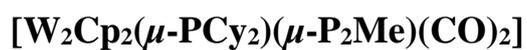


UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA
FACULTAD DE QUÍMICA

PROCESOS DE ESCISIÓN DE ENLACE P-P EN EL COMPLEJO DIFOSFENILO



TRABAJO FIN DE MÁSTER

ÁLVARO FERNÁNDEZ MORENO

2016

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster

Curso 2015-2016

D. **Álvaro Fernández Moreno**, Graduado en Química, ha realizado la Memoria titulada “**PROCESOS DE ESCISIÓN DE ENLACE P–P EN EL COMPLEJO DIFOSFENILO [W₂Cp₂(μ-PCy₂)(μ-P₂Me)(CO)₂]**” bajo la dirección del Prof. D. Miguel Ángel Ruiz Álvarez, Catedrático de Química Inorgánica, y del Dr. D. Daniel García Vivó, ambos del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

Los directores certifican que la citada Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster** del *Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible* correspondiente al Curso 2015-2016.

Oviedo, Diciembre 2016

Fdo.: Álvaro Fernández Moreno

Fdo.: Dr. Miguel Ángel Ruiz Álvarez

Fdo.: Dr. Daniel García Vivó

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.	4
1.2 COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN CON LIGANDOS DIFOSFENILO.	8
1.2.1 Síntesis de complejos de metales de transición con ligandos difosfenilo.	8
1.2.2 Reactividad de complejos de metales de transición con ligandos difosfenilo	11
1.2.2.1 Adición de fragmentos metálicos.	11
1.2.2.2 Reacciones con calcógenos y agentes de transferencia de carbenos.	13
1.2.2.3 Reacciones con moléculas insaturadas.	14
1.2.2.4 Reacción con azo-compuestos.	15
1.2.2.5 Reacciones con isocianuros.	16
1.2.3 Reactividad del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-P}_2\text{Me})(\text{CO})_2]$.	17
1.2.3.1 Reacción con $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$.	17
1.2.3.2 Reacción con $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$.	18
2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	21
2.1 REACCIONES DEL COMPUESTO I CON $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$.	22
2.2 REACCIONES DEL COMPUESTO I CON $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$.	24
2.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS NUEVOS COMPUESTOS	27
2.3.1 Caracterización estructural en estado sólido del compuesto 1a .	27
2.3.2 Caracterización estructural en disolución de los compuestos de tipo 1 .	30
2.3.3 Caracterización estructural en estado sólido del compuesto 2b .	34
2.3.4 Caracterización estructural en disolución de los compuestos de tipo 2 .	37
2.3.5 Caracterización estructural en disolución del compuesto 3 .	40
2.3.6 Caracterización estructural en disolución del compuesto 4 .	42
2.3.7 Caracterización estructural en disolución del compuesto 5 .	44
3. PARTE EXPERIMENTAL	47
3.1 TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.	48
3.1.1 Espectroscopia de infrarrojo.	48

3.1.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.	48
3.1.3 Difracción de Rayos X.	49
3.2 CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN.	50
3.3 MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.	52
3.3.1 Reacción del compuesto I con 1 equivalente de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$.	52
3.3.2 Reacción del compuesto I con 2.5 equivalentes de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$.	53
3.3.3 Reacción del compuesto I con 1 equivalente de $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$.	53
3.3.4 Reacción del compuesto I con 2.5 equivalentes de $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$.	54
4. CONCLUSIONES	56
5. BIBLIOGRAFÍA	59

LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

tBu	<i>tert</i> -Butilo, C(CH ₃) ₃
Bz	Bencilo, CH ₂ C ₆ H ₅
Cp	Ciclopentadienilo, η ⁵ -C ₅ H ₅
Cp*	Pentametilciclopentadienilo, η ⁵ -C ₅ Me ₅
Cp'''	Tri(<i>tert</i> -butil)ciclopentadienilo, η ⁵ -1,2,4- ^t Bu ₃ C ₅ H ₂
Cy	Ciclohexilo, C ₆ H ₁₁
dppm	Bis(difenilfosfino)metano, Ph ₂ PCH ₂ PPh ₂
Et	Etilo, C ₂ H ₅
IR	Infrarrojo
L	Ligando
M	Metal
Me	Metilo, CH ₃
Mes*	Supermesitilo, 2,4,6- ^t Bu ₃ C ₆ H ₂
Ph	Fenilo, C ₆ H ₅
R	Radical alquilo o arilo
RMN	Resonancia magnética nuclear
THF	Tetrahidrofurano, C ₄ H ₈ O
TMS	Tetrametilsilano, Si(CH ₃) ₄
vis-UV	Visible-ultravioleta

En los espectros de infrarrojo

d	Débil
f	Fuerte
h	Hombro
m	Media
mf	Muy fuerte
v	Frecuencia

En los espectros de resonancia magnética nuclear

δ	Desplazamiento químico
d	Doblete
dd	Doblete de dobletes
Hz	Hercio
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
m	Multiplete
ppm	Partes por millón
s	Singulete
sa	Singulete ancho
t	Triplete

1 INTRODUCCIÓN

1.1 ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

El presente trabajo de investigación se encuentra enmarcado dentro de la química organometálica de complejos carbonílicos binucleares de metales de transición que presentan enlaces múltiples metal-metal. Debido a la insaturación coordinativa y electrónica inherente a los enlaces múltiples, dichos compuestos pueden reaccionar con un gran número de moléculas en condiciones suaves, lo que les confiere un gran valor desde el punto de vista sintético, ya que se posibilita el acceso a compuestos que no se podían preparar mediante vías sintéticas convencionales. En este campo de trabajo, nuestro grupo de investigación viene realizando en los últimos años un amplio estudio sobre la síntesis y reactividad de estas especies binucleares insaturadas, principalmente en complejos de metales de los grupos 6 y 7.

En general, los complejos estudiados previamente por nuestro grupo poseen ligandos puente fósforo-dadores, ya sean difosfinas ($R_2PCH_2PR_2$; $R = Me, Ph$), pirofosfitos $[(EtO)_2POP(OEt)_2]$, fosfuros (PR_2) o fosfinidenos (PR). La presencia de estos ligandos puente es esencial en numerosos procesos, dado que aportan una mayor estabilidad al centro dimetálico insaturado, sin duda como consecuencia de la gran fortaleza de los correspondientes enlaces M–P, evitando así posibles reacciones de escisión del enlace M–M. Además, la presencia de estos ligandos permite, por lo general, realizar un seguimiento rápido y sencillo de las reacciones mediante técnicas de RMN de fósforo-31 en disolución. De esta manera, nuestro grupo de investigación ha aislado y caracterizado numerosos compuestos dinucleares con órdenes de enlace formal entre 1 y 3.5 y con cargas netas comprendidas entre -2 y +2, tal como se ilustra en la Figura 1.^{1,2,3,4,5,6}

¹ García, M.E.; Riera V.; Rueda, M.T.; Ruiz, M.A.; Sáez, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5515.

² Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Martínez, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2008**, *27*, 1973.

³ (a) García, M.E.; Melón, S.; Ramos, A.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Belletti, D.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 1983. (b) García, M.E.; Melón, S.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2009**, 8171.

⁴ (a) Liu, X.-Y.; Riera, V.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **1994**, *13*, 2925. (b) Liu, X.-Y.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Bois, C. *Organometallics* **2001**, *20*, 3007.

⁵ García M.E.; Riera, V.; Rueda M.T.; Ruiz, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1960.

⁶ Álvarez, M.A.; Anaya, Y.; García M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Vaissermann, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 456.

