

## **CAPÍTOL 1: *Clústers metàl·lics***

---



## 1.1.- INTRODUCCIÓ

La paraula clúster va ser emprada per primera vegada per F.A. Cotton al començament dels anys seixanta. Ell mateix féu una primera definició per a aquest tipus de compostos, tot dient que “ *un clúster és un grup de dos o més àtoms metàl·lics on existeix un enllaç metall-metall directe i fort*” <sup>1</sup>. En l'actualitat, però, la definició més acceptada d'un clúster és la *d'una molècula que conté tres o més àtoms metàl·lics units mitjançant enllaços directes metall-metall* <sup>2</sup>.

Cal dir que l'existència d'un enllaç metall-metall en un compost molecular es va suggerir per primera vegada l'any 1935, amb la determinació estructural de l'anió  $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ . Deu anys més tard <sup>3</sup>, es descrivia l'estructura del clúster  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$  i l'any 1957, la del primer compost amb un enllaç metall-metall sense cap lligand pont <sup>4</sup>, el  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ .

Les característiques estructurals d'aquests complexos són intermèdies entre compostos mononuclears i superfícies metàl·liques, i es poden veure com a pont entre la química molecular i la de l'estat sòlid; és per això que s'han proposat com a model per estudiar les forces d'enllaç M-M, des d'un enllaç senzill fins a un comportament col·lectiu en una xarxa tridimensional de metalls.

En general, en la química dels clústers, en augmentar la nuclearitat es pot observar una evolució gradual de les propietats: a mesura que la grandària del clúster creix, les seves propietats s'apropen a les d'un metall.

Els clústers tenen un gran nombre d'aplicacions <sup>5</sup>. És per això que el seu desenvolupament en els darrers anys ha estat molt ràpid. Així, destaquen:

- com a models de superfícies metàl·liques <sup>6</sup>, espècies quimiosorbides i reactius o intermedis catalítics;
- en catàlisi heterogènia <sup>7</sup>, com a clústers suportats o precursors de partícules metàl·liques més petites;
- en catàlisi homogènia <sup>7</sup>, com a catalitzadors o precursors catalítics;

- en el camp de la biologia <sup>8</sup>, com a models de proteïnes per conèixer els mecanismes de reacció;
- en la ciència dels materials <sup>9</sup>, com a precursors de materials o preparació de pel·lícules fines a temperatures baixes, o de nous materials;
- en síntesi orgànica <sup>10</sup>, en el disseny de catalitzadors o en reaccions estequiomètriques.

Una altra propietat important d'aquest tipus de compostos és la possibilitat d'incorporar de forma intersticial àtoms no metàl·lics com per exemple H, C, N, B, S, Si, Sb, As i P <sup>11</sup>. Segons el radi de la cavitat del clúster, s'hi col·locaran els àtoms de grandària adequada, o bé es forçarà una reorganització de l'esquelet metàl·lic per donar estructures més obertes i poder incloure-hi l'heteroàtom, com poden ser les estructures tipus papallona o piràmide de base quadrada <sup>12</sup>.

Així, per exemple, el clúster que s'utilitza com a reactiu de partida en les reaccions que s'estudien en aquest treball presenta aquesta propietat, en què a un esquelet metàl·lic format per cinc àtoms de ferro i un de molibdè, s'hi incorpora de forma intersticial un àtom de carboni.

És important destacar que la majoria dels clústers s'han sintetitzat per mètodes en què l'atzar juga un paper important. Aquesta falta de mètodes racionals de síntesi ha dificultat l'estudi d'aquests compostos i ha impulsat la investigació de mètodes més controlats, entre els quals destaquen el de Vahrenkamp <sup>13</sup>, la condensació iònica <sup>14</sup> i l'ús de propietats isolobulars <sup>15</sup>.

El grup de Recerca de *Dendrímers i Polígons Moleculars* del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona (anteriorment anomenat grup de *Clústers*) ha desenvolupat durant gairebé vint anys una línia de recerca que ha consistit en la síntesi i l'estudi de compostos amb enllaços metall-metall. Els lligands que estableixen els clústers metàl·lics són lligands  $\pi$ -acceptors i de forma important, dins d'aquest grup destaquen els lligands carbonil. Cal dir també que, en aquest grup de recerca, s'ha fet un extens estudi sobre la capacitat sintètica d'anions de ferro de diferent nuclearitat <sup>16-24,32</sup>, des

de dos (amb el compost  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ ) fins a sis àtoms de ferro (amb el clúster  $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ ) per tal d'obtenir clústers mixtos de ferro i altres metalls de transició.

El treball que es presenta en aquest capítol té per objectiu investigar la capacitat nucleofílica de l'anió  $[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]^{2-}$  envers diferents fragments metàl·lics del tipus  $\text{MPPh}_3^+$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Cu}, \text{Ag}$ ),  $\text{AuPMe}_3^+$ ,  $\text{Au}_2(\text{difosfina})^{2+}$ ,  $\text{HgMo}(\text{CO})_3\text{Cp}^+$  i  $\text{HgW}(\text{CO})_3\text{Cp}^+$ . En concret, interessava conèixer l'efecte de l'àtom de molibdè en l'esquelet  $\text{Fe}_5\text{Mo}$  i determinar quin o quins dels diferents possibles isòmers d'esquelet es formen preferentment en les reaccions abans indicades. Els resultats es comparen amb els obtinguts amb dos anions força semblants com són el  $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ ,<sup>17</sup> i el  $[\text{Ru}_5\text{WC}(\text{CO})_{17}]^{2-}$ .<sup>25</sup>

## 1.2.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS CLÚSTERS TIPUS

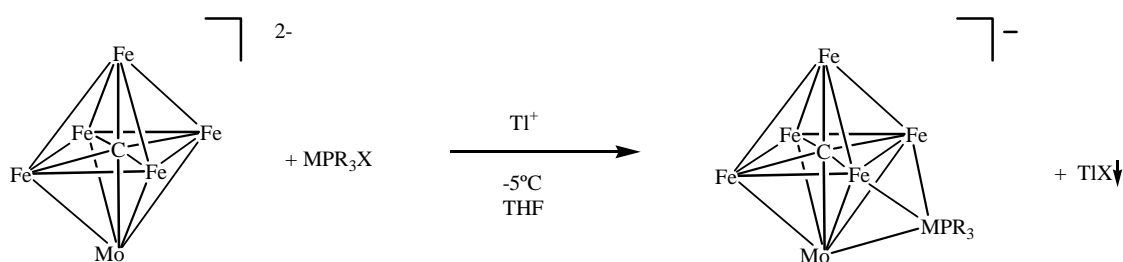
(NEt<sub>4</sub>)[Fe<sub>5</sub>MoC(CO)<sub>17</sub>{MPR<sub>3</sub>}] on M = Cu, Ag, Au, R = Ph, Me

### 1.2.1.- SÍNTESI

Les diferents espècies tipus (NEt<sub>4</sub>)[Fe<sub>5</sub>MoC(CO)<sub>17</sub>{MPR<sub>3</sub>}] es van obtenir mitjançant l'addició dels compostos XMPR<sub>3</sub> (M = Cu, Ag, Au; R = Ph, Me; X = Cl, I) sobre el clúster dianiònic (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe<sub>5</sub>MoC(CO)<sub>17</sub>]<sup>26-28</sup> en presència de TIBF<sub>4</sub>. Les reaccions es van dur a terme sota atmosfera de nitrogen, a -5 °C de temperatura, i amb THF com a dissolvent.

L'estequiometria requerida difereix en funció del tipus d'electròfil que hi intervé. Aquest és un fet experimental que es va observar mitjançant un seguiment per IR de la solució de reacció a la zona de les bandes *stretching* dels lligands carbonil. Així, per ClAuPMe<sub>3</sub>, la relació molar apropiada (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe<sub>5</sub>MoC(CO)<sub>17</sub>] : ClAuPMe<sub>3</sub> : TIBF<sub>4</sub> va ésser d' 1:2:2. En canvi, per ICuPPh<sub>3</sub> va ésser d' 1:1.5:1.5 i per IAgPPh<sub>3</sub> i ClAuPPh<sub>3</sub> d' 1:1:1.

Cal destacar que la sal de TI<sup>+</sup> facilita la reacció gràcies a la gran insolubilitat dels seus halurs. Actua doncs, com a extractor dels halurs dels compostos XMPR<sub>3</sub> de manera que deixa lliure l'electròfil, per reaccionar més fàcilment i unir-se al clúster dianiònic per formar el compost desitjat. Les reaccions es van produir segons el següent esquema:



MPR<sub>3</sub><sup>+</sup> = AuPPh<sub>3</sub><sup>+</sup> (**Ia**), AuPMe<sub>3</sub><sup>+</sup> (**Ib**), AgPPh<sub>3</sub><sup>+</sup> (**Ic**), CuPPh<sub>3</sub><sup>+</sup> (**Id**)

**Esquema 1.1.-** Reaccions del clúster (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe<sub>5</sub>MoC(CO)<sub>17</sub>] amb electròfils del tipus XMPR<sub>3</sub>.

