas.

También se han llevado a cabo con éxito reacciones de fotólisis; de este modo la fotólisis del $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ en presencia de HgI_2 conduce a la formación del complejo $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ (49).

Cabe resaltar que todos los complejos mencionados hasta el momento son neutros, y únicamente se encuentra en la bibliografía un compuesto trimetálico aniónico, el $[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, que ha sido sintetizado a través de dos rutas distintas.

La primera, debida a Behrens (50), se basa en la reacción de la sal sódica del carbonilmetalato dímero de hierro $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ con Hg, Cd o Zn en THF a reflujo durante 4 semanas. Se logra así la inserción de los metales mencionados en el enlace hierro-hierro:



La segunda vía, descrita por Sosinsky y col. (51), se basa en la reducción mediante una amalgama de Na de compuestos poliméricos del tipo $[\text{MFe}(\text{CO})_4]_x$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) y los dianiones resultantes se estabilizan con el catión $[\text{Na}(\text{THF})_2]^+$.

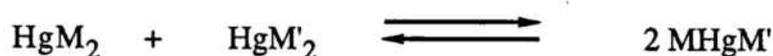
Estas especies trimetálicas aniónicas atrajeron nuestra atención ya que potencialmente podían ser utilizadas como materiales de partida en la síntesis de especies pentametálicas al disponer de cargas negativas localizadas sobre los átomos de hierro.

Este proyecto resultaba todavía más atractivo si se considera que, en aquellos momentos nuestro grupo acababa de mostrar que si bien la posibilidad de hacer reaccionar el dianión $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ con ClAuPPh_3 existía, el producto final no era la especie tetrametálica lineal $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{CO})_4\text{Fe-Fe}(\text{CO})_4\text{AuPPh}_3]$, sino el cluster triangular $(\text{NEt}_4)[(\text{CO})_8\text{Fe}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)]$, caracterizado estructuralmente por difracción

de Rayos X (52). Era evidente pues, que la presencia del átomo de mercurio en el dianión $[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ impediría la formación de un compuesto tetrametálico cíclico y que por tanto podría posibilitar la formación de la cadena pentametálica AuFeHgFeAu .

Por otra parte, las síntesis propuestas para el $[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ nos parecieron largas, tediosas y de bajo rendimiento por lo que se pensó en una nueva basada en el uso del carbonilato ácido de hierro $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$. La acción de éste sobre cloruro de mercurio (II) podría conducir a la obtención de un compuesto trimetálico neutro que sería susceptible de desprotonarse con un agente apropiado para dar lugar al complejo aniónico deseado.

También se pretendía estudiar la reacción de intercambio de ligandos entre las especies preparadas y otros compuestos trimetálicos simétricos con objeto de obtener las primeras especies trimetálicas asimétricas aniónicas. Aunque este tipo de reacción se conoce desde hace mucho tiempo, todavía en la bibliografía existe una gran controversia en lo que se refiere a los factores que la determinan. El proceso general se plantea como un equilibrio que puede desplazarse hacia la derecha o hacia la izquierda en función de la naturaleza de los ligandos :



El estudio de este proceso en el caso de diferentes compuestos trimetálicos simétricos neutros, llevo a Bonati y col. (53) a la conclusión de que cuando los dos fragmentos son muy diferentes como es el caso de $\text{M} = \text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}^n\text{Bu})_3$ y $\text{M}' = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ el equilibrio anterior está muy desplazado hacia la izquierda y practicamente no se observa formación del complejo mixto. En cambio, cuando los dos fragmentos metálicos son más parecidos, como $\text{M} = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ y $\text{M}' = \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$, el equilibrio está desplazado hacia la derecha y da cantidades elevadas del compuesto trimetálico mixto. Estos resultados descritos por Bonati se encuentran en contradicción

con los que obtienen Mays y Robb (54), que haciendo uso de la misma reacción preparan compuestos del tipo MHgX.



En este caso la reacción se produce instantáneamente a temperatura ambiente aunque los dos grupos unidos al mercurio sean muy diferentes. El estudio de las reacciones de redistribución de ligandos también se ha extendido a compuestos en los que el mercurio se encuentra unido a fragmentos polinucleares (55) aunque tampoco se ha llegado a una conclusión definitiva acerca de la naturaleza del proceso.

3.1.- PREPARACION DE LOS COMPUESTOS

3.1.1.- Preparación del compuesto dianiónico $(PPN)_2[(CO)_4Fe-Hg-Fe(CO)_4]$

La preparación de este compuesto se realiza mediante un proceso que consta de dos etapas:

- a) Formación del dihidruro $[H(CO)_4Fe-Hg-Fe(CO)_4H]$.
- b) Desprotonación del compuesto anterior.

En la primera parte se aprovecha el carácter nucleófilo del fragmento $[HFe(CO)_4]^-$. Así, al tratar una suspensión de $(NEt_4)[HFe(CO)_4]$ en THF con la cantidad adecuada de $HgCl_2$, bajo atmósfera inerte y sin dejar que la temperatura supere los $0^\circ C$, se obtuvo el producto resultante de la sustitución de los cloruros por el carbonilmetalato, según la reacción:



Una vez añadido el haluro de mercurio, se dejó la mezcla reaccionante bajo agitación durante una hora, se filtró para eliminar las sales de NEt_4Cl , y se concentró la solución, con lo que precipitó el sólido en forma de microcristales de color naranja.

El producto obtenido es inestable al aire en estado sólido y en solución pero puede conservarse bajo atmósfera de nitrógeno durante varios días sin aparentes muestras de descomposición.

La segunda etapa hace uso del carácter ácido del fragmento $HFe(CO)_4$. De este modo, una solución en THF a $-78^\circ C$ del compuesto neutro se trata con BuLi gota a gota y bajo agitación vigorosa en atmósfera de nitrógeno hasta que cesa la evolución de gas. Durante la adición, la solución experimenta un cambio de color de naranja a verde muy claro.

El proceso que tiene lugar es el siguiente:



Con el objeto de estabilizar el dianión formado una vez acabada la reacción, se adicionó la cantidad estequiométrica de PPNCl (PPN⁺ = bis(trifenilfosfina)nitrógeno(+1)) y se dejó bajo agitación durante 8 horas después de las cuales se filtró el precipitado y se recristalizó en acetona/metanol. De esta forma se obtuvieron cristales amarillos de (PPN)₂[(CO)₄Fe-Hg-Fe(CO)₄] con un rendimiento del 80 %.

El compuesto dianiónico es inestable al aire en estado sólido aunque puede ser manipulado en él durante breves momentos. También presenta inestabilidad térmica por lo que debe guardarse bajo atmósfera de nitrógeno y a baja temperatura.

La estrategia utilizada en la síntesis de este anión tiene antecedentes en los trabajos que recientemente ha publicado M.Darensbourg sobre la síntesis de especies trimetálicas de hierro, molibdeno y oro (56, 57, 58).

3.1.2.- Preparación de los compuestos PPN[(CO)₄Fe-Hg-M(CO)₃Cp] (M = Mo, W)

Una vez obtenidos los compuestos simétricos, se pasó a abordar la síntesis de los asimétricos. Para ello, se probó la reacción de intercambio de ligandos entre el compuesto neutro que contiene los hidruros unidos a los átomos de hierro y los compuestos simétricos de mercurio del tipo Hgm₂ (m = Mo(CO)₃Cp, W(CO)₃Cp, Fe(CO)₂Cp, Co(CO)₄, Mn(CO)₅).

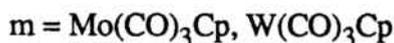
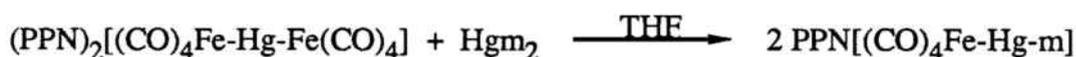
Se pensó que una vez obtenidos los compuestos asimétricos neutros se podrían llegar a obtener los correspondientes asimétricos aniónicos por simple reacción con

BuLi. Estos últimos podían resultar interesantes para alargar la cadena metálica. Sin embargo, al hacer reaccionar dichas especies sólo se consiguió recuperar los productos de partida Hgm_2 inalterados.

Por ello, se llevó a cabo la reacción de asimetrización directamente a partir del compuesto dianiónico $(\text{PPN})_2[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4]$, con los derivados simétricos de mercurio Hgm_2 . Cabe resaltar que en la bibliografía no se encontraban descritas reacciones de asimetrización entre complejos aniónicos por lo que esta reacción podría tener un interés adicional.

Así pues, se hizo reaccionar una solución del complejo dianiónico con la cantidad estequiométrica de los compuestos Hgm_2 durante 30 minutos ($m = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$, $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$), en THF y a temperatura ambiente. La solución obtenida se concentró y tras la adición de éter se separaron los compuestos asimétricos esperados.

El proceso que tiene lugar se muestra en la ecuación siguiente:



Los compuestos aislados son las primeras especies asimétricas aniónicas de mercurio que se conocen.

Ambos compuestos son sólidos cristalinos y de color amarillo y son moderadamente estables en estado sólido y en solución aunque deben guardarse bajo atmósfera de nitrógeno para evitar su descomposición.

La reacción de asimetrización también se probó con otros derivados simétricos de mercurio Hgm_2 ($m = \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$, $\text{Co}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$), pero no se obtuvieron resultados satisfactorios, recuperándose inalterados los compuestos de partida. Idéntico resultado se obtuvo al intentar la reacción con el organomercurio simétrico $\text{Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$.

Las causas del diferente comportamiento observado en las reacciones de asimetrización estudiadas se desconocen, sobretodo teniendo en cuenta la confusión ya existente en la bibliografía y que ya se ha señalado anteriormente.

3.2.- CARACTERIZACION

Las técnicas utilizadas en la caracterización de estos productos trimetálicos han sido las habituales: RMN de ^1H , análisis elementales y espectroscopia de infrarrojo en sólido y en solución. También se ha registrado el espectro Mössbauer de la especie dianiónica y, para completar su caracterización se ha determinado su estructura cristalina por difracción de Rayos-X.

3.2.1.- Análisis elementales

Los análisis elementales de C, H y N de los compuestos preparados son los que se muestran en la tabla 5 y están de acuerdo con las fórmulas asignadas.

COMPLEJO	% C exp(calc)	% H exp(calc)	% Nexp(calc)
$[\text{H}(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4\text{H}]$	17.52(17.84)	0.41(0.36)	
$(\text{PPN})_2[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4]$	59.97(59.55)	3.86(3.75)	1.41(1.74)
$\text{PPN}[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$	50.16(50.04)	3.10(3.06)	1.32(1.22)
$\text{PPN}[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-W}(\text{CO})_3\text{Cp}]$	46.74(46.49)	2.72(2.84)	1.14(1.18)

94%

91%

92%

Tabla 5. Valores de los análisis elementales en los compuestos trimetálicos del tipo Fe-Hg-m.

3.2.2.- Espectroscopia IR

Los espectros IR de estos compuestos se realizaron en la zona de 4000 a 200 cm^{-1} .

La posición de las bandas debidas a los grupos carbonilo depende no sólo de la geometría de la molécula sino también del grado de oxidación del metal, por lo que la frecuencia de las bandas nos da una idea de la mayor o menor densidad de carga negativa sobre los átomos de hierro ya que a mayor densidad sobre éstos se produce

una mayor transferencia de carga hacia los orbitales antienlazantes de los ligandos carbonilo, debilitándose así el enlace C-O y disminuyendo por tanto, su frecuencia de vibración.

Se han registrado los espectros IR de los cuatro compuestos preparados, en estado sólido utilizando KBr como medio dispersante, en solución de acetona para el complejo dianiónico y en solución de THF para la especie neutra y las monoaniónicas asimétricas.

Las frecuencias que muestran estos compuestos en la zona correspondiente a los carbonilos se encuentran recogidas en la tabla 6.

COMPLEJO	$\nu(\text{CO})\text{cm}^{-1}(\text{KBr})$	$\nu(\text{CO})\text{cm}^{-1}(\text{Solución})$
[H(CO) ₄ Fe-Hg-Fe(CO) ₄ H]	2017 (s)	2019 (s)
	1950 (s, br)	1947 (s, br)
(PPN) ₂ [(CO) ₄ Fe-Hg-Fe(CO) ₄]	2008 (w)	2008 (vw)
	1963 (w)	1966 (m)
	1928 (s)	1931 (s)
	1848 (vs, br)	1855 (vs)
PPN[(CO) ₄ Fe-Hg-Mo(CO) ₃ Cp]	2005 (w)	1991 (w)
	1981 (m)	1955 (s)
	1962 (sh)	1907 (sh)
	1937 (s)	1890 (s)
	1887 (s)	
	1859 (s)	
	1835 (s)	
PPN[(CO) ₄ Fe-Hg-W(CO) ₃ Cp]	2004 (w)	1990 (w)
	1979 (m)	1952 (s)
	1960 (sh)	1905 (sh)
	1935 (s)	1885 (s)
	1885 (s)	
	1857 (s)	
	1833 (s)	

Tabla 6. Frecuencias IR de las bandas correspondientes a los grupos carbonilo en los compuestos trimetálicos del tipo Fe-Hg-m.

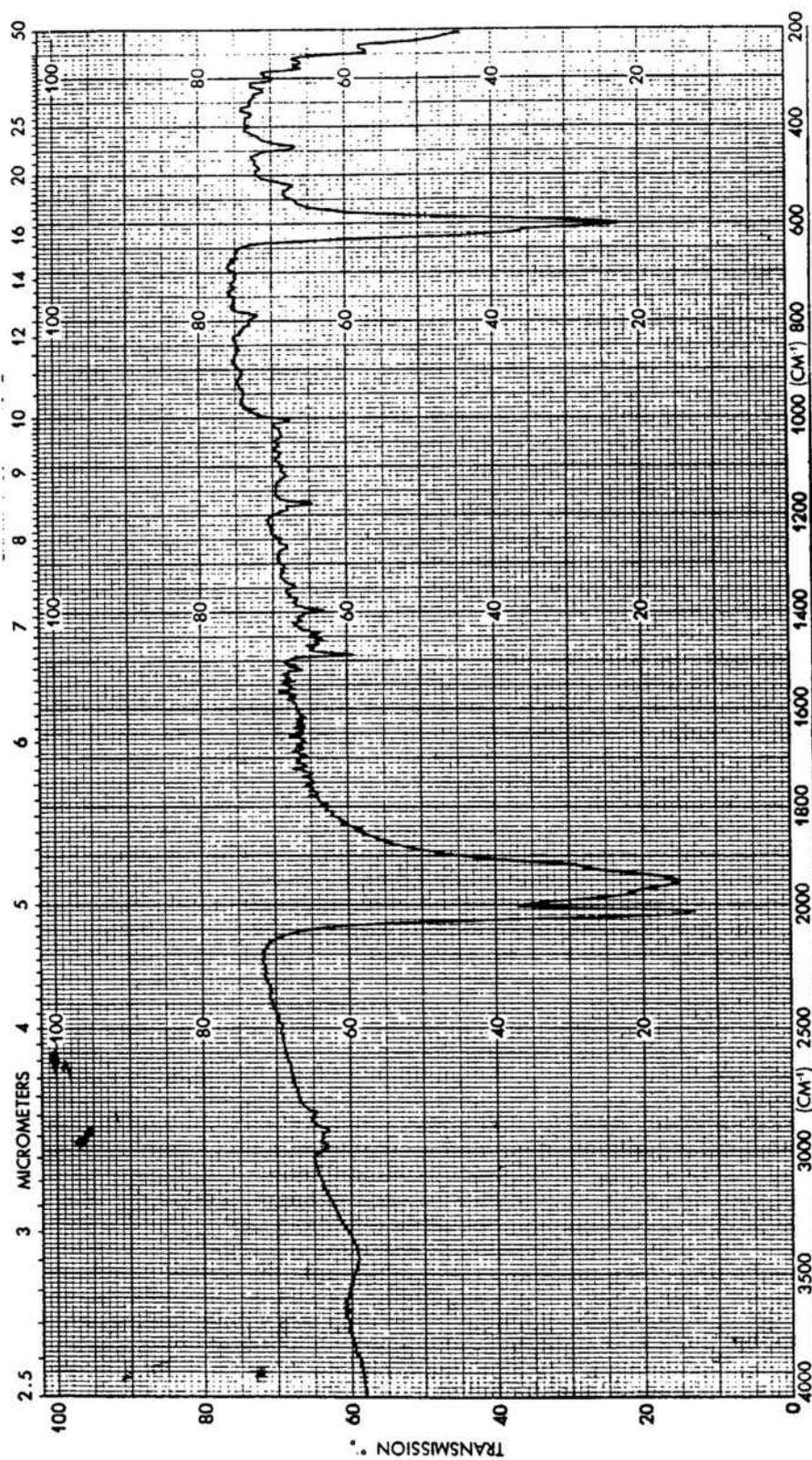


Figura 18. Espectro IR del compuesto $[\text{H}(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{Hg}-\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]$.

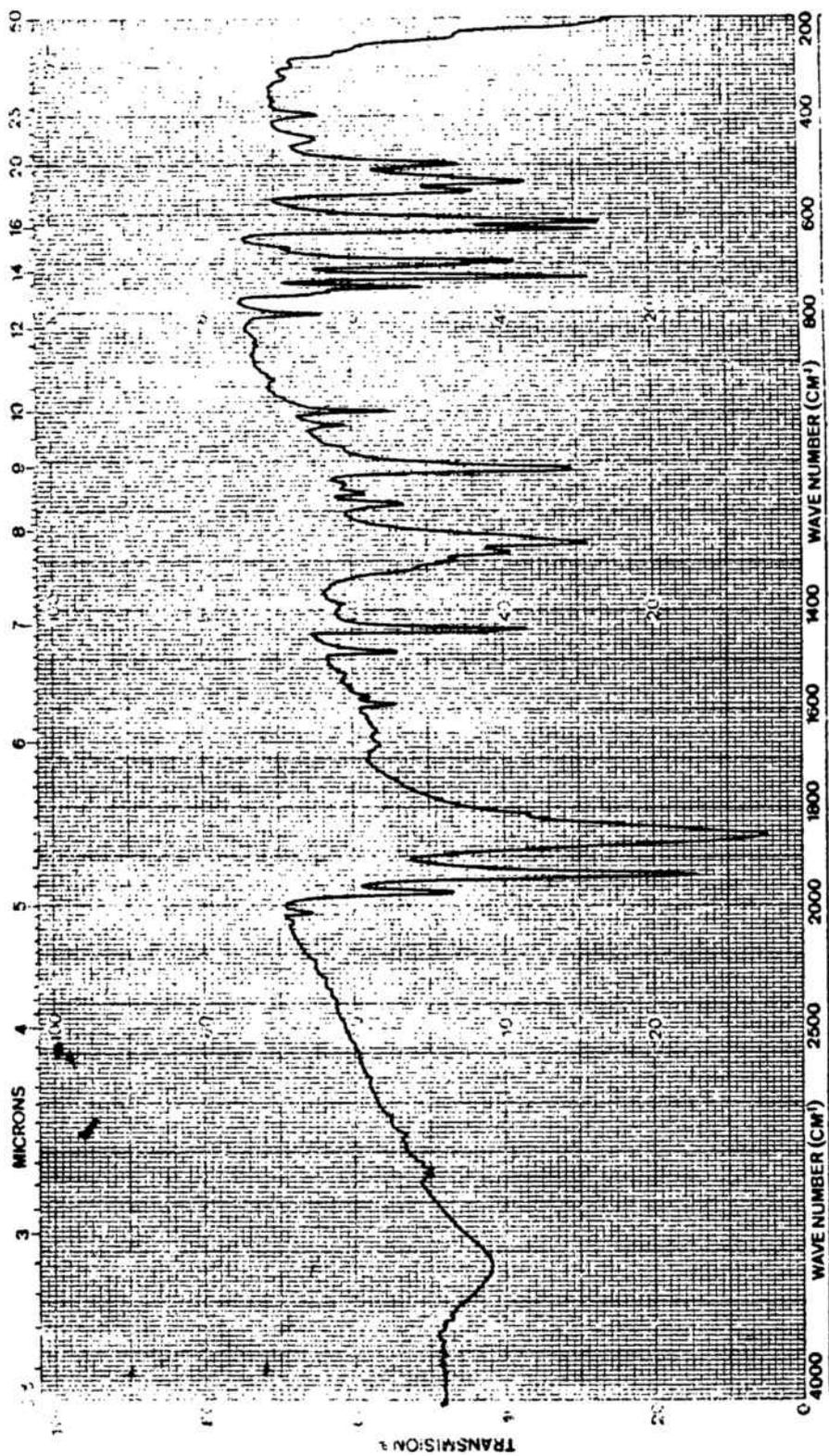


Figura 19. Espectro IR del compuesto $(PPN)_2[(CO)_4Fe-Hg-Fe(CO)_4]$.

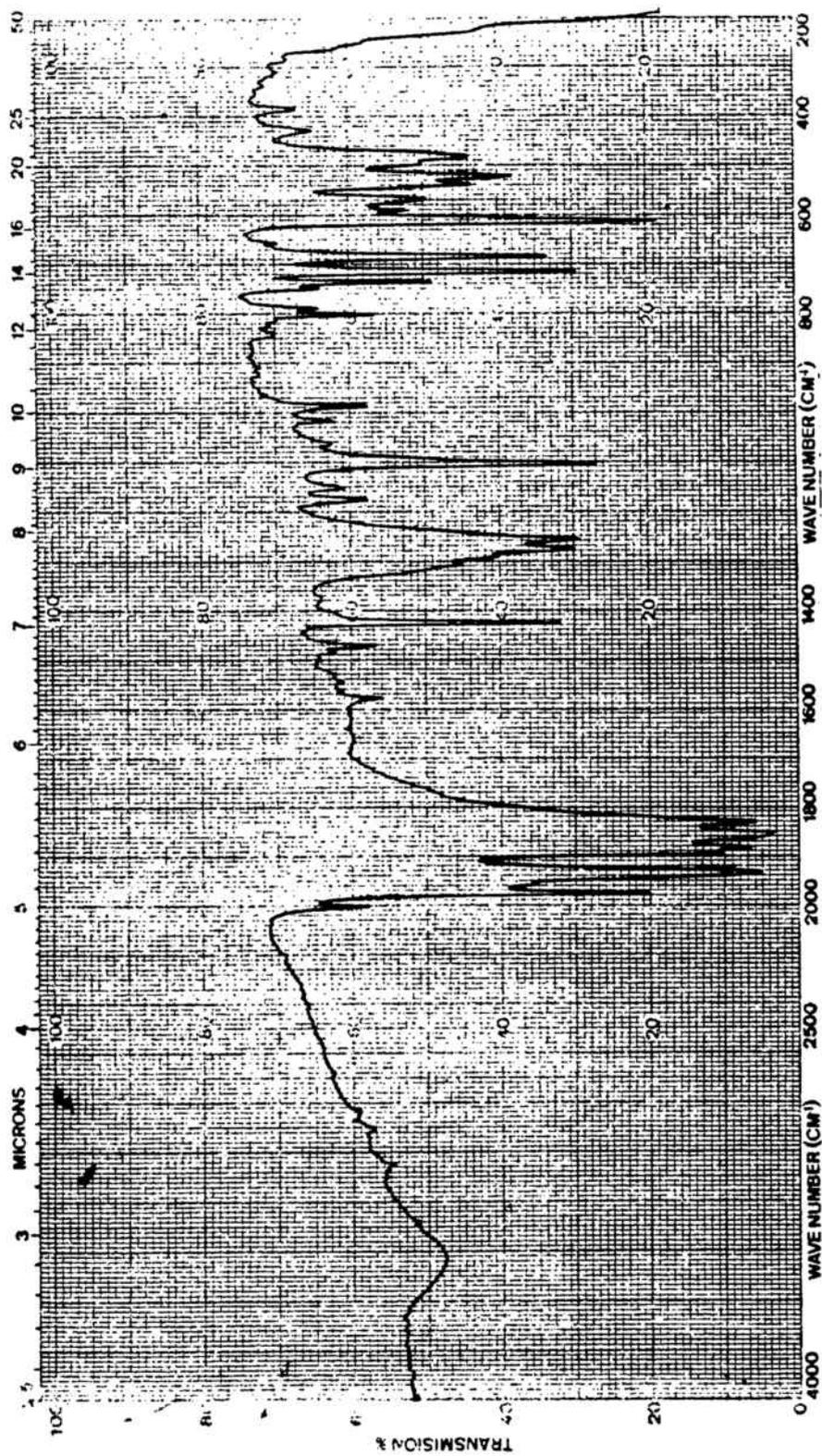


Figura 20. Espectro IR del compuesto (PPN)[(CO)₄Fe-Hg-Mo(CO)₃Cp].