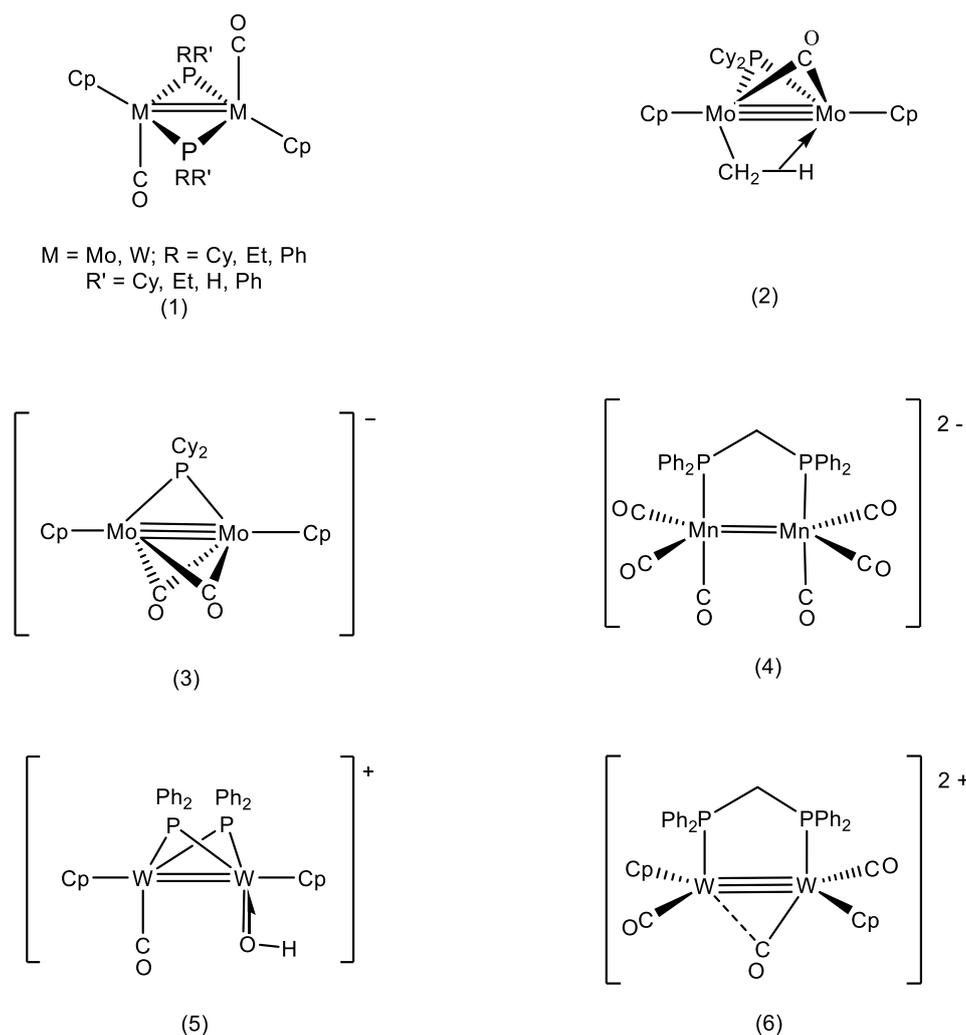


Figura 1. Ejemplos de especies dinucleares con distintos órdenes de enlace metal-metal preparados por nuestro grupo de investigación

Dentro de esta familia de compuestos, los aniones de 30 electrones de fórmula $[M_2Cp_2(\mu-PCy_2)(\mu-CO)_2]^-$ ($M = Mo,^{3,7} W^{8,9,10}$) resultaron ser lo suficientemente estables y manejables como para poder llevar a cabo un amplio estudio de su comportamiento químico, el cual ha demostrado que se trata de especies muy reactivas frente a electrófilos de distinta naturaleza.

⁷ (a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 36.

(b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3864.

⁸ Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Organometallics* **2010**, 29, 512.

⁹ Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Organometallics* **2015**, 34, 870.

¹⁰ Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 16044.

Entre los distintos estudios llevados a cabo con estos aniones, se examinó su reactividad frente al fósforo blanco (P_4) en condiciones suaves. En ambos casos el resultado de la reacción es la generación de los aniones difósforo $[M_2Cp_2(\mu-PCy_2)(\mu-\eta^2:\eta^2-P_2)(CO)_2]^-$ ($M = Mo, W$), formados por la activación de un modo “simétrico” de la molécula P_4 (Figura 2). Además, dichos aniones resultaron ser los primeros compuestos organometálicos aniónicos con un ligando difósforo puente, lo que les confiere un elevado potencial sintético desde el punto de vista de la funcionalización del grupo difósforo, como detallaremos a continuación.¹¹

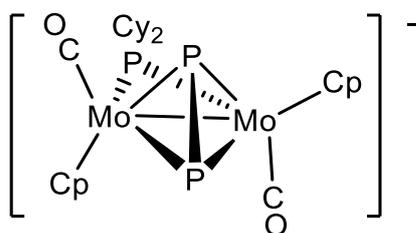


Figura 2.

El desarrollo de una ruta sintética de acceso a los anteriores complejos difósforo aniónicos permitió llevar a cabo estudios de reactividad, particularmente para la especie de molibdeno, que demostraron el excepcional carácter nucleofílico de estos aniones frente a una gran variedad de electrófilos y complejos metálicos.^{11,12} Además, la particular distribución electrónica que presenta el anión de molibdeno posibilita que el fragmento electrofílico incorporado pueda mostrar diferentes orientaciones, dependiendo de si el nuevo enlace se establece a través de orbitales moleculares de carácter enlazante del anión o de electrones no enlazantes presentes en los átomos de fósforo de la unidad P_2 , tal y como demuestra la formación y geometría de los complejos $[Mo_2Cp_2(\mu-PCy_2)(\mu-\eta^2:\eta^2-P_2Me)(CO)_2]$ y $[Mo_2Cp_2(\mu-PCy_2)(\mu-\eta^2:\eta^2-P_2SnPh_3)(CO)_2]$.¹¹ Aunque no ha sido estudiado en tanta profundidad, el correspondiente anión de wolframio también reacciona con electrófilos sencillos tales como el Me^+ para generar el correspondiente complejo difosfenilo $[W_2Cp_2(\mu-PCy_2)(\mu-\eta^2:\eta^2-P_2Me)(CO)_2]$ (**I**).⁹

¹¹ (a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11061. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2064.

¹² (a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Lozano, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *791*, 279. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Lozano, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9005.

Estudios posteriores de reactividad del complejo difosfenilo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-P}_2\text{Me})(\text{CO})_2]$, tanto frente a diferentes complejos carbonílicos mononucleares precursores de fragmentos de 14 y 16 electrones, como binucleares precursores de fragmentos de 17 electrones, han demostrado que dicho compuesto es un precursor sintético útil de diferentes complejos tri- y tetranucleares con ligandos difosfenilo en modos de coordinación inusuales, siendo el resultado muy dependiente del metal y de las condiciones de reacción, particularmente de la estequiometría. Además, en muchas de estas reacciones se observó la ruptura del enlace P–P del ligando P_2Me inicial, generándose así productos con ligandos metilfosfinideno (PMe) o fosfuro (P).¹³ Dada la ausencia de estudios análogos para el correspondiente complejo difosfenilo de wolframio $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-P}_2\text{Me})(\text{CO})_2]$ (**I**) nos pareció razonable iniciar dicho tipo de estudios con el fin de evaluar la incidencia que el cambio de metal puede ejercer en la reactividad de estas especies. Por ello, para la presente investigación se han planteado los siguientes objetivos:

- Estudiar la reactividad del complejo difosfenilo **I** frente a cantidades estequiométricas y en exceso del complejo $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$.
- Estudiar la reactividad del complejo difosfenilo **I** frente a cantidades estequiométricas y en exceso del complejo $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$.

Una vez establecidos los objetivos de la presente investigación y el contexto en que se plantea, parece razonable, en primer lugar, hacer una introducción sobre el conocimiento actual respecto a la síntesis y el comportamiento químico de los complejos de metales de transición que presentan ligandos difosfenilo (P_2R), lo cual será tratado en el primer capítulo de la Memoria. En el segundo capítulo se recoge la discusión de los resultados obtenidos, donde se analizan con detalle tanto las transformaciones químicas observadas como la estructura de los nuevos compuestos sintetizados durante la investigación. En el tercer capítulo (Parte experimental) se describen los métodos preparativos llevados a cabo en el laboratorio para sintetizar los productos discutidos en el apartado anterior, incluyendo los datos espectroscópicos que garantizan su identificación estructural. En el cuarto capítulo se recogen las principales conclusiones

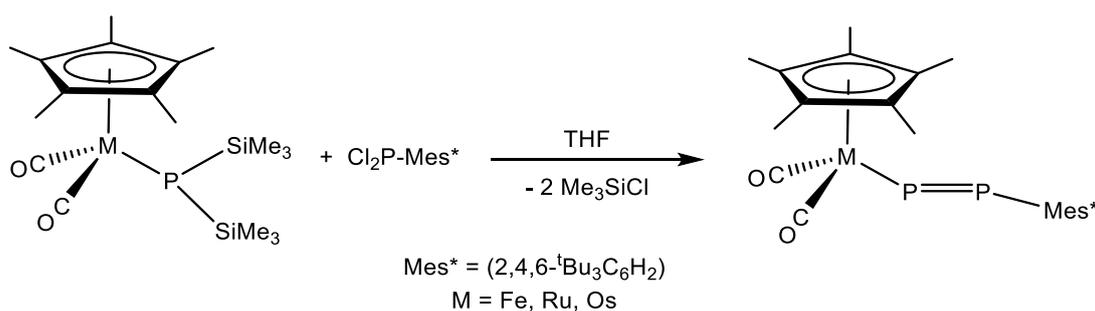
¹³ (a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Lozano, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2455. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Lozano, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11261.

derivadas de la presente investigación, y en el último capítulo se enumeran las referencias bibliográficas consultadas para la preparación de la presente Memoria.