### 1.2.2.- CARACTERITZACIÓ

La reacció del clúster  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]$  amb els diferents fragments electròfils  $\text{MPR}_3^+$  va ser controlada mitjançant espectroscòpia d'infraroig en solució (prenent una petita alíquota de la solució de reacció), en l'interval de 2200 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , zona on apareixen les bandes *stretching* dels lligands carbonil.

A la Taula 1.1, es mostren les dades obtingudes en enregistrar els espectres d'infraroig en dissolució de THF dels compostos monoaniònics resultants:

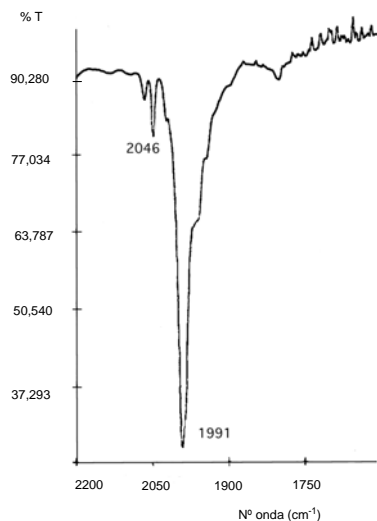
Compost	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ (THF)
<b>Ia</b>	2047 (m) 1991 (vs)
<b>Ib</b>	2046 (m) 1989 (vs)
<b>Ic</b>	2047 (m) 1988 (vs)
<b>Id</b>	2048 (m) 1990 (vs)

**Taula 1.1.-** Valors de les freqüències d'infraroig dels compostos **Ia-Id** en la zona dels lligands carbonil.

Mitjançant aquesta tècnica, es va poder seguir l'evolució de les reaccions. D'aquesta manera, es va observar que si el clúster de partida presentava una banda a 1965 (vs) i una altra a 2035 (w), passada una hora de reacció es va produir un desplaçament d'uns 25  $\text{cm}^{-1}$  de totes dues bandes cap a freqüències més altes. Aquest desplaçament es deu a la reducció de la densitat electrònica en els orbitals moleculars  $\pi$  antienllaçants dels lligands CO, conseqüència de la coordinació del fragment electròfil  $\text{MPR}_3^+$ .

També cal destacar que no es van observar les bandes corresponents als CO pont, que es troben a la zona compresa entre 1800-1700  $\text{cm}^{-1}$ , la qual cosa és un fet habitual en aquests espectres, pel fet que en solució, els CO no es troben fixos en una posició, que podria ser aquella en què formen un pont entre dos àtoms metàl·lics, sinó que estan en moviment, i s'uneixen indistintament a un o a un altre d'aquests àtoms metàl·lics. Per tant, es pot dir que aquest tipus de compostos mostren estereoquímica no rígida.

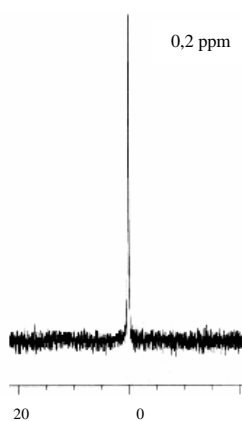
A la Figura 1.1 es mostra un exemple d'aquest tipus d'espectre.



**Figura 1.1.-** Espectre IR en solució (THF) del compost **Ia**.

Aquests compostos s'han caracteritzat també mitjançant espectres de Ressonància Magnètica Nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  tal i com es presenta a la Part Experimental d'aquesta Memòria.

Els espectres de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostren un sol senyal per als compostos **Ia**, **Ib** i **Id**, corresponent al clúster monocofiat amb el fragment  $\text{MPR}_3^+$ . A mode d'exemple es mostra l'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compost **Id**, en la Figura 1.2.

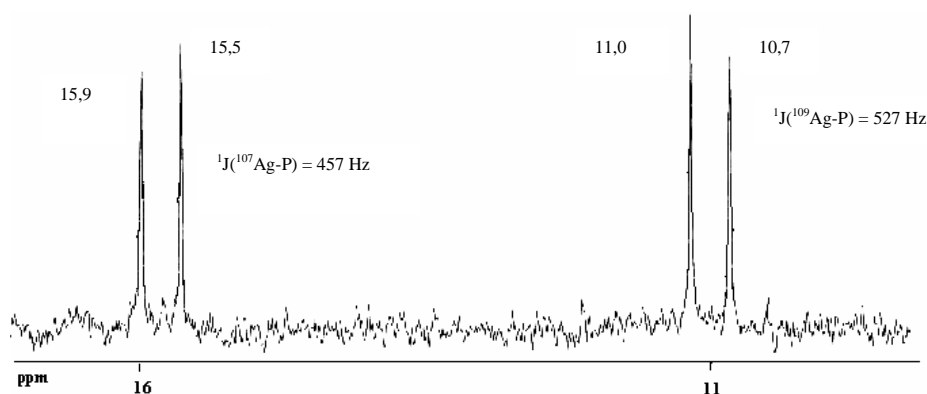


**Figura 1.2.-** Espectre RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compost **Id**.



Per al compost **Ic**, en lloc d'un sol tipus de senyal, s'observen dos doblets corresponents a l'acoblament de l'àtom de  $^{31}\text{P}$  amb els dos isòtops de la plata, ( $^{107}\text{Ag}$ , 51,8% i  $^{109}\text{Ag}$ , 48,2%) on, els senyals dels extrems corresponen a l'acoblament amb l'àtom de  $^{109}\text{Ag}$  i els interiors a l'acoblament amb la  $^{107}\text{Ag}$ .

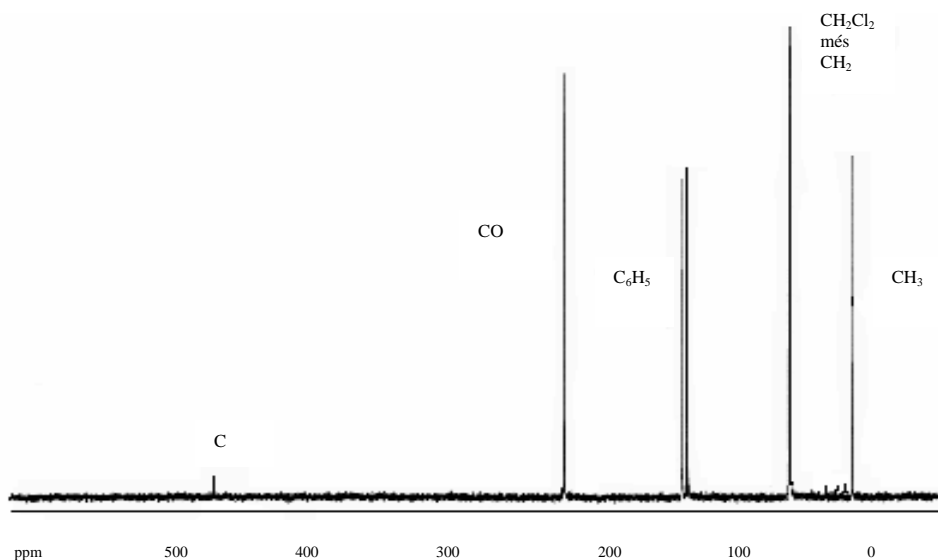
L'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  d'aquest compost (**Ic**) es mostra a la Figura 1.3.



**Figura 1.3.-** Espectre RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compost **Ic**.

Als espectres de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  cal destacar, que per al compost **Id**, s'observa un senyal a 476 ppm que correspon al carbur intersticial. Aquest senyal, teòricament hauria de sortir en els espectres corresponents als quatre compostos, i en canvi, tan sols s'observa en un d'ells i amb molt poca intensitat. S'han trobat, però, altres compostos a la bibliografia on tampoc s'observen els senyals corresponents a aquest àtom de carboni situat a l'interior del clúster, com per exemple els clústers  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\mu\text{-HgMo}(\text{CO})_3\text{Cp}\}\{\mu\text{-HgW}(\text{CO})_3\text{Cp}\}]$  i  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\{\mu\text{-HgM}\}\{\mu\text{-CuPPh}_3\}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ,  $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ )<sup>29</sup>.

A la Figura 1.4 es mostra l'espectre de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compost **Id**.



**Figura 1.4.-** Espectre de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compost **Id**.

Un altre mètode emprat per a la caracterització d'aquests compostos és l'espectrometria de masses. En concret, la tècnica emprada ha estat l'electrosprai (ES) en el mode negatiu.

Aquesta tècnica pot donar informació del pic molecular de l'anió, i dels diferents fragments en què es pot trencar un compost determinat.

La majoria dels pics que s'assignen per pes molecular a un fragment determinat són una composició de diversos pics molt pròxims, com a conseqüència que els elements tenen més d'un isòtop. La distribució isotòpica dels pics pot ajudar en l'assignació del fragment en el cas que no hi hagi problemes de resolució, ja que s'ha comprovat que a partir d'un pes molecular relativament gran la distribució isotòpica teòrica i la real no coincideixen de manera exacta.

En aquest tipus de tècnica s'obtenen pics amb una relació  $m/z$  determinada (  $m$  = pes molecular del fragment,  $z$  = càrrega del fragment ). Si apareix un pic amb una relació

m/z corresponent a l'ió molecular del compost que s'està estudiant, s'aconsegueix una de les dades més sòlides en la seva caracterització.