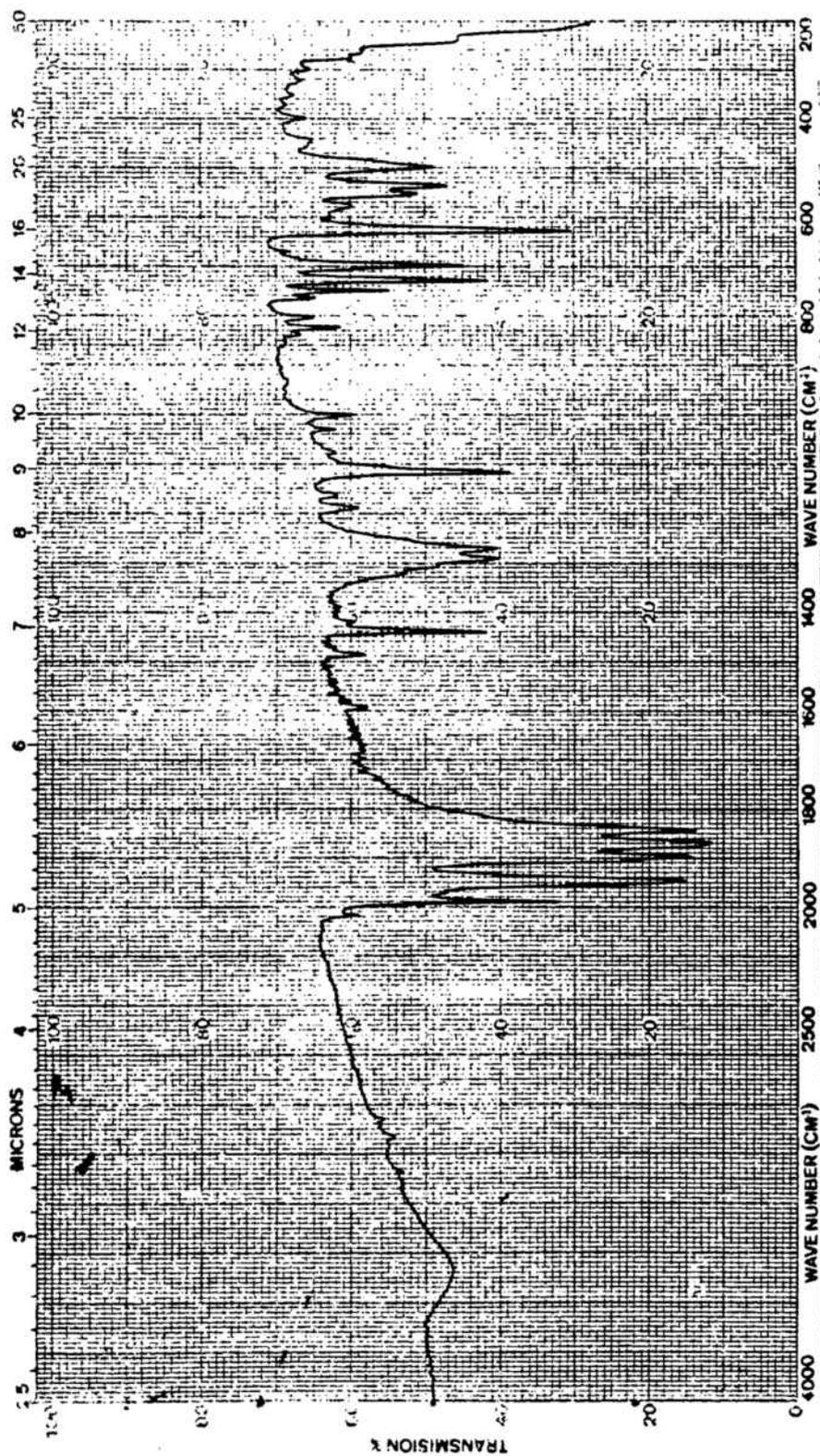


Figura 21. Espectro IR del compuesto $(PPN)[(CO)_4Fe-Hg-W(CO)_3Cp]$.

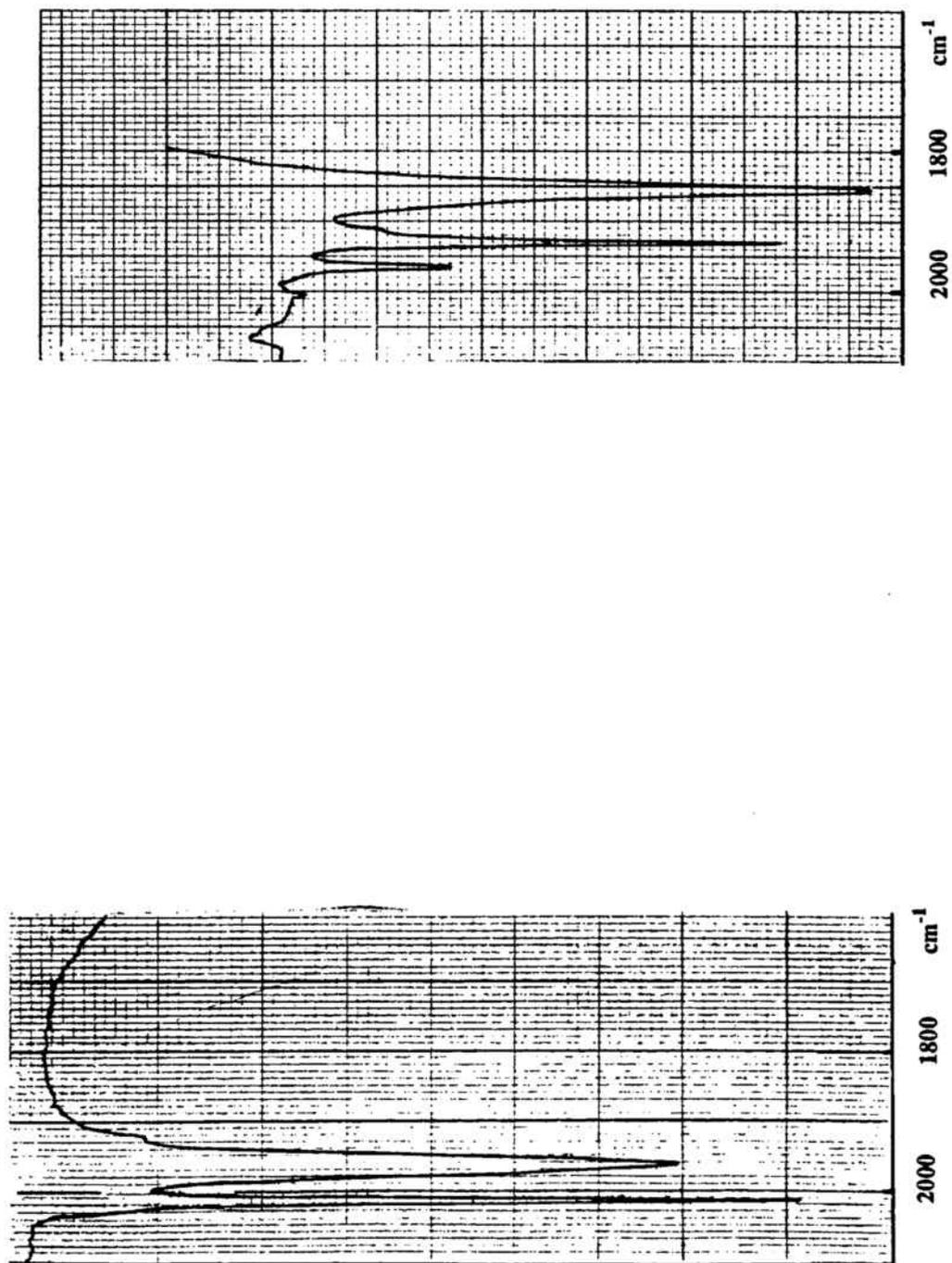


Figura 22. Espectros IR en solución de los compuestos $[\text{H}(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4\text{H}]$ (THF) y $(\text{PPN})_2[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4]$ (acetona)

Los espectros tanto en sólido como en solución se muestran en las figuras 18 a 22.

Las bajas frecuencias encontradas para las bandas asignadas a los carbonilos se creen son debidas no sólo a la existencia de una carga negativa sobre los átomos de hierro que provoca una mayor retrodonación, sino también, tal y como se ha demostrado en estudios teóricos realizados en este Departamento (59), a la naturaleza semipiente de los carbonilos que reciben densidad electrónica del enlace $\sigma(\text{M-E})$.

El número de bandas en la región de los carbonilos del dianión $[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ está de acuerdo con el que se obtiene teóricamente para una geometría D_{3h} a través del análisis de modos normales de vibración para esta especie.

3.2.3.- *Espectroscopia Mössbauer*

Durante los últimos años, la espectroscopia Mössbauer ha sido ampliamente utilizada como técnica para la caracterización estructural de compuestos organometálicos de hierro (60, 61).

Esta se basa en el estudio de las transiciones entre los estados nucleares, que pueden ser perturbados por campos eléctricos y magnéticos. El entorno químico del átomo Mössbauer, que en nuestro caso es el ^{57}Fe produce un efecto de rotura de la simetría esférica que posee el átomo aislado. Esta distribución asimétrica de carga eléctrica puede crear perturbaciones dentro del núcleo conocidas como interacciones eléctricas hiperfinas.

Las interacciones eléctricas hiperfinas más conocidas son las siguientes:

a) Desplazamiento isomérico. Este parámetro proporciona una medida relativa de la densidad de carga electrónica de tipo s en el núcleo, ya que estos electrones son los que tienen una probabilidad finita de estar en el núcleo. Por lo tanto, el desplazamiento isomérico da información sobre todo aquello que modifique la densidad electrónica cerca del núcleo, como el estado de oxidación, el estado de spin, la electronegatividad o el carácter dador σ y aceptor π de los ligandos alrededor del átomo Mössbauer.

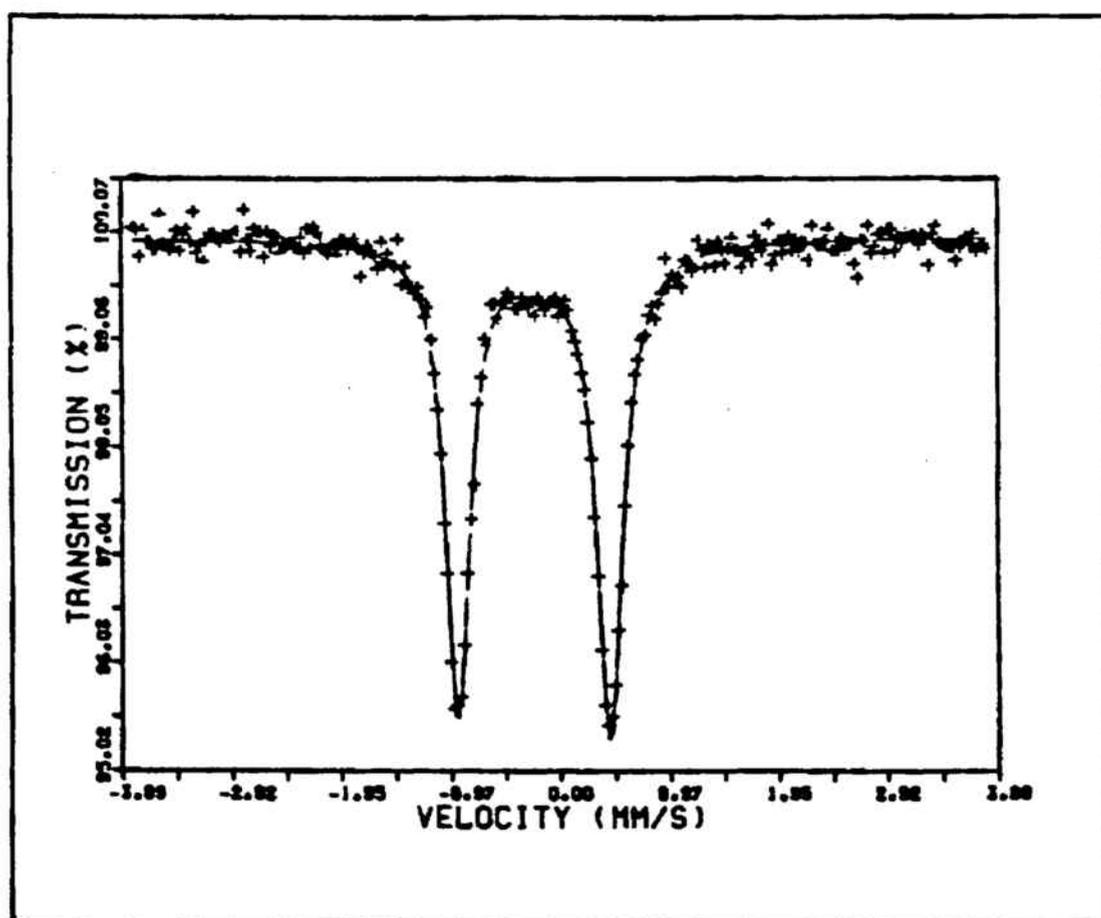


Figura 23. Espectro Mössbauer del compuesto $(\text{PPN})_2[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4]$.

b) Desdoblamiento cuadrupolar. Este parámetro nos da información sobre la estructura electrónica y sobre la simetría local alrededor del átomo Mössbauer.

En este trabajo se ha registrado el espectro Mössbauer del compuesto $(PPN)_2[(CO)_4Fe-Hg-Fe(CO)_4]$ a 80 K (figura 24). Cabe señalar que fue imposible obtener el espectro a temperaturas más elevadas debido a la presencia del átomo de mercurio que tiene una gran capacidad absorbente de radiación. La dificultad para obtener el espectro Mössbauer de este compuesto ya había sido señalada por Sosinsky y col. (51), los cuales no lo pudieron registrar; en cambio, sí que pudieron obtener los espectros de los compuestos análogos que no contienen el átomo de mercurio $(PPN)_2[(CO)_4Fe-M-Fe(CO)_4]$ ($M = Cd, Zn$).

El valor hallado para el desplazamiento isomérico en el compuesto estudiado es de $\delta = -0.11 \text{ mms}^{-1}$ (relativo al hierro metálico) y corresponde aproximadamente a una carga de -1 para los átomos de hierro tal y como se ha encontrado por ejemplo en el $(NEt_4)_2[Fe_2(CO)_8]$ ($\delta = -0.08 \text{ mms}^{-1}$) (62) o en el compuesto análogo de cadmio preparado en este Departamento ($\delta = -0.1199 \text{ mms}^{-1}$) (59). Este valor sugiere una elevada donación electrónica de los átomos de hierro a los orbitales π^* de los ligandos carbonilo, como se ha puesto de manifiesto al realizar un estudio teórico de estos compuestos (59).

El valor obtenido para el desdoblamiento cuadrupolar es de $\Delta = 1.34 \text{ mms}^{-1}$. Este valor es algo más pequeño del que cabría esperar para una pentacoordinación, debido probablemente a la simetría local C_{3v} que existe alrededor de los átomos de hierro, impuesta por la naturaleza semipiente de los carbonilos ecuatoriales, según se ha observado al resolver la estructura cristalina del compuesto $(PPN)_2[(CO)_4Fe-Hg-Fe(CO)_4]$.

3.2.4.- Estructura cristalina del compuesto $(PPN)_2[(CO)_4Fe-Hg-Fe(CO)_4]$ -

Para confirmar la estructura del compuesto dianiónico preparado se procedió a la determinación de su estructura cristalina.

El cristal del complejo es triclinico y pertenece al grupo espacial P 1. Los parámetros de la celda elemental son $a = 20.382(3)$, $b = 15.328(2)$, $c = 13.420(2)$ Å, $\alpha = 115.96(3)$, $\beta = 108.89(2)$ y $\gamma = 87.09(2)^\circ$. Este se obtuvo por difusión lenta de metanol a través de una disolución del complejo en acetona.

La estructura molecular del anión se muestra en la figura 24 y en la tabla 7 se indican los valores más significativos de distancias y ángulos de enlace.

Tal y como se esperaba, la molécula posee una disposición casi lineal del esqueleto trimetálico Fe-Hg-Fe, con un ángulo de $178.7(1)^\circ$. Las distancias Fe-Hg son de $2.545(1)$ Å, semejantes a las que se encuentran descritas en la bibliografía para compuestos análogos: $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PEt}_3)]_2$ (2.534 Å) (63), $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (2.49 Å) (64), $[(\text{BrHg})_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (2.59 Å) (65), $[\text{Na}(\text{THF})]_2[\text{Hg}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ (2.522 Å) (51).

Alrededor de los átomos de hierro la geometría es de bipirámide trigonal y se halla distorsionada debido a la inclinación de los carbonilos hacia el átomo de mercurio (el ángulo promedio Hg-Fe-C es de $82(4)^\circ$). Este fenómeno que ha podido explicarse satisfactoriamente en base a cálculos teóricos (59) se repite en el compuesto $[\text{Na}(\text{THF})]_2[\text{Hg}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ (29) y en los clusters de talio y hierro obtenidos muy recientemente por Whitmire y col. (66).

Los grupos carbonilo ecuatoriales de los dos átomos de hierro se encuentran en configuración eclipsada uno respecto al otro dando lugar a una simetría D_{3h} , en contraste con la configuración alternada que se ha encontrado para los compuestos isoelectrónicos análogos $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (67), $[\text{Au}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2]^-$ (68) y $[\text{Na}(\text{THF})]_2[\text{Hg}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ (51). Cabe destacar que para este último compuesto un simple cambio de catión da lugar a una estructura molecular de configuración D_{3d} . Un estudio teórico realizado en este Departamento que ha conducido a una Tesis de Licenciatura (59) y que por tanto no será repetido aquí, ha demostrado que no existe barrera de rotación energética entre los dos conformeros. Si las energías totales son iguales, la existencia en fase sólida de una u otra geometría D_{3h} o D_{3d} pensamos puede ser debida a fuerzas de empaquetamiento.

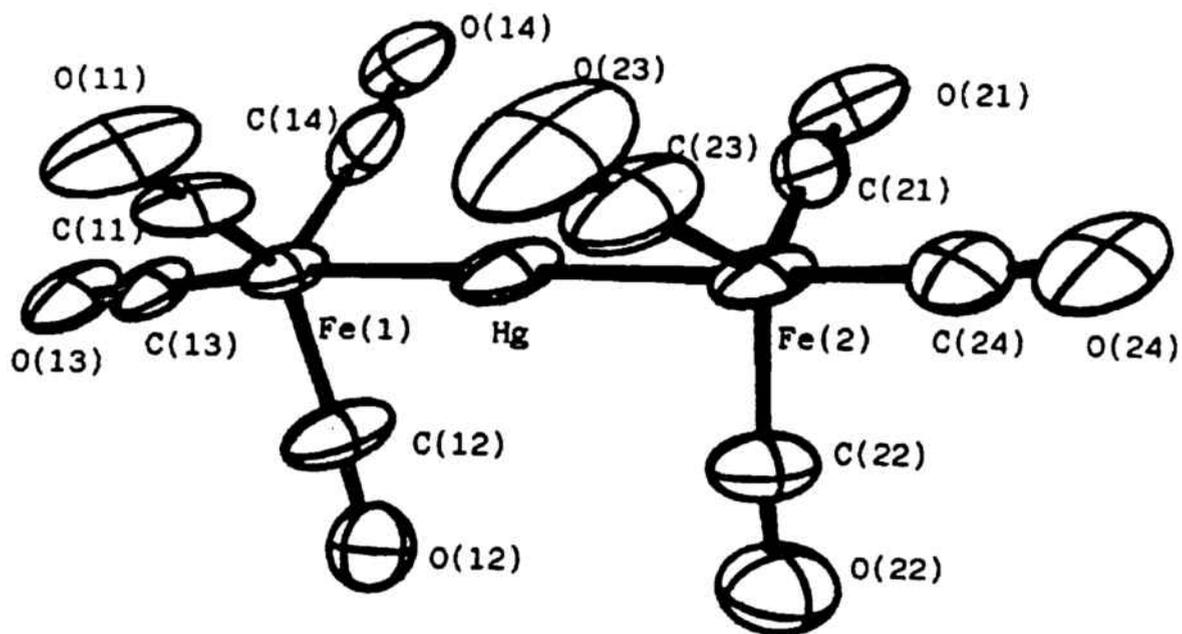


Figura 24. Estructura cristalina del anión $[(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{Hg}-\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$.

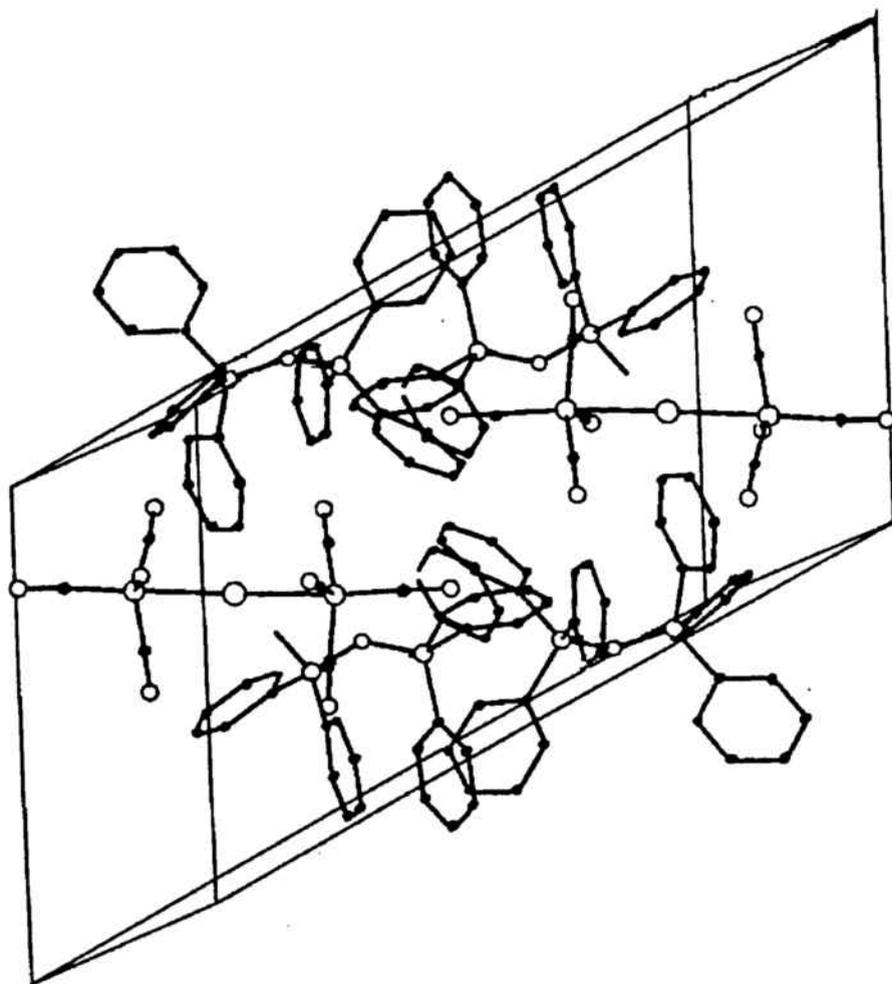


Figura 25. Estructura de la celda elemental en el compuesto $(\text{PPN})_2[(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{Hg}-\text{Fe}(\text{CO})_4]$.

DISTANCIAS (Å)	
Fe(1) - Hg	2.547(2)
Fe(2) - Hg	2.545(2)
Fe(1) - C(11)	1.782(17)
Fe(1) - C(12)	1.744(14)
Fe(1) - C(13)	1.758(12)
Fe(1) - C(14)	1.742(18)
Fe(2) - C(21)	1.700(17)
Fe(2) - C(22)	1.734(15)
Fe(2) - C(23)	1.737(20)
Fe(2) - C(24)	1.782(12)
ANGULOS (°)	
Fe(1) - Hg - Fe(2))	178.7(1)
Hg - Fe(1) - C(11)	84.1(4)
Hg - Fe(1) - C(12)	77.8(4)
Hg - Fe(1) - C(13)	173.3(4)
Hg - Fe(1) - C(14)	84.0(4)
Hg - Fe(2) - C(21)	83.5(4)
Hg - Fe(2) - C(22)	84.6(4)
Hg - Fe(2) - C(23)	76.9(4)
Hg - Fe(2) - C(24)	173.6(4)
C(11) - Fe(1) - C(12)	121.8(8)
C(11) - Fe(1) - C(13)	99.6(7)
C(12) - Fe(1) - C(13)	95.5(6)
C(11) - Fe(1) - C(14)	109.9(7)
C(12) - Fe(1) - C(14)	122.2(8)
C(13) - Fe(1) - C(14)	99.8(7)
C(21) - Fe(2) - C(22)	110.5(7)
C(21) - Fe(2) - C(23)	121.9(7)
C(22) - Fe(2) - C(23)	121.1(9)
C(21) - Fe(2) - C(24)	100.2(7)
C(22) - Fe(2) - C(24)	98.9(6)
C(23) - Fe(2) - C(24)	96.7(6)

Tabla 7. Valores más significativos de distancias y ángulos de enlace en el compuesto $(PPN)_2[(CO)_4Fe-Hg-Fe(CO)_4]$ (desviaciones estandard entre paréntesis).

En la figura 25 se muestra la celda elemental del compuesto $(PPN)_2[(CO)_4Fe-Hg-Fe(CO)_4]$. En ella se puede observar que la estructura del catión $(N(PPh_3)_2)^+$ es angular, siendo el ángulo P-N-P de $185.5(6)^\circ$, y la distancia P-N 1.58 \AA . Estos datos pueden ser considerados como normales si se comparan con los que se encuentran en la bibliografía (69).

3.2.5.- Espectros RMN de 1H

Se han realizado los espectros RMN de 1H del complejo con ligandos hidruro, y de los dos complejos asimétricos que contienen un grupo ciclopentadienilo.

Para el primero y debido a su escasa solubilidad en los disolventes deuterados utilizados comúnmente, el espectro se ha realizado a 200 K en THF deuterado. En él se puede observar una sola señal en la zona de los hidruros metálicos a $\delta = -3.66 \text{ ppm}$.

Para el caso de las especies $(PPN)[(CO)_4Fe-Hg-M(CO)_3Cp]$ ($M = Mo, W$), los espectros se realizaron a temperatura ambiente utilizando $CDCl_3$ como disolvente. En ellos, se puede observar la señal debida a los protones del ligando ciclopentadienilo a $\delta = 5.39$ y 5.40 ppm respectivamente. También en el espectro se puede ver la señal debida a los protones de los grupos fenilo del catión PPN^+ .

3.3.- REACTIVIDAD

Una vez obtenidos los compuestos trimetálicos aniónicos, interesó investigar su uso potencial en la síntesis de nuevas especies polinucleares. En especial, estábamos interesados en conocer el comportamiento básico de estas especies frente a ácidos de Lewis tales como H^+ o $AuPPh_3^+$ y determinar su uso en reacciones que permitieran alargar el esqueleto metálico hasta cinco unidades.

Los resultados obtenidos se exponen a continuación:

a) Reacción de protonación del compuesto $(PPN)_2[(CO)_4Fe-Hg-Fe(CO)_4]^-$

La formación del dianión a partir de BuLi y $[H(CO)_4Fe-Hg-Fe(CO)_4H]$ sugería la posibilidad de que el proceso fuera reversible. Con objeto de confirmar este punto, se ensayó la adición a $-40^\circ C$ de ácido trifluoroacético diluido en THF sobre una suspensión del dianión en el mismo disolvente. La reacción dio lugar a una solución naranja cuyo IR corresponde al dihidruro-complejo.

El proceso que tiene lugar es el siguiente:



Es importante indicar que un exceso de ácido o un aumento de temperatura de la mezcla reaccionante durante la adición del ácido provoca la descomposición del producto trimetálico.

b) Intentos infructuosos de alargamiento de la cadena Fe-Hg-M (M = Fe, Mo, W)-

Dada la analogía isolobular entre los fragmentos $AuPPh_3^+$ y H^+ (70), así como el carácter nucleofílico del dianión $[(CO)_4Fe-Hg-Fe(CO)_4]^{2-}$, se planteó la posibilidad de alargar la cadena de tres eslabones a cinco permitiendo reaccionar éste

con ClAuPPh_3 . En un proceso similar M. Darensbourg obtuvo el compuesto $[\text{PPh}_3\text{AuFeW}(\text{CO})_9]^-$ a partir de la reacción entre $[\text{FeW}(\text{CO})_9]^{2-}$ y ClAuPPh_3 (58).