1.2 COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN CON LIGANDOS DIFOSFENILO.

1.2.1 Síntesis de complejos de metales de transición con ligandos difosfenilo.

En la literatura científica han aparecido numerosos métodos de síntesis adecuados para la preparación de complejos metálicos con ligandos de tipo difosfenilo, P=P-R, en general en complejos mononucleares. Así, el primer metalodifosfeno sintetizado, (E)-[FeCp*(κ^1 -P=PMes*)(CO)₂] (Mes* = 2,4,6-^tBu₃C₆H₂),¹⁴ fue obtenido mediante la reacción entre la diclorofosfina PCl₂Mes* y el complejo fosfuro [FeCp*{P(SiMe₃)₂}(CO)₂]. Este tipo de reacción ha sido ampliamente estudiado por Weber y colaboradores modificando el metal de transición y la naturaleza de los sustituyentes, lo que ha permitido la obtención de una amplia variedad de complejos difosfenilo (Esquema 1).¹⁵

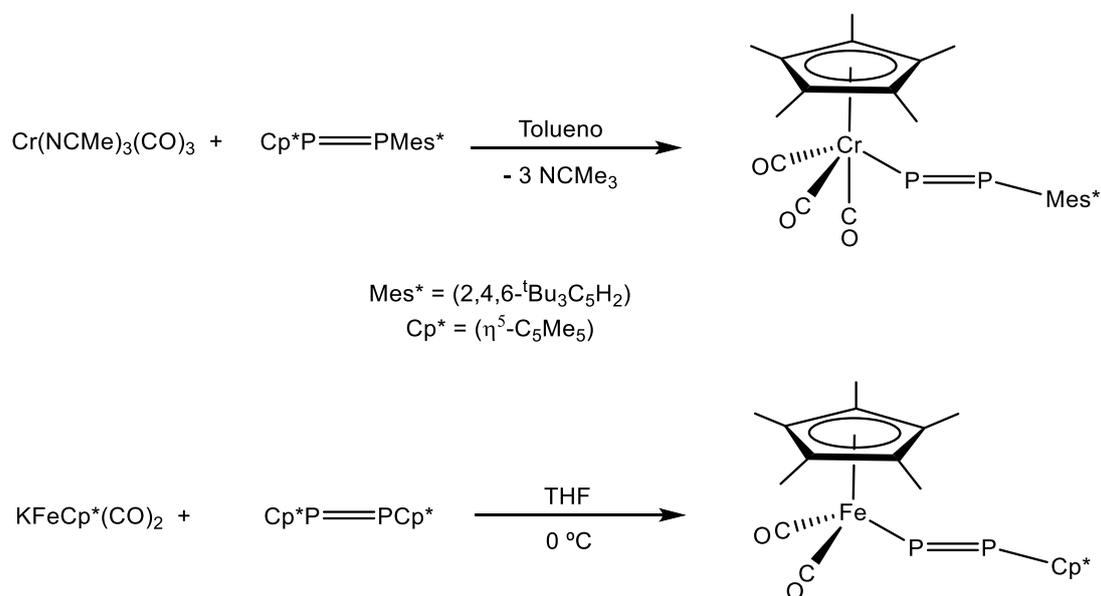


Esquema 1.

¹⁴ (a) Weber, L.; Reizig, K.; Bungardt, D.; Boese, R. *Organometallics* **1987**, 6, 110. (b) Weber, L.; Reizig, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 865.

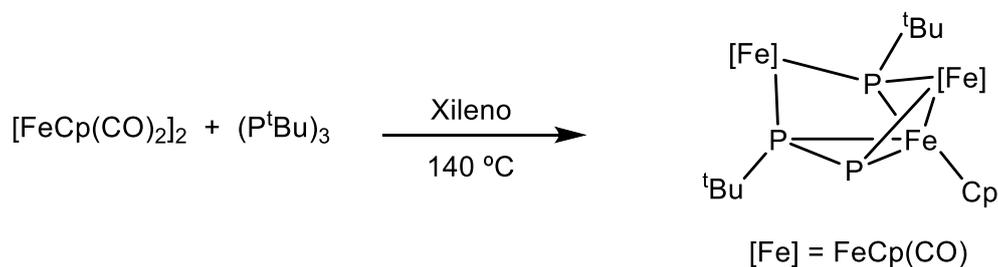
¹⁵ Weber, L. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1839.

En algunos casos favorables, la síntesis del complejo difosfenilo usa como precursor el correspondiente difosfeno (R–P=P–R), ya sea mediante la adición oxidante del enlace P–C del difosfeno sobre el compuesto metálico,¹⁶ o a través de una sustitución nucleofílica de un carbonilato de hierro sobre el difosfeno¹⁷ (Esquema 2).



Esquema 2.

Por otro lado, en la literatura existen algunos ejemplos en los que se describe la síntesis de un complejo difosfenilo mediante la reacción de una ciclofosfina y un complejo metálico dinuclear (Esquema 3).¹⁸ En este caso el ligando difosfenilo generado se encuentra en disposición puente entre tres átomos metálicos.



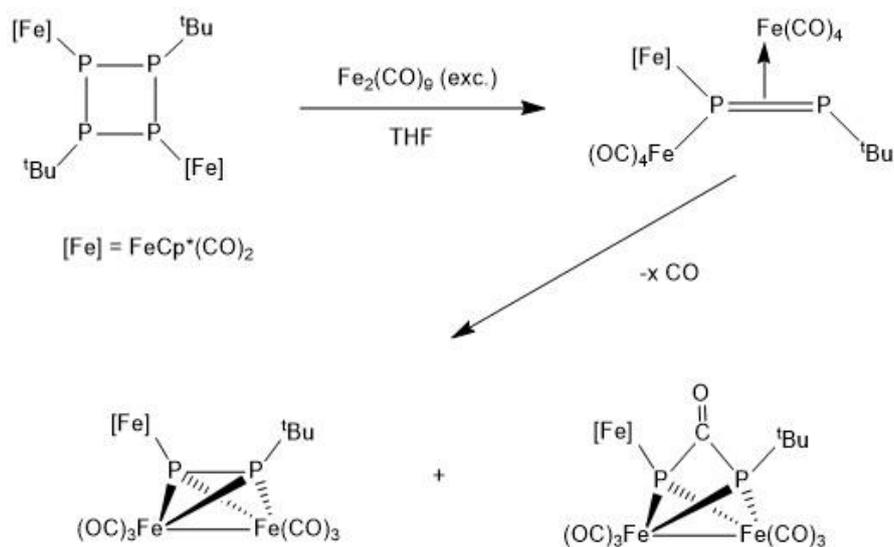
Esquema 3.

¹⁶ Jutzi, P.; Meyer, U. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 559.

¹⁷ Jutzi, P.; Opiela, S. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, C29.

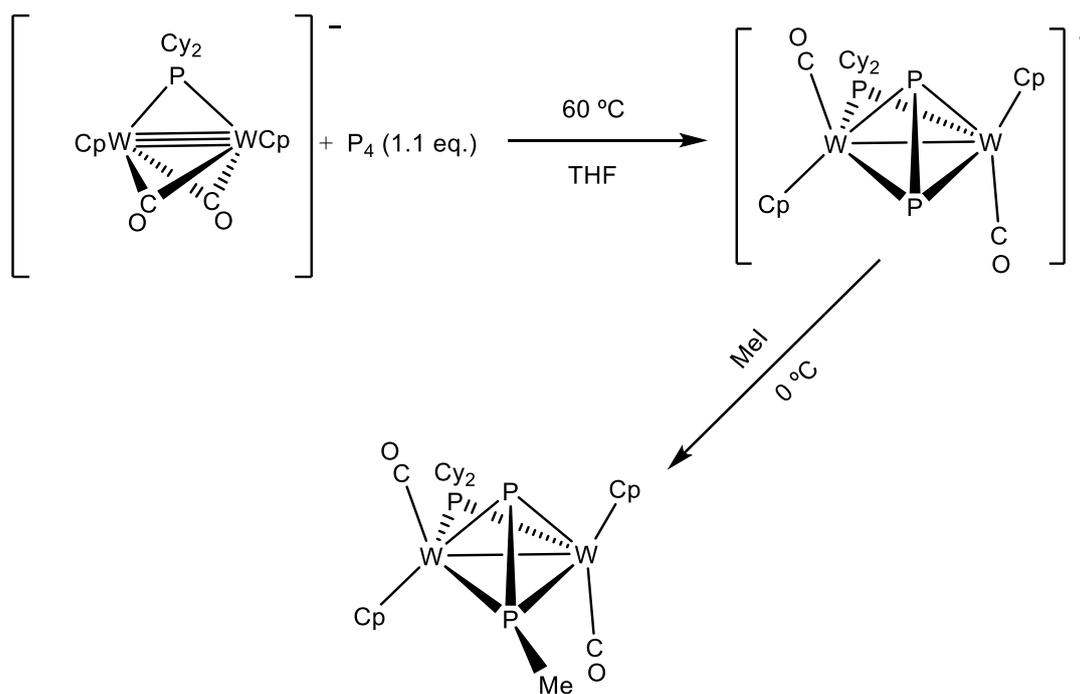
¹⁸ Feske, D.; Queisser, J.; Schottmüller, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1731.

Otro ejemplo de síntesis de este tipo de compuestos consiste en la ruptura simétrica del ciclo-P₄ central en el compuesto de partida mediante la inserción de dos fragmentos [Fe(CO)₄], generándose como especie intermedia un complejo trinuclear difosfenilo “abierto” que finalmente evoluciona mediante descarbonilación para generar el complejo difosfenilo [Fe₃Cp*(μ₃-κ¹:η²:η²-P₂^tBu)(CO)₈] con un núcleo tetraédrico M₂P₂. En la mezcla de reacción también se obtiene el complejo [Fe₃Cp*(μ₃-κ¹:κ²:κ²-PC(O)P^tBu)(CO)₈], generado por la inserción de una molécula de CO en el enlace P-P del ligando difosfenilo (Esquema 4).¹⁹



Como hemos mencionado anteriormente, nuestro grupo de investigación ha desarrollado un nuevo método racional de obtención de complejos con ligandos difosfenilo basado en la alquilación de complejos difósforo aniónicos, pero que requiere, naturalmente, disponer de los correspondientes precursores aniónicos (Esquema 5).⁹

¹⁹ Weber, L.; Schumann, H. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 265.



Esquema 5.