Al fragment corresponent al pic molecular del compost, l'anomenarem  $M^+$ .

En aquest tipus de clústers amb molts lligands carbonil, és també usual trobar-hi altres pics corresponents al pic molecular amb la pèrdua de diferents grups CO.

Els resultats obtinguts es recullen a la Taula 1.2.

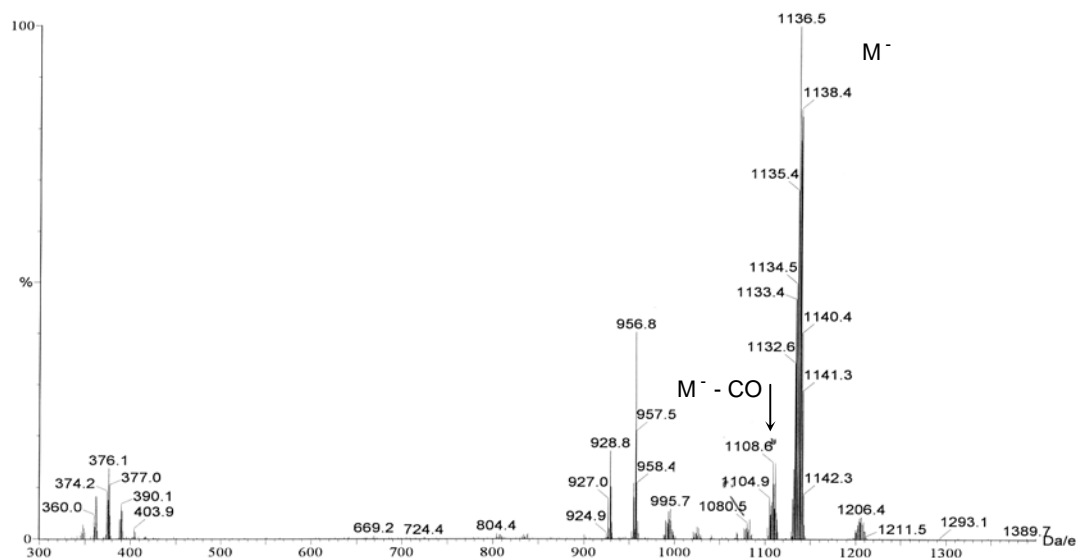
Compost	$M^+$	$M^+ - CO$	$M^+ - 2CO$	$M^+ - 5CO$	$M^+ - 7CO$	$M^+ - Mo(CO)_6$
<b>Ia</b>	1324					
<b>Ib</b>	1139	1108	1080	995		
<b>Ic</b>	1234				1038	972
<b>Id</b>	1190				995	926

**Taula 1.2.-** Dades de ES(-) dels compostos **Ia-Ic**.

S'observa que per a tots els compostos, s'ha obtingut el pic molecular i, excepte el compost **Ia**, que gairebé no presenta fragmentació, els espectres dels altres compostos presenten altres pics que podem atribuir a la pèrdua de diferents fragments o grups carbonil (des d'un fins a set d'aquests grups CO).

Es pot observar també que, en el cas dels compostos **Ic** i **Id**, es troba també un pic corresponent a la pèrdua del fragment  $Mo(CO)_6$ ; aquests pics presenten una menor distribució isotòpica per la pèrdua de l'àtom de molibdè, que és el que augmenta de forma considerable aquesta distribució atès que presenta set isòtops diferents.

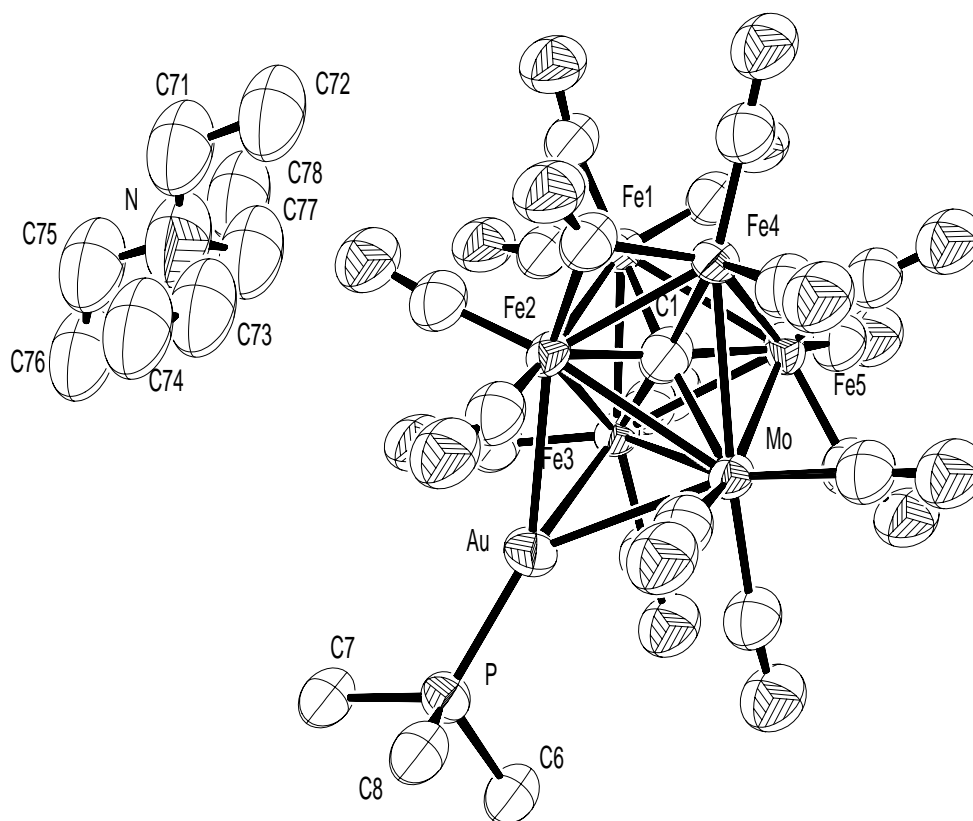
A continuació, a la Figura 1.5, es mostra l'espectre d'ES(-) del compost **Ib**.



**Figura 1.5.-** Espectre d'ES(-) del compost **Ib**.

Finalment, cal destacar que s'ha pogut resoldre l'estructura cristal·lina del compost **Ib**, la qual es mostra a la Figura 1.6. De la resta de compostos, no s'ha pogut obtenir cap monocristall adequat per resoldre la seva estructura per difracció de Raigs X, però per analogia amb el clúster **Ib**, es pot proposar la seva geometria.

Els paràmetres de cel·la són  $a = 9.563(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 34.989(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.294(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.00(0)^\circ$ ,  $\beta = 92.63(7)^\circ$ ,  $\gamma = 90.00(0)^\circ$  i  $V = 4109(6) \text{ \AA}^3$ . El grup espacial és  $P2_1/c$ .



**Figura 1.6.-** Estructura cristal·lina del compost **Ib**.

Si bé les dades obtingudes pels diferents mètodes espectroscòpics mostraven que s'havia produït la unió de l'electròfil al clúster dianiònic, donant lloc a la formació dels compostos **Ia** - **Id**, el fet de tenir l'anió de partida un àtom de molibdè, impedia assegurar per quins àtoms exactament s'unia el fragment electròfil al clúster inicial.

Comparant amb altres clústers similars que havien estat sintetitzats prèviament, es podia pensar que el fragment electròfil  $\text{MPR}_3^+$  s'unia de forma  $\mu_3$  a una cara triangular homonuclear formada per tres àtoms de ferro, tal i com succeeix per al clúster  $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}_6\text{C}\{\text{AuPPh}_3\}(\text{CO})_{16}]^{17}$ . Aquest fet s'observa també en el clúster heteronuclear  $[\text{Ru}_5\text{W}(\text{CO})_{17}\{\text{AuPEt}_3\}_2]^{25}$ , el qual podríem pensar que té un comportament bastant similar

al nostre clúster  $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}\{\text{MPR}_3\}]$  per pertànyer el ferro al mateix grup que el ruteni, i el molibdè al mateix grup que el tungstè en la taula periòdica.

En canvi, per als compostos **Ia** - **Id**, la unió de l'electròfil al clúster  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]$  no es produeix de manera anàloga que en el clúster  $[\text{Ru}_5\text{W}(\text{CO})_{17}\{\text{AuPEt}_3\}_2]$ . En el nostre exemple, el fragment electròfil s'uneix per la cara heteronuclear que conté dos àtoms de Fe i un de Mo, i no per la cara homonuclear constituïda per tres àtoms de ferro. Cal dir que la unió continua essent del tipus  $\mu_3$ .

Aquest fet es pot justificar tenint en compte que l'energia d'enllaç Mo-Au, és més gran que la de l'enllaç Fe-Au. D'aquesta manera, quan el fragment electròfil és el  $\text{AuPR}_3^+$ , el compost que té més tendència a formar-se, és aquell on el fragment  $\text{AuPR}_3^+$  s'uneix a la cara heteronuclear  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ . Tot i això, aquest argument no justifica el fet que en el compost anàleg  $[\text{Ru}_5\text{WC}(\text{CO})_{17}]^{2-}$ , la cara en què es produeix la unió d'aquest fragment sigui l'homonuclear de  $\text{Ru}_3$ .