Así, al hacer reaccionar ClAuPPh_3 con una suspensión del dianión trimetálico $(\text{PPN})_2[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4]$ en THF, se observó la formación de un precipitado blanco cuyo IR indicó que se trataba de PPNCl y de la solución amarilla resultante sólo se logró separar el cluster triangular $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{AuPPh}_3)_2]$ ya descrito en la bibliografía (71). Ni un descenso en la temperatura de reacción, ni un cambio de disolvente provocó una modificación en el resultado final.

Por otra parte, al hacer reaccionar ClAuPPh_3 con los compuestos aniónicos asimétricos $(\text{PPN})[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-M}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) en THF, se lograron identificar dos compuestos: por una parte el cluster trimetálico FeAu_2 ya mencionado, y por otra el compuesto trimetálico simétrico de mercurio correspondiente $\text{Hg}[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). En esta ocasión pues, tampoco fue posible incrementar el número de eslabones del esqueleto metálico de tres a cuatro unidades.

A tenor de los negativos resultados obtenidos, se examinó la acción del dianión trimetálico de hierro sobre otras especies también isolobulares al fragmento AuPPh_3^+ , tales como HgR^+ y SnR_3^+ .

De este modo, al tratar una suspensión de $(\text{PPN})_2[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4]$ en THF, con $\text{ClHg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)$, se obtuvo, incluso cuando la reacción se realizó a -78°C , $\text{Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$ y la especie polimérica $[\text{HgFe}(\text{CO})_4]_x$ (72), que fueron fácilmente identificadas por sus espectros IR. Así mismo, se obtuvo nuevamente el polímero $[\text{HgFe}(\text{CO})_4]_x$ cuando el reactivo utilizado fue el $(p\text{-tolil})_3\text{SnCl}$.

No se consiguieron resultados más interesantes al tratar soluciones de los complejos asimétricos $(\text{PPN})[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-M}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) con $(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{HgCl}$ o $(p\text{-tolil})_3\text{SnCl}$ ya que en todos los casos precipita siempre el polímero indicado acompañado por otros compuestos que no fueron caracterizados.

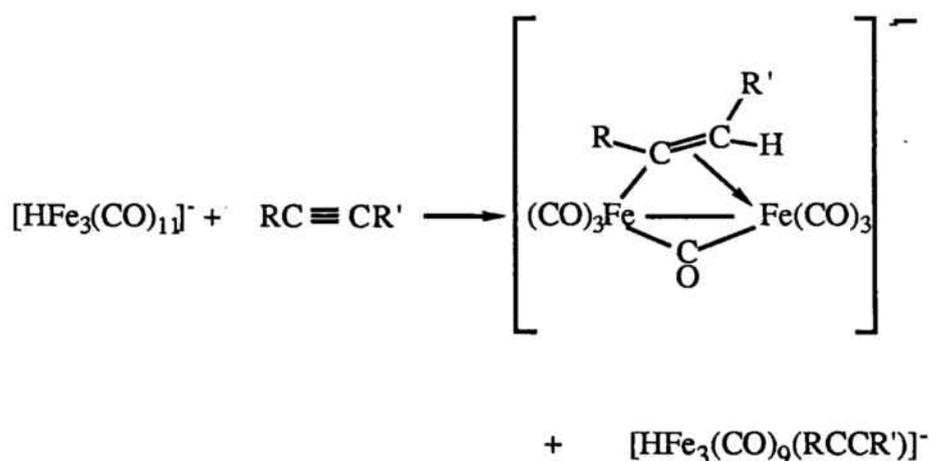
Los resultados de estas reacciones pueden entenderse como producto de la fragmentación de los compuestos penta o tetrametálicos formados y posterior reorganización de las especies resultantes.

Este comportamiento está de acuerdo con la idea de que los compuestos con cadenas metálicas largas tienden a fragmentarse para dar mezclas de compuestos con un número menor de átomos metálicos, como ha sido recientemente descrito por Stone (73).

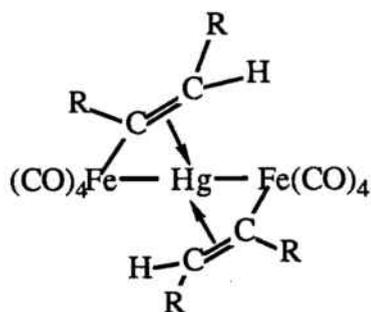
c) Reacciones de inserción en el enlace Fe-H. Intentos infructuosos de inserción de acetilenos.-

Es conocido que los hidruros metálicos presentan actividad frente a diversos reactivos orgánicos, especialmente frente a alquenos y alquinos. En estos procesos se generan compuestos en los que la molécula orgánica se inserta en el enlace metal-hidruro.

Un ejemplo representativo lo constituye la siguiente reacción (74):



La posibilidad de que el ligando orgánico actúe como puente presenta un gran interés ya que proporciona una estabilidad adicional al enlace metal-metal. Dado el conocido carácter de ácido de Lewis del átomo de mercurio, se pensó que la inserción de un alquino en los enlaces Fe-H del complejo $[\text{H}(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{Hg}-\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]$ podría conducir a la obtención de un producto con dos puentes etenilo según se muestra a continuación :



Sin embargo, todos los intentos realizados con alquinos tales como $(\text{H}_5\text{C}_6)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$ o $\text{CH}_3\text{OOC}\equiv\text{CCOOCH}_3$ resultaron infructuosos recuperándose siempre los reactivos inalterados, independientemente de las condiciones de reacción utilizadas.

En resumen, es importante señalar que las especies aniónicas sintetizadas, aunque reactivas, no conducen a la obtención de compuestos lineales con nuclearidad superior a tres debido a la inestabilidad de estas especies, proclives a la fragmentación. Por otra parte, la especie neutra que contiene dos enlaces Fe-H resulta inactiva frente a los acetilenos incluso en el caso en que éstos se encuentren fuertemente activados.

4.- SINTESIS, CARACTERIZACION Y ESTUDIO DE LA
REACTIVIDAD DE COMPUESTOS ANIONICOS CON
ENLACES ESTAÑO-HIERRO.

El estudio de los compuestos que contienen enlaces entre elementos de grupos representativos y metales de transición es, hoy en día, un área extraordinariamente activa.

En particular, desde los años 60 se ha venido desarrollando una amplísima química que incluye todas aquellas especies que contienen enlaces entre elementos del grupo 14 (Si, Ge, Sn y Pb) y elementos de transición del grupo del hierro (42).

De entre estos compuestos, los más numerosos y mejor estudiados son los que contienen uniones Sn-Fe, acerca de los cuales se han publicado varios reviews (75, 76).

De la bibliografía consultada se pueden extraer algunos aspectos importantes:

-En primer lugar, se observa un verdadero caos en los que se refiere a métodos sintéticos para cada uno de los compuestos preparados. Muchos de ellos se sintetizan por diferentes vías y, en ocasiones, un mismo proceso conduce a la formación de especies diferentes.

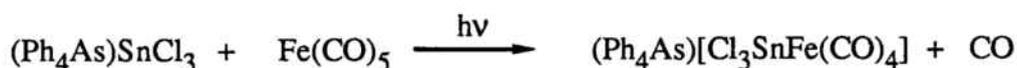
-Gran parte de las especies descritas carecen de una caracterización suficiente, por lo que las estructuras que se proponen para los complejos son dudosas.

Una clasificación de los clusters formados por estaño y hierro podría basarse en el número de uniones Sn-Fe existentes en estos derivados, de tal modo que éstos podrían ser catalogados en los tres apartados siguientes:

a) Compuestos con un solo enlace Sn-Fe:

Dentro de este grupo, se han preparado bastantes compuestos del tipo $X_3SnFe(CO)_4^-$, donde X puede ser un haluro o un grupo orgánico.

Así, Ruff y col. (77) aprovechando el carácter de base de Lewis del fragmento $SnCl_3^-$ sustituyen un grupo carbonilo del compuesto $Fe(CO)_5$ por el fragmento de estaño, mediante un proceso fotolítico utilizando como disolvente CH_2Cl_2 :



Kruck y Herber (78) llevan a cabo una reacción análoga en THF y sin necesidad de fotolizar la mezcla reaccionante, gracias a la utilización del organólítico de estaño $\text{LiSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$:



Cabe resaltar que los intentos de obtención del compuesto neutro correspondiente $\text{R}_3\text{SnFe}(\text{CO})_4\text{H}$ (79) a partir de la especie monoaniónica, mediante la adición de HCl disuelto en THF resultaron infructuosos, conduciendo a la rotura del enlace Sn-Fe.

La acción de bases de Lewis tales como THF, piridina, acetona, etc, sobre compuestos del tipo $[\text{R}_2\text{SnFe}(\text{CO})_4]_2$ conduce a la formación de los compuestos monoméricos $\text{B} \rightarrow \text{R}_2\text{SnFe}(\text{CO})_4$ (80). Estas especies pueden experimentar una reducción de dos electrones en presencia de hidruro de sodio o amalgama de Na, para dar lugar a compuestos dianiónicos del tipo $\text{Na}_2[\text{R}_2\text{SnFe}(\text{CO})_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, n\text{-Bu}$) (81).

b) Compuestos con dos enlaces Sn-Fe:

Hein y col. (82) son el primer grupo que afirma obtener compuestos del tipo $(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ mediante reacción de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ con una solución del carbonilmetalato ácido $\text{Ca}[\text{HFe}(\text{CO})_4]_2$, aunque la incompleta caracterización del compuesto obtenido pone en duda la autenticidad de los resultados expuestos.

La bibliografía consultada comprende, asimismo, gran número de trabajos posteriores al citado que hacen referencia a la síntesis de estos compuestos, mediante métodos que incluyen la utilización de diferentes carbonilos de hierro como $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (83), $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (84), $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (85) o $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot 1.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (86) con diferentes

derivados de estaño. En la mayoría de estos trabajos, las reacciones realizadas conducen a mezclas de productos que, en general, no se hallan bien caracterizados.

1977 Pomeroy y col. (86) resolvieron la estructura del $[(C_6H_5)_3Sn]_2Fe(CO)_4$, que es la primera descrita para un compuesto con esqueleto Sn_2Fe . Este cluster se prepara haciendo reaccionar $(C_6H_5)_3SnCl$ con $Na_2Fe(CO)_4 \cdot 1.5C_4H_8O_2$ en THF y a $78^\circ C$ en relación molar 2:1.

Aunque Behrens (87) y Jetz (88) postulan la formación de otras complejas especies con dos uniones Sn-Fe, la falta de datos estructurales pone en duda la autenticidad de las formulaciones propuestas para estos compuestos.

c) Compuestos con más de dos enlaces Sn-Fe:

1964 Los compuestos tetrametálicos del tipo $[R_2SnFe(CO)_4]_2$ se conocen para una amplia gama de grupos R, y los métodos para su obtención descritos en la bibliografía son muy diversos. Debido a su gran estabilidad, en muchas ocasiones se forman como subproductos en reacciones en las que se perseguía la obtención de otras especies. Por ejemplo Cotton y col. (83) obtienen esta especie, junto con otras, mediante tratamiento a reflujo del pentacarbonilo de hierro $Fe(CO)_5$ con diversos cloruros de alquilestaño, en ausencia de disolvente.

1970, 1972 Otros autores (84, 89) obtienen la especie tetrametálica a partir de la descomposición de los complejos $(R_3Sn)_2Fe(CO)_4$ más inestables. El proceso que tiene lugar es el siguiente :



Gilmore y col. (90) resolvieron la estructura del complejo $[(CH_3)_2SnFe(CO)_4]_2$ obtenido mediante reacción del carbonilmetalato $Na_2Fe(CO)_4$ con el complejo de estaño CH_3SnCl_3 a reflujo y en THF. Curiosamente, esta reacción había

sido ya utilizada en la síntesis del compuesto $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}_3\text{Fe}_4(\text{CO})_{16}$ que Sweet y col. (91) obtenían conjuntamente con el compuesto tetrametálico citado. La separación de ambos productos mediante cromatografía de columna permitió a estos últimos autores separar la especie heptametálica y proceder su determinación estructural.

La síntesis y estructura del espirocluster $\text{Sn}[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]_2$ fue descrita por primera vez en 1967 (83, 92). Cotton y col. aislan este compuesto con rendimientos inferiores al 16 % a partir de la reacción ya señalada entre la especie Bu_3SnCl y $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a reflujo en ausencia de disolvente.

Debido a las posibilidades que presenta este cluster en cuanto a reactividad, muy recientemente se encuentran en la bibliografía varios trabajos encaminados a mejorar su obtención. En este sentido, Whitmire y col. (93) obtienen el cluster pentametálico con rendimientos bajos mediante la oxidación de la especie $[\text{Sn}\{\text{Fe}_2(\text{CO})_8\}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}]_2^{2-}$. Esta especie, que posee dos unidades $\text{Fe}(\text{CO})_4$ dispuestas de manera que se forma una estructura semiabierta, se forma a partir de la reacción entre el carbonilmetalato $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ y acetato de estaño (II). Más tarde, Mackay y col. (94) han conseguido obtener el complejo $\text{Sn}[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]_2$ con un rendimiento del 64 %, al hacer reaccionar una mezcla resultante de la reducción mediante amalgama de Na del carbonilo $\text{Fe}(\text{CO})_5$, con SnCl_4 en THF.

También muy recientemente, se han sintetizado otros clusters de este tipo como el $[\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}][\text{W}(\text{CO})_5\text{SnClFe}(\text{CO})_4]_2$ (95), que resulta de la reacción entre una solución en THF de $[\text{W}(\text{CO})_5\text{SnCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_8)]$ y $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot 1.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ a -78°C .

Es importante remarcar que el conjunto de procesos descritos conducen, en muchos casos, a productos que en principio son imprevisibles, por lo que la determinación estructural mediante Rayos-X constituye el único método de caracterización realmente fiable. Son necesarios pues, más estudios acerca de estos compuestos encaminados a clarificar, de alguna manera, los mecanismos por los que transcurren estas complicadísimas reacciones.

Debido a ello y, siguiendo con nuestro objetivo de obtener clusters metálicos mixtos, ensayamos la acción del carbonilmetalato ácido de hierro $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$, que ya

habíamos utilizado con éxito en las reacciones de formación de especies $[(\text{CO})_4\text{Fe-M-Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ ($M = \text{Zn, Cd, Hg}$) (59), sobre diversos complejos de estaño.

4.1.- PREPARACION DE LOS COMPUESTOS

Aunque la acción del carbonilmetalato ácido $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ sobre el HgCl_2 conducía a la formación de la especie neutra $[\text{H}(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{Hg}-\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]$, el resultado de su acción sobre organometálicos de estaño o SnCl_4 dió lugar a distintos productos aniónicos, resultantes de la eliminación de moléculas de cloruro de hidrógeno.

Por otra parte, las correspondientes especies neutras protonadas no se lograron obtener mediante la adición de soluciones diluidas de ácido (HCl , CF_3COOH) en THF sobre soluciones de los complejos aniónicos, dado que se produjo la descomposición de éstos, hecho que ya había sido observado por Graham y col. (79).

Así pues, los complejo aniónicos con enlaces Sn-Fe se sintetizaron tal y como se expone a continuación:

4.1.1.- Preparación de los compuestos $Q[\text{R}_3\text{SnFe}(\text{CO})_4]$ ($\text{R} = p\text{-tolil}$, C_6H_5), ($Q^+ = \text{PPN}^+$, NEt_4^+)

Al tratar una solución de $(\text{PPN})[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ o una suspensión de $(\text{NEt}_4)[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ en THF con los derivados organometálicos de estaño R_3SnCl ($\text{R} = p\text{-tolil}$, C_6H_5) en relación molar 1:1, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, se observó inmediatamente la formación de una disolución de color amarillo muy claro. Acabada la adición de la especie de estaño, se concentró la solución y al añadir hexano muy lentamente, se consiguió la precipitación de un sólido microcristalino de color blanco que se recristalizó en acetona/metanol.

Los complejos son moderadamente estables en estado sólido y en solución, pudiéndose conservar bajo atmósfera de nitrógeno durante meses incluso a temperatura ambiente.

La reacción que da lugar a estos productos es la que se muestra en la ecuación siguiente:



80%

Aunque en la bibliografía se encuentran descritos diversos métodos sintéticos que conducen a la formación del anión bimetálico preparado $[\text{R}_3\text{SnFe}(\text{CO})_4]^-$ (77,78,79), la vía utilizada en este trabajo es más directa y procede con mejores rendimientos.

4.1.2.- Preparación del compuesto $(\text{PPN})[\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnFe}(\text{CO})_4]$

A partir del resultado obtenido en las reacciones entre el carbonilato de hierro y los compuestos R_3SnCl , se pensó que el uso de complejos del tipo R_2SnCl_2 conduciría a la formación de productos trimetálicos dianiónicos por eliminación de dos moléculas de cloruro de hidrógeno. Sin embargo, a pesar de los ensayos realizados con varias proporciones estequiométricas de los reactivos, el producto resultante fue siempre el derivado bimetálico monoaniónico $(\text{PPN})[\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnFe}(\text{CO})_4]$.

Así, al añadir $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ a una solución en THF del carbonilato $(\text{PPN})[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ en proporción 1:1, bajo atmósfera de nitrógeno y a baja temperatura, se observó la formación de una disolución de color amarillo intenso.

Acabada la adición del derivado de estaño, se dejó la mezcla reaccionante bajo agitación durante una hora aproximadamente, después de lo cual se concentró la solución a sequedad. El sólido obtenido se extrajo varias veces con acetona. La adición de éter a esta solución provocó la precipitación de un sólido microcristalino de color amarillo pálido.

El producto obtenido es moderadamente estable en estado sólido y bastante inestable en solución, y se puede guardar bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente durante periodos prolongados de tiempo.

El proceso que tiene lugar es el siguiente:



4.1.3.- Preparación del compuesto $Q_2[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]$ ($Q^+ = PPN^+$, NEt_4^+)

Dado que en la bibliografía se encontraban ya descritos los clusters de estaño $Sn[Fe_2(CO)_8]_2$ (83, 92) y $[Sn\{Fe_2(CO)_8\}\{Fe(CO)_4\}_2]^{2-}$ (93), en los que existe al menos un enlace Fe-Fe, se pensó en la posibilidad de obtención de un cluster análogo a los anteriores pero que tuviera una estructura totalmente abierta, esto es, sin ningún enlace entre los átomos de hierro unidos al estaño. Con esta finalidad, probamos la acción del carbonilmetalato $(PPN)[HFe(CO)_4]$ sobre el $SnCl_4$ en proporción 4:1.

Así la adición gota a gota de una solución de $SnCl_4$ en tolueno sobre una suspensión de $(PPN)[HFe(CO)_4]$ también en tolueno, a $-40^\circ C$, dio lugar a la rápida aparición de un precipitado rojo mientras la solución quedó prácticamente incolora. A continuación, se dejó la mezcla bajo agitación a baja temperatura durante una hora aproximadamente, después de lo cual, se filtró, se lavó el sólido con THF y se hicieron varias extracciones con acetona. De éstas se obtuvo una solución de color amarillo-naranja de la que se precipitó un producto amarillo microcristalino mediante adición de hexano.

Idéntico compuesto se obtuvo cuando la reacción se realizó con una proporción molar $(PPN)[HFe(CO)_4]/SnCl_4$ 2:1 o 3:1.

El análisis elemental de C, H y N sugería que el producto obtenido era el $(PPN)_2[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]$, por lo que el proceso podría representarse de la forma siguiente:



Para confirmar la estructura propuesta, se hicieron crecer monocristales y se procedió a determinar su estructura cristalina mediante difracción de Rayos-X. Sin embargo, ésta no pudo determinarse debido al gran desorden existente en el cristal, por

lo que se pensó en repetir la síntesis utilizando como catión el NEt_4^+ e intentar una nueva determinación estructural.

Cuando se realizó la misma reacción utilizando el catión NEt_4^+ se observó que según la proporción estequiométrica existente entre los reactivos se obtenían productos diferentes. Sólo si la relación carbonilmetalato/ SnCl_4 es 2:1 se obtiene un producto cuyo IR en solución es idéntico al de la especie resultante de la reacción entre $(\text{PPN})[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ y SnCl_4 . Cuando la proporción carbonilmetalato/ SnCl_4 es superior a 3:1 se obtiene otro complejo cuya preparación se describirá posteriormente.

Los productos obtenidos: $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ y $(\text{PPN})_2[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ son poco estables en sólido y en solución aunque pueden ser manipulados al aire durante breves periodos de tiempo. Para evitar su descomposición, se deben mantener bajo atmósfera de nitrógeno y a baja temperatura, aunque, incluso en estas condiciones no es posible conservarlos indefinidamente.

4.1.4.- Preparación del compuesto $(\text{NEt}_4)_3[\text{ClSn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]$

Al hacer reaccionar a -40°C una suspensión en tolueno del mencionado carbonilato con una disolución de SnCl_4 también en tolueno, en relación estequiométrica igual o superior a 3:1, se obtuvo un producto de color rojo muy intenso que una vez filtrado se extrajo varias veces con acetona dando lugar a una solución de color rojo oscuro.

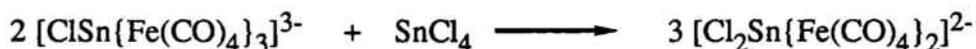
La adición de hexano sobre la solución acetónica, condujo a la obtención de un sólido de color naranja muy intenso cuyo espectro IR es diferente al del producto trimetálico $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ ya citado.

El producto obtenido es muy inestable en estado sólido y en solución aunque puede manipularse durante breves momentos al aire. En ocasiones puede resultar pirofórico, probablemente debido a la formación de hierro metálico en el transcurso de la reacción.

La gran semejanza existente entre el espectro IR en estado sólido de este último compuesto y el espectro IR correspondiente a la especie de antimonio

$(\text{NEt}_4)_2[\text{ClSb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]$ cuya estructura ha sido determinada, como se verá más adelante, conjuntamente con los análisis elementales realizados, permite asignar a esta especie altamente inestable la fórmula $(\text{NEt}_4)_3[\text{ClSn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]$.

Además, es importante señalar que la adición de SnCl_4 sobre una solución de este complejo tetrametálico conduce a la formación de la especie trimetálica según se pone de manifiesto al comparar los espectros IR de ambas soluciones, muy probablemente debido a procesos de redistribución (ya descritos para otras especies organometálicas de estaño (96)). El proceso que tiene lugar puede representarse mediante la siguiente ecuación:



Resumiendo, podemos afirmar que no ha sido posible la obtención del cluster pentametálico abierto deseado, lográndose obtener únicamente las especies abiertas con dos o tres átomos de hierro. La obtención de una u otra ha resultado ser función de las proporciones estequiométricas y del catión utilizado.

4.2.- CARACTERIZACION

Las técnicas utilizadas en la caracterización de los productos sintetizados han sido las habituales: análisis elementales y espectroscopia IR en sólido y en solución. También se ha determinado la estructura cristalina del complejo trimetálico $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ mediante difracción de Rayos-X.

4.2.1.- Análisis elementales

Los análisis elementales de C, H y N de los compuestos preparados son los que se muestran en la tabla 8 y están de acuerdo con las fórmulas asignadas.

COMPLEJO	% C exp(calc)	% H exp(calc)	% N exp(calc)
$(\text{NEt}_4)[(\text{p-tolil})_3\text{SnFe}(\text{CO})_4]$	57.50(57.45)	6.34(5.94)	1.86(2.02)
$(\text{NEt}_4)[\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnFe}(\text{CO})_4]$	61.58(61.54)	4.20(3.97)	1.48(1.38)
$(\text{PPN})_2[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$	59.72(59.95)	3.53(3.77)	1.61(1.74)
$(\text{NEt}_4)_3[\text{ClSn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]$	41.33(41.24)	6.11(5.77)	3.88(4.00)

Tabla 8. Valores de los análisis elementales en los compuestos que contienen uniones Sn-Fe.

4.2.2.- Espectroscopia IR

Los espectros IR en estado sólido de los compuestos preparados se realizaron en la zona de 4000 a 200 cm^{-1} y se muestran en las figuras 26 a 30. Estos muestran las bandas debidas a los grupos carbonilo y las correspondientes al catión estabilizador NEt_4^+ o PPN^+ .

Las frecuencias de las bandas correspondientes a los grupos carbonilo tanto en los espectros realizados en estado sólido, utilizando KBr como medio dispersante,

como en solución se muestran en la tabla 9. Los espectros IR en solución se realizaron en THF excepto para los compuestos $(PPN)_2[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]$ y $(NEt_4)_3[ClSn\{Fe(CO)_4\}_3]$ cuyos espectros se registraron utilizando diclorometano como disolvente.

COMPLEJO	$\nu(CO)cm^{-1}(KBr)$	$\nu(CO)cm^{-1}(solución)$
$(NEt_4)[(C_6H_5)_3SnFe(CO)_4]$	1990 (s)	1990 (s)
	1905 (s)	1905 (s)
	1865 (vs, br)	1880 (vs)
		1860 (sh)
$(PPN)[Cl(C_6H_5)_2SnFe(CO)_4]$	2000 (s)	2000 (s)
	1940 (s)	1918 (s)
	1925 (s)	1909 (s)
	1900 (vs)	
	1885 (vs)	
$(NEt_4)_2[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]$	2009 (m)	2005 (w)
	1978 (s)	1985 (s)
	1928 (s, sh)	1905 (vs)
	1890 (vs, br)	
	1878 (vs, br)	
$(PPN)_2[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]$	2005 (w)	2005 (w)
	1974 (s)	1980 (s)
	1904 (vs)	1904 (vs)
	1892 (vs)	
	1873 (s)	
$(NEt_4)_3[ClSn\{Fe(CO)_4\}_3]$	2005 (w)	2005 (w)
	1975 (m)	1970 (m)
	1955 (s)	1890 (s)
	1860 (vs, br)	

Tabla 9. Frecuencias IR de las bandas correspondientes a los grupos carbonilo en los compuestos aniónicos con enlaces Sn-Fe.