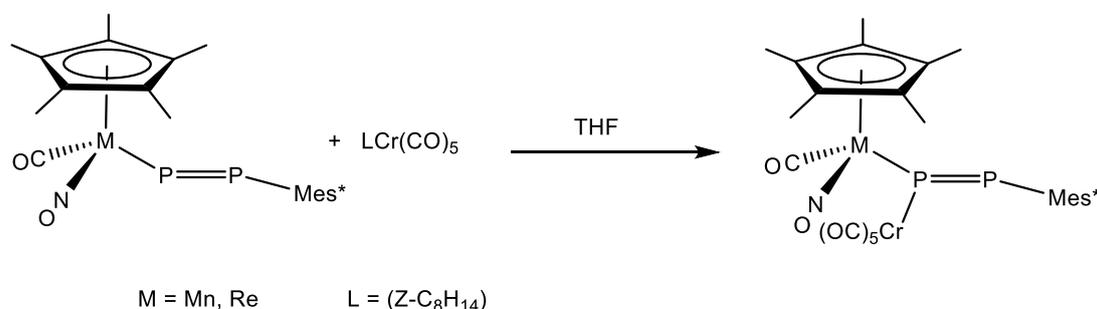
1.2.2 Reactividad de complejos de metales de transición con ligandos difosfenilo.

El número de estudios acerca de la reactividad de este tipo de complejos no resulta muy extenso, y en la mayor parte de casos se centra principalmente en complejos mononucleares con un ligando difosfenilo terminal. En ellos, la reactividad procede tanto de los pares de electrones libres presentes en los átomos de fósforo como de la existencia de un enlace doble P–P. El estudio de reacciones en complejos con ligandos difosfenilo puente es mucho más limitado, siendo los más numerosos los llevados a cabo por nuestro grupo para el complejo metildifosfenilo de molibdeno análogo al complejo de wolframio representado en el esquema 5.

1.2.2.1 Adición de fragmentos metálicos

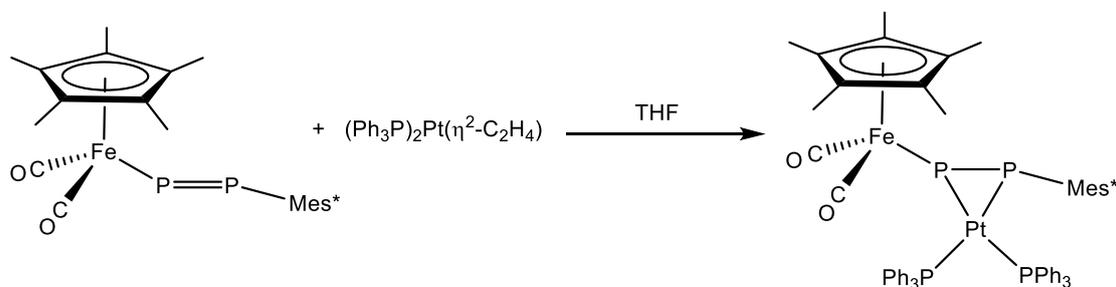
Los estudios llevados a cabo sobre la adición de complejos carbonílicos de metales de transición a complejos con un ligando difosfenilo demuestran que el centro

nucleófilico de este ligando reside en el átomo de fósforo directamente coordinado al centro metálico. De esta manera, en general, el producto obtenido en estas reacciones es un complejo donde el mismo átomo de fósforo está unido a dos centros metálicos (Esquema 6).²⁰



Esquema 6.

Como hemos mencionado anteriormente, los complejos en los que el ligando difosfenilo adopta un modo de coordinación diferente al terminal es muy limitado, y uno de dichos complejos fue preparado mediante la adición de un fragmento “Pt(PPh₃)₂” sobre un complejo difosfenilo, el cual se coordina a través del enlace doble P–P, quedando uno de los átomos de fósforo como puente entre los dos metales (Esquema 7).²¹



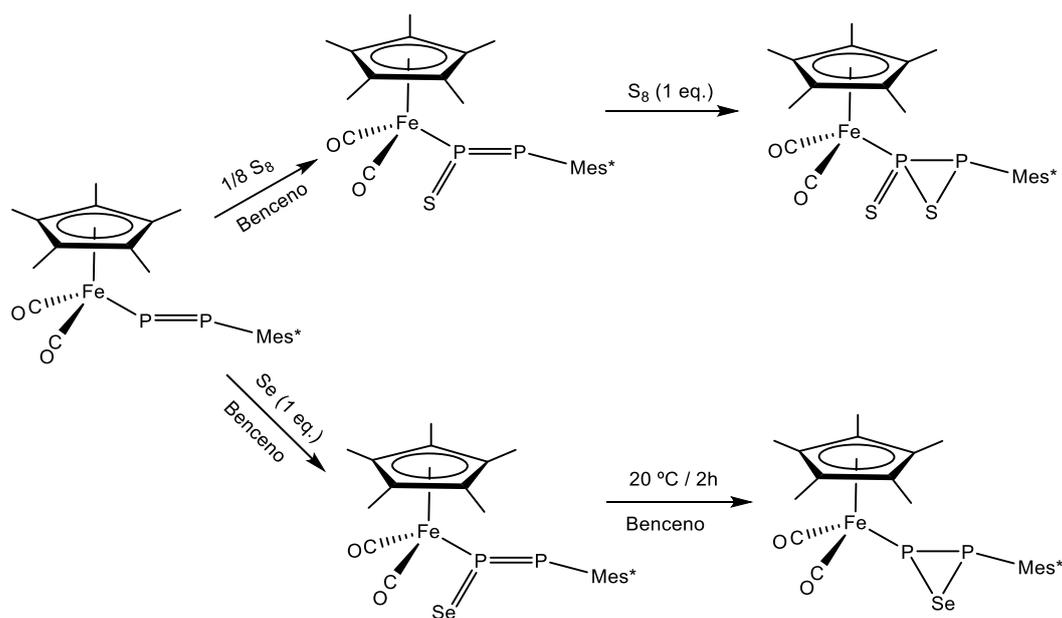
Esquema 7.

²⁰ (a) Weber, L.; Meine, G.; Boese, R.; Bläser, D. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 853. (b) Weber, L.; Meine, G. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 457.

²¹ Weber, L.; Schumann, I.; Stämmler, H.-G.; Neumann, B. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 175.

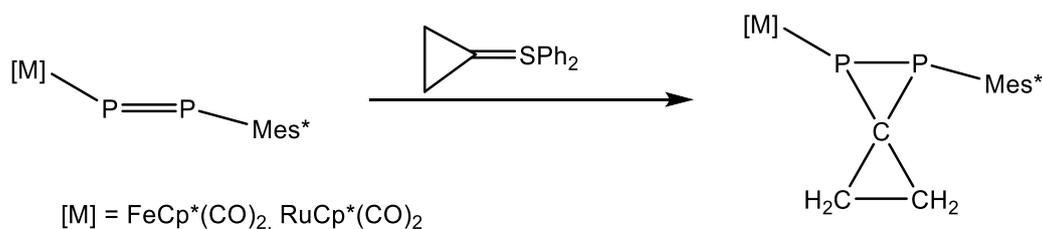
1.2.2.2 Reacciones con calcógenos y agentes de transferencia de carbenos.

Los productos de la reacción de complejos difosfenilo con azufre y selenio son compuestos de naturaleza calcogenodifosfenilo, donde uno de los átomos de fósforo presenta una disposición trigonal plana. Debemos también señalar que éstos compuestos resultan a su vez precursores de complejos de tipo calcogenodifosfirano tras la adición de más calcógeno (Esquema 8).²²



Esquema 8.

En cuanto a la reacción con agentes de transferencia de carbenos, los resultados son similares a los observados con calcógenos, produciéndose en este caso una reacción de cicloadición [2+1] al enlace doble P=P para generar el correspondiente ciclo de tres eslabones (Esquema 9).²³



Esquema 9.

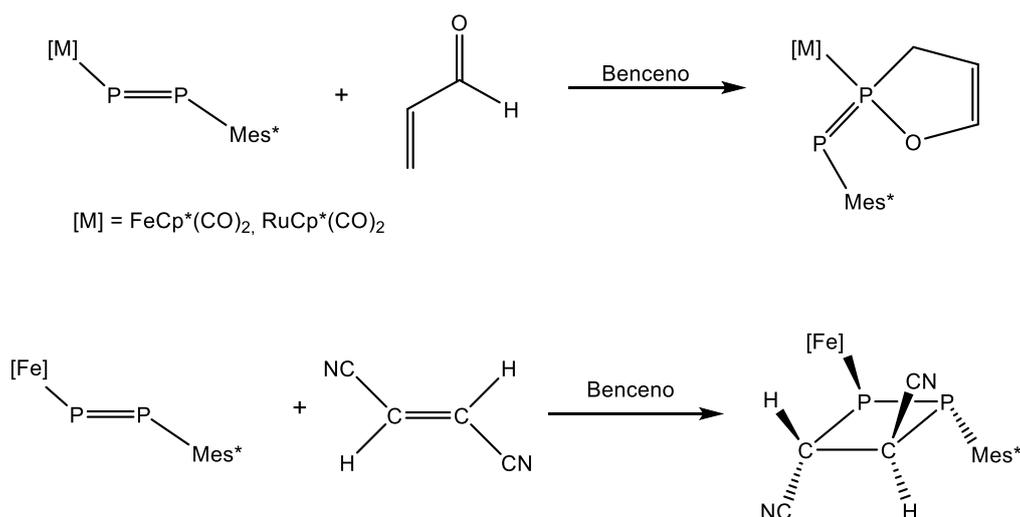
²² Weber, L.; Meine, G.; Niederprüm, N.; Boese, R. *Organometallics* **1987**, *6*, 1989.