A les Taules 1.3 i 1.4 es recullen els valors de les principals distàncies i angles d'enllaç.

Distàncies d'enllaç (Å)			
Au - Fe(2)	2,743(2)	Fe(2) - Fe(4)	2,569(2)
Au - Fe(3)	2,7473(11)	Fe(2) - Fe(3)	2,841(3)
Au - Mo	2,963(3)	Fe(3) - Fe(5)	2,698(3)
Mo - Fe(5)	2,7840(13)	Fe(4) - Fe(5)	2,710(2)
Mo - Fe(4)	2,894(2)	Mo - C(1)	2,174(8)
Mo - Fe(2)	2,952(2)	Fe(1) - C(1)	1,871(8)
Mo - Fe(3)	3,014(2)	Fe(2) - C(1)	1,917(8)
Fe(1) - Fe (3)	2,623(2)	Fe(3) - C(1)	1,897(7)
Fe (1) - Fe(4)	2,648(2)	Fe(4) - C(1)	1,954(7)
Fe(1) - Fe(5)	2,676(2)	Fe(5) - C(1)	1,885(8)
Fe(1) - Fe(2)	2,6844(15)		

**Taula 1.3.-** Principals distàncies d'enllaç per al compost **Ib**.

Angles d'enllaç (°)			
P – Au – Fe(2)	149,92(6)	Fe(1) – Fe(2) – Mo	91,47(4)
P – Au – Fe(3)	141,15(7)	Au – Fe(2) – Mo	62,58(6)
Fe(2) – Au – Fe(3)	62,33(4)	Fe(1) – Fe(3) – Au	117,27(5)
P – Au – Mo	137,54(6)	Fe(5) – Fe(3) – Au	119,44(5)
Fe(2) – Au – Mo	62,15(6)	Fe(1) – Fe(3) – Mo	91,29(8)
Fe(3) – Au – Mo	63,59(3)	Au – Fe(3) – Mo	61,69(4)
Fe(5) – Mo – Au	109,77(3)	Fe(5) – C(1) – Fe(2)	172,9(5)
Fe(4) – Mo – Au	107,14(6)	Fe(3) – C(1) – Fe(4)	176,0(5)
Fe(4) – Fe(2) – Au	124,99(6)	Fe(1) – C(1) – Mo	175,6(5)
Fe(1) – Fe(2) – Au	115,334(5)		

**Taula 1.4.-** Principals angles d'enllaç per al compost **Ib**.

D'aquestes dades, es pot destacar que el carbur intersticial es troba situat de forma pràcticament equidistant als 5 àtoms de Fe del clúster, ja que les distàncies Fe – C varien molt poc, i es troben dins del rang 1,87 – 1,95 Å, mentre que la distància Mo – C és una mica més gran: 2,17 Å. A més, les distàncies Fe – Fe i Fe – Mo de la cara triangular on s'uneix el fragment electròfil són més grans que la resta, per la proximitat del fragment AuPMe<sub>3</sub><sup>+</sup>. Això s'explica pel fet que s'ha produït un enllaç de quatre centres i dos electrons, essent així un enllaç amb menys densitat electrònica que implica distàncies d'enllaç més llargues que les corresponents al clúster aniònic inicial.

Els valors d'aquestes distàncies d'enllaç concorden perfectament amb les d'altres compostos similars, com poden ser el clúster recentment estudiat [Fe<sub>3</sub>C{AuPPh<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>CO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>31</sup> o el [Fe<sub>4</sub>C{AuPPh<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(NO)]<sup>17</sup>. De forma general, es pot dir que les distàncies Fe – Fe en què s'ha unit un fragment electròfil de forma μ<sub>3</sub> es troben dins el rang 2,70 – 2,90 Å, mentre que en aquelles cares del clúster on no s'ha produït aquesta unió, les distàncies d'enllaç Fe – Fe són menors ( 2,50 – 2,70 Å).

A la Figura 1.6, també es pot veure que hi ha 15 carbonils terminals, mentre que els altres dos formen un pont asimètric entre els Fe(4) – Fe(5) i Fe(2) – Fe(4).

Cal destacar també que aquest compost és el primer exemple en el qual un àtom d'or s'uneix simultàniament a dos àtoms de ferro i a un de molibdè <sup>30</sup>.

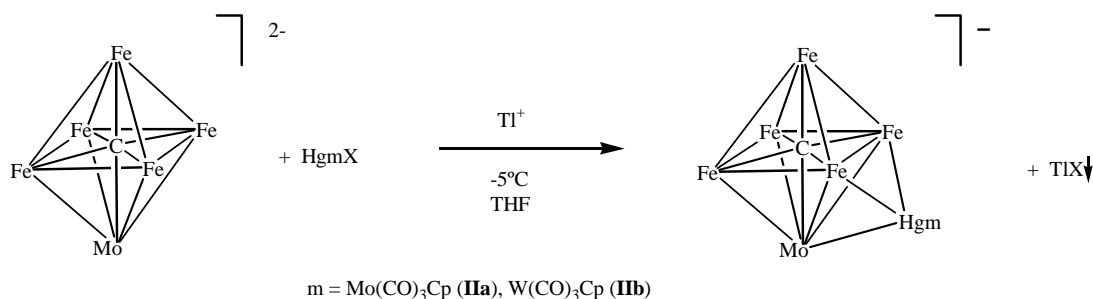
### 1.3.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS CLÚSTERS TIPUS

#### (NEt<sub>4</sub>)[Fe<sub>5</sub>MoC(CO)<sub>17</sub>{Hgm}] on m = Mo(CO)<sub>3</sub>Cp, W(CO)<sub>3</sub>Cp

##### 1.3.1.- SÍNTESI

La reacció del clúster (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe<sub>5</sub>MoC(CO)<sub>17</sub>] amb electròfils de mercuri del tipus Hgm<sup>+</sup>, on m = Mo(CO)<sub>3</sub>Cp, W(CO)<sub>3</sub>Cp en THF i amb la presència de TlBF<sub>4</sub>, va donar lloc a compostos amb estructures anàlogues a les descrites anteriorment amb electròfils de tipus MPR<sub>3</sub><sup>+</sup>.

La reacció es va produir a -5 °C i sota atmosfera de nitrogen, d'acord amb el procés que es mostra a continuació:



#### Esquema 1.2.- Reaccions del clúster (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe<sub>5</sub>MoC(CO)<sub>17</sub>] amb electròfils del tipus Hgm<sup>+</sup>.

La relació entre els reactius va ser equimolar tant amb el fragment electròfil, com amb la sal de Tl<sup>+</sup> que actua com a extractora d'halurs.



La solució es va deixar en agitació constant durant dues hores i es va fer un control de la reacció mitjançant IR de la mateixa solució reaccionant. La desaparició de les bandes corresponents al producte de partida va permetre afirmar que la reacció havia finalitzat.

En tots dos casos, es va obtenir un sòlid de color vermell fosc del qual no es van poder obtenir cristalls adequats per a determinar la seva estructura cristal·lina per difracció de Raigs X perquè el producte descomponia en solució.

Tot i això, la similitud de les bandes de vibració *stretching* dels lligands carbonil d'aquestes espècies amb les dels compostos  $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}\{\text{MPR}_3\}]$ , va indicar que ambdós tipus de clústers monoaniònics tenien el mateix esquelet metàl·lic, la qual cosa concorda amb el fet que els fragments  $\text{MPR}_3^+$  i  $\text{Hgm}^+$  són isolobulars. A més, aquest fet ha estat il·lustrat en una llarga sèrie de compostos descrits anteriorment a la bibliografia<sup>32</sup>.

### 1.3.2.- CARACTERITZACIÓ

Aquests nous compostos del tipus  $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}\{\text{Hgm}\}]$  s'han caracteritzat pels mètodes convencionals (IR, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  i  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , espectrometria de masses i anàlisis elementals).

En la Taula 1.5 es presenta la posició de les bandes dels lligands carbonil dels compostos **IIa** i **IIb** en tetrahidrofur.

Compost	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ (THF)	
<b>IIa</b>	2056 (w)	2002 (vs)
<b>IIb</b>	2056 (w)	2001 (vs)

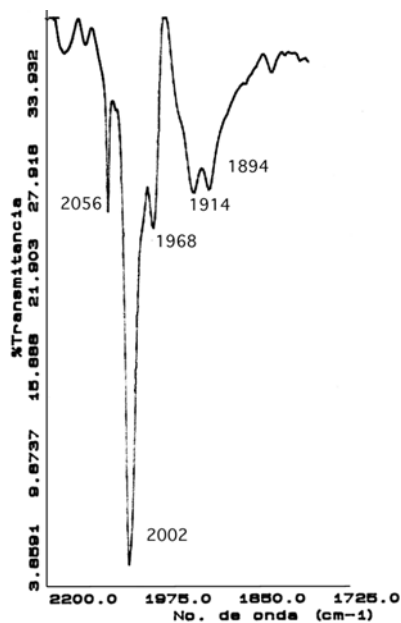
**Taula 1.5.-** Valors de les freqüències d'infraroig dels compostos **IIa** i **IIb** en la zona dels lligands carbonil.