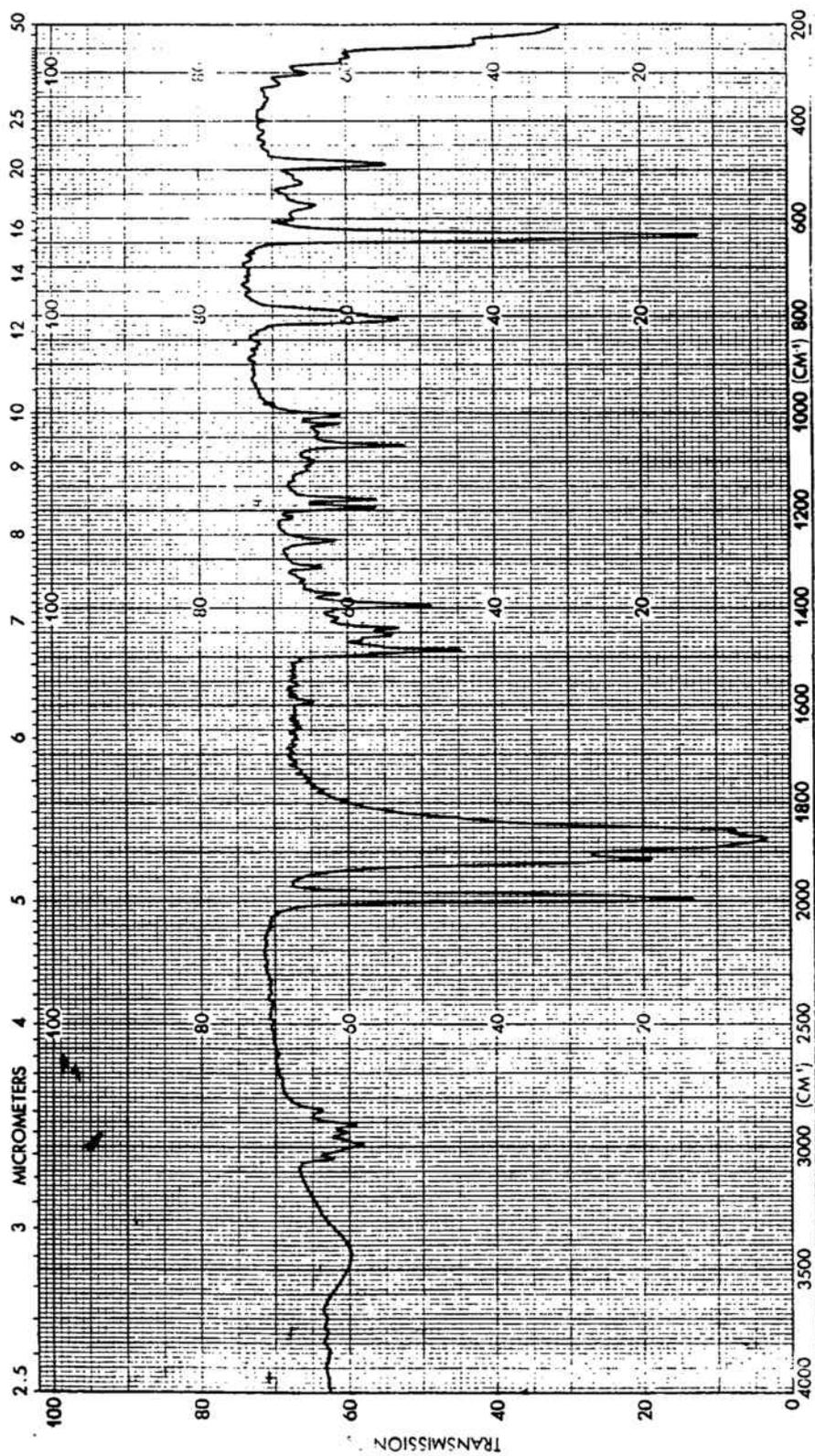


Figura 26. Espectro IR del compuesto $(NEt_4)[(C_6H_5)_3SnFe(CO)_4]$.

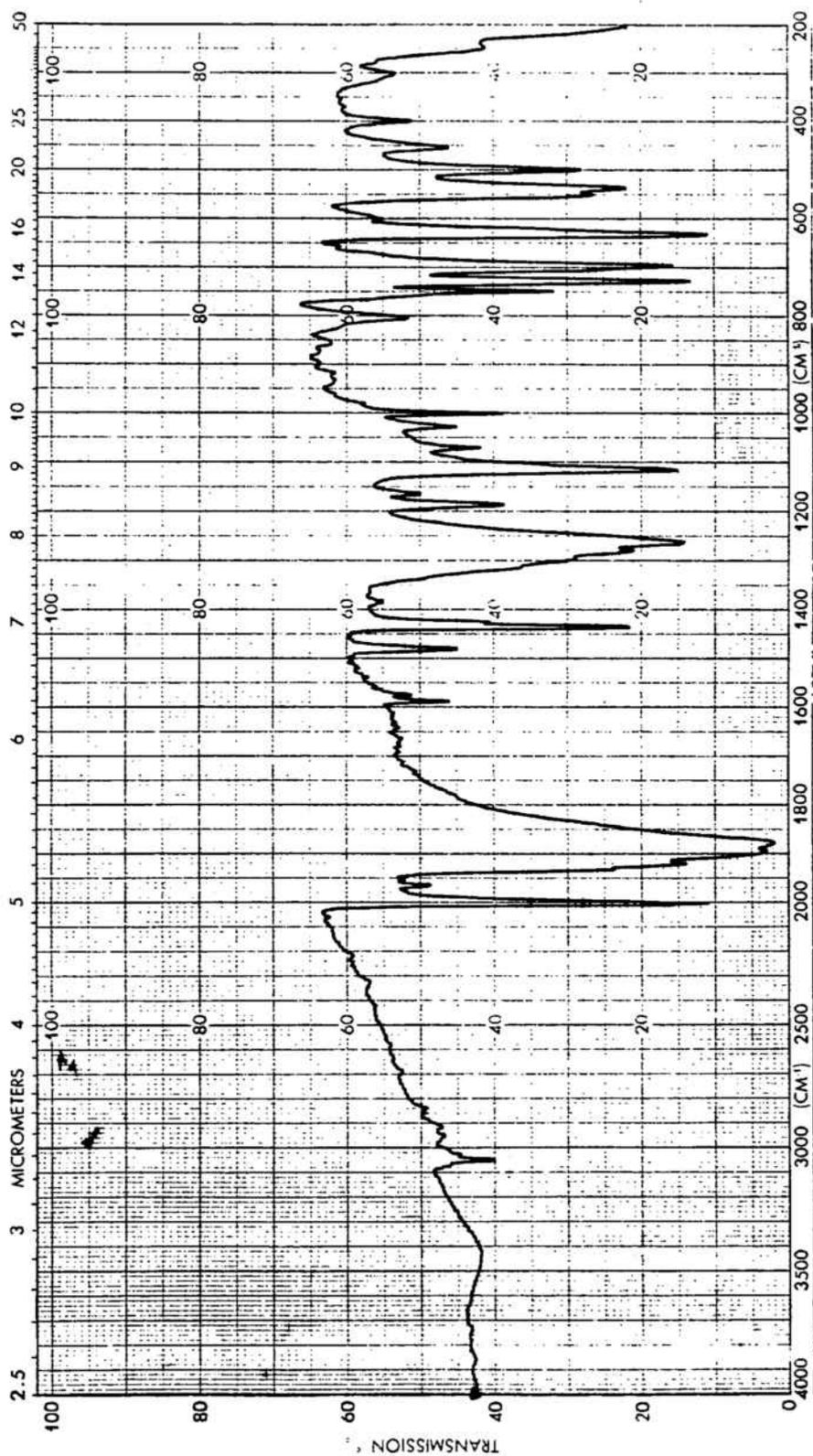


Figura 27. Espectro IR del compuesto $(\text{PPN})_2[\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnFe}(\text{CO})_4]$.

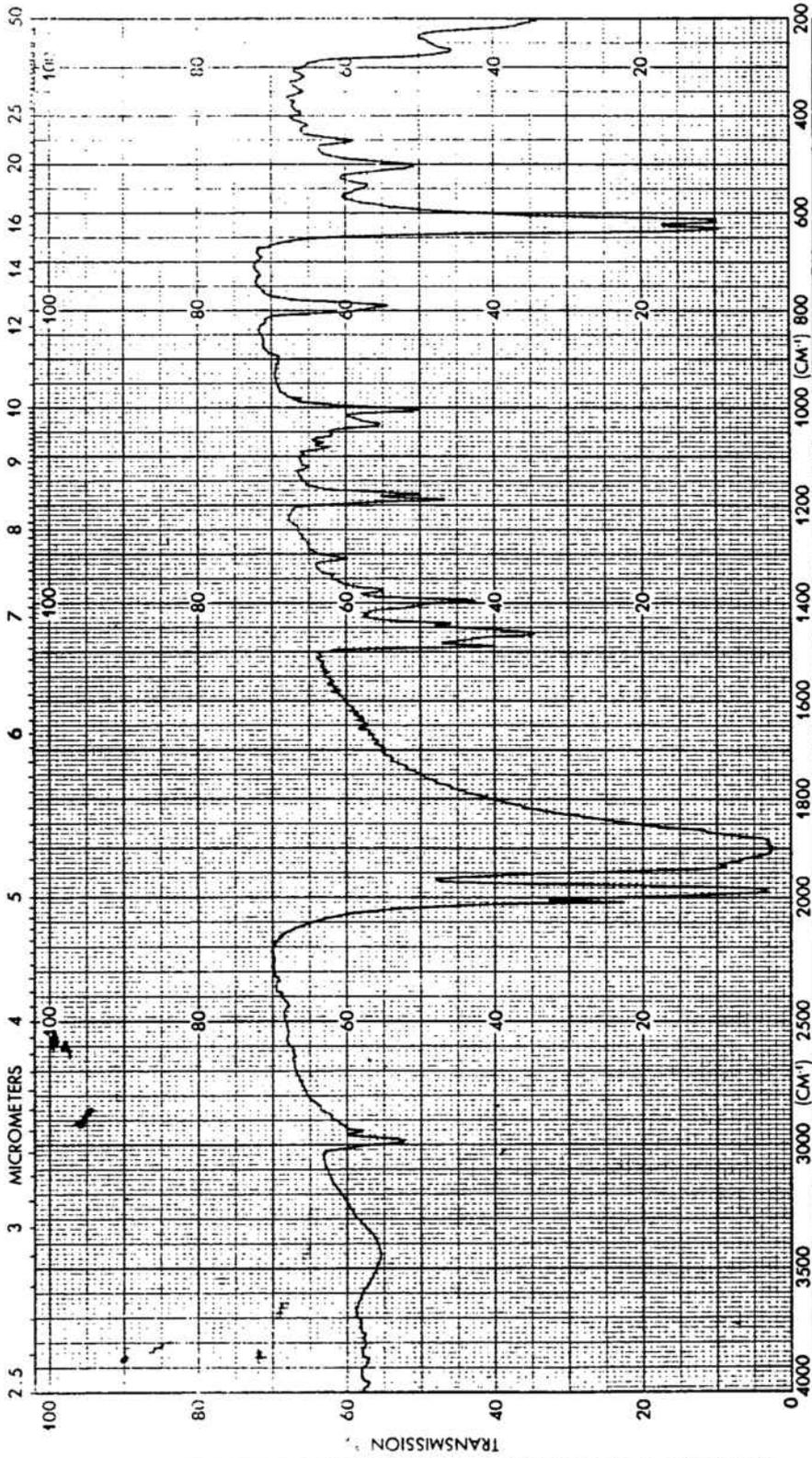


Figura 28. Espectro IR del compuesto $(NEt_4)_2[Cl_2Sn(Fe(CO)_4)_2]$.

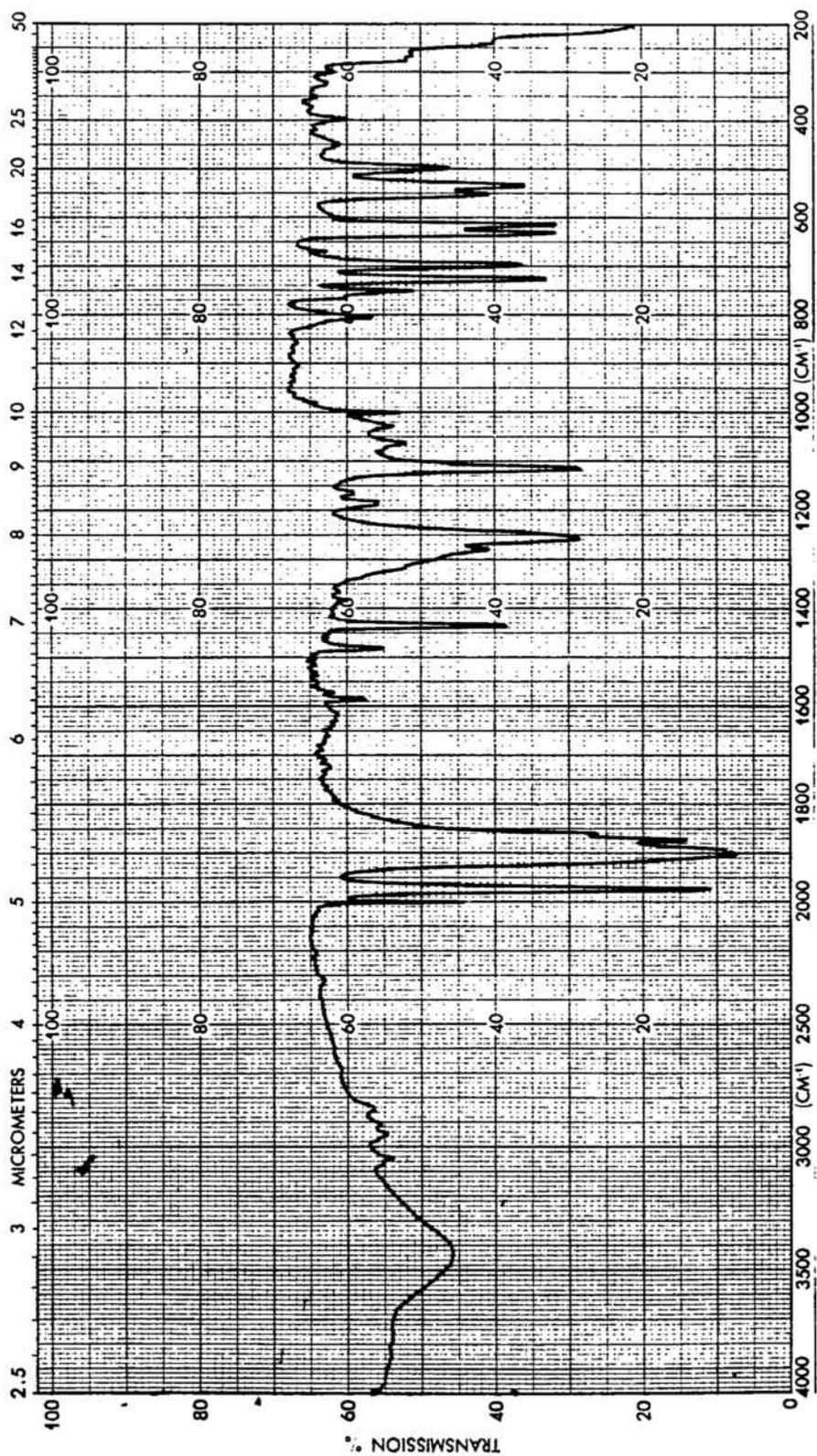


Figura 29. Espectro IR del compuesto $(\text{PPN})_2[\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{Fe}(\text{CO})_4)_2]$.

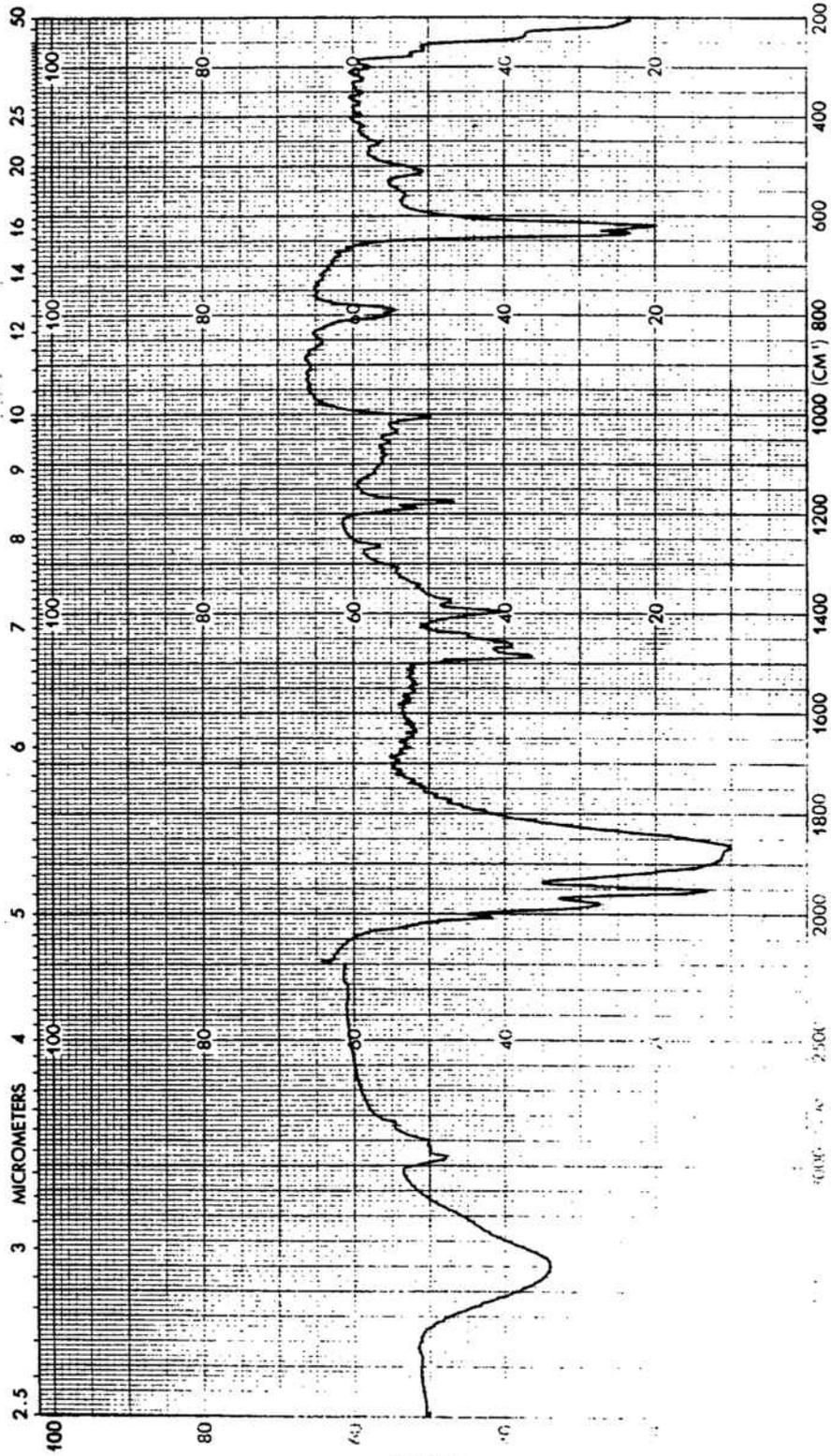


Figura 30. Espectro IR del compuesto $(NEt_4)_3[ClSn(Fe(CO)_4)_3]$.

4.2.3.- Estructura cristalina del complejo $(NEt_4)_2[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]$

Como ya se ha comentado, dada la imposibilidad de resolver la estructura del compuesto $(PPN)_2[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]$ debido a problemas de desorden, se intentó una nueva determinación estructural del complejo análogo estabilizado con el catión NEt_4^+ . Aunque en este caso el desorden resultó ser menor, sólo se consiguió afinar la estructura hasta un $R = 20 \%$.

Los cristales del complejo $(NEt_4)_2[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]$ se obtuvieron mediante difusión lenta de éter a través de una disolución del mismo en metanol a baja temperatura. Estos pertenecen al sistema monoclinico y el grupo espacial es el $P 2_1/a$. Los parámetros de la celda elemental son $a = 22.207(8)$, $b = 16.822(4)$ y $c = 21.086(8)$ Å, $\beta = 120.60(4)^\circ$.

La estructura molecular del anión se muestra en la figura 31. Este consta de un átomo de estaño unido a dos unidades $Fe(CO)_4$ y dos átomos de cloro, en una disposición tetraédrica distorsionada. Es importante destacar que no existe enlace entre los dos átomos de hierro, lo que da lugar a una estructura abierta.

La distancia media Sn-Fe es de $2.58(3)$ Å semejante a las descritas en la bibliografía para otros compuestos similares : $Sn[Fe_2(CO)_8]_2$ (2.54 Å) (92), $[(CH_3)_2SnFe(CO)_4]_2$ (2.65 Å) (90), $[(C_5H_5)_2SnFe(CO)_4]_2$ (2.66 Å) (97). Cabe resaltar que la estructura descrita es la primera en la que se observa un triángulo abierto $Sn\{Fe(CO)_4\}_2$ y que por lo tanto la geometría del anión está de acuerdo con las previsiones realizadas por Lahuer (4) para los clusters de 50 electrones. La distancia media Sn-Cl es de 2.35 Å y puede considerarse como normal.

En la tabla 10 se muestran los valores más significativos de distancias y ángulos de enlace.

DISTANCIAS (Å)	
Sn - Fe (1)	2.58(3)
Sn - Fe (2)	2.57(3)
Sn - Cl (1)	2.35(5)
Sn - Cl (2)	2.35(4)
ANGULOS (°)	
Fe (1) - Sn - Fe (2)	126(1)
Fe (1) - Sn - Cl (1)	108(1)
Fe (1) - Sn - Cl (2)	111(2)
Fe (2) - Sn - Cl (1)	110(2)
Fe (2) - Sn - Cl (2)	107(2)
Cl (1) - Sn - Cl (2)	89(2)

Tabla 10. Valores más significativos de distancias y ángulos de enlace en el compuesto $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ (desviaciones estandard entre paréntesis)

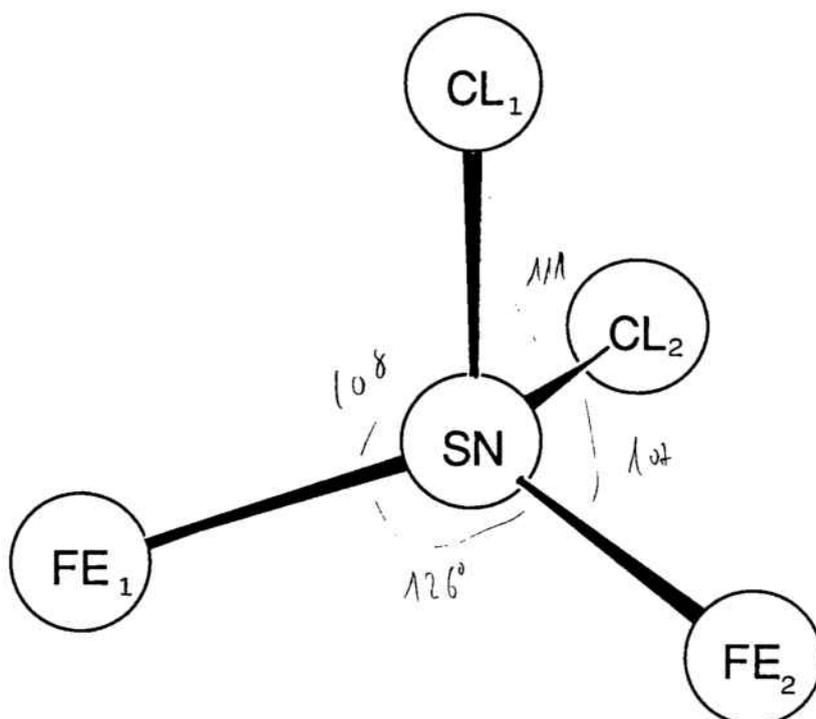


Figura 31. Estructura cristalina del anión $[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$.

4.3.- REACTIVIDAD

Una vez sintetizados y caracterizados los compuestos con enlaces Sn-Fe pasamos a estudiar su reactividad.

Los estudios realizados perseguían dos finalidades: el aumento de nuclearidad de las especies preparadas y el intento de obtención de compuestos con enlaces múltiples Sn-Fe.

El aumento de nuclearidad se podía llevar a cabo de dos formas: por sustitución de los átomos de cloro unidos al estaño por un carbonilmetalato o mediante un ataque nucleófilo de los átomos de hierro sobre un haluro de un metal de transición.

Los intentos de sustitución de los átomos de cloro en los compuestos $[(C_6H_5)_2ClSnFe(CO)_4]^-$ y $[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]^{2-}$ resultaron infructuosos. Así al tratar soluciones de estas especies con los carbonilatos $M(CO)_3Cp^-$ ($M = Mo, W$) no se observó reacción, recuperándose los reactivos de partida inalterados incluso en los casos en los que se utilizó adicionalmente $TiBF_4$ para sustraer los cloruros por precipitación del $TiCl$.

El fracaso en la sustitución podría atribuirse a la dificultad del ataque de una especie negativa sobre un anión. Si este argumento es correcto, el uso de la especie $Cl_2Sn[Fe_2(CO)_8]$, obtenida por oxidación del $[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]^{2-}$, conduciría a los productos pentametálicos heteronucleares.

Dado que Whitmire y col. (93) habían obtenido el espiro-cluster $Sn[Fe_2(CO)_8]_2$ mediante oxidación de la especie semiabierta $[Sn\{Fe_2(CO)_8\}\{Fe(CO)_4\}_2]^{2-}$ con $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$, se probó la acción de este organocúprico sobre el anión $[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]^{2-}$.

Así, se trató una solución del complejo $(NEt_4)_2[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]$ en CH_2Cl_2 con $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ en relación molar 1:2. La suspensión formada se mantuvo doce horas bajo agitación y a continuación se filtró para eliminar el cobre metálico y el $PPNBF_4$ formados. La solución de color marrón rojizo resultante se llevó a sequedad y se extrajo varias veces con pentano.

Al realizar los espectros IR del residuo sólido insoluble en pentano y de la solución se observó que mientras el sólido no presentaba bandas en la zona de los carbonilo, la solución proveniente de las extracciones mostraba las bandas correspondientes al espiro-cluster $\text{Sn}[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]_2$ (2068, 2040, 2020,2006 cm^{-1}). Posteriormente, al concentrar la solución se obtuvo este cluster en estado sólido.