²³ Weber, L.; Lücke, E. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, C63.

1.2.2.3 Reacciones con moléculas insaturadas

La naturaleza nucleofílica de los complejos difosfenilo ha sido explotada en sus reacciones con moléculas orgánicas insaturadas tales como alquinos o alquenos, observándose en todos los casos la formación de productos de cicloadición.

En el caso de la reactividad con alquenos, la cicloadición puede producirse bien sobre uno de los átomos de fósforo o bien sobre el enlace P=P. En el Esquema 10 se representan ambas posibilidades mediante dos ejemplos. En el primer caso se produce una cicloadición [4+1] formándose un ciclo de 5 eslabones con uno de los átomos de fósforo,²⁴ mientras que en el segundo ejemplo el producto formado proviene de una cicloadición de tipo [2+2], cuyos eslabones son los dos átomos de fósforo del ligando difosfenilo y los dos átomos de carbono del alqueno.²⁵



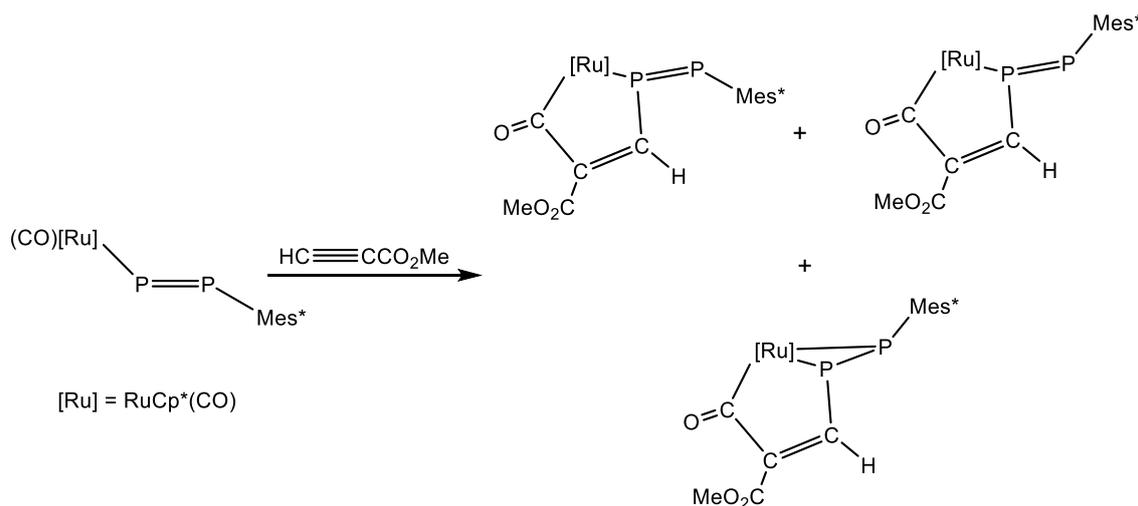
Esquema 10.

Las reacciones con alquinos de estos complejos conducen a cicloadiciones más complejas, puesto que también involucran al centro metálico y a un ligando carbonilo para la formación de un metaloheterociclo de 5 eslabones. Dicha participación del metal en la formación del ciclo da lugar a productos con diferentes tipos de coordinación metal-ligando (Esquema 11).²⁶

²⁴ (a) Weber, L.; Frebel, M.; Boese, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1010. (b) Weber, L.; Frebel, M.; Boese, R. *Organometallics* **1989**, 8, 1718.

²⁵ Weber, L.; Frebel, M.; Boese, R. *Chem. Ber.* **1990**, 123, 733.

²⁶ Weber, L.; Frebel, M.; Boese, R. *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2091.

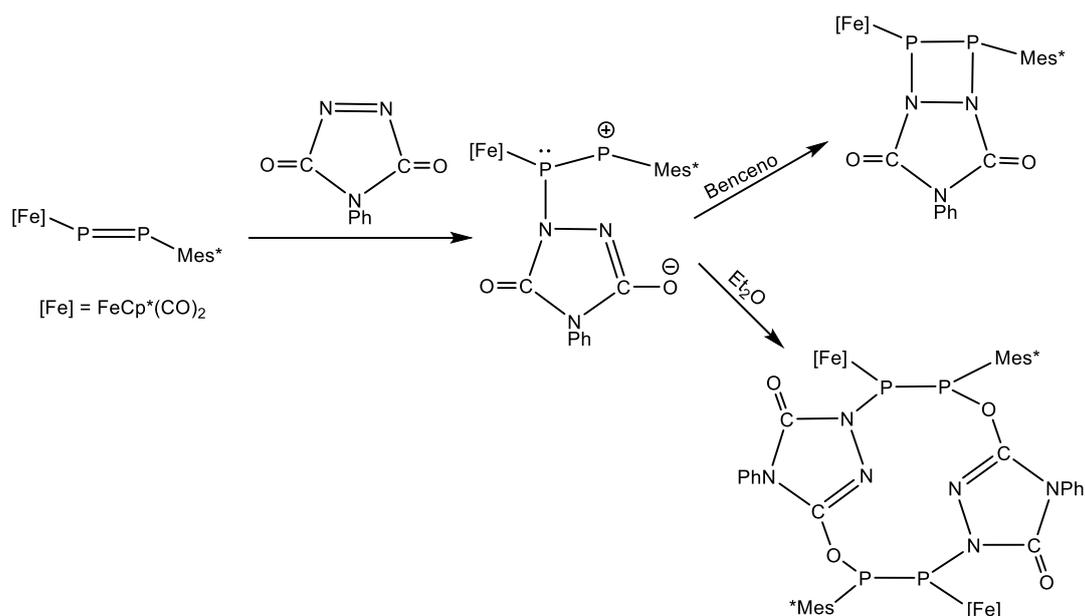


Esquema 11.

1.2.2.4 Reacciones con azo-compuestos.

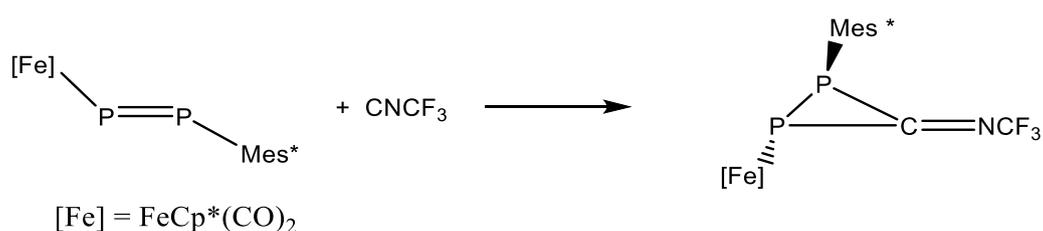
La reactividad de los complejos metalodifosfeno con azo-compuestos depende críticamente de la naturaleza del azo derivado empleado. Así, la reacción del difosfenilo de hierro $[\text{FeCp}^*(\kappa^1\text{-P}_2\text{Mes}^*)(\text{CO})_2]$ con el diazocompuesto $\text{N}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ genera el correspondiente producto de cicloadición de tipo [1+4], un resultado similar a la reacción con algunos alquenos. En cambio si el reactivo es un azocompuesto cíclico como el ejemplo que se recoge en el Esquema 12, la formación de un heterociclo está impedida y se forma un intermedio de tipo zwitteriónico cuya evolución depende del disolvente utilizado en la reacción, de modo que disolventes apolares como el benceno favorecen la ciclación intramolecular, mientras que disolventes de mayor polaridad, como el éter dietílico, favorecen la ciclodimerización para formar el consiguiente macrociclo.²⁷

²⁷ (a) Weber, L.; Bastian, H.; Boese, R.; Stammler, H.-G. *Chem. Ber.* **1992**, *11*, 2351. (b) Weber, L.; Bastian, H.; Boese, R.; Stammler, H.-G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1778.



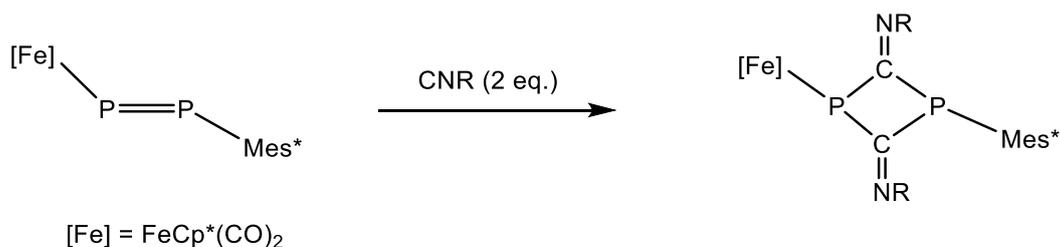
1.2.2.5 Reacciones con isocianuros.