Recordant que la banda més intensa del clúster de partida surt a  $1965 \text{ cm}^{-1}$ , es pot observar a la Taula 1.5 un desplaçament d'aquesta banda uns  $35 \text{ cm}^{-1}$  cap a freqüències

més altes. A més, si comparem la posició de les bandes d'aquests compostos amb els anteriorment comentats (**Ia** - **Id**), s'observa que aquests es desplacen  $10\text{ cm}^{-1}$  més que els anteriors a causa d'una major reducció de la densitat electrònica en els orbitals  $\pi$  antienllaçants dels lligands CO. Aquest fet concorda amb altres reaccions descrites a la bibliografia de compostos sintetitzats amb electròfils que contenen Hg tal i com succeeix amb el  $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\{\mu\text{-HgW}(\text{CO})_3\text{Cp}\}]^{16}$ , i el  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\{\mu\text{-HgM}\}\{\mu\text{-CuPPh}_3\}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ,  $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ )<sup>29</sup>.

Es troben també algunes bandes cap a  $1900\text{ cm}^{-1}$  corresponents a les vibracions *stretching* dels grups carbonil dels fragments  $\text{HgMo}(\text{CO})_3$  i  $\text{HgW}(\text{CO})_3$ . Aquestes bandes s'observen en els espectres IR de compostos que presenten aquest grup  $\text{HgM}(\text{CO})_3\text{Cp}^+$  ( $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ) com poden ser el  $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\{\mu\text{-HgM}\}]^{16}$ , o el  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\mu\text{-HgM}\}_2]$ <sup>29</sup>.

L'espectre infraroig del compost **IIa** es mostra a la Figura 1.7.



**Figura 1.7.-** Espectre IR en solució (THF) del compost **IIa**.

Els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  enregistrats per a aquests compostos concorden perfectament amb l'estructura proposada. Les dades obtingudes es recullen a la Part Experimental d'aquesta Memòria.

Els espectres d'ES(-) mostren un senyal força intens que correspon al pic molecular del compost.

Els resultats es mostren a la Taula 1.6 i, a la Figura 1.8 s'observa, a mode d'exemple, l'espectre d'ES(-) que presenta el compost **IIa**.

Compost	$\text{M}^-$	$\text{M}^- - \text{CO}$	$\text{M}^- - \text{Mo}(\text{CO})_3$	$\text{M}^- - \text{Mo}(\text{CO})_4$	$\text{M}^- - \text{Mo}(\text{CO})_7$
<b>IIa</b>	1308	1281	1129	1101	1017
<b>IIb</b>	1397	1369			

Taula 1.6.- Valors de l'espectre d'ES(-) dels compostos **IIa** i **IIb**.

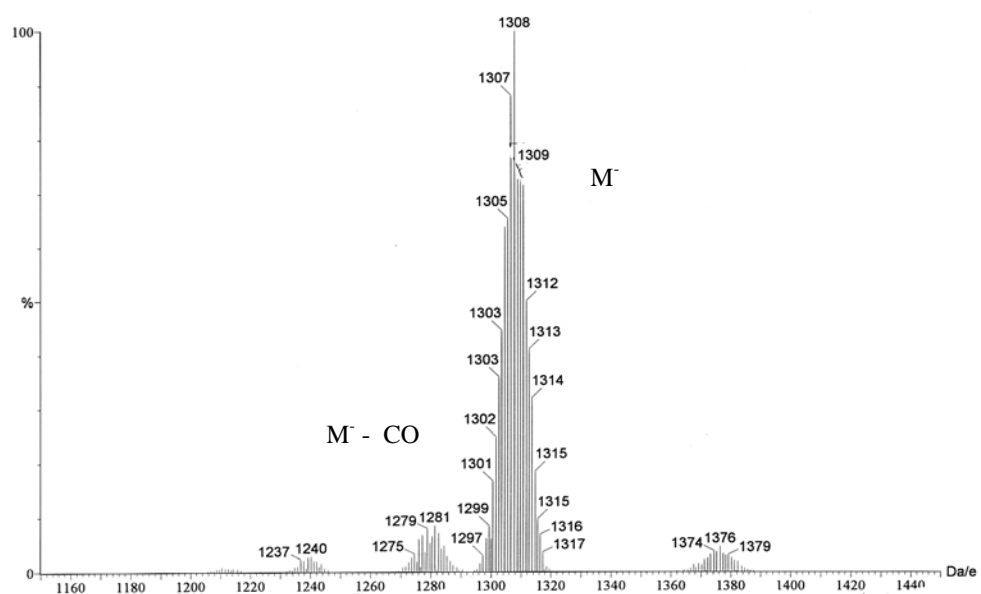


Figura 1.8.- Espectre d'ES(-) del compost **IIa**.

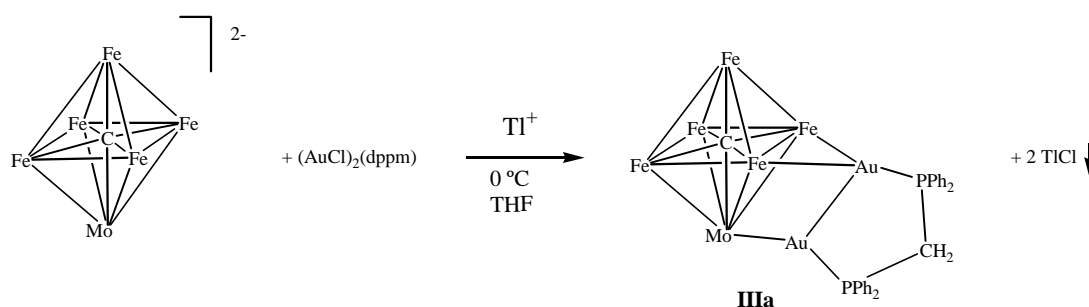
**1.4.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS CLÚSTERS OBTINGUTS MITJANÇANT LA REACCIÓ DEL  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]$  AMB COMPOSTOS DEL TIPUS  $[(\text{ClAu})_2(\text{difosfina})]$ , on difosfina = dppm, dppe, dppp i dppb**

**1.4.1.- SÍNTESI**

La reacció del clúster  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]$  amb espècies del tipus  $(\text{ClAu})_2(\text{difosfina})$  va donar lloc a dos tipus de compostos diferents, en funció de la llargada de la cadena carbonada de la difosfina amb què es va fer reaccionar. Les condicions de la reacció van ser semblants per a tots ells, com s'explica a continuació, i en tots els casos la reacció va tenir lloc sota atmosfera de nitrogen.

Així doncs, quan la difosfina és la dppm (bis-(difenilfosfino)metà) la reacció es va produir amb una relació molar  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}] : (\text{AuCl})_2(\text{dppm}) : \text{TlBF}_4$  d'1:1:2. El producte obtingut era neutre (**IIIa**). El dissolvent en què es va produir la reacció és el THF i la temperatura, de 0°C. La solució de reacció es va mantenir en agitació constant durant 17 hores i es fa un control de la solució de reacció mitjançant IR.

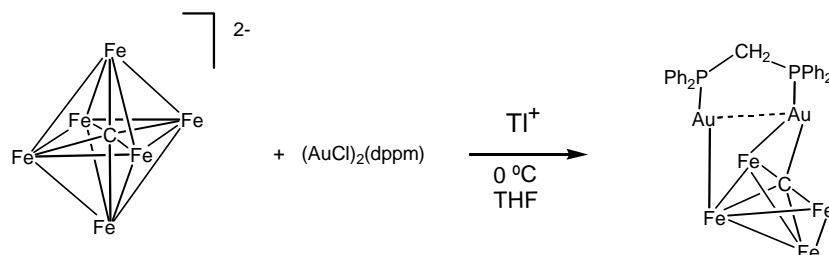
La reacció que té lloc és la següent:



**Esquema 1.3.-** Reacció del clúster  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]$  amb l'electròfil  $[\text{Au}_2(\text{dppm})]^{2+}$ .

Per al compost **IIIa**, s'han pogut obtenir monocristalls aptes per tal de resoldre la seva estructura cristal·lina mitjançant difracció de Raigs X. D'aquesta manera, es pot afirmar que el producte format és exactament el que es mostra en l'Esquema 1.3.

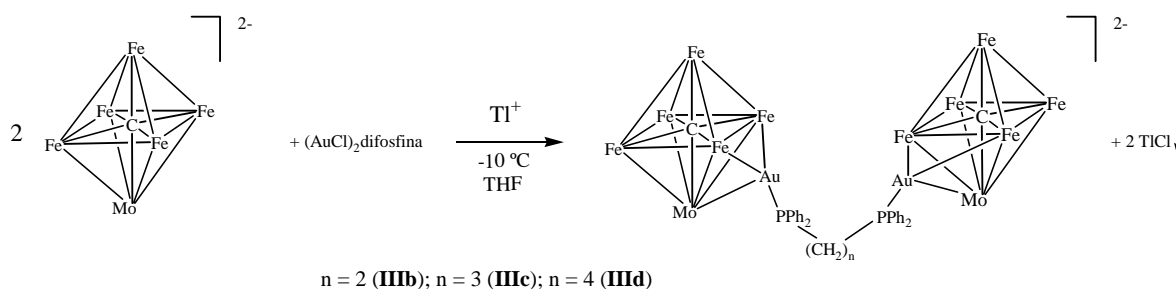
És interessant comparar l'esquelet metàl·lic que presenta aquest compost (**IIIa**) amb el del  $[\text{Fe}_4\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{dppm})]^{19}$ . Aquest darrer, és un compost estudiat anteriorment, que es forma com a resultat de la reacció del clúster  $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$  amb  $(\text{ClAu})_2(\text{dppm})^{19}$  tal i com es mostra a continuació:



Així, el compost  $[\text{Fe}_4\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{dppm})]$  prové del trencament parcial de l'anió octaèdric de ferro mentre que, en canviar un àtom de ferro per un de molibdè per formar l'anió octaèdric  $[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]^{2-}$ , s'observa una estabilització del *core* metàl·lic amb l'obtenció del compost  $[\text{Fe}_5\text{MoAu}_2\text{C}(\text{CO})_{17}(\text{dppm})]$ .