La formación en este proceso de la especie neutra $\text{Sn}[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]_2$ podría atribuirse al hecho de que el catión Cu^{+1} puede provocar no sólo la oxidación del anión trimetálico sino también la precipitación del CuCl , con lo que la pérdida de los cloruros podría dar lugar a los complicados procesos de redistribución que conducirían a la formación del espirocluster.

Dado que esta vía no nos permitía el aumento de la nuclearidad de nuestros derivados, se investigó la acción de éstos sobre distintos haluros de metales de transición, intentando explotar el carácter nucleofílico de los átomos de hierro.

Comenzamos nuestro estudio probando la acción del ClAuPPh_3 sobre los aniones $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnFe}(\text{CO})_4]^-$ y $[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$. Para facilitar la sustitución del cloruro en la especie ClAuPPh_3 , tratamos previamente una solución de ésta en THF con TlBF_4 .

La acción del $\text{BF}_4\text{AuPPh}_3$ sobre una solución de $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnFe}(\text{CO})_4]^-$ bajo atmósfera de nitrógeno a -40°C provocó la deposición de oro metálico en el matraz de reacción y otros productos de descomposición que no fueron investigados.

Por otra parte, al hacer reaccionar el compuesto $\text{BF}_4\text{AuPPh}_3$ con una solución del dianión $[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ en THF en relación molar 2:1 a -40°C y bajo atmósfera de nitrógeno se obtuvo de nuevo el cluster triangular con esqueleto FeAu_2 y otros productos de descomposición .

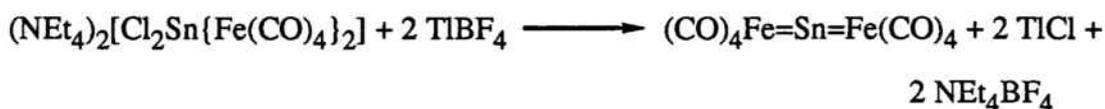
Así mismo, la acción del cloruro de mercurio (II) sobre una solución del complejo bimetálico $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnFe}(\text{CO})_4]^-$ en THF tampoco condujo a la obtención de la especie pentametalica $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, ya que a pesar de que la reacción se llevó a cabo a -78°C para minimizar cualquier proceso de descomposición, inmediatamente después de adicionar el HgCl_2 se observó la precipitación de un sólido

amarillo pálido cuyo IR correspondía al del polímero ya mencionado $[\text{Hg}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}]_x$. No se obtuvieron resultados más satisfactorios con el uso de los haluros SbCl_3 , Ph_3SnCl o Ph_3PbCl .

Los compuestos con enlaces múltiples entre elementos de transición y los de los grupos representativos son en la actualidad motivo de numerosos estudios. Entre las especies de mayor interés descritas últimamente se pueden citar las siguientes: $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Pb}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (98) , $[(\text{OC})_4\text{Fe}=\text{Si}=\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot 2(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}]$ (99) y $[(\text{OC})_4\text{Fe}=\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2 \cdot (\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}]$ (100).

En nuestro caso, el compuesto $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ ofrecía la posibilidad de obtención de un complejo neutro con enlaces dobles $\text{Sn}=\text{Fe}$. Para ello deberíamos provocar una deficiencia electrónica sobre el átomo de estaño, por ejemplo eliminando los átomos de cloro en forma de iones cloruro por simple precipitación con sal de Talio(I).

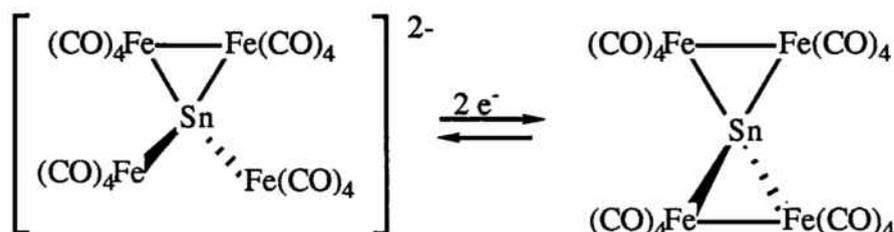
El proceso podría representarse mediante la reacción:



Con esta idea se trató una solución del complejo en acetona con TlBF_4 en relación molar 1:2. Se observó inmediatamente la aparición de un precipitado de color blanco de TlCl y NEt_4BF_4 . Tras filtrar, la solución obtenida se llevó a sequedad y se disolvió el residuo sólido en THF. La solución, de color rojo intenso, mostró un espectro IR que presentaba bandas a 2040, 1945, 1930, 1920 y 1910 cm^{-1} en la zona de los grupos carbonilo. En un principio, este desplazamiento de las bandas hacia frecuencias más altas estaría de acuerdo con una disminución de la densidad electrónica sobre los átomos de hierro provocada por la formación de enlaces dobles $\text{Sn}=\text{Fe}$, sin embargo, los intentos de separación del producto en estado sólido fueron infructuosos debido a la formación de resinas intratables .

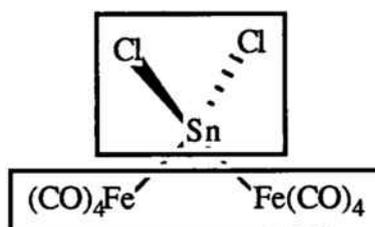
4.4.- ESTUDIO TEORICO

El hecho de que la oxidación de dos electrones que Whitmire y col. habían llevado a cabo sobre el cluster semiabierto $[\text{Sn}\{\text{Fe}_2(\text{CO})_8\}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ diera lugar al espiro-cluster cerrado $\text{Sn}[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]_2$



así como la no existencia de enlace Fe-Fe en el dianión trimetálico preparado $[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$, cuya oxidación condujo también a la formación de enlaces Fe-Fe, nos indujo a realizar un estudio teórico del complejo $[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ mediante el método Extended Hückel para el cálculo de orbitales moleculares. Este estudio tenía como finalidad el evaluar la influencia de la ocupación electrónica sobre la formación o no del complejo con enlace intermetálico.

Con objeto de simplificar el cálculo, la especie estudiada se puede considerar formada por dos fragmentos: $\text{Cl}_2\text{Sn}^{2+}$ y $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{4-}$ con una simetría local C_{2v} para el esqueleto Cl_2SnFe_2 .

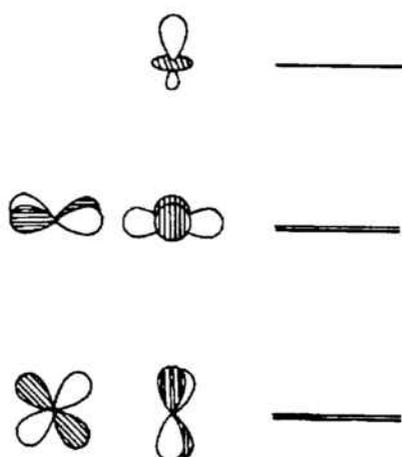


En la parte derecha del diagrama que se muestra en la figura 32, se encuentran representados los orbitales de fragmento correspondientes al $\text{Cl}_2\text{Sn}^{2+}$ que se hallan implicados en el enlace. Estos son:

-Un orbital de simetría a_1 , en el cual participa un orbital híbrido sp del estaño y dos orbitales P_z del cloro. El orbital de fragmento así formado resulta ser de tipo σ .

-Un orbital de simetría b_1 en el que contribuyen los orbitales p_x del estaño y del cloro.

A la izquierda del diagrama se hallan los orbitales correspondientes al fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2^{4-}$. Estos se forman a partir de las combinaciones adaptadas a la simetría de los orbitales correspondientes a la unidad $\text{Fe}(\text{CO})_4$ que se muestran a continuación (101):



Así pues, la combinación de orbitales de tipo d_{z^2} de cada uno de los fragmentos $\text{Fe}(\text{CO})_4$ conduce a la formación de un orbital de fragmento de simetría b_1 y otro de simetría a_1 .

Del mismo modo, la combinación de los cuatro orbitales d restantes de cada una de las unidades $\text{Fe}(\text{CO})_4$, da lugar a la formación de ocho orbitales de fragmento localizados principalmente sobre los átomos de hierro. Estos son de tres tipos: σ , π y δ respecto al enlace Fe-Fe. De ellos sólo se muestra dibujado el orbital de tipo σ^* que posee una simetría b_1 .

Una vez definida la forma y la geometría de los orbitales de cada uno de los fragmentos, pasamos a la descripción de las interacciones que se producen entre ellos para dar lugar a los orbitales moleculares de la especie $[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$.

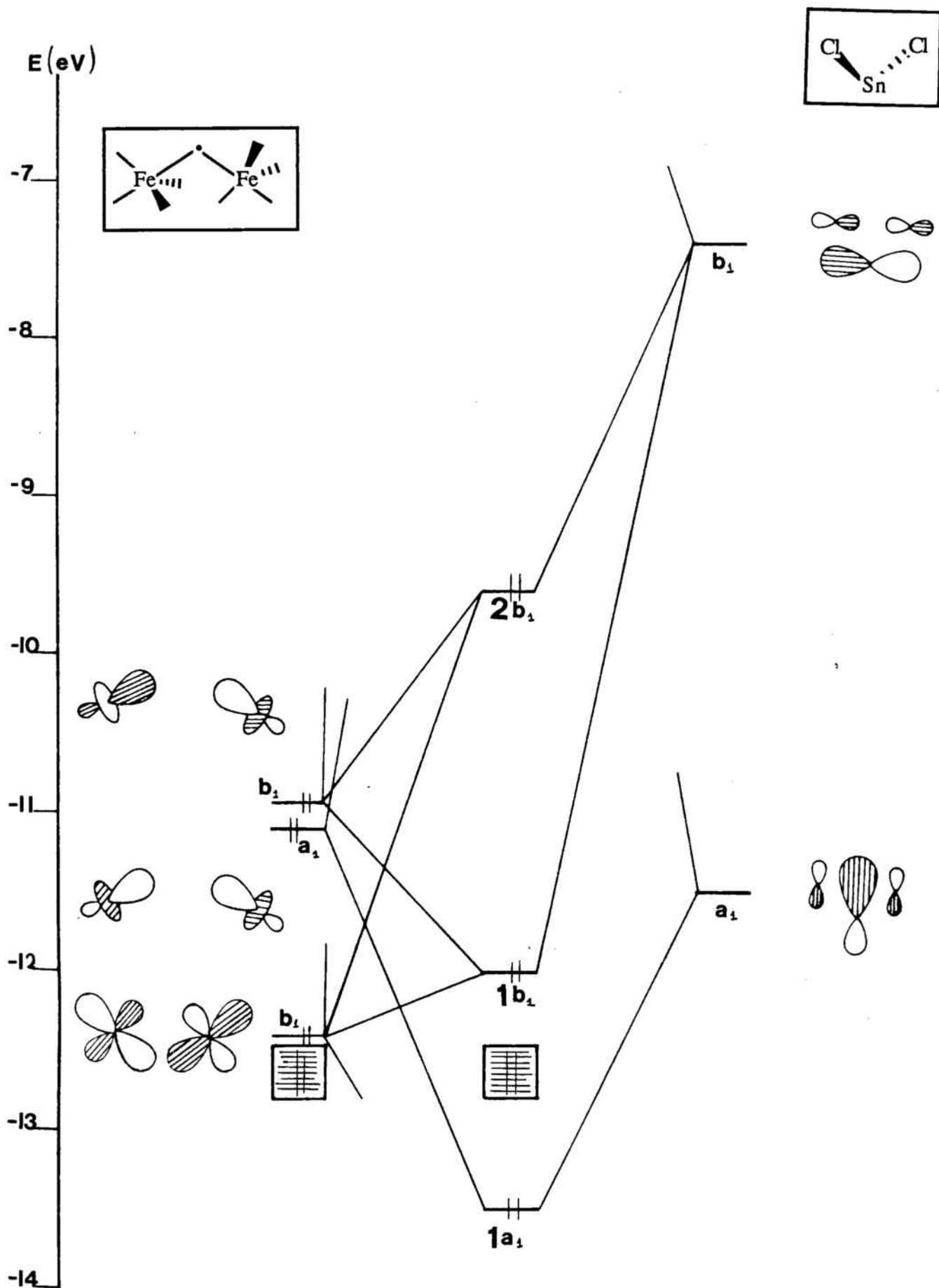


Figura 32. Diagrama de orbitales moleculares para la especie $[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$.

a) El orbital a_1 del fragmento ClSn^{2+} se combina con el orbital de la misma simetría del fragmento $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{4-}$ para dar lugar a un orbital σ enlazante $1a_1$ y un orbital σ^* antienlazante $2a_1$.

b) El orbital b_1 del fragmento ClSn^{2+} se combina con dos de los orbitales del fragmento $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{4-}$ que poseen la misma simetría:

- Un orbital de tipo d_{z^2} que da lugar a una interacción de tipo σ Sn-Fe.
- Un orbital de tipo $d_{x^2-y^2}$ que como ya se ha señalado es de tipo σ^* antienlazante respecto al enlace Fe-Fe.

La mezcla de estos tres orbitales de fragmento da lugar a tres orbitales moleculares tal y como se indica en el diagrama: un orbital de baja energía ocupado, un orbital de alta energía vacío y un orbital de energía intermedia que en el caso del complejo $[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ es el último de los orbitales moleculares ocupados (HOMO). Este orbital es, por tanto, el que nos interesa para llevar a cabo nuestra discusión.

Con la finalidad de simplificar la interpretación de los resultados obtenidos antes de realizar el cálculo de orbitales moleculares de la especie que posee los grupos carbonilo se estudió aquella en la que se habían sustituido todos los ligandos carbonilo por hidruros. El mapa de densidad electrónica para el HOMO en este caso se muestra en la figura 33.

En la figura 34 se muestra el mapa de densidad electrónica del HOMO correspondiente a la especie $[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$. En él se puede observar claramente la existencia de un plano nodal situado entre los átomos de hierro. Así pues la naturaleza antienlazante de este orbital es la que permite explicar el hecho observado experimentalmente de que la oxidación de especies abiertas (en las que el orbital en cuestión se halla ocupado), conduce a la formación de especies cerradas mediante la formación del enlace Fe-Fe, ya que al vaciarse el orbital citado se pierde la contribución antienlazante de éste a la unión Fe-Fe.

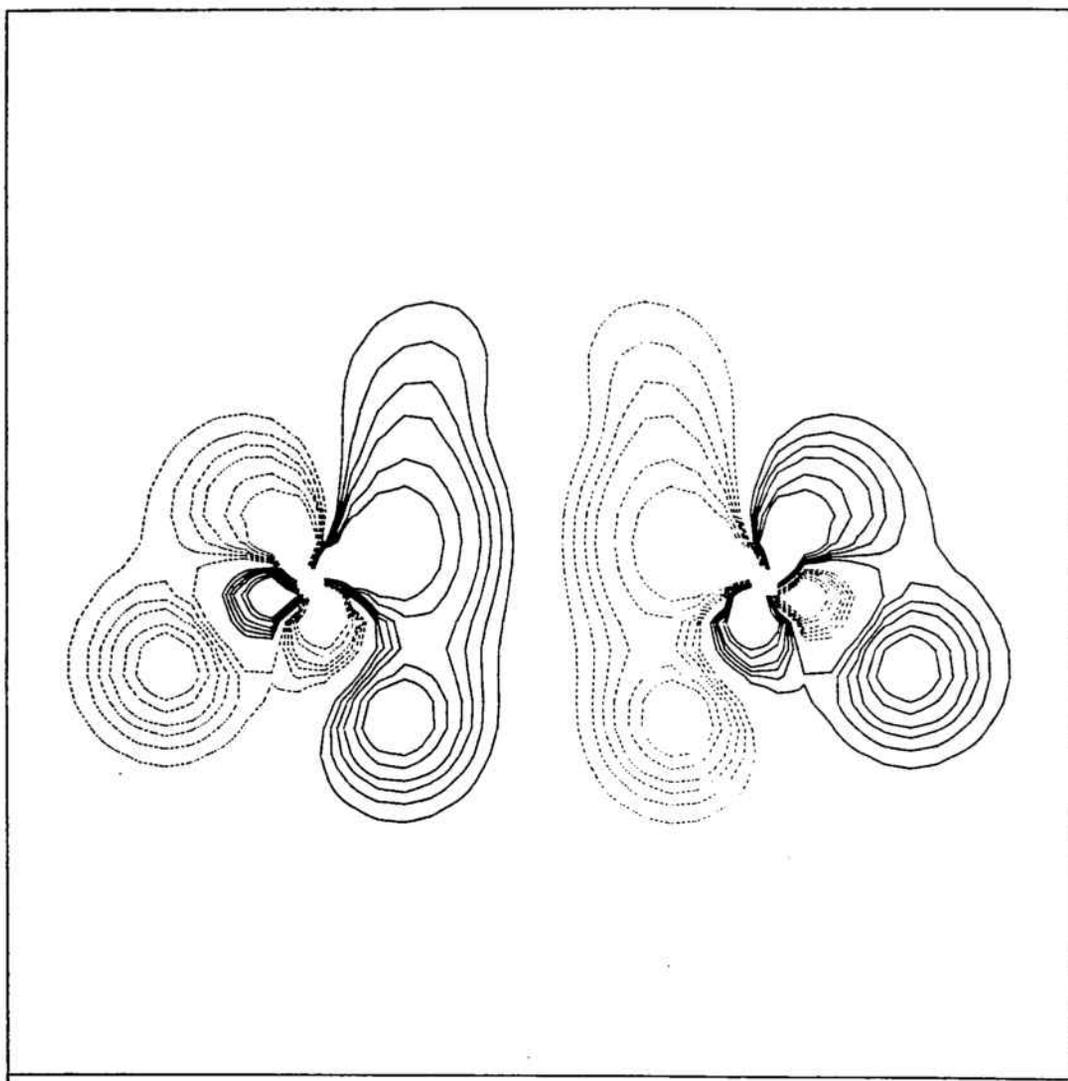


Figura 33. Mapa de densidad electrónica del HOMO de la especie $[\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{FeH}_4)_2]^{12-}$.

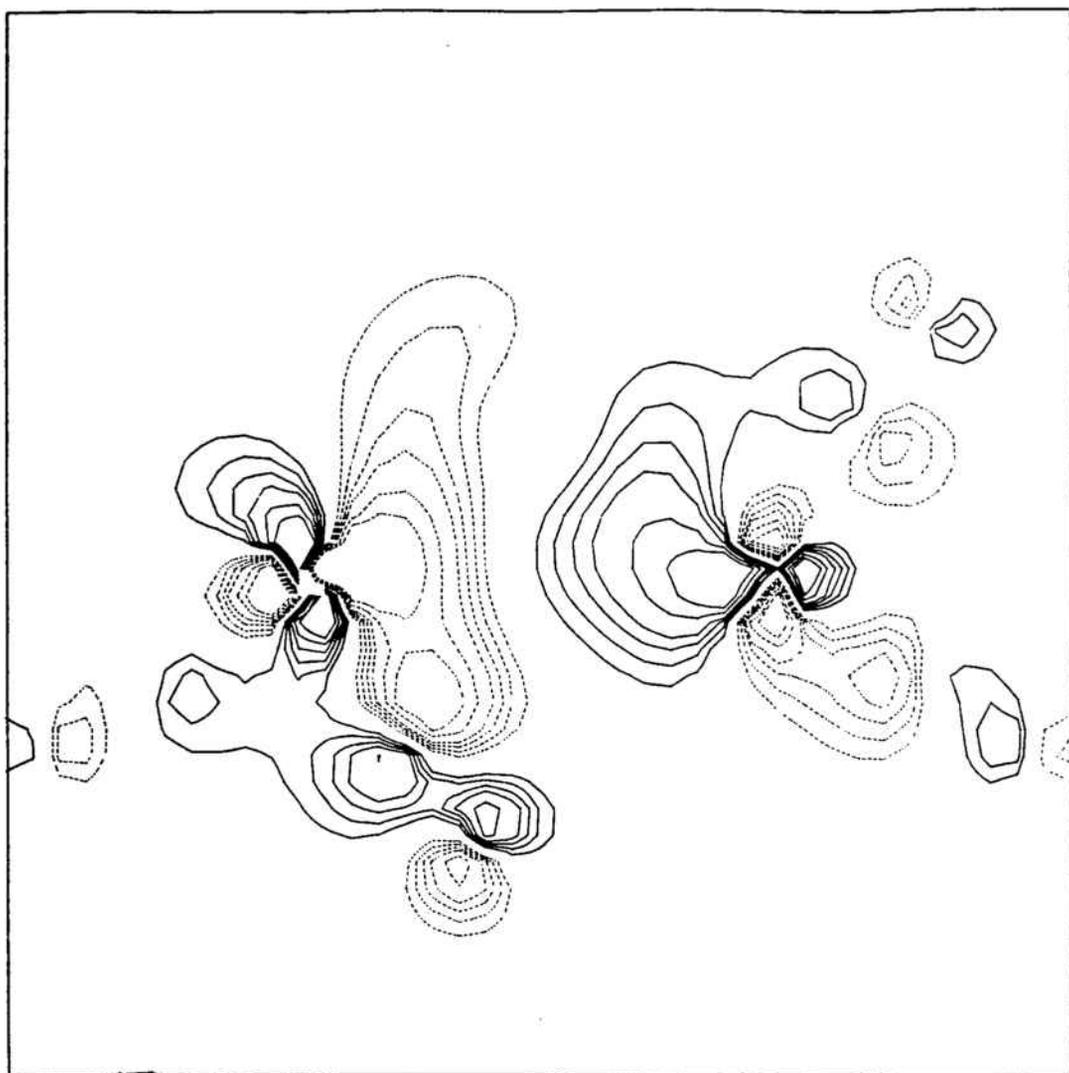


Figura 34. Mapa de densidad electrónica del HOMO de la especie $[\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{Fe}(\text{CO})_4)_2]^{2-}$.

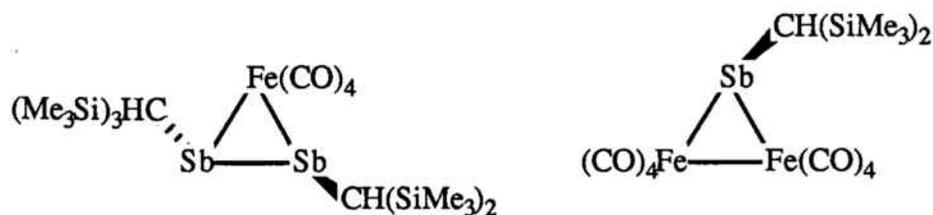
5.- SINTESIS, CARACTERIZACION Y ESTUDIO DE
LA REACTIVIDAD DE COMPUESTOS ANIONICOS CON
ENLACES ANTIMONIO-HIERRO Y BISMUTO-HIERRO.

Aunque, como se ha señalado en el capítulo anterior el número de clusters caracterizados que contienen enlaces Sn-Fe es numeroso, el de aquellos que incluyen junto al hierro elementos pesados del grupo 15 tales como el antimonio y el bismuto es mucho más reducido, siendo esta afirmación especialmente cierta en lo que se refiere al antimonio.

Un aspecto a destacar es que la bibliografía consultada no es en ningún modo tan caótica como la que hace referencia a los compuestos de estaño, debido en parte a que el interés por estos compuestos data de fechas muy recientes.

El primer compuesto de antimonio y hierro bien caracterizado es el $[\text{ClSb}\{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_3]_2\text{FeCl}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Este fue preparado en 1971 por Dahl y col. (102) mediante la reacción de metátesis del carbonilmetalato de hierro $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ sobre SbCl_3 en THF. Otros autores como Cullen y col. (103) preparan también compuestos de este tipo por reacción del dímero $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ con el trihaluro de antimonio.

Años más tarde, Cowley y col. (104) obtienen los primeros clusters de antimonio que contienen fragmentos $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Así, al hacer reaccionar la dicloroestibina $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2$ con el carbonilato $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ aislan dos productos con esqueleto triangular separables mediante cromatografía de columna:



Estos mismos autores también proponen la formación del cluster pentametalico $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3\text{-}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}\}_2]$ cuya estructura no logran determinar a causa de problemas de desorden.

Además del cluster pentametalico mencionado, se conocen sólo tres ejemplos de especies de nuclearidad superior a cuatro. Cronológicamente, la primera es el cluster $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-Sb})]_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$, que contiene dos unidades espirocíclicas, y que ha sido sintetizado paralelamente por dos grupos.

Whitmire y col.(105) obtienen dicho compuesto mediante un proceso que consta de dos pasos:

a) Tratamiento de SbCl_3 con el carbonilmetalato dímero $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ en acetona.

b) Oxidación de la especie formada en solución mediante el complejo $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$.

Cowley y col. (106), obtienen el mismo compuesto al hacer reaccionar una mezcla de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ y $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ en THF con SbCl_3 .

Posteriormente, Whitmire y col. (107) aislan los primeros clusters aniónicos cerrados de antimonio $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})\{\mu_3\text{-SbFe}(\text{CO})_4\}]^-$ y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-SbFe}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ que estabilizan como sales de tetraetilamonio.

Por otra parte, como ya se ha indicado, los compuestos de bismuto son más numerosos que los de antimonio, habiéndose sintetizado y caracterizado clusters que contienen tanto fragmentos $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ como $\text{Fe}(\text{CO})_4$.

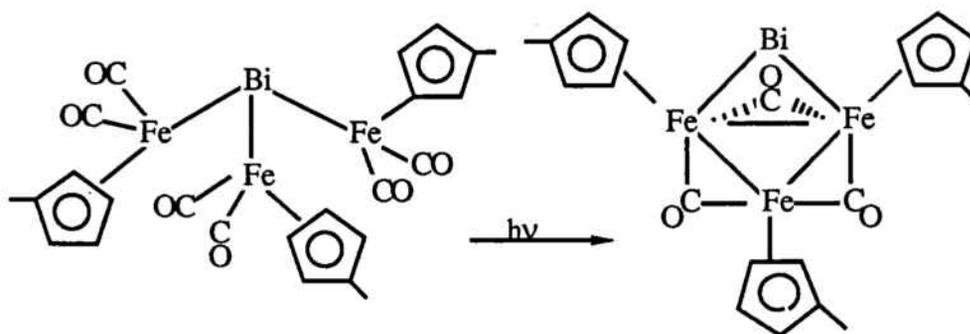
Las reacciones entre los compuestos de bismuto y diversos carbonilos neutros o aniónicos de hierro, análogamente al caso del antimonio y el estaño, conducen a la formación de productos inesperados y con frecuencia muy complejos que hacen necesaria su determinación estructural.