El grupo de Weber también estudió las reacciones del complejo difosfenilo de hierro (*E*)-[FeCp*(κ^1 -P₂Mes*)(CO)₂] frente a isocianuros, encontrando que generalmente conducen a la adición del isocianuro sobre el enlace P–P. En los casos más simples se obtiene entonces el correspondiente producto cíclico de 3 eslabones (Esquema 13).²⁸



En otros casos el exceso de isocianuro puede llegar a producir la doble inserción, destruyendo por tanto el enlace P–P y generando un nuevo heterociclo de cuatro eslabones (Esquema 14).²⁸

²⁸ Weber, L.; Dobbert, E.; Buchwald, S.; Stammer, H.-G.; Neumann, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1407.



Esquema 14.

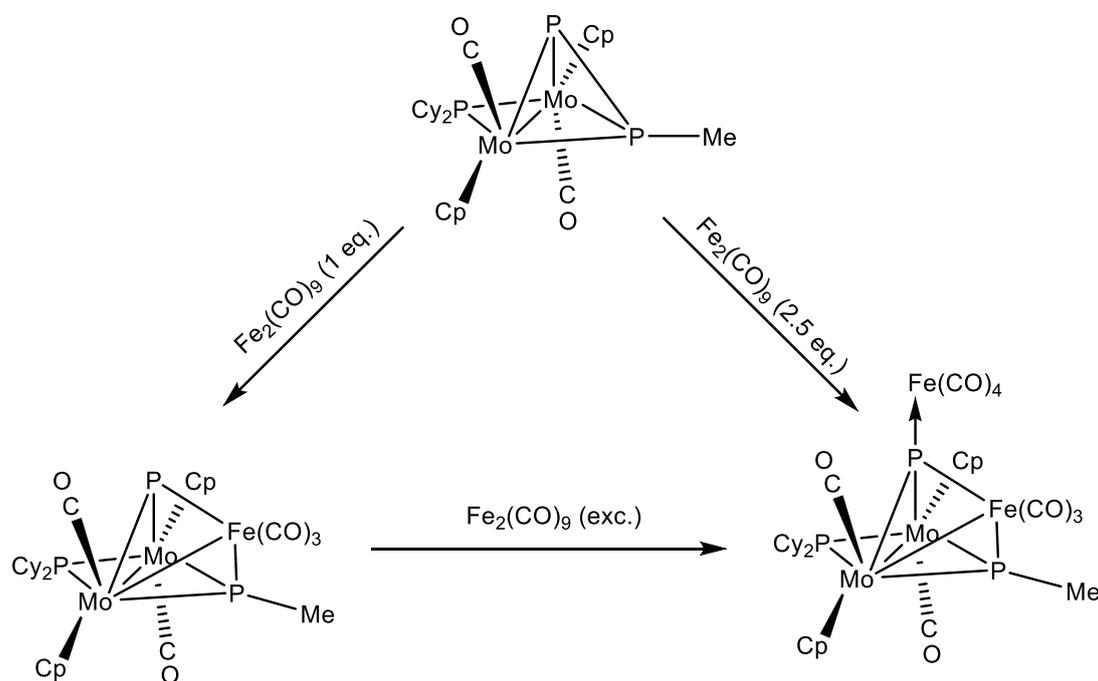
1.2.3 Reactividad del complejo [Mo₂Cp₂(μ-PCy₂)(μ-η²:η²-P₂Me)(CO)₂]

Para finalizar este apartado de estudios de reactividad de complejos difosfenilo parece apropiado comentar los estudios de reactividad del complejo [Mo₂Cp₂(μ-PCy₂)(μ-η²:η²-P₂Me)(CO)₂] que fueron llevados a cabo recientemente en nuestro laboratorio y que se centraron en su reactividad frente a diferentes compuestos metálicos precursores de fragmentos de 14 y 16 electrones.¹³ Como veremos, estas reacciones dan lugar a una gran variedad de clústeres metálicos dependiendo no sólo de la naturaleza del fragmento metálico utilizado, sino también de la estequiometría empleada.

1.2.3.1 Reacción con [Fe₂(CO)₉]

Al reaccionar [Mo₂Cp₂(μ-PCy₂)(μ-η²:η²-P₂Me)(CO)₂] con 1 equivalente de [Fe₂(CO)₉] se produce formalmente la inserción de un fragmento Fe(CO)₃ de 14 electrones en el enlace P–P del ligando difosfenilo, para generar como producto mayoritario el complejo trinuclear [Mo₂FeCp₂(μ₃-P)(μ-PCy₂)(μ₃-PMe)(CO)₅]. Sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo empleando un exceso de [Fe₂(CO)₉] (2.5 equivalentes), el producto mayoritario pasa a ser el complejo tetranuclear [Mo₂Fe₂Cp₂(μ₄-P)(μ-PCy₂)(μ₃-PMe)(CO)₉], que presenta dos fragmentos carbonílicos de hierro distintos, un fragmento Fe(CO)₃ insertado en el enlace P–P, análogo al presente en el producto de la reacción con un equivalente, y un segundo fragmento Fe(CO)₄ de 16 electrones adicionado sobre el átomo de fósforo apical del ligando difosfenilo original, a través de su par de electrones libre. Este mismo producto se puede obtener al hacer reaccionar el

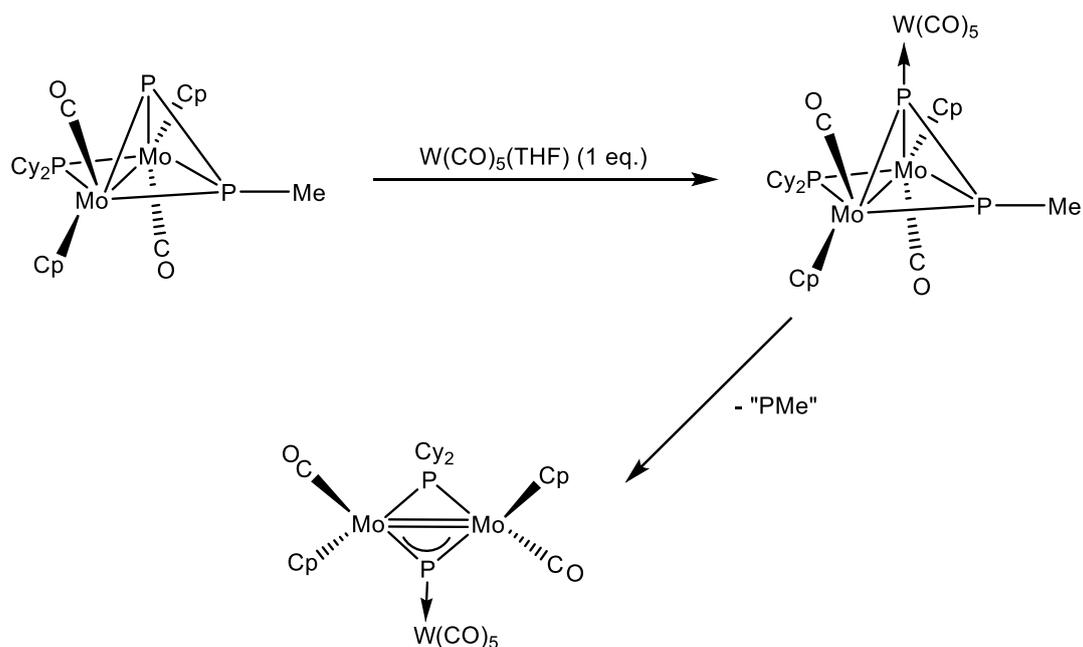
producto de monoinserción con más $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, por lo que debe concluirse que dicho compuesto es un precursor en la formación del producto de doble adición (Esquema 15).



Esquema 15.

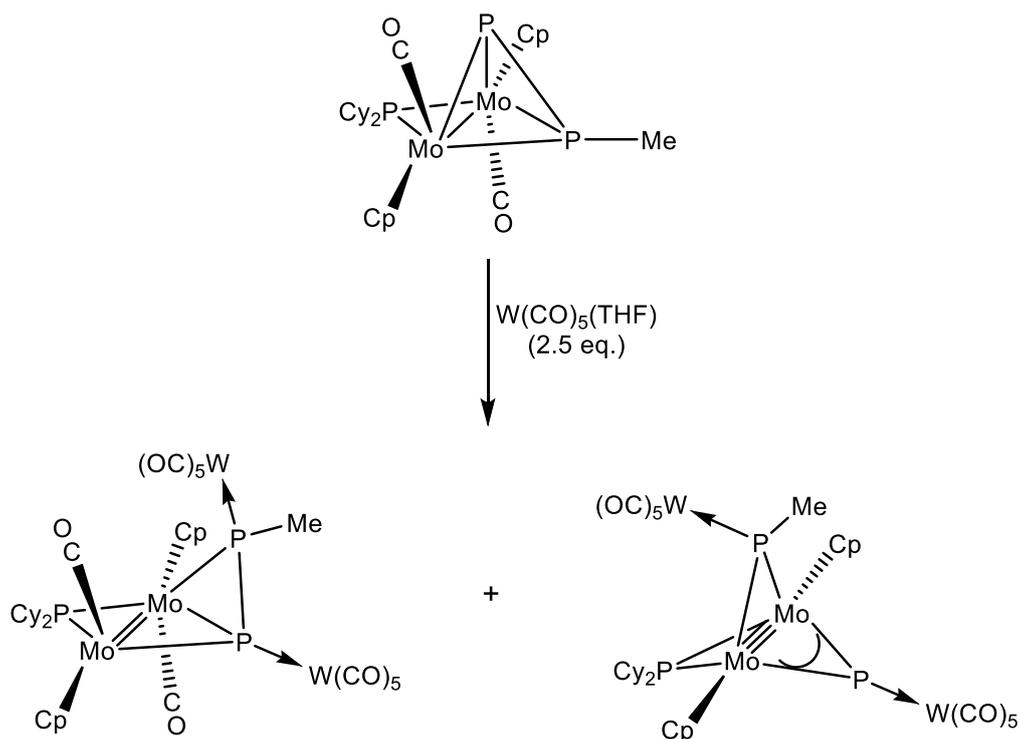
1.2.3.2 Reacción con $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$

En la reacción con un equivalente de $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ se produce inicialmente la adición de un fragmento $\text{W}(\text{CO})_5$ de 16 electrones sobre el fósforo apical del ligando difosfenilo, a través de su par de electrones libre, para dar el aducto $[\text{Mo}_2\text{WCp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-P}_2\text{Me})(\text{CO})_7]$. Sin embargo, este producto resultó ser muy inestable térmicamente y se descompone rápidamente, perdiendo el fragmento PMe , para dar el fosfuro $[\text{Mo}_2\text{WCp}_2(\mu_3\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7]$ como producto mayoritario (Esquema 16).