Quan la difosfina és la dppe (1,2-bis(difenilfosfino)età), dppp (1,3-bis(difenilfosfino)propà) o dppb (1,4-bis(difenilfosfino)butà), la reacció es va produir amb una estequiometria  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}] : (\text{ClAu})_2(\text{difosfina}) : \text{TlBF}_4$  de 2:1:2. Per tant, els compostos resultants són dianiònics, de manera que la difosfina s'uneix mitjançant els dos àtoms d'or a dos dels clústers  $[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]^{2-}$ .

La reacció que va tenir lloc és la següent:



**Esquema 1.4.-** Reaccions del clúster  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]$  amb electròfils del tipus  $[\text{Au}_2(\text{difosfina})]^{2+}$ .

La reacció es va produir en THF com a dissolvent, i a una temperatura de -10 °C. Es va fer un control mitjançant IR en solució de la reacció i es va observar que el temps necessari perquè es produís la reacció (30 minuts aproximadament) era molt menor que en el cas que la difosfina emprada era la dppm.

Malauradament, en cap cas no es van poder obtenir monocristalls adequats per tal de fer l'estudi estructural mitjançant difracció de Raigs X. Tot i això, gràcies a les dades de caracterització, es pot afirmar que els compostos obtinguts són els que aquí es descriuen. D'altra banda, en el mateix grup de recerca s'havien fet prèviament reaccions amb compostos tipus (ClAu)<sub>2</sub>(difosfina), i altres tipus de clústers reaccionants, i obtingut productes anàlegs a **IIIb-III d** com poden ser (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[{Fe<sub>5</sub>CAu(CO)<sub>14</sub>}<sub>2</sub>(difosfina)]<sup>18</sup> (difosfina = dppm, dppe, dppp), (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[{Fe<sub>6</sub>C(CO)<sub>16</sub>Au}<sub>2</sub>(dppe)]<sup>19</sup>, [{Fe<sub>2</sub>(μ-CO)(CO)<sub>16</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)Cu}<sub>2</sub>(difosfina)]<sup>22</sup> (difosfina = dppm, dppip, dppe, dppp, dppb). En tots ells, la difosfina s'uneix de forma simètrica a dos dels clústers reaccionants.

#### 1.4.2.- CARACTERITZACIÓ

La formació d'aquests compostos, es va controlar mitjançant espectroscòpia d'IR de la solució de reacció. Així, es va fer un seguiment de la variació de les freqüències *stretching* dels lligands carbonil en l'interval 2200-1600 cm<sup>-1</sup>, en unir-se el clúster (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe<sub>5</sub>MoC(CO)<sub>17</sub>] al fragment Au<sub>2</sub>(difosfina)<sup>2+</sup>.

A la Taula 1.7, es mostren les dades obtingudes en enregistrar els espectres d'infraroig en dissolució de THF dels compostos resultants:

Compost	ν(CO) cm <sup>-1</sup> (THF)		
<b>IIIa</b>	2059 (m)	2009 (vs)	1979(m)
<b>IIIb</b>	2047 (w)	1991 (vs)	
<b>IIIc</b>	2047 (w)	1991 (vs)	
<b>III d</b>	2046 (w)	1991 (vs)	

**Taula 1.7.-** Valors de les freqüències d'infraroig dels compostos **IIIa-III d** en la zona dels lligands carbonil.

S'observa que per als compostos **IIIb-III d**, el desplaçament produït enfront del clúster de partida de la banda més intensa (que surt a  $1965\text{ cm}^{-1}$ ) és de  $25\text{ cm}^{-1}$  aproximadament, mentre que per al compost **IIIa**, el desplaçament d'aquesta banda és de  $45\text{ cm}^{-1}$  i, per tant, considerablement més gran. Això és degut a la diferent retrodonació que té lloc en el compost **IIIa** (neutre), i els compostos **IIIb-III d** (aniònics).

En la Figura 1.9, es mostra un exemple d'aquest tipus d'espectre per als compostos **IIIb-III d**:

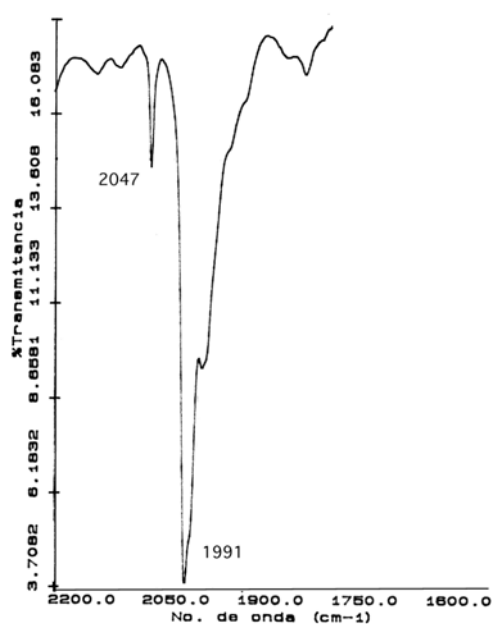
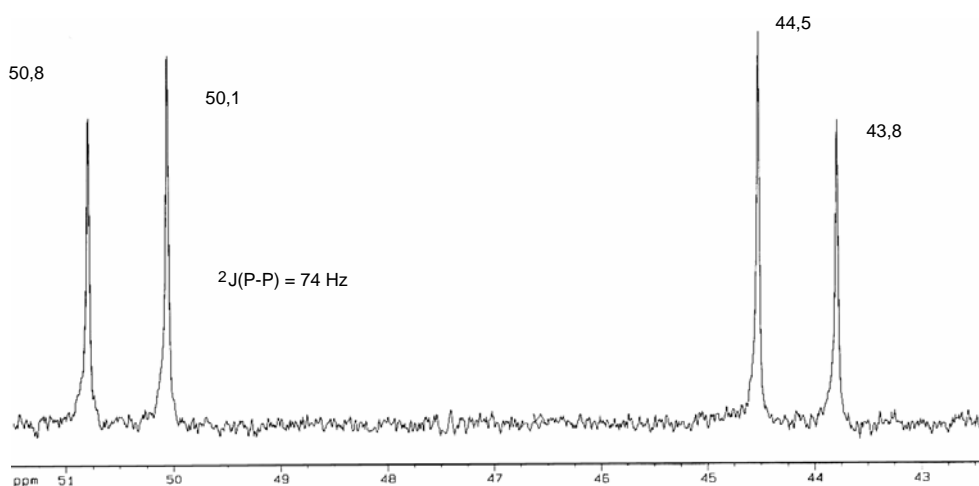


Figura 1.9.- Espectre IR en solució (THF) del compost **IIIc**.

Els espectres de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostren un patró diferent per al compost **IIIa** respecte a la resta. Mentre els compostos **IIIb**, **IIIc** i **III d** presenten un únic senyal en l'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , el clúster neutre **IIIa**, mostra dos doblets que presenten efecte teulada, perquè els entorns dels dos àtoms de fòsfor no són equivalents. Aquest fet, s'ha observat en altres compostos d'aquest tipus, com per exemple el clúster neutre  $[\text{Fe}_4\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{dppm})]^{19}$ , que a més, presenta un desplaçament molt semblant ( $47,4\text{ (d)}$ ) i

40,6 (d)), tot i que a camps una mica més baixos i un valor de  ${}^2J(\text{P-P}) = 74 \text{ Hz}$ , igual a la del compost  $[\text{Fe}_5\text{MoAu}_2\text{C}(\text{CO})_{17}(\text{dppm})]$  que aquí s'estudia.

A continuació, es mostra l'espectre de RMN de  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  que presenta el compost **IIIa** (Figura 1.10):



**Figura 1.10.-** Espectre de RMN de  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  per al compost **IIIa**.

La caracterització mitjançant els espectres de RMN de  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  dels compostos **IIIa-III d** ha estat satisfactòria únicament per al compost **IIIc**. L'espectre RMN de  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  enregistrat per als compostos **IIIa**, **IIIb** i **III d** tan sols mostra els grups fenil corresponents a la difosfina i els grups  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$  corresponents al contraió i, a més, amb una intensitat molt petita. Així, es pot afirmar que, a causa de la baixa solubilitat que presenten aquests compostos, dels seus espectres de RMN de  ${}^{13}\text{C}$  no es pot extreure informació per a la seva caracterització. En el cas del compost **IIIc**, l'únic senyal que no s'observa és el corresponent al carbur intersticial, fet que, tal i com s'ha comentat amb els clústers anteriorment descrits, ja s'ha trobat en altres casos detallats a la bibliografia <sup>21</sup>.