Dentro de los clusters de bismuto se pueden distinguir aquellos que poseen un esqueleto metálico cerrado y los que poseen un esqueleto abierto. Aunque debido al gran tamaño del elemento se había puesto en duda la posibilidad de la formación de clusters cerrados con metales de transición de la primera fila (108), existen varios ejemplos descritos de clusters de este tipo $[\text{BiFe}_3(\text{CO})_{10}]^-$ (109), $\text{Bi}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (110), $\text{H}_3\text{BiFe}_3(\text{CO})_9$ (111) y $\text{BiFe}_3(\text{CO})_9(\text{COCH}_3)$ (109), siendo el número de clusters abiertos más reducido; $[\text{Bi}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_4]^{3-}$ (112) y $\text{Bi}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_3$ (113). La mayor parte de estas especies han sido sintetizadas en los últimos 5 años.

Los métodos de obtención son muy variados y se basan, en general, en las reacciones entre las especies de hierro $\text{Fe}(\text{CO})_5$ o $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ y los compuestos de bismuto BiCl_3 o BiO_3^- así como también en transformaciones que permiten la síntesis de algunos clusters a partir de otros. Estos procesos han sido desarrollados por Whitmire y col. y se encuentran descritos en un reciente artículo (114) por lo que no se tratarán aquí.

En lo que hace referencia a los clusters que contienen fragmentos $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ se conocen los que contienen 1, 2 o 3 átomos de hierro unidos al átomo de bismuto.

Si bien Cullen y col. (103) sintetizaron en 1971 el complejo $\text{Cl}_2\text{BiFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ los derivados con dos o tres átomos de hierro no fueron descritos y caracterizados estructuralmente hasta 1988 por Compton y col. (113). La síntesis de éstos se realizó mediante la reacción de metátesis del carbonilmetalato $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ con BiCl_3 , en THF y a -50°C . En función de las proporciones estequiométricas empleadas obtuvieron el complejo $\text{ClBi}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ o el $\text{Bi}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_3$. Este último complejo da lugar a un cluster cerrado si se irradia con luz ultravioleta, el proceso que tiene lugar puede representarse mediante el esquema siguiente:



Debido a los resultados que habíamos obtenido al hacer reaccionar el carbonilmetalato ácido $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ con compuestos de mercurio y estaño, nos pareció interesante abordar el estudio de la reacción de dicha especie con SbCl_3 y BiCl_3 por si de ella pudieran generarse nuevos clusters mixtos de hierro con antimonio y bismuto y avanzar así, en el conocimiento de estas especies.

5.1.- PREPARACION DE LOS COMPUESTOS

El estudio de la acción del $(PPN)[HFe(CO)_4]$ sobre las soluciones de $SbCl_3$ y $BiCl_3$ en THF nos pareció interesante, ya que , pondría de manifiesto por cual de las dos posibles rutas ocurriría la transformación:

a)Metátesis, como la observada con el cloruro de mercurio (II)

b)Eliminación de cloruro de hidrógeno, según lo anteriormente expuesto con los organometálicos de estaño y el $SnCl_4$.

En el caso de que la reacción transcurriera a través del segundo de los mecanismos, sería interesante determinar la nuclearidad final de las especies resultantes, dada la posibilidad de obtención de complejos aniónicos bi, tri o tetrametálicos, como ha sido descrito anteriormente para el caso de los derivados de estaño.

5.1.1.- Preparación de los compuestos $(PPN)_2[ClE\{Fe(CO)_4\}_3]$ (E = Sb, Bi)

Al tratar una solución en THF del carbonilato $(PPN)[HFe(CO)_4]$ con ECl_3 siendo E = Sb o Bi, en una relación molar 3:1 a $-40^\circ C$ se observó un rápido cambio de color de amarillo pálido a rojo intenso en el caso del antimonio y a negro cuando el metal fue el bismuto.

Acabada la adición del haluro, la mezcla reaccionante se mantuvo a baja temperatura durante una hora aproximadamente después de lo cual se dejó que la solución alcanzase progresivamente la temperatura ambiente. Una vez alcanzada ésta, se filtró la solución para eliminar el $PPNCl$ formado y se concentró al vacío. Al añadir hexano a la solución concentrada se observó la precipitación de un sólido en forma de microcristales.

El producto obtenido se recristalizó posteriormente en THF/éter para el caso del antimonio y en acetona/éter cuando se trató del bismuto.

Es importante señalar que en el caso del antimonio la variación de las proporciones estequiométricas en las que se realiza la reacción sólo conduce a la disminución del rendimiento, y en ningún caso se observa la formación de otras especies.

Cuando la reacción se llevó a cabo con BiCl_3 , juntamente con el PPNCl filtrado se separó de la solución reaccionante un sólido color naranja no caracterizado cuyo espectro IR muestra bandas en la zona de 2000 cm^{-1} .

El sólido obtenido es de color granate intenso para el antimonio y negro metálico para el bismuto. Ambas especies son inestables en estado sólido y en solución aunque pueden ser manipuladas durante breves momentos en el aire. Debido a su gran inestabilidad térmica deben mantenerse bajo atmósfera de nitrógeno y a baja temperatura.

Igualmente, se intentaron aislar las sales de tetraetilamonio de los complejos mencionados por reacción entre el carbonilato $(\text{NEt}_4)[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ y ECl_3 ($\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$) pero los resultados fueron infructuosos ya que de las soluciones de los complejos sólo se obtuvieron resinas intratables. No obstante, cabe señalar, que los complejos sí que se formaron tal y como se pudo comprobar al realizar los espectros IR de las soluciones de reacción.

Como describiremos más adelante, los dos productos obtenidos deben ser formulados como $(\text{PPN})_2[\text{ClSb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]$ y $(\text{PPN})_2[\text{ClBi}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]$. Esta sorprendente formulación, basada en la determinación de la estructura del compuesto de antimonio por difracción de Rayos X, parece abogar por un proceso donde la eliminación de cloruro de hidrógeno es una etapa clave. En este sentido, la transformación posee una cierta analogía con la descrita para los compuestos con enlaces Sn-Fe. No obstante, aquí la complejidad del proceso es mayor ya que el producto final no es la especie tri o tetrametálica antes discutida sino un cluster dianiónico tetranuclear con un ligando cloro unido al átomo central.

5.2.- CARACTERIZACION

Las técnicas utilizadas en la caracterización de los productos sintetizados han sido las habituales: análisis elementales y espectroscopia IR en sólido y en solución. También se ha determinado la estructura cristalina del complejo de antimonio $(PPN)_2[ClSb\{Fe(CO)_4\}_3]$ mediante difracción de Rayos X.

5. 2. 1.- *Análisis elementales*

Los análisis elementales de C, H y N de los compuestos preparados son los que se muestran en la tabla 11 y están de acuerdo con las fórmulas asignadas.

En el caso del bismuto, los valores experimentales se alejan más de los teóricos debido a que ignoramos las moléculas de disolvente con que cristaliza el producto.

COMPLEJO	% C exp(calc)	% H exp(calc)	% N exp(calc)
$(PPN)_2[ClSb\{Fe(CO)_4\}_3]$ Et ₂ O.THF	57.90(58.60)	4.07(4.17)	1.64(1.48)
$(PPN)_2[ClBi\{Fe(CO)_4\}_3]$	57.06(55.27)	4.04(3.31)	1.45(1.50)

60%

70%

Tabla 11. Valores de los análisis elementales en los compuestos $(PPN)_2[ClE\{Fe(CO)_4\}_3]$.

5. 2. 2.- *Espectroscopia IR*

Los espectros IR en estado sólido de los compuestos preparados (figuras 35 y 36) se realizaron en la zona de 4000 a 200 cm^{-1} . Estos muestran las bandas correspondientes a los grupos carbonilo además de las características del catión estabilizador que en este caso es PPN^+ .

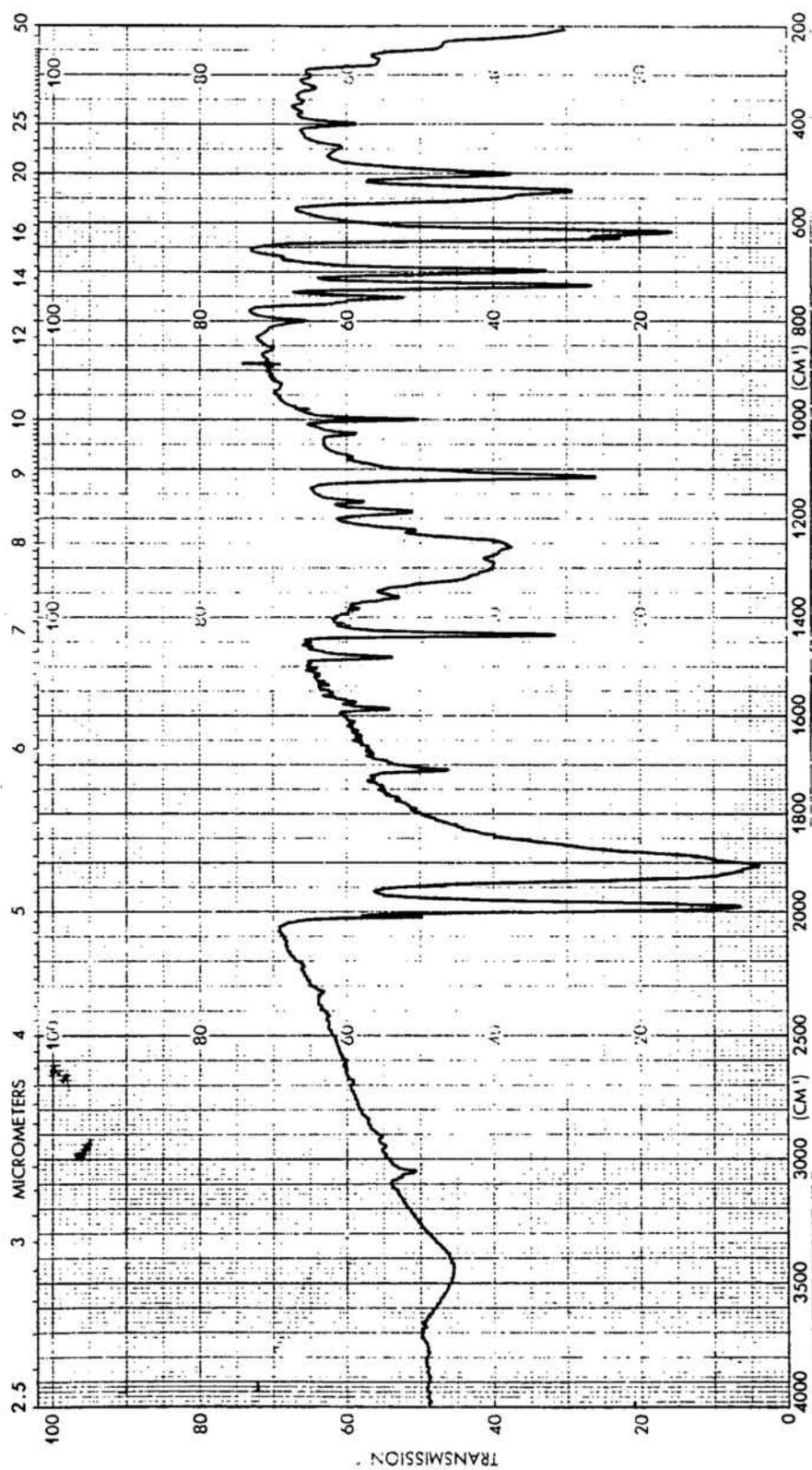


Figura 35. Espectro IR del compuesto $(\text{PPN})_2[\text{CISb}(\text{Fe}(\text{CO})_4)_3]$.

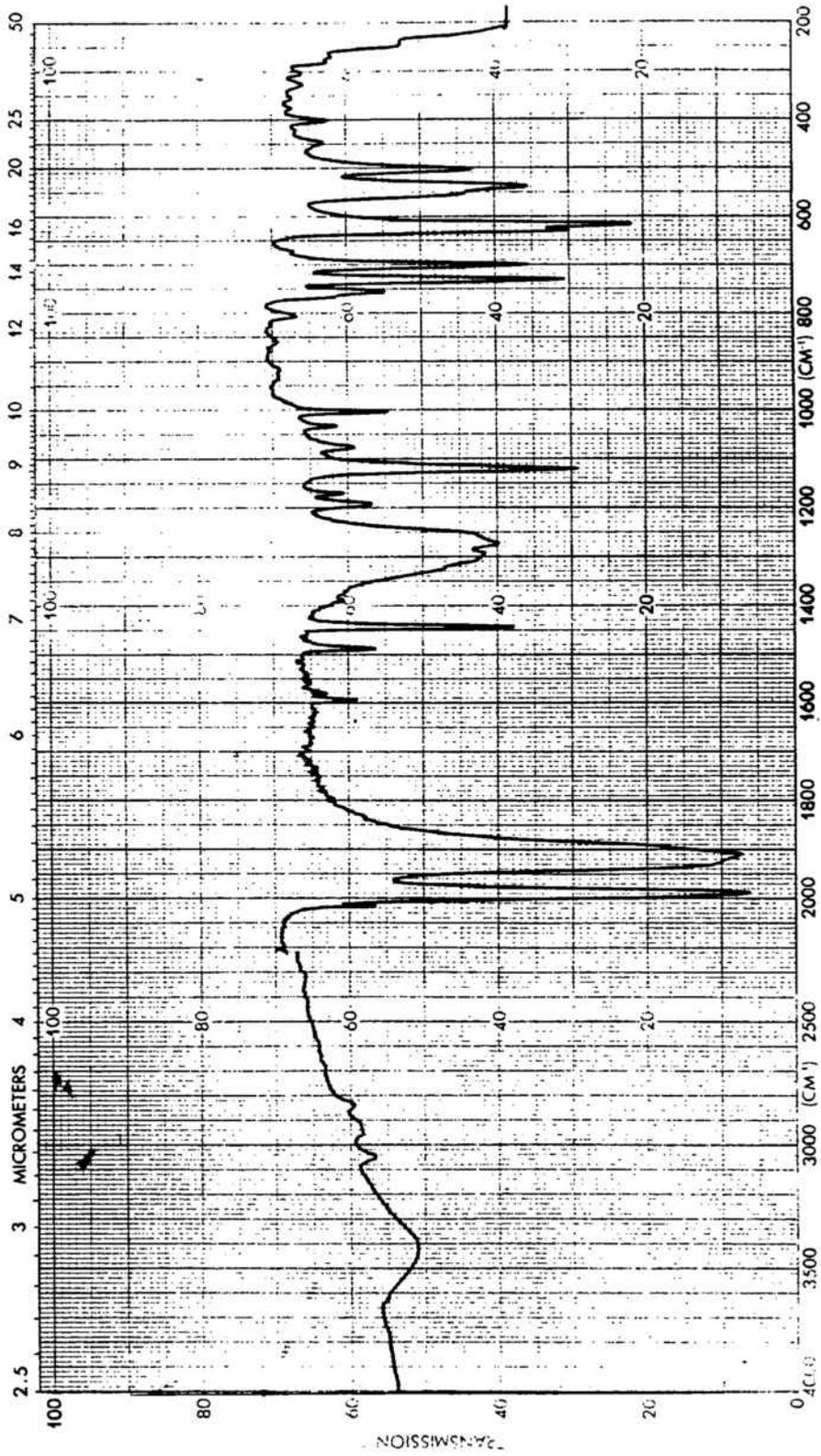


Figura 36. Espectro IR del compuesto $(\text{PPN})_2[\text{CIBi}(\text{Fe}(\text{CO})_4)_3]$.

Las frecuencias de las bandas correspondientes a los grupos carbonilo tanto en los espectros realizados en estado sólido como en solución de THF se muestran en la tabla 12:

COMPLEJO	$\nu(\text{CO})\text{cm}^{-1}(\text{KBr})$	$\nu(\text{CO})\text{cm}^{-1}(\text{THF})$
$(\text{PPN})_2[\text{ClSb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]$	2015(w)	2009(w)
	1991(vs)	1989(vs)
	1905(vs, br)	1922(vs, br)
	1900(sh)	1906(s)
$(\text{PPN})_2[\text{ClBi}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]$	2015(w)	2010(w)
	1985(vs)	1985(vs)
	1905(vs, br)	1920(vs)
	1895(sh)	1905(s)

Tabla 12. Frecuencias IR de las bandas correspondientes a los grupos carbonilo en los compuestos $(\text{PPN})_2[\text{ClE}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]$.

Es importante destacar que los espectros registrados para ambos compuestos son muy similares, lo cual ha permitido, una vez determinada la estructura del compuesto de antimonio, proponer la correspondiente al compuesto de bismuto.

5. 2. 3.- Estructura cristalina del compuesto $(\text{PPN})_2[\text{ClSb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]$

Dada la dificultad en la formulación de estas complejas especies a partir de los análisis elementales y de las técnicas espectroscópicas más usuales (IR, RMN, etc), pareció conveniente intentar la determinación estructural de alguno de los dos compuestos preparados. Para ello, se eligió el compuesto de antimonio por ser notoriamente más estable que el de bismuto.

Los cristales del complejo $(PPN)_2[ClSb\{Fe(CO)_4\}_3]$ se obtuvieron mediante difusión lenta de éter a través de una disolución del compuesto en THF.

La estructura de éste se compone de aniones discretos $[ClSb\{Fe(CO)_4\}_3]^{2-}$ y cationes PPN^+ en relación 1:2. Cada par anión-cationes está acompañado por una molécula de THF y una de éter.

Los cristales pertenecen al sistema monoclinico y el grupo espacial es el $P 2_1/c$. Los parámetros de la celda elemental son: $a = 12.912(4)$, $b = 27.567(4)$ y $c = 24.634(4)\text{Å}$ y $\beta = 92.16(2)^\circ$. Debido a que una de las reflexiones estandard mostró una pérdida de intensidad del 49% sólo se consiguió afinar la estructura hasta un $R = 0.13$.

La estructura molecular del anión se muestra en la figura 37. Este consta de tres unidades $Fe(CO)_4$ y un átomo de cloro unidos al átomo central en una disposición tetraédrica distorsionada. Cada átomo de hierro se encuentra rodeado por cuatro carbonilos y el átomo de antimonio, en una disposición de bipirámide trigonal, de forma que el antimonio y un grupo carbonilo ocupan las posiciones axiales y los tres carbonilos restantes las ecuatoriales.

La longitud media del enlace Fe-Sb es de 2.55 Å , semejante a las descritas en la bibliografía para compuestos análogos: $[ClSb\{Fe(CO)_2Cp\}_3]^+$ (2.54 Å) (102), $[Cl_2Sb\{Fe(CO)_2Cp\}_2]^+$ (2.44 Å) (115), $[Fe_3(CO)_9(\mu-CO)\{\mu_3-SbFe(CO)_4\}]^{2-}$ (2.495 Å) (107), $[Fe_3(CO)_9\{\mu_3-SbFe(CO)_4\}_2]^-$ (2.52 Å) (107). La distancia Sb-Cl es de 2.45 Å y puede considerarse normal.

En la tabla 13 se indican los valores más significativos de distancias y ángulos de enlace.

Esta especie puede considerarse como un cluster tetrametálico de 66 electrones si se tienen en cuenta los 10 electrones que posee el átomo de antimonio en sus orbitales d de baja energía. Según el modelo de Lahuer (4), las geometrías que pueden adoptar los clusters de estas características son aquellas en las que sólo existen tres uniones metal-metal, esto es, cadena lineal o forma de T. Se ha observado experimentalmente que cuando todos los átomos que forman el cluster son elementos de transición éste siempre tiene geometría lineal y que, sólo cuando un elemento normal

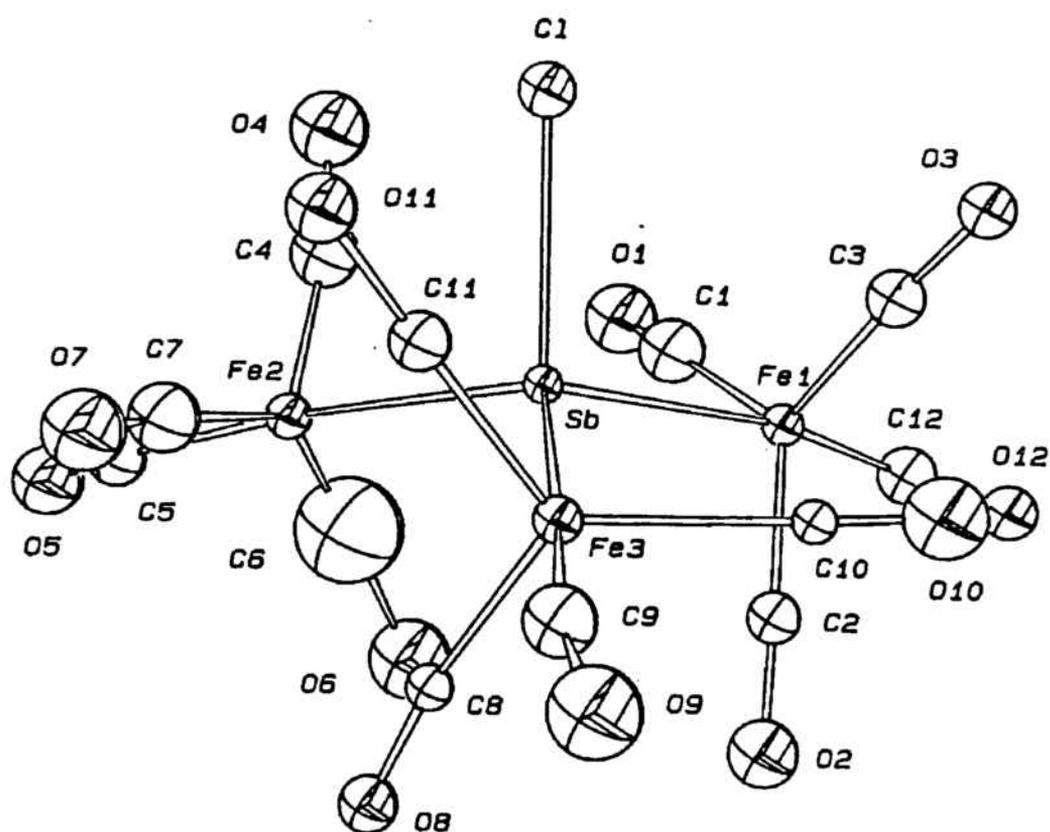


Figura 37. Estructura cristalina del anión $[\text{ClSb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]^{2-}$.

forma parte del compuesto, éste puede adoptar la forma de T tal y como se ha comprobado en el caso de la especie sintetizada en este trabajo:
 $(PPN)_2[ClSb\{Fe(CO)_4\}_3]$

DISTANCIAS	(Å)
Sb - Fe (1)	2.55
Sb - Fe (2)	2.54
Sb - Fe (3)	2.56
Sb - Cl	2.45
ANGULOS	(°)
Fe (1) - Sb - Fe (2)	114
Fe (1) - Sb - Fe (3)	115
Fe (2) - Sb - Fe (3)	116
Cl - Sb - Fe (1)	102
Cl - Sb - Fe (3)	101

Tabla 13. Valores más significativos para distancias y ángulos de enlace en el compuesto $(PPN)_2[ClSb\{Fe(CO)_4\}_3]$.

5.3.- REACTIVIDAD

Los estudios de reactividad realizados sobre los compuestos preparados han estado enfocados hacia la formación de nuevas especies mixtas de hierro y antimonio o bismuto con una nuclearidad superior a cuatro, para así aportar nuevos datos sobre la reactividad de este tipo de compuestos, poco investigados.

De un examen de las dos especies sintetizadas, $(PPN)_2[ClE\{Fe(CO)_4\}_3]$ ($E = Sb, Bi$), se deduce, como ya se ha hecho notar también en el compuesto $(NEt_4)_2[Cl_2Sn\{Fe(CO)_4\}_2]$, que existen dos supuestos centros activos para llevar a cabo nuestro objetivo: uno es el átomo de cloro unido directamente al elemento normal y, que podría, a priori, ser desplazado por un carbonilmetalato de un metal de transición y el otro, los tres átomos de hierro, cargados negativamente, que, por tanto, podrían actuar como centros nucleofílicos sobre haluros de otros metales de transición.

En primer lugar analizaremos las reacciones realizadas que implican procesos en los que está involucrado el átomo de cloro.

La acción de los carbonilatos $M(CO)_3Cp^-$ ($M = Mo, W$) sobre ambas especies no condujo en ningún caso a la sustitución del haluro, recuperándose siempre los productos de partida inalterados. Tampoco en este caso la adición de $TiBF_4$, como agente que permitiera sustraer el cloro mediante la precipitación de $TiCl$, varió el resultado final.

Como ya se ha señalado en el capítulo de reactividad correspondiente a los compuestos con enlaces Sn-Fe, es bien conocido el hecho de que los procesos de metátesis sobre especies aniónicas son más difíciles de realizar, ya que deben entrar en contacto dos especies cargadas negativamente. No obstante pensamos que el fracaso en la sustitución en estos compuestos habría que atribuirlo también parcialmente a problemas de tipo estérico. Avalaría esta impresión los resultados igualmente negativos que hemos obtenido al intentar introducir un fragmento $[HFe(CO)_4]^-$ en las especies neutras, descritas recientemente en la bibliografía, $ClE[Mo(CO)_3Cp]_2$ y $ClE[Fe(CO)_2Cp]_2$ ($E = Sb, Bi$). En todos los casos, la adición del carbonilmetalato

(PPN)[HFe(CO)₄] sobre estos clusters mixtos no produjo ningún cambio en los espectros IR en solución, y al final, se recuperaron los productos de partida inalterados, juntamente con productos de descomposición de los reactivos debidos a las condiciones de reacción y que no fueron caracterizados. El uso del cloro como centro activo no resultó, por lo tanto, efectivo.

Dada la imposibilidad de aumentar la nuclearidad mediante un ataque nucleófilo, procedimos al estudio de la vía alternativa anteriormente apuntada. Comenzamos nuestro estudio probando la acción del ClAuPPh₃ sobre el complejo (PPN)₂[ClSb{Fe(CO)₄}]₃. Ya que el fragmento AuPPh₃ es isolobular al H y teniendo en consideración que anteriormente habíamos formado uniones Fe-H relativamente estables (Capítulo 3 de esta Memoria), en este proceso se pretendía aumentar la nuclearidad del cluster [ClSb{Fe(CO)₄}]₃²⁻ mediante la adición de una o más unidades AuPPh₃. Con el fin de facilitar la sustitución del cloruro en el compuesto ClAuPPh₃, tratamos previamente una solución de éste con TlBF₄.