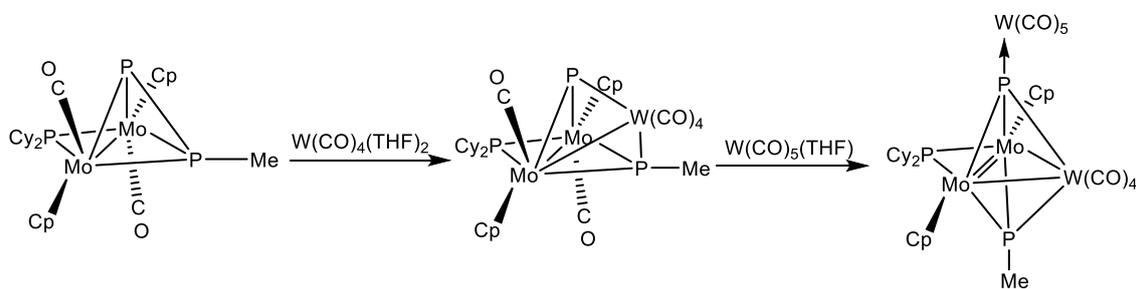
Esquema 16.

En cambio, cuando la reacción se lleva a cabo empleando 2.5 equivalentes de $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$, se obtienen dos nuevos productos. El primero de estos compuestos, de fórmula $[\text{Mo}_2\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\eta^2:\kappa^1\text{-P}_2\text{Me})(\text{CO})_{12}]$ (izquierda en Esquema 17), es el producto derivado de la inserción de un segundo fragmento $\text{W}(\text{CO})_5$ sobre el aducto inicial formado en la reacción estequiométrica, mientras que el segundo producto, de fórmula $[\text{Mo}_2\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_3\text{-PMe})(\text{CO})_{10}]$, (derecha en Esquema 17) es un complejo fosfinideno/fosfuro tetranuclear producido por la escisión del enlace P–P del ligando difosfenilo.



Esquema 17.

Por otro lado, la reacción del complejo difosfenilo con $[W(CO)_4(THF)_2]$ conduce a la formación de un compuesto en el que se ha producido la inserción de un fragmento $W(CO)_4$ en el enlace P–P del grupo difosfenilo. Este producto a su vez puede reaccionar con $[W(CO)_5(THF)]$ para dar el clúster $[Mo_2W_2Cp_2(\mu_4-P)(\mu-PCy_2)(\mu_3-PMe)(CO)_9]$ (Esquema 18). En esta reacción tiene lugar la adición de un fragmento $W(CO)_5$ en el átomo de fósforo apical y la descarbonilación completa del fragmento dinuclear de molibdeno, con un aumento del orden de enlace Mo–Mo en una unidad.



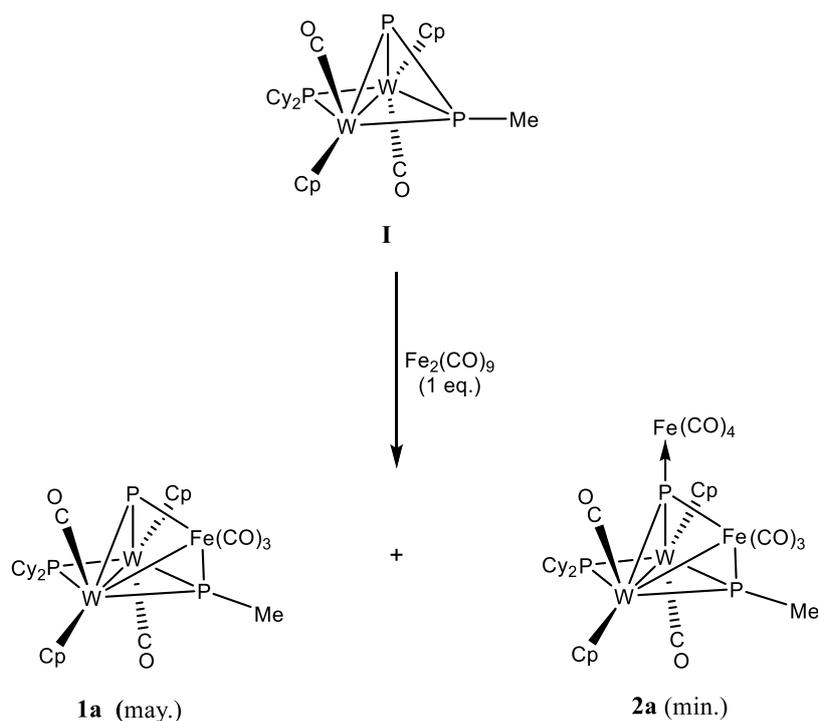
Esquema 18.

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1 REACCIONES DEL COMPUESTO I CON $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$

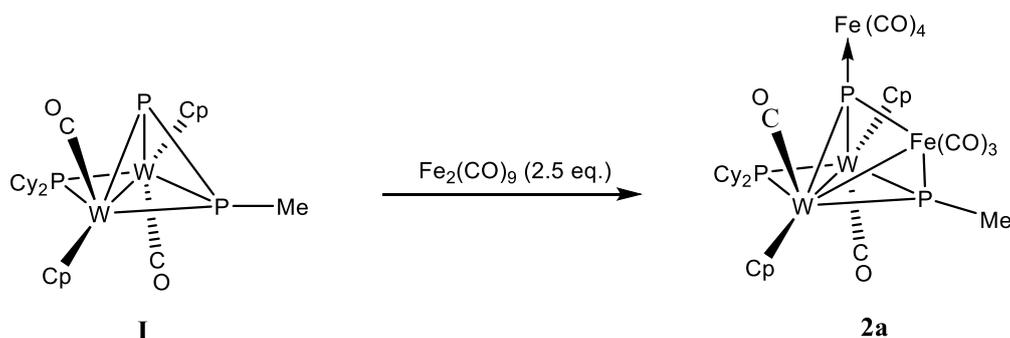
Como hemos visto en la Introducción, los estudios previos llevados a cabo por nuestro grupo acerca de la reactividad del complejo difosfenilo de molibdeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^2\text{-P}_2\text{Me})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ frente a diferentes complejos metálicos permitieron comprobar que el resultado de la reacción depende en gran medida tanto de la estequiometría empleada como de la naturaleza del fragmento metálico empleado. Dichos resultados previos son útiles como punto de comparación con los productos obtenidos de las reacciones del complejo difosfenilo de wolframio **I**.

En primer lugar, la reacción del compuesto **I** con 1 equivalente de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ conduce a la obtención de dos productos. El primero, de fórmula $[\text{W}_2\text{FeCp}_2(\mu_3\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_3\text{-PMe})(\text{CO})_5]$ (**1a**), es el producto mayoritario, y resulta de la inserción de un fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ en el enlace P–P del ligando difosfenilo de **I**. Este compuesto resulta por tanto análogo al obtenido en la reacción del compuesto difosfenilo de molibdeno en la reacción estequiométrica con $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$. Sin embargo, tal y como ocurría en la reacción del complejo difosfenilo de molibdeno, también se obtiene como producto minoritario el complejo $[\text{W}_2\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu_4\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_3\text{-PMe})(\text{CO})_9]$ (**2a**), resultante de la incorporación adicional de un fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$ sobre el fósforo apical del compuesto **1a** (Esquema 20).

**Esquema 19.**

De este modo, al igual que sucedía en las reacciones del correspondiente complejo de molibdeno, no se ha observado en ningún caso la aparición de productos derivados de la incorporación de un único fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$, lo que parece indicar la existencia de un rápido proceso de descarbonilación del fragmento de hierro de 16 electrones inicialmente incorporado, que daría lugar a la formación del fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ presente en los compuestos **1a** y **2a**.