Per altra banda, s'han enregistrat els espectres d'ES negatiu de cadascun dels compostos **IIIb-III d**, mentre que per al compost **IIIa**, l'espectre de masses enregistrat ha estat un FAB en el mode negatiu.



En la química dels clústers realitzada anteriorment en el nostre grup de recerca, s'havia comprovat experimentalment que, per a compostos neutres, l'espectre de masses que dóna millors resultats s'obté mitjançant la tècnica FAB, mentre que en el cas de compostos iònics, és l'ES el que ens proporciona el pic molecular.

Els resultats obtinguts es mostren a la Taula 1.8:

Compost	M <sup>-</sup>	M <sup>-</sup> - CO	M <sup>-</sup> - 2CO	M <sup>-</sup> - 5CO	M <sup>-</sup> - 7CO	M <sup>-</sup> - 8CO	M <sup>-</sup> - 10CO
<b>IIIa</b>	1640	1612	1584	1502	1443	1418	1362
<b>IIIb</b>	1259						
<b>IIIc</b>	1267		1210				
<b>IIId</b>	1274						

**Taula 1.8.-** Valors d'ES(-) (compostos **IIIb-IIIId**) o FAB(-) (compost **IIIa**).

S'observa que, en tots els casos, s'obté el pic molecular M<sup>-</sup> del compost corresponent. Per al compost **IIIa**, aquest pic molecular correspondrà al pes molecular total, mentre que per als compostos **IIIb-IIIId**, el pic molecular més intens correspondrà a la meitat del pes molecular de l'anió.

A mode d'exemple, es mostra a la Figura 1.11 l'espectre de FAB(-) per al compost **IIIa**:

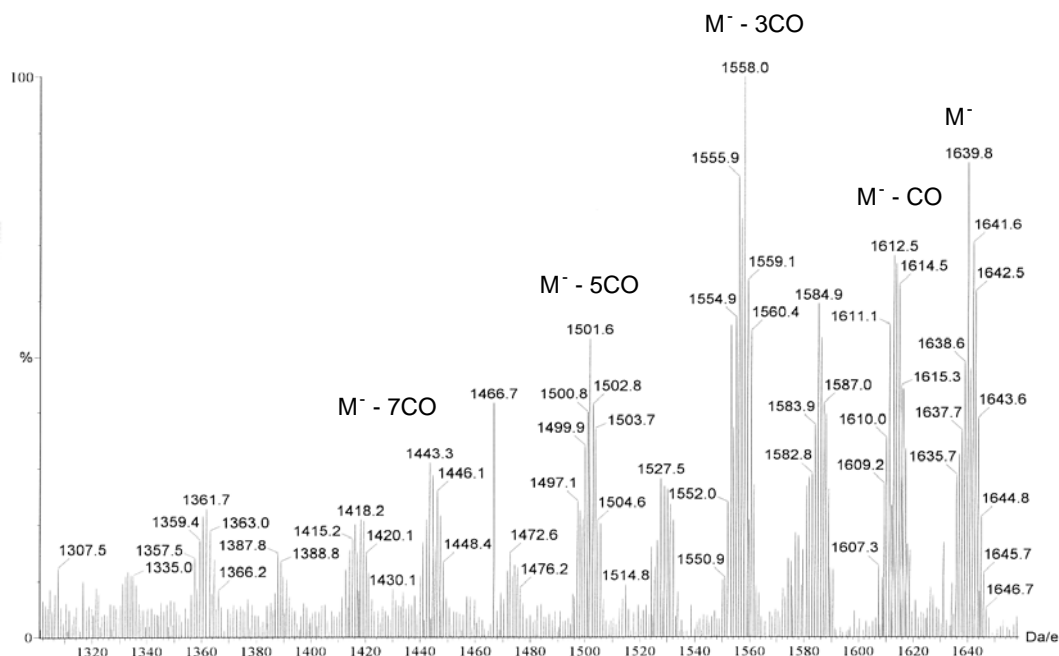


Figura 1.11.- Espectre de FAB(-) per al compost **IIIa**.

Finalment, l'estructura cristal·lina del compost **IIIa** resolta mitjançant difracció de Raigs X es mostra a la Figura 1.12.

Els paràmetres de cel·la són:

$a = 10,8220(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 25,7800(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,8930(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 104,1130(10)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  i  $V = 4841,3(6) \text{ \AA}^3$ . El grup espacial és  $P2_1/c$ .

La geometria de l'esquelet metàl·lic es pot descriure com un octaedre format per cinc àtoms de ferro i un de molibdè, en el qual un àtom d'or, corresponent al grup  $[\text{Au}_2(\text{dppm})]^{2+}$  de l'electròfil s'uneix a l'enllaç Fe(1)-Fe(2) i en resulta un pont, mentre que l'altre àtom d'or s'uneix directament a l'àtom de molibdè del clúster octaèdric<sup>30</sup>.

Cal destacar que aquest mode de coordinació presentat per  $[\text{Au}_2(\text{dppm})]^{2+}$  ( $\mu_3\text{-}\eta^2$ ), no té antecedents bibliogràfics i ha estat totalment inesperat, ja que normalment les unitats  $[\text{Au}_2(\text{dppm})]^{2+}$  es coordinen als clústers metàl·lics mitjançant dos modes d'enllaç tipus  $\mu_2$ , com al clúster  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}\text{Au}_2(\text{dppm})]^{26}$  o  $\mu_3$ , com al  $[\text{Fe}_5\text{CAu}_2(\text{CO})_{14}(\text{dppm})]^{18}$ .

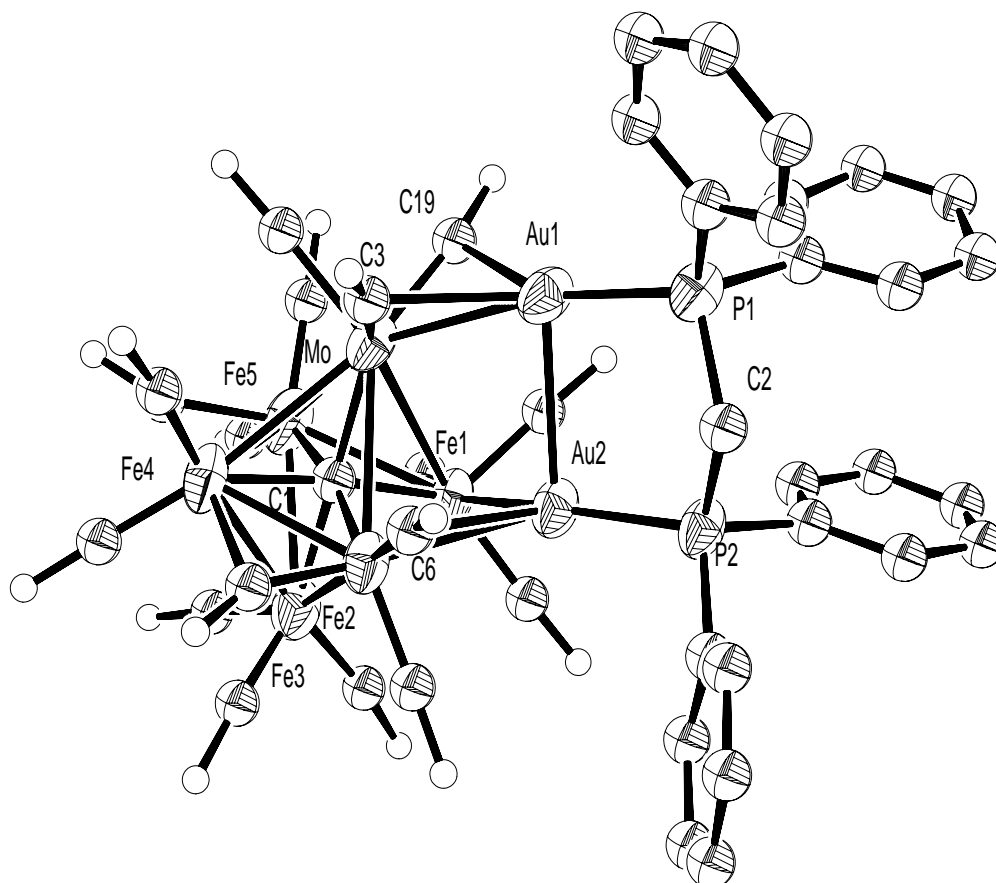


Figura 1.12.- Estructura cristal·lina del compost **IIIa**.