Al hacer reaccionar pues, una solución de BF₄AuPPh₃ con (PPN)₂[ClSb{Fe(CO)₄}]₃, a baja temperatura y bajo atmósfera de nitrógeno, solo se consiguió separar una vez más el cluster triangular con esqueleto FeAu₂, ya descrito en la bibliografía, y productos de descomposición que no fueron caracterizados. Así pues, de nuevo se puso de manifiesto la tendencia a la fragmentación de las especies que contienen cadenas metálicas largas, obteniéndose a partir de éstas mezclas de compuestos de nuclearidad inferior. El estudio realizado con otros haluros Ph₃SnCl, Ph₃PbCl, etc, tampoco condujo a resultados más positivos.

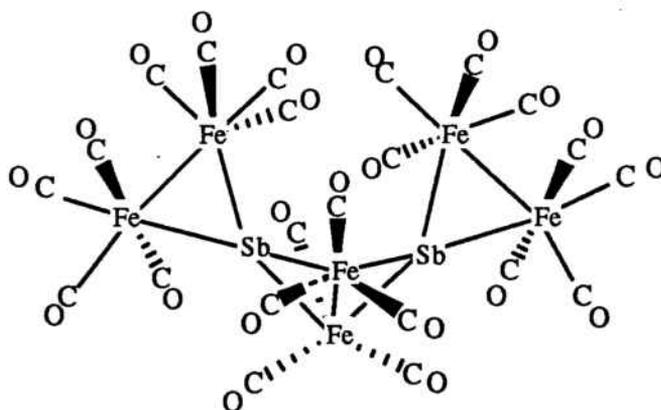
Dada la poca reactividad de los clusters preparados frente a procesos nucleofílicos o electrofílicos se pensó en la posibilidad de una reacción basada en la facilidad de oxidación de los átomos de hierro cargados negativamente para dar uniones hierro-hierro.

La especie oxidante tradicionalmente utilizada es el compuesto de cobre (I) [Cu(CH₃CN)₄]BF₄. Así, se trató una solución en THF del complejo (PPN)₂[ClSb{Fe(CO)₄}]₃ con [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ en relación molar 1:2. Después de

12 horas bajo agitación se observó la precipitación de cobre metálico juntamente con una gran cantidad de PPNBF_4 . La solución resultante, una vez filtrada, se llevó a sequedad y el sólido obtenido se extrajo varias veces con tolueno.

Reunidas las porciones provenientes de las extracciones se llevaron a sequedad de nuevo y el sólido marrón obtenido se disolvió en la menor cantidad posible de diclorometano y se registró su espectro infrarrojo en solución. Este mostró las siguientes bandas en la zona correspondiente a los carbonilos $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$: 2105(vw), 2057(s), 2057(s), 2031(vs) y 2013(vw, sh).

Estas bandas corresponden exactamente al cluster neutro de antimonio y hierro que contiene dos unidades espirocíclicas, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-Sb})]_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ cuya figura se muestra a continuación y que fue obtenido simultáneamente por Whitmire y col.(105) y Cowley y col.(106), como ya se ha señalado anteriormente.



Dado que la oxidación del complejo $[\text{ClSb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]^{2-}$ daba lugar a la formación del cluster $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-Sb})]_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ se pensó que el compuesto que Whitmire y col. obtenían como intermedio en la síntesis del cluster neutro y que no conseguían aislar podía corresponder a la especie $[\text{ClSb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]^{2-}$. Para ello, se probó la acción del $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ sobre una solución de SbCl_3 en THF y el espectro IR de la solución de reacción en la zona de los carbonilos resultó ser idéntico al que se obtiene al disolver el compuesto $(\text{PPN})_2[\text{ClSb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]$ en THF.

Por tanto, quedó demostrado que la mencionada especie que Whitmire y col. no logran aislar es el dianión tetrametálico $[\text{ClSb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]^{2-}$ que aquí se ha conseguido estabilizar como sal de PPN.

El proceso que tiene lugar creemos que podría plantearse como una abstracción del cloruro por parte del ión Cu (I) procedente del complejo $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$, y una oxidación de un electrón de la especie resultante, que al disponer de un electrón desapareado y localizado principalmente sobre los átomos de hierro como se comentará más adelante, tiende a dimerizar. La subsiguiente formación de un enlace Fe-Fe además de la pérdida de dos grupo carbonilos permitiría que se cumpliera la regla EAN y conduciría a la especie que hemos caracterizado.

Es importante señalar que no se han realizado ningún tipo de medidas de tipo cinético por lo que la propuesta de un mecanismo posible no deja de ser una especulación.

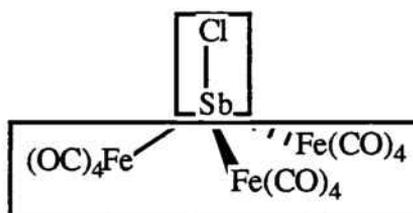
Al realizar la misma reacción con el complejo de bismuto $(\text{PPN})_2[\text{ClBi}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]$, se observó para la solución resultante de la oxidación un desplazamiento hacia frecuencias más altas de las bandas correspondientes a los carbonilos. A pesar de que se produjo reacción no se llegó a separar ningún producto de las soluciones ya que cualquier tratamiento de éstas condujo siempre a la formación de resinas.

En resumen, las reacciones realizadas con las especies sintetizadas no condujeron en ningún caso a los productos deseados. Por una parte, estos compuestos resultaron ser inertes frente a reacciones de sustitución nucleófila y por otra condujeron a la obtención de especies inesperadas mediante complejos mecanismos, difíciles de establecer por el momento.

5.4.- ESTUDIO TEORICO

Con el objeto de conocer la naturaleza del enlace en el dianión tetrametálico de antimonio $[\text{ClSb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]^{2-}$, se realizó un estudio teórico del mismo mediante el método Extended Hückel para el cálculo de orbitales moleculares.

Para simplificar el cálculo, esta especie se puede considerar formada por dos fragmentos; ClSb^{2+} y $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]^{4-}$ con una simetría local del esqueleto ClSbFe_3 correspondiente al grupo puntual C_{3v} .



A la derecha del diagrama que se muestra en la figura 38 se representan los orbitales moleculares correspondientes al fragmento ClSb^{2+} que se hallan implicados en el enlace. De menor a mayor energía son:

-Un orbital de simetría a_1 de tipo σ en el cual se encuentra participación de un orbital híbrido sp del antimonio y el orbital p_z del cloro.

-Dos orbitales de simetría e , con contribuciones de los orbitales p_x y p_y del antimonio y del cloro y que son orbitales de fragmento de tipo π .

En el lado izquierdo del diagrama se hallan los orbitales pertenecientes al fragmento $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]^{4-}$. Estos se forman a partir de las combinaciones adaptadas a la simetría de los orbitales correspondientes a la unidad $\text{Fe}(\text{CO})_4$ tal y como se ha señalado ya en el estudio teórico realizado para el complejo de estaño $[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$.

Así pues, la combinación de los orbitales de tipo d_{z^2} pertenecientes a cada uno de los fragmentos $\text{Fe}(\text{CO})_4$, conduce a la formación de un orbital de fragmento de simetría a_1 y dos orbitales de simetría e .

Además, la combinación de los cuatro orbitales de tipo π y δ pertenecientes a cada una de las tres unidades $\text{Fe}(\text{CO})_4$, da lugar a la formación de doce orbitales de fragmento representados por un cuadrado en el diagrama de orbitales moleculares.

Una vez definida la forma y simetría de los orbitales de los fragmentos, podemos pasar a la descripción de las interacciones que se originarán entre ellos para formar los orbitales moleculares de la especie en estudio $[\text{ClSb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]^{2-}$:

a) El orbital a_1 del fragmento ClSb^{2+} se combina con el orbital a_1 del fragmento trimetálico para dar lugar a un orbital σ enlazante $1a_1$ y un orbital σ^* antienlazante $2a_1$.

b) Los orbitales e del fragmento ClSb^{2+} se combinan con los de la misma simetría correspondientes al fragmento $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]^{4-}$ dando lugar a 2 orbitales σ enlazantes $1e$ y los orbitales σ^* antienlazantes $2e$.

c) Los doce orbitales del fragmento $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]^{4-}$ provenientes de las combinaciones lineales de los orbitales atómicos d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} de los átomos de hierro no interactúan con los orbitales del ClSb^{2+} y quedan, por consiguiente, como no enlazantes.

La ocupación electrónica de los orbitales así contruidos es tal que se llenan los doce orbitales moleculares no enlazantes provenientes del fragmento $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]^{4-}$ (HOMO) quedando desocupados un conjunto de 24 orbitales (que no se muestran en la figura) correspondientes a las contribuciones antienlazantes de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ de los ligandos carbonilo así como los tres orbitales antienlazantes $\text{Sb}-\text{Fe}$ ($2a_1$ y $2e$).

Del diagrama así construido podemos deducir algunos puntos importantes:

- La notable diferencia energética existente entre los últimos orbitales ocupados y los que se encuentran vacíos ($\approx 3\text{eV}$) permite afirmar que el complejo estudiado es una especie relativamente estable en la que el átomo de antimonio se encuentra unido mediante enlaces de tipo σ con los tres átomos de hierro.

Cabe destacar que las contribuciones al enlace de los átomos de antimonio y hierro son similares lo que indica un carácter covalente para estos enlaces.

- La oxidación de un electrón que hemos llevado a cabo sobre la especie estudiada provoca la pérdida de un electrón situado principalmente sobre los átomos de hierro y la especie resultante de la oxidación posee, pues, un electrón desapareado. Esta situación podría provocar la formación de un enlace entre dos átomos de hierro de dos unidades oxidadas que conduciría a la formación del dímero precursor del cluster neutro indicado en el capítulo de reactividad.

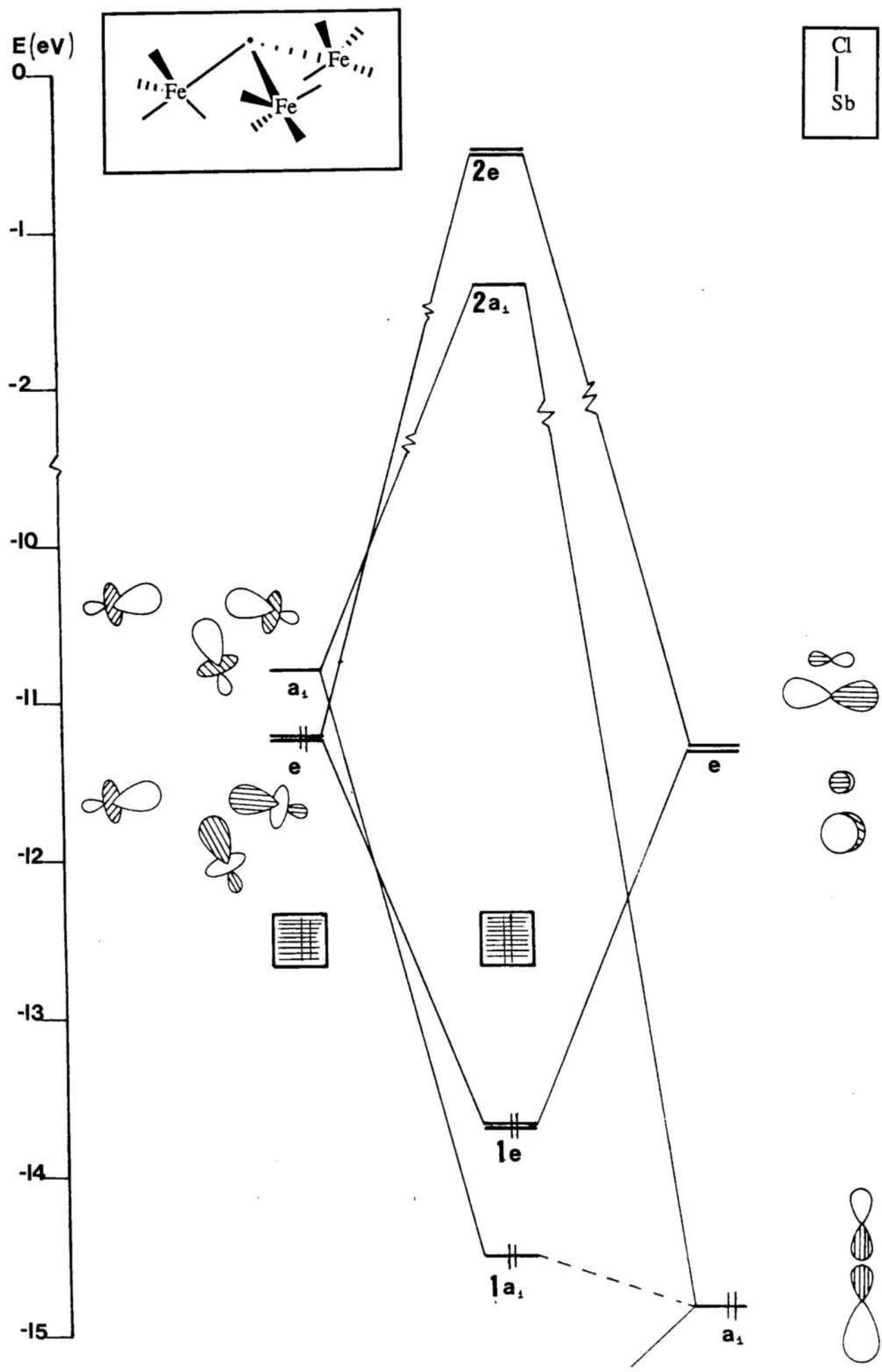


Figura 38. Diagrama de orbitales moleculares para la especie $[\text{ClSb}(\text{Fe}(\text{CO})_4)_3]^{2-}$.

6.- PARTE EXPERIMENTAL

Todos los procesos descritos en esta Memoria han sido realizados bajo atmósfera de nitrógeno utilizando una línea de vacío y material tipo Schlenk. Todos los disolventes se utilizaron inmediatamente después de ser destilados en atmósfera de nitrógeno sobre sodio y benzofenona (THF, hexano, éter, tolueno y pentano), sobre CaCl_2 (acetona), sobre CaCl_2 y magnesio (metanol) o sobre P_2O_5 (diclorometano).

Los reactivos NEt_4Br , $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, HgCl_2 , PPNCl , BuLi , Ph_3SnCl , SnCl_4 , Ph_2SnCl_2 , SbCl_3 y BiCl_3 fueron utilizados a partir de fuentes comerciales sin posterior purificación. Sólo en el caso del SbCl_3 se mantuvo éste al vacío durante varias horas antes de su utilización. El resto de los reactivos utilizados se prepararon según los métodos descritos en la bibliografía y que se indican a continuación: $[\text{PtI}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ (116), $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (117), $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]\cdot 2\text{DME}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) (118), $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ y $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (119), $\text{Hg}[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) (54), ClAuPPh_3 (120), $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (121), $\text{ClBi}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ (113), $\text{ClBi}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ (122) y $\text{ClSb}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ (123).

6.1.- Preparación de los compuestos $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Pt}-\text{m}]$ ($\text{m} = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}, \text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}, \text{Mn}(\text{CO})_5$ y $\text{Co}(\text{CO})_4$).

Sobre una solución de 0.6 mmol (520 mg) de $[\text{PtI}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ en 30 ml de tolueno se añaden 0.6 mmol de AgClO_4 bajo atmósfera de nitrógeno. Se deja la solución bajo agitación a temperatura ambiente durante media hora aproximadamente para que la sustitución sea completa. Durante este tiempo es conveniente proteger la mezcla reaccionante de la luz para evitar la posible deposición de plata metálica. A continuación, se filtra la solución para eliminar el AgI formado y se sumerge ésta en un baño de alcohol isopropílico/ CO_2 hasta que alcanza los -78°C .

Una vez enfriada la solución, se añaden gota a gota 0.6 mmol del carbonilato correspondiente disuelto en una mezcla de tolueno/THF. La cantidad de THF utilizada

en esta disolución ha de ser la mínima para que el carbonilmetalato quede completamente disuelto.

Una vez finalizada la adición, se añaden unos 150 ml de hexano previamente enfriado a -78°C y se mantiene la solución bajo agitación durante media hora más, observándose entonces la precipitación de un sólido que se filtra. Este se lava varias veces con H_2O bajo corriente de nitrógeno con el fin de eliminar el NaClO_4 formado durante la reacción.

El rendimiento del proceso es de aproximadamente un 20%.

6.2.- Preparación de los compuestos trans- $[(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Pt}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ (M= Mo, W).

Sobre una solución de 0.6 mmol (500 mg) de $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ en 30 ml de tolueno se añaden 0.6 mmol (124 mg) de AgClO_4 bajo atmósfera de nitrógeno. Se deja la solución bajo agitación a temperatura ambiente durante media hora aproximadamente para que la sustitución sea completa. Durante este tiempo es conveniente proteger la mezcla reaccionante de la luz para evitar la posible deposición de plata metálica. A continuación, se filtra la mezcla para eliminar el AgCl formado y se sumerge la solución en una mezcla de alcohol isopropílico/ CO_2 hasta que ésta alcanza los -78°C .

Una vez enfriada, se añaden gota a gota 0.6 mmol del carbonilato correspondiente disuelto en una mezcla de tolueno/THF. La cantidad de THF ha de ser la mínima para que el carbonilmetalato esté totalmente disuelto.

Durante la adición la solución adquiere color naranja. A continuación, se deja que la solución alcance la temperatura ambiente y seguidamente se concentra ésta al vacío hasta un tercio del volumen inicial. Al añadir a la solución ya concentrada 150 ml de hexano frío precipita un producto naranja que se lava varias veces con H_2O desoxigenada bajo corriente de nitrógeno para eliminar el NaClO_4 formado durante la reacción.

El rendimiento del proceso es de un 5% aproximadamente.

6.3.- Preparación del $Q[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ ($Q = \text{NEt}_4^+$, PPN^+).

El producto se obtiene tal y como se halla descrito en la bibliografía (124).

A un tubo Schlenk que contiene 10 ml de metanol se añaden 2 ml (14 mmol) de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bajo atmósfera de nitrógeno. Seguidamente, se añade gota a gota y bajo agitación una solución de NaOH (2.8 g, 70 mmol en 8 ml de H_2O). La solución experimenta un cambio de color de amarillo a rojo. Después de 30 minutos de agitación, se adiciona una solución de PPNCl (8 g, 14 mmol en 20 ml de metanol). Inmediatamente después de la adición se forma una suspensión de color blanco sobre la que se añaden 25 ml de metanol y a continuación se filtra, se lava varias veces con metanol y se seca al vacío.

Cuando el carbonilmetalato que se desea obtener es el $(\text{NEt}_4)[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ finalizados los 30 minutos de agitación se adiciona una solución de NEt_4Br (3 g, 14 mmol en 8 ml de metanol) y el producto obtenido una vez filtrado se lava varias veces con THF bajo corriente de nitrógeno y se seca al vacío. Debido a su gran inestabilidad al aire debe conservarse bajo nitrógeno y a baja temperatura.

El rendimiento de ambos procesos es de 90% aproximadamente.

6.4.- Preparación del compuesto $[\text{H}(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{Hg}-\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]$.

A una suspensión de 2.0 g (6.7 mmol) de $(\text{NEt}_4)[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ en THF (100 ml) a -40°C se añaden lentamente 1.08 g (4.0 mmol) de HgCl_2 sólido. Durante la adición la solución adquiere un color naranja muy intenso. Acabada la adición, se deja la mezcla reaccionante bajo agitación durante dos horas y a continuación se deja aumentar la temperatura hasta alcanzar los 0°C . Seguidamente se filtra la solución para eliminar el NEt_4Cl formado y se concentra ésta hasta que se observa la precipitación de un sólido microcristalino de color naranja.

Una vez filtrada la solución, la adición de hexano da lugar a la precipitación de otra fracción del producto.

El rendimiento es de un 94% aproximadamente.

6.5.- Preparación del compuesto $(PPN)_2[(CO)_4Fe-Hg-Fe(CO)_4]$.

A una suspensión formada por 0.8 g (1.48 mmol) de $[H(CO)_4Fe-Hg-Fe(CO)_4H]$ en 50 ml de THF y a $-78^\circ C$ se añade gota a gota mediante una jeringa una cierta cantidad de BuLi (aproximadamente 3 mmol) hasta que se observa que cesa la evolución gaseosa posterior a cada nueva adición. La solución adquiere en este momento un color verdoso muy claro.

Acabada la adición del BuLi, se añaden 1.66 g (2.9 mmol) de PPNCl sólido y se deja que la solución alcance la temperatura ambiente. La suspensión formada se mantiene bajo agitación durante unas 8 horas aproximadamente, después de lo cual, se observa la formación de un precipitado amarillo-limón que se filtra y se recristaliza posteriormente en acetona/metanol.

El rendimiento del proceso es de un 91% aproximadamente.

6.6.- Preparación de los compuestos $PPN[(CO)_4Fe-Hg-M(CO)_3Cp]$ (M = Mo, W).

Sobre una suspensión preparada a partir de 0.7 g (0.43 mmol) de $(PPN)_2[(CO)_4Fe-Hg-Fe(CO)_4]$ en 40 ml de THF se añaden 0.3 g (0.43 mmol) de $Hg[Mo(CO)_3Cp]_2$ o 0.37 g (0.43 mmol) de $Hg[W(CO)_3Cp]_2$ según el producto que se desee preparar.

La mezcla resultante se deja reaccionar a temperatura ambiente durante media hora después de lo cual la solución adquiere un color naranja intenso y no se observa ningún sólido en suspensión. A continuación se concentra la solución al vacío hasta que llega a la mitad de su volumen inicial y se añade éter lentamente hasta que se observa la precipitación de un producto amarillo-naranja que se filtra.

El rendimiento es de un 92% aproximadamente.

6.7.- Preparación de los compuestos $(\text{NEt}_4)[\text{R}_3\text{SnFe}(\text{CO})_4]$ (R = p-tolil, C_6H_5).

Sobre una suspensión de 0.67 g (2 mmol) de $(\text{NEt}_4)[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ en THF (50 ml) se añaden 0.78 g (2 mmol) de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ o 0.85 g (p-tolil) $_3\text{SnCl}$ sólido.

La mezcla resultante se deja reaccionar a temperatura ambiente durante una hora aproximadamente hasta que se observa la disolución total de los reactivos. A continuación se concentra la solución al vacío y al añadir hexano lentamente se produce la precipitación de un sólido de color crema que se recristaliza posteriormente en acetona/metanol. De la recristalización se obtiene un sólido de color blanco con un rendimiento de aproximadamente un 80%.

El proceso se puede realizar de manera análoga utilizando PPN^+ como catión.

6.8.- Preparación del compuesto $\text{PPN}[\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnFe}(\text{CO})_4]$.

Sobre una solución preparada a partir de 1.58 g (2.2 mmol) de $(\text{PPN})[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ y 40 ml de THF, se añade gota a gota una solución formada por 0.61 g (1.8 mmol) de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ y 20 ml de THF.

La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación a -40°C durante 1 hora aproximadamente. Durante este tiempo no se observa ningún cambio en el aspecto de la solución. A continuación se concentra la solución resultante a sequedad y el sólido obtenido se extrae 3 veces con acetona (3 x 20 ml). La solución producto de las extracciones se concentra al vacío hasta alcanzar una tercera parte de su volumen y se añade un volumen igual de éter. Esta mezcla se mantiene a -10°C en un refrigerador durante unas 10 horas con lo que precipita un sólido amarillo pálido cristalino que se filtra y se seca al vacío.

El rendimiento del proceso es de 70% aproximadamente.

6.9.- Preparación del compuesto $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$.

Sobre una suspensión de 3 g (10 mmol) de $(\text{NEt}_4)[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ en tolueno (30 ml) previamente enfriada a -20°C con un baño de alcohol isopropílico/ CO_2 se añade gota a gota una solución formada por 1.3 g (5 mmol) de SnCl_4 en 50 ml de tolueno.

Durante la adición se observa la formación de un precipitado de color rojo intenso a la vez que la solución queda prácticamente incolora. La mezcla así formada se mantiene bajo agitación durante una hora aproximadamente a -20°C , después de lo cual se filtra el sólido rojo y se seca al vacío. A continuación éste se extrae dos veces en el mismo filtro con acetona (2 x 20 ml), resultando de estas extracciones una solución de color amarillo que se lleva a sequedad. El residuo sólido obtenido se disuelve en la menor cantidad posible de metanol y se añade un volumen de éter dos veces superior a la cantidad de metanol.

La solución se mantiene en la nevera durante unas 12 horas con lo que precipita un sólido microcristalino de color amarillo-naranja que se filtra y se seca al vacío.

El rendimiento del proceso es de un 47% aproximadamente.

6.10.- Preparación del compuesto $(\text{PPN})_2[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$.

Sobre una suspensión de 2 g (2.8 mmol) de $(\text{PPN})[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ en tolueno (40 ml) previamente enfriada a -20°C se añade gota a gota una solución formada por 0.3 g (1.15 mmol) de SnCl_4 en 10 ml de tolueno. Durante la adición se observa la formación de un precipitado rojo a la vez que la solución queda prácticamente incolora. La mezcla así formada se mantiene bajo agitación durante una hora aproximadamente a -20°C . Finalizada la reacción se filtra el sólido y se seca al vacío. A continuación, se lava en el mismo filtro con 10 ml de THF y se seca de nuevo al vacío. El sólido resultante se extrae dos veces con acetona (2 x 20 ml) y la solución amarilla que resulta se concentra hasta que su volumen queda reducido a la mitad. La adición lenta de hexano sobre la solución provoca la precipitación de un sólido microcristalino de color amarillo-naranja que se filtra y se seca al vacío.

El rendimiento es de un 40% aproximadamente.

6.11.- Preparación del compuesto $(NEt_4)_3[CISn\{Fe(CO)_4\}_3]$.

Sobre una suspensión de 3 g(10 mmol) de $(NEt_4)[HFe(CO)_4]$ en tolueno (40 ml) previamente enfriada a $-20^\circ C$ se añade gota a gota una solución formada por 0.8 g (3 mmol) de $SnCl_4$ en 25 ml de tolueno. Durante la adición se observa la formación de un precipitado granate a la vez que la solución queda prácticamente incolora. La mezcla así formada se mantiene bajo agitación durante 1 hora aproximadamente a $-20^\circ C$. Acabada la reacción se filtra el sólido obtenido y se seca al vacío. A continuación se lava 2 veces en el mismo filtro con THF (2 x 10 ml) y se seca de nuevo al vacío.