A les taules 1.9 i 1.10, es recullen els valors de les principals distàncies i angles d'enllaç:

Distàncies d'enllaç (Å)			
Au(1) - Au(2)	2,862(6)	Fe(3) - Fe(4)	2,622(1)
Au(2) - Fe(1)	2,680(1)	Fe(3) - Fe(5)	2,673(2)
Au(2) - Fe(2)	2,682(1)	Fe(4) - Fe(5)	2,609(1)
Mo - Fe(5)	2,885(1)	Mo - C(1)	2,058(10)
Mo - Fe(4)	2,905(1)	Fe(1) - C(1)	1,949(7)
Mo - Fe(2)	2,946(1)	Fe(2) - C(1)	1,903(8)
Mo - Fe(1)	2,959(1)	Fe(3) - C(1)	2,023(10)
Fe(1) - Fe(5)	2,654(1)	Fe(4) - C(1)	1,880(7)
Fe(1) - Fe(3)	2,695(2)	Fe(5) - C(1)	1,900(8)
Fe(1) - Fe(2)	2,877(1)	Au(1) - C(3)	2,454(8)
Fe(2) - Fe(4)	2,607(1)	Au(1) - C(19)	2,511(8)
Fe(2) - Fe(3)	2,641(1)	Au(2) - C(6)	2,680(9)

**Taula 1.9.-** Principals distàncies d'enllaç per al compost **IIIa**.

Angles d'enllaç (°)			
P(1) – Au(1) – Mo	167,62(7)	Au(2) – Fe(2) – Fe(1)	57,51(3)
P(2) – Au(2) – Fe(1)	155,16(5)	Fe(5) – C(1) – Fe(2)	169,3(6)
P(2) – Au(2) – Fe(2)	136,36(7)	Fe(4) – C(1) – Fe(1)	168,7(5)
Fe(1) – Au(2) – Fe(2)	64,91(4)	Fe(4) – C(1) – Mo	95,0(3)
Au(1) – Mo – Fe(5)	146,85(3)	Fe(5) – C(1) – Mo	93,5(4)
Au(1) – Au – Fe(4)	145,51(4)	Fe(2) – C(1) – Mo	96,1(3)
Fe(5) – Fe(1) – Au(2)	131,94(4)	Fe(1) – C(1) – Mo	95,2(4)
Au(2) – Fe(1) – Fe(3)	110,71(5)	Fe(3) – C(1) – Mo	179,1(4)
Au(2) – Fe(1) – Fe(2)	57,58(3)	O(3) – C(3) – Mo	170,2(8)
Fe(3) – Fe(2) – Au(2)	112,32(5)	O(19) – C(19) – Mo	172,3(8)

**Taula 1.10.-** Principals angles d'enllaç per al compost **IIIa**.

A la Figura 1.12, s'observa que els lligands carbonil corresponents a C(3)-O(3) i C(19)-O(19) formen semiponts asimètrics al llarg de l'enllaç Mo-Au(1), i el corresponent a C(6)-O(6) forma un semipont al llarg de l'enllaç Fe(2)-Au(2). Aquests fets estructurals afavoreixen unes distàncies curtes per als enllaços Au(1)-C (2,454(8) i 2,511(8) Å) i Au(2)-C (2,680(9) Å) tal i com s'ha observat en altres clústers estudiats prèviament<sup>33</sup>. L'existència de lligands carbonil que formen semiponts asimètrics en compostos amb enllaços polars metall-metall ha estat estudiada per Cotton<sup>34</sup>, el qual suggereix que la interacció primària entre l'àtom metàl·lic més llunyà i el carbonil que actua com a semipont es deu a la donació de densitat electrònica als orbitals  $\pi^*$  del CO. Aquesta suggerència no sembla que es pugui aplicar als derivats d'or perquè el centre metàl·lic Au(I) de 14 electrons no és un  $\pi$ -donador massa bo<sup>35</sup>. Altres autors proposen que el mode d'unió dels carbonils que actuen com a semipont es deu a impediments estèrics<sup>36</sup>, raonament que pot ser més acceptat en el compost que aquí es mostra.

Finalment, es pot destacar que, a causa de la proximitat del fragment  $[\text{Au}_2(\text{dppm})]^{2+}$ , la distància Fe(1) – Fe(2) (2,877(1) Å), on s'ha unit l'àtom d'Au(1) d'aquest fragment electròfil és més gran que les distàncies Fe – Fe (2,607(1)-2,673(2) Å) tal i com succeeix als compostos  $[\text{Fe}_4\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{dppm})]^{18}$ ,  $[\text{Fe}_5\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{dppm})]^{18}$  i al compost **Ib** descrit anteriorment.

### 1.5.- BIBLIOGRAFIA

- [1] F.A. Cotton, R.A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, 2a. edició Oxford Clarendon Press, **1993**.
- [2] a) R. H. Cabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons, USA, **1988**, p. 305.  
b) D.F. Shriver, P.W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2a. edició, Oxford University Press, UK, **1994**, p. 697.
- [3] F.A. Cotton, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 713.
- [4] L. F. Dahl, E. Ishishi, R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 1750.
- [5] B. H. S. Thimmappa, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 1.
- [6] a) E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Bruker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 91.  
b) M. Moskovits, *Metal Clusters*, John Wiley & Sons, UK, **1989**, p. 6.
- [7] a) B. C. Gates, L. Guzzi, H. Konozyger, *Metal Clusters in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, **1986**, p. 89.  
b) R. D. Adams, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 67.  
c) B. F. G. Johnson, *Transition Metal Clusters*, John Wiley & Sons, UK, **1980**, p. 545.  
d) M. S. Nashner, D. M. Somerville, P. D. Lane, D. L. Adler, J. R. Shapley, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12964.
- [8] a) P. A. Edredge, K. S. Bose, D. E. Barber, R. F. Bryan, E. Sinn, A. L. Rheingold, B. A. Averil, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2365.  
b) K. S. Bose, S. A. Chmielewski, P. A. Eldredge, E. Sinn, B. A. Averil, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8953.  
c) P. A. Eldredge, R. F. Bryan, E. Sinn, B. A. Averil, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5573.
- [9] a) J. G. Brennan, T. Siegrist, P. J. Carroll, S. M. Stutzynski, L. E. Brus, M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4141.

- b) L. C. Roof, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Angew. Chem. Soc., Int. Edn. Engl.* **1992**, *31*, 913.
- [10] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons, **1994**, p. 335.
- [11] a) K. H. Whitmire, *J. Coord. Chem.* **1988**, *17*, 95.  
b) P. L. Stanghellini, R. Rossetti, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *9*, 263.  
c) V. S. Kaganovich, Z. A. Kerzina, T. Asunta, K. Wiekstrom, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, C13.
- [12] a) E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Bruker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 105.  
b) W. L. Gladfelter, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 41.
- [13] K. Fischer, M. Müller, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 140.
- [14] J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 27.
- [15] R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 71.
- [16] R. Reina, O. Riba, O. Rossell, M. P. Gómez-Sal, A. Martín, D. de Montauzon, and A. Mari, *Organometallics* **1998**, *17*, 4127.
- [17] O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, S. Álvarez, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, and D. de Montauzon, *Organometallics* **1997**, *16*, 236.
- [18] O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *571*, 123.
- [19] O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, B. Johnson, P. J. Dyson, S. L. Ingham, *Organometallics* **1996**, *15*, 884.
- [20] O. Rossell, M. Seco, R. Reina, M. Font-Bardía, X. Solans, *Organometallics* **1994**, *13*, 2127.
- [21] S. Álvarez, M. Ferrer, R. Reina, O. Rossell, M. Seco, X. Solans, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 291.
- [22] M. Ferrer, O. Rossell, M. Seco, M. Soler, M. Font-Bardía, X. Solans, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 215.

- [23] M. Ferrer, R. Reina, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 515, 205.
- [24] O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 503, 22.
- [25] S. R. Bunkball, H. D. Holden, B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. N. Pain, P. R. Raithby, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 25.
- [26] P. J. Bailey, M. A. Beswick, J. Lewis, , P. R. Raithby, M. C. Ramírez de Arellano, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 293.
- [27] S. R. Bunkhall, H. D. Holden, B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. N. Pain, P. R. Raithby, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1726.
- [28] M. Tachikawa, A.C. Sievert, M. R. Muetterties, M. R. Thompson, S. S. Day, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1726.
- [29] J. Camats, R. Reina, O. Riba, O. Rossell, M. Seco, P. Gómez-Sal, A. Martín, D. de Montauzon, *Organometallics* **2000**, 19, 3316.
- [30] R. Reina, L. Rodríguez, O. Rossell, M. Seco, M. Font-Bardía, X. Solans, *Organometallics* **2001**, 20, 1575.
- [31] R. Reina, O. Riba, O. Rossell, M. Seco, M. Font-Bardía, X. Solans, *Organometallics* **2002**, 21, 5307.
- [32] M. Ferrer, R. Reina, O. Rossell, M. Seco, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193, 619.
- [33] a) F. E. Simon, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 19, 2338.  
b) P. K. Byers, N. Carr, F. G. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3701.  
c) T. Blum, P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *New J. Chem.* **1988**, 12, 539.  
d) C. E. Housecroft, D. M. Matthews, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1992**, 11, 2959.  
e) F. Edelman, S. Töfke, J. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 309, 87.
- [34] a) F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1233.  
b) F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.*, **1976**, 21, 1.  
c) W. I. Bailey, D. M. Collins, F. A. Cotton, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 135, C53.



- [35] a) W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 315.  
b) B. F. G. Johnson, R. Davis, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Ed. Bailar, J.C., Pergamon Press: Oxford, **1973**, Vol. 3, capítol 3.
- [36] R. Colton, M. J. Mc Cormick, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 31, 1.