El sólido naranja intenso así obtenido se extrae dos veces con acetona (2 x 20 ml) y la solución roja que resulta de las extracciones se concentra hasta que su volumen queda reducido a la mitad. La adición de hexano sobre la solución da lugar a la precipitación de un sólido microcristalino de color naranja muy intenso que se filtra y se seca al vacío.

El rendimiento del proceso es de un 35% aproximadamente.

6.12.- Preparación de los compuestos $(PPN)_2[CIE\{Fe(CO)_4\}_3]$ (E = Sb, Bi).

Sobre una solución formada por 1 g(1.4 mmol) de $(PPN)[HFe(CO)_4]$ y 40 ml de THF previamente enfriada a $-40^\circ C$, se añaden 0.1 g(0.46 mmol) de $SbCl_3$ sólido (o 0.145 g(0.46 mmol) de $BiCl_3$). Inmediatamente después de la adición, la solución adquiere una coloración granate o negra según el haluro utilizado sea el $SbCl_3$ o el $BiCl_3$.

Acabada la adición se deja que la solución alcance la temperatura ambiente con lo que el color de ésta gana intensidad. Seguidamente, se mantiene la mezcla reaccionante bajo agitación durante una hora más aproximadamente y a continuación se filtra. El filtrado se concentra hasta que su volumen queda reducido a la mitad. La adición lenta de hexano sobre la solución concentrada conduce a la precipitación de un sólido que se filtra y se seca al vacío.

Con el fin de purificar el producto obtenido cuando E = Sb, se extrae 3 veces (3 x 10 ml) con THF y la solución resultante de las extracciones se concentra hasta que se observa que empieza a depositarse un sólido en las paredes del matraz. La posterior adición lenta de éter sobre la solución concentrada y enfriamiento de ésta a - 10° C causa la precipitación de un sólido microcristalino de color granate que se filtra y se seca al vacío. Cuando E = Bi la purificación del producto se realiza con una mezcla de acetona/hexano, obteniéndose un sólido de color negro metálico.

El rendimiento del proceso es de aproximadamente 60% cuando E = Sb y de 40% cuando E = Bi.

CARACTERIZACION

6.13.- Análisis elementales.

Los análisis elementales de C, H y N se han realizado en el Institut de Química Bio-Orgánica de Barcelona mediante un Microanalizador Carlo-Erba modelo 1106.

6.14.-Espectros IR.

Los espectros IR de 4000 a 200 cm^{-1} se han registrado en un espectrofotómetro Perkin Elmer 1330 y los realizados en la zona de 4000 a 600 cm^{-1} en un espectrofotómetro Beckman Acculab 4.

Los espectros de sustancias en estado sólido se realizaron utilizando KBr como medio dispersante y los espectros en solución (THF, CH_2Cl_2 , pentano o acetona) se llevaron a cabo en cubetas con ventanas de NaCl.

6.15.-Espectros RMN.

Los espectros RMN de ^1H y ^{31}P se han realizado en un espectrofotómetro Bruker WP 80 SY.

En el caso de los espectros RMN de ^{31}P , éstos se han realizado mediante toma de muestra directa de la mezcla de reacción a -78°C , y el disolvente utilizado ha sido una mezcla de tolueno/THF. La referencia externa utilizada ha sido el $\text{P}(\text{OMe})_3$.

Los espectros RMN de ^1H se han realizado en cloroformo deuterado o tolueno deuterado. La referencia interna utilizada ha sido el tetrametilsilano.

6.16.- Espectros Mössbauer.

Las medidas Mössbauer de ^{57}Fe se tomaron utilizando una fuente de 20 mCi de ^{57}Co , en una matriz de Rh y la calibración se hizo con hierro metálico.

6.17.- Difracción de Rayos X.

La determinación de la estructuras cristalinas de los complejos $(\text{PPN})_2[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4]$ y $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ ha sido realizada por X. Solans y M. Gomez en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Barcelona, utilizando un difractómetro Philips PW-1100.

La determinación de la estructura del compuesto $(\text{PPN})_2[\text{ClSb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]$ ha sido realizada por J. Fischer (Strasbourg) con un difractómetro Enraf-Nonius CAD4.

6.18.- Cálculos teóricos.

Todos los cálculos teóricos se han realizado utilizando el método Extended Hückel (125) modificado por Wolsberg-Helmholtz (126). Los parámetros utilizados fueron tomados de la bibliografía (101, 126, 127) y se hallan recogidos en la tabla 14.

ATOMO	ORBITAL	$\zeta (C_1)$	H_{11}
H	1s	1.30	-13.6
C	2s	1.62	-21.4
	2p	1.62	-11.4
O	2s	2.27	-32.3
	2p	2.27	-14.8
Cl	3s	2.03	-30.0
	3p	2.03	-15.0
Fe	4s	1.90	-9.10
	4p	1.90	-5.32
	3d	5.35 (0.5366)	-12.6
		1.80 (0.6678)	
Sb	5s	2.32	-18.8
	5p	1.99	-11.7
Sn	5s	2.12	-16.2
	5p	1.82	-8.3

Tabla 14.

Tanto en el caso del complejo de estaño $[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ como en el de antimonio $[\text{ClSb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]^{2-}$ los cálculos se realizaron en primer lugar con ligandos hidruro ($[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{FeH}_4\}_2]^{10-}$ y $[\text{ClSb}\{\text{FeH}_4\}_3]^{14-}$) y posteriormente se sustituyeron éstos por grupos carbonilo.

Las distancias de enlace utilizadas fueron las siguientes: Fe-H: 1.5 Å ; Fe-C: 1.73 Å ; Fe-Sn: 2.54 Å ; Fe-Sb: 2.55 Å ; Cl-Sn: 2.33 Å ; Cl-Sb: 2.45 Å y C-O: 1.19 Å.

Los ángulos considerados se indican a continuación: Cl-Sn-Cl: 96° ; Fe-Sn-Fe: 116° ; Cl-Sb-Fe: 102° ; Fe-Sb-Fe: 114° y Fe-C-O: 180°.

7. CONCLUSIONES

1.- Se han preparado los complejos bimetálicos $[(PPh_3)_2(CH_3)Pt-m]$ ($m = Mo(CO)_3Cp, W(CO)_3Cp, Co(CO)_4, Mn(CO)_5$), al hacer reaccionar en tolueno/THF a $-78^\circ C$ y bajo atmósfera de nitrógeno el compuesto de platino $[Pt(OCIO_3)(CH_3)(PPh_3)_2]$ obtenido "in situ" a través de la reacción entre $AgClO_4$ y $[PtCl(CH_3)(PPh_3)_2]$, con el correspondiente carbonilmetalato. Cuando $m = Mo(CO)_3Cp$ se ha observado que el complejo bimetálico formado experimenta un doble proceso dinámico en solución. En el intervalo de temperaturas que va de 225 a 265 K se produce un proceso de intercambio que hace equivalentes a las fosfinas. Así, en el espectro RMN ^{31}P se observa una sola señal de fósforo cuyo desplazamiento químico es intermedio al de las señales debidas a los dos fósforos que se observan a temperaturas más bajas en las que el complejo posee una geometría *cis*. Este proceso resulta ser reversible.

El segundo proceso consiste en una isomerización irreversible *cis-trans*, que se produce cuando la especie *cis*- $[(PPh_3)_2(CH_3)Pt-Mo(CO)_3Cp]$ se mantiene en solución durante seis horas a temperatura ambiente.

Cuando $m = W(CO)_3Cp$, el complejo bimetálico formado también experimenta un proceso fluxional en solución consistente en el intercambio de ligandos trifenilfosfina. Sin embargo, a causa de la inestabilidad de la especie a temperaturas algo más elevadas, no se llega a detectar el fenómeno de isomerización *cis-trans*.

Cuando $m = Co(CO)_4$ o $Mn(CO)_5$, los complejos obtenidos resultan ser rígidos estereoquímicamente y se obtienen únicamente los isómeros *trans*.

2.- Se han preparado los complejos bimetálicos $[(PPh_3)_2(C_6H_5)Pt-M(CO)_3Cp]$ ($M = Mo, W$), al hacer reaccionar en tolueno/THF a $-78^\circ C$ y bajo atmósfera de nitrógeno el compuesto de platino $[Pt(OCIO_3)(C_6H_5)(PPh_3)_2]$, preparado también "in situ" a partir de $AgClO_4$ y $[PtCl(C_6H_5)(PPh_3)_2]$, con el correspondiente

carbonilmetalato. Ambas especies son rígidas en solución y muestran una configuración *trans* plano-cuadrada según se deduce de sus espectros RMN de ^{31}P .

No se han podido sintetizar los compuestos bimetálicos en los que el ligando orgánico es el grupo pentaclorofenilo, posiblemente debido a los fuertes impedimentos estéreos ocasionados por el citado grupo, muy voluminoso.

3.- Se ha preparado con excelentes rendimientos el compuesto $(\text{PPN})_2[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4]$ a través de un proceso que consta de dos etapas: i) Formación del dihidruro complejo $[\text{H}(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4\text{H}]$ mediante la reacción en THF a 0°C y bajo nitrógeno del $(\text{NEt}_4)[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ con HgCl_2 . ii) Abstracción de los hidruros mediante BuLi y posterior aislamiento en estado sólido como sal de PPN^+ .

El espectro Mössbauer registrado para este compuesto está de acuerdo con la existencia de dos átomos de hierro equivalentes con una carga aproximada de -1. Los parámetros que se deducen del espectro son $\delta = -0.11\text{ mms}^{-1}$ (relativo al hierro metálico) y $\Delta = 1.34\text{ mms}^{-1}$.

4.- La determinación de la estructura cristalina del complejo $(\text{PPN})_2[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4]$ mediante difracción de Rayos X muestra que el esqueleto trimetálico Fe-Hg-Fe posee una disposición casi lineal con un ángulo de 178.7° y las distancias Fe-Hg son de 2.545 \AA . La geometría alrededor de los átomos de hierro es de bipirámide trigonal distorsionada debido a la inclinación de los carbonilos hacia el átomo de mercurio (ángulo promedio Hg-Fe-C = 82°). Los grupos carbonilo ecuatoriales de los dos átomos de hierro se encuentran en configuración eclipsada uno con respecto al otro y dan lugar así a una simetría D_{3h} que contrasta con la simetría D_{3d} encontrada para el compuesto análogo $[\text{Na}(\text{THF})]_2[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4]$.

5.- La reacción entre la especie dianiónica $(\text{PPN})_2[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-Fe}(\text{CO})_4]$ y los complejos simétricos neutros $\text{Hg}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ y $\text{Hg}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ ha conducido a la formación de los compuestos monoaniónicos asimétricos $(\text{PPN})[(\text{CO})_4\text{Fe-Hg-}$

$M(\text{CO})_3\text{Cp}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) que son los primeros de este tipo que se encuentran descritos en la bibliografía. Estas especies se han caracterizado mediante análisis elementales de C, H y N, espectroscopia IR y RMN de ^1H .

6.- La acción del carbonilmetalato ácido de hierro $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ sobre los derivados de estaño $(p\text{-tolil})_3\text{SnCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ y $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$, ha permitido la síntesis de los siguientes complejos aniónicos con un enlace Sn-Fe: $Q[\text{R}_3\text{SnFe}(\text{CO})_4]$ ($Q = \text{NEt}_4^+$, PPN^+) ($R = p\text{-tolil}, \text{C}_6\text{H}_5$) y $(\text{PPN})[\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnFe}(\text{CO})_4]$. En este caso y, a diferencia de los derivados de mercurio los complejos aniónicos se han obtenido directamente a través de un proceso que supone la eliminación de cloruro de hidrógeno.

7.- Mediante un proceso similar que hace uso del SnCl_4 se han obtenido los clusters trimetálicos con dos enlaces Sn-Fe del tipo $Q_2[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ ($Q = \text{NEt}_4^+$, PPN^+). Un exceso de $(\text{NEt}_4)[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ ha conducido a la formación del cluster tetrametálico $(\text{NEt}_4)_3[\text{ClSn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]$.

8.- La estructura cristalina del compuesto $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ muestra que el átomo de estaño se encuentra rodeado por dos unidades $\text{Fe}(\text{CO})_4$ y dos átomos de cloro en una disposición tetraédrica distorsionada. Las distancias medias de los enlaces Sn-Fe y Sn-Cl son de 2.57 Å y 2.35 Å respectivamente. No existe unión entre los átomos de hierro por lo que el esqueleto metálico puede ser considerado como un triángulo abierto. La no existencia de enlace Fe-Fe en esta especie se ha interpretado en base a un estudio teórico de orbitales moleculares del tipo Extended Hückel.

9.- La acción del complejo de cobre (I) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ sobre los complejos $Q_2[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ ($Q = \text{NEt}_4^+$, PPN^+) ha conducido a la obtención del espiro cluster neutro $\text{Sn}[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]_2$ que contiene dos enlaces Fe-Fe. Con objeto de justificar la formación de especies cerradas a partir de la oxidación de las especies

abiertas, se ha realizado un estudio teórico mediante el método Extended Hückel para el cálculo de orbitales moleculares.

10.- Se han preparado los clusters tetrametálicos aniónicos de antimonio y bismuto $(PPN)_2[ClE\{Fe(CO)_4\}_3]$ (E = Sb, Bi) mediante la reacción en THF y a $-40^\circ C$ entre el carbonilmetalato $(PPN)[HFe(CO)_4]$ y el cloruro correspondiente ECl_3 (E = Sb, Bi). La acción del complejo de cobre (I) $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ sobre la especie $(PPN)_2[ClSb\{Fe(CO)_4\}_3]$ ha conducido a la obtención del cluster neutro $[Fe_2(CO)_8(\mu_4-Sb)]_2[Fe_2(CO)_6]$ que contiene dos unidades espirocíclicas.

11.- La estructura cristalina del compuesto $(PPN)_2[ClSb\{Fe(CO)_4\}_3]$ corresponde a la que se espera para un cluster de 66 electrones y muestra que el átomo de antimonio se halla rodeado por tres unidades $Fe(CO)_4$ y un átomo de cloro en una disposición tetraédrica distorsionada. Las distancias Fe-Sb y Sb-Cl son de 2.55 y 2.45Å respectivamente. El enlace existente en esta especie ha sido interpretado gracias a un estudio teórico de orbitales moleculares del tipo Extended Hückel.

S.- BIBLIOGRAFIA

- 1 - F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.*, 1976, **21**, 1.
- 2 - K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1976, **18**, 1.
- 3 - D. M. P. Mingos, *Nature (London), Phys. Sci.*, 1972, **236**, 99.
- 4 - J. W. Lahuer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 5305.
- 5 - R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, **21**, 71.
- 6 - R. Psaro, R. Ugo, G. M. Basset, *J. Organomet. Chem.*, 1981, **213**, 215.
- 7 - E. L. Muetterties, M. J. Krause, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1983, **22**, 135.
- 8 - G. P. Elliot, J. A. K. Howard, T. Mise, G. M. Nunn, F. G. A. Stone, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**, 190.
- 9 - U. Vahrenkamp, *Comments. Inorg. Chem.*, 1985, **4**, 256.
- 10 - F. G. A. Stone, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**, 89.
- 11 - P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982, 1313.
- 12 - C. E. Coffey, J. Lewis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1964, 1741.
- 13 - D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 1277.
- 14 - J. N. Nicholls, *Polyhedron*, 1984, 1307.
- 15 - W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**, 56.
- 16 - O. Rossell, J. Sales, M. Seco, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **236**, 415.
- 17 - M. Crespo, O. Rossell, J. Sales, M. Seco, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **273**, 415.
- 18 - J. Calvet, O. Rossell, M. Seco, *Transition Met. Chem.*, 1984, **9**, 208.
- 19 - O. Rossell, M. Seco, *Inorg. Chim. Acta*, 1983, **74**, 119.
- 20 - O. Rossell, M. Seco, P. Braunstein, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **273**, 233.
- 21 - O. Rossell, M. Seco, I. Torra, X. Solans, M. Font-Altaba, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **270**, C63.

- 22 - P. Braunstein, O. Rossell, M. Seco, I. Torra, X. Solans, C. Miravittles, *Organometallics*, 1986, **5**, 1113.
- 23 - O. Rossell, M. Seco, I. Torra, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 1011.
- 24 - J. Calvet, O. Rossell, M. Seco, P. Braunstein, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1987, 119.
- 25 - J. D. Barbier, P. Braunstein, *J. Chem. Research*, 1978, 412.
- 26 - R. G. Pearson, J. Dehand, *J. Organomet. Chem.*, 1969, **16**, 485;
P. Braunstein, J. Dehand, *J. Organomet. Chem.*, 1970, **24**, 497.
- 27 - P. Braunstein, D. Matt, O. Bars, D. Grandjean, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1979, **18**, 797
- 28 - P Braunstein, J. Dehand, J. F.Nenning, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **92**, 117.
- 29 - R. Bender, P. Braunstein, J. Fisher, L. Ricard, A. Mitschler, *Nouv. J. Chim.*, 1981, **5**(2), 81.
- 30 - R. Bender, P. Braunstein, Y. Dusausoy, J. Protas, *J. Organomet. Chem.*, 1979, **172**, C51.
- 31 - J. B. Barbier, P. Braunstein, J. Fisher, L. Ricard, *Inorg. Chim. Acta*, 1978, **31**, L361.
- 32 - R. Bender, P. Braunstein, Y. Dusasoy, J. Protas, *J. Organomet. Chem.*, 1979, **172**, C51.
- 33 - O. Bars, P. Braunstein, G. L. Geoffroy, B. Metz, *Organometallics*, 1986, **5**, 2021.
- 34 - G. K. Anderson, R. J. Cross, *Chem. Soc. Rev.*, 1980, **9**, 185.
- 35 - R. Colton, M. J. Maccormick, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, **31**, 1.
- 36 - Infrared and Raman Spectroscopy. N. B. Colthup, H. Daly, S. E. Wiberley. Academic Press. 1964.
- 37 - ^{31}P and ^{13}C NMR of transition metal phosphine complexes. P. S. Pregosin, R. W. Kunz. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. 1979.
- 38 - H. Azizian, K. R. Dixon, C. Eaborn, A. Pidcock, N. M. Shuaib, J. Vinaixa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982, 1020.

- 39 - E. Colomer, R. J. P. Corriu, C. Marzin, A. Vioux, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 368.
- 40 - G. W. Bushnell, K. R. Dixon, D. T. Eadie, S. R. Stobart, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 1545.
- 41 - H. Hock, H. Stuhlmann, *Ber.*, 1928, **61B**, 2097.
- 42 - Comprehensive Organometallic Chemistry. Pergamon Press. New York. 1973.
- 43 - W. Hieber, U. Teller, *Z Anorg. Allg. Chem.*, 1942, **249**, 43.
- 44 - S. V. Dighe, M. Orchin, *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 965.
- 45 - S. V. Dighe, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3895.
- 46 - P. Hackett, P. S. O'Neill, A. R. Manning. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 1625.
- 47 - H. J. Haupt, F. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **74**, 185.
- 48 - D. de Montauzan, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.*, 1973, **54**, 291.
- 49 - A. N. Nesmeyanov, L. G. Makorova, V. N. Vinogradova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser, Khim.*, 1972, 122.
- 50 - H. Behrens, H. D. Feeilner, E. Linder, D. Uhlig, *Z. Naturforsch.*, 1971, **26b**, 990.
- 51 - B. A. Sosinsky, R. G. Shong, B. J. Fitzgerald, N. Norem, C. O'Rourke, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 3124.
- 52 - O. Rossell, M. Seco, P. G. Jones, *Inorg. Chem.*, en prensa.
- 53 - F. Bonati, S. Cenini, R. Ugo, *J. Chem. Soc.(A)*, 1967, 932.
- 54 - J. Mays, J. D. Robb, *J. Chem. Soc.(A)*, 1968, 329.
- 55 - J. A. Iggo, M. J. Mays, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 643.
- 56 - L. W. Arndt, M. Y. Darensbourg, T. Delord, B. T. Bancroft, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 2617.
- 57 - L. W. Arndt, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 456.
- 58 - L. W. Arndt, M. Y. Darensbourg, J. Fackler, R. Lusk, D. Marler, K. Youngdahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 7218.
- 59 - Roser Reina Ibañez. Tesis de Licenciatura. Barcelona 1988.

- 60 - R. P. Brint, K. O'Cuill, T. R. Spalding, F. A. Deeney, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **247**, 61.
- 61 - R. P. Brint, M. P. Collins, T. R. Spalding, F. T. Deeney, G. Lonboni, R. Della Pergola, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **319**, 219.
- 62 - Mössbauer Spectroscopy. N. N. Greenwood, T. C. Gibb. Chapman and Hall Ltd. Londres 1971.
- 63 - F. S. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 2257.
- 64 - R. F. Bryant, H. P. Weber, *Acta Cryst. Sect. A*, 1966, **21**, 138.
- 65 - H. W. Baird, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.*, 1967, **7**, 503.
- 66 - K. H. Whitmire, J. M. Cassidy, A. L. Rheinglod, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 1347.
- 67 - G. M. Sheldrick, R. N. F. Simpson, *J. Chem. Soc.(A)*, 1968, 1005.
- 68 - R. Usón, A. Laguna, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 366.
- 69 - H. B. Chin, M. B. Smith, R. D. Wilson, R. Bah, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 5285.
- 70 - D. Michael, P. Mingos, *Acc. Chem. Rev.*, 1984, **17**, 311.
- 71 - K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.*, 1984, **32**, 306.
- 72 - F. Hein, H. Poblath. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1941, **248**, 84.
- 73 - F. G. A. Stone, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**, 89.
- 74 - M. Lourdichi, R. Mathieu, *Nouv. J. Chim.*, 1982, **6**, 231.
- 75 - A. Bonny, *Coordination Chemistry Reviews*, 1978, **25**, 229.
- 76 - J. A. Zubieta, J. J. Zuckerman, *Prog. Inorg. Chem.*, 1978, **24**, 336.
- 77 - J. K. Ruff, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 1502.
- 78 - Th. Kruck, B. Herber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1969, **8**, 679.
- 79 - E. E. Isaacs, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **85**, 237.
- 80 - T. J. Marks, A. R. Newman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 769.
- 81 - B. A. Sosinsky, J. Shelly, R. Shong, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 1370.

- 82 - Fr. Hein, P. Kleinert, W. Jehn, *Naturwissenschaften*, 1957, **44**, 34; *Chem. Abstr.*, 1959, **53**, 21754d.
- 83 - J. D. Cotton, S. A. R. Knox, I. Paul, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.(A)*, 1967, 264.
- 84 - O. Kahn, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 1967, **10**, 137.
- 85 - A. B. Cornwell, P. G. Harrison, J. A. Richards, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **76**, C26.
- 86 - R. K. Pomeroy, L. Vancea, H. P. Calhoun, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 1508.
- 87 - H. Behrens, M. Moll, E. Sixtus, E. Sepp, *Z. Naturforsch*, 1977, **32b**, 1114.
- 88 - W. Jetz, W. Graham, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 1647.
- 89 - W. Hieber, R. Breu, *Chem. Ber.*, 1957, **90**, 1270.
- 90 - G. J. Gilmore, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 1387.
- 91 - R. M. Sweet, C. J. Fritchie, Jr., R. A. Schunn, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 749.
- 92 - P. F. Lindley, P. Woodward, *J. Chem. Soc.(A)*, 1967, 382.
- 93 - K. H. Whitmire, C. B. Lagrone, M. R. Churchill, J. C. Fettinger, B. H. Robinson, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 3491.
- 94 - S. G. Anema, G. C. Barris, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.*, 1988, **350**, 207.
- 95 - A. L. Balch, M. M. Olmstead, D. P. Oram, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 4309.
- 96 - G. J. M. Van der Kerk, J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.*, 1954, **4**, 301.
- 97 - P. G. Harrison, T. J. King, J. A. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, 2097.
- 98 - W. A. Herrmann, H. J. Kneuper, E. Herdtweck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 1062.
- 99 - C. Zybilla, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 583.
- 100- C. Zybilla, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 669.

- 101- R. Hoffmann, M. M. L. Chen, A. R. Rossi, D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 2666.
- 102- Trinh-Toan, L. F. Dalh, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2654.
- 103- W. R. Cullen, D. J. Patmore, J. R. Sams, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 867.
- 104- A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, D. L. Bricker, D. H. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 8211.
- 105- A. L. Rheingold, S. J. Geib, M. Shieh, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 463.
- 106- A. M. Ariff, A. H. Cowley, M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, 622.
- 107- K. H. Whitmire, J. S. Leigh, S. Luo, M. Shieh, M. D. Fabiano, A. L. Rheingold, *Nouv. J. Chem.*, 1988, **12**, 397.
- 108- G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1978, **17**, 392.
- 109- K. H. Whitmire, C. B. Lagrone, M. R. Churchill, J. C. Fettingner, L. V. Biondi, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 4227.
- 110- M. R. Churchill, J. C. Fettingner, K. H. Whitmire, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **284**, 13.
- 111- K. H. Whitmire, C. B. Lagrone, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 2472
- 112- M. R. Churchill, J. C. Fettingner, K. H. Whitmire, C. B. Lagrone, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **303**, 99.
- 113- W. Clegg, N. A. Compton, R. G. Errington, N. C. Norman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 1671.
- 114- K. H. Whitmire, M. Shieh, G. B. Langrone, B. H. Robinson, M. R. Churchill, J. C. Fettingner, R. F. See, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 2798.
- 115- F. W. B. Einstein, R. D. G. Jones, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 1690.
- 116- J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1959, 4020.
- 117- V. I. Sokolov, V. V. Bashilov, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **71**, C41.

- 118- R. Bender, P Braunstein, J. M. Jud, Y. Dusausoy, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 3394.
- 119- W. Hieber, O. Vohler, G. Braun, *Z. Naturforsch*, **B**, 1958, **13**, 192.
- 120- C. A. McAuliffe, R. V. Parish, P. D. Randall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, 1730.
- 121- P. Himmereich, C. Sigwart, *Experientia*, 1963, **19**, 488.
- 122- W. Clegg, N. Compton, R. Errington, N. Norman, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **335**, C1.
- 123- P. Panster, W. Malish, *Chem. Ber.*, 1976, **109**, 692.
- 124- M. Y. Darensbourg, D. J. Darensbourg, H. L. C. Barros, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 297.
- 125- R. J. Hoffman, *Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1397.
- 126- J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, J. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, **100**, 3686.
- 127- J. V. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 2006;
J. Hinze, H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, 1963, **67**, 1501;
T. Hughbanks, R. Hoffmann, M. H. Whangbo, K. R. Stewart, O. Eisenstein, E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 3876.