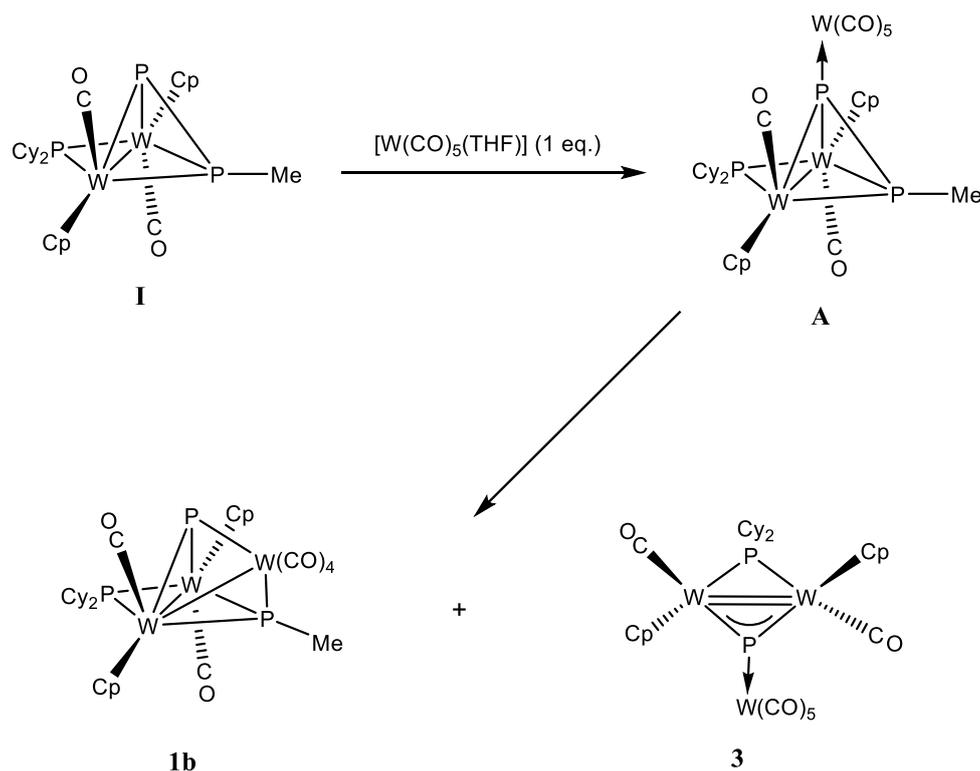
Como era de esperar, la reacción de **I** con 2.5 equivalentes de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ conduce selectivamente a la formación del producto de doble adición **2a**, como también ocurre si se añade cantidades adicionales de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ a disoluciones que contienen el compuesto **1a** (Esquema 20).

**Esquema 20.**

2.2 REACCIONES DEL COMPUESTO I CON [W(CO)₅(THF)]

Contrariamente a lo observado en la reacción frente a [Fe₂(CO)₉], la reacción de **I** con cantidades estequiométricas del aducto [W(CO)₅(THF)] conduce de forma mayoritaria a la formación del correspondiente aducto [W₃Cp₂(μ₃-κ¹:η²:η²-P₂Me)(CO)₇] (**A**) en el que el fragmento de 16-electrones se incorpora sobre el átomo de fósforo apical del ligando difosfenilo de **I** (Esquema 21). Sin embargo, tal y como ocurría para el complejo análogo de molibdeno, dicha especie no pudo ser aislada y ha sido caracterizada únicamente mediante espectroscopia de RMN de 31-fósforo de las mezclas de reacción ($\delta_P = 52.2$ (dd, $J_{PP} = 16, 41$), -238.5 (dd, $J_{PP} = 16, 386$), -343.2 (dd, $J_{PP} = 41, 386$) ppm), puesto que resultó ser una especie muy inestable que evoluciona lentamente de modo espontáneo, o más rápidamente durante su manipulación, para generar una mezcla de productos que contiene de modo mayoritario a los complejos [W₃Cp₂(μ₃-P)(μ-PCy₂)(μ₃-PMe)(CO)₆] (**1b**) y [W₃Cp₂(μ₃-P)(μ-PCy₂)(CO)₇] (**3**) (Esquema 21). Así, el producto mayoritario **1b** deriva formalmente de la inserción de un fragmento W(CO)₄ en el enlace P-P del difosfenilo en **I**, y por tanto presenta una estructura análoga a la del complejo de hierro **1a** comentado anteriormente. Por otra parte, la formación del complejo fosfuro **3** requiere la pérdida formal de un fragmento PMe desde la especie intermedia formada inicialmente.

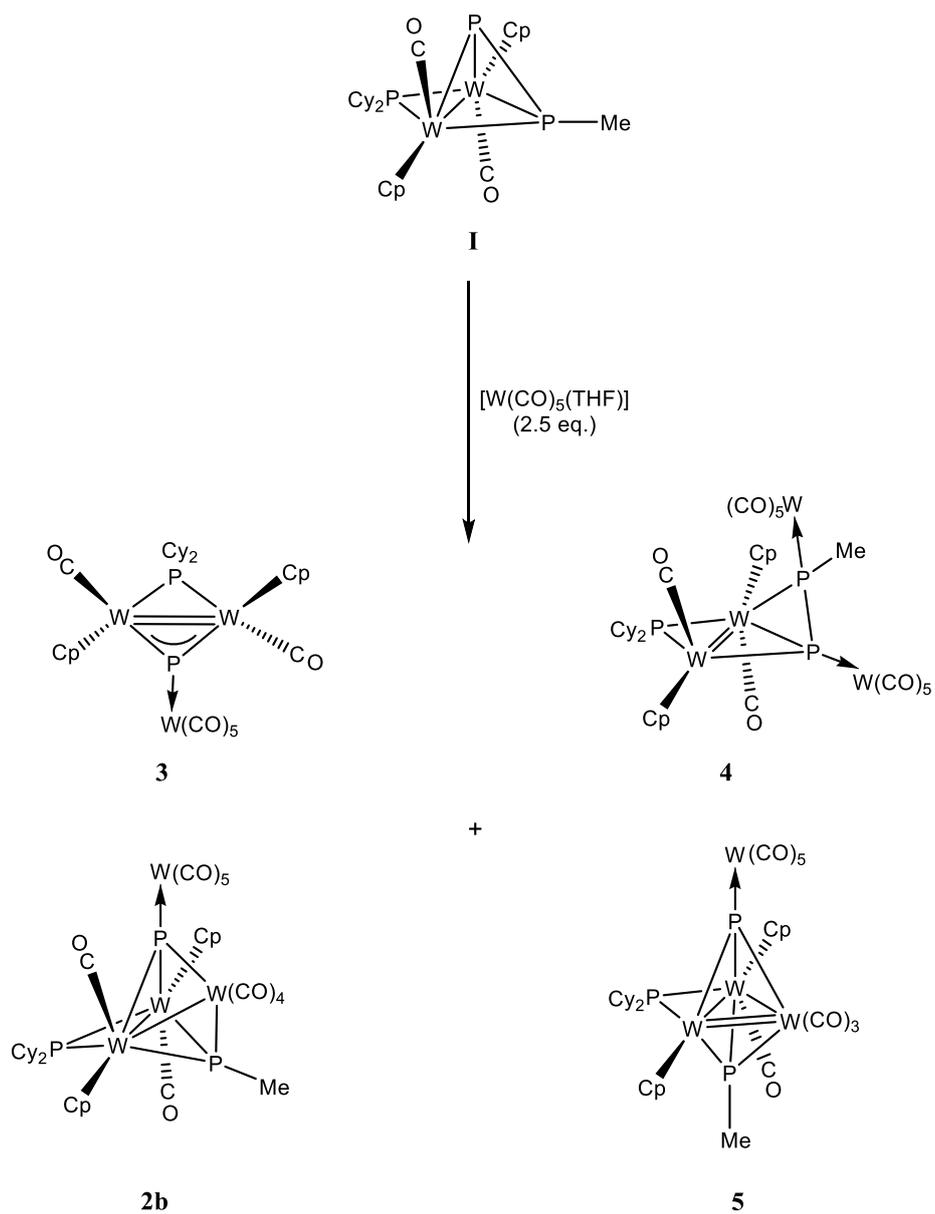
Debemos señalar aquí que la reacción análoga con el complejo difosfenilo de molibdeno conduce de forma mayoritaria, tras la descomposición del aducto inicial, a la formación del correspondiente complejo fosfuro análogo a **3**, pero en este caso la descomposición del aducto inicial requiere de tratamiento térmico para tener lugar de un modo completo. Por otra parte, la formación del complejo **1a** en esta reacción también resulta sorprendente si tenemos en cuenta que su análogo de molibdeno solo se obtiene en cantidades apreciables en la reacción del complejo difosfenilo con el fragmento de 14 electrones [W(CO)₄(THF)₂].



Esquema 21.

Cuando la reacción se lleva a cabo empleando un exceso de $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ (2.5 equivalentes), las diferencias respecto al sistema de molibdeno se hacen aún más notables. En esta ocasión, la reacción conduce a la formación de una mezcla de al menos cuatro complejos, siendo el producto mayoritario el clúster tetranuclear $[\text{W}_4\text{Cp}_2(\mu_4\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_3\text{-PMe})(\text{CO})_9]$ (**5**), cuyos datos espectroscópicos avalan la presencia de fragmentos $\text{W}(\text{CO})_5$ y $\text{W}(\text{CO})_3$ (Esquema 22). Debemos señalar que este tipo de producto no se observó en las reacciones del complejo difosfenilo de molibdeno frente a exceso de $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$.

Además del compuesto **5**, en la reacción también se generan como productos minoritarios el compuesto **3**, $[\text{W}_4\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-P}_2\text{Me})(\text{CO})_{12}]$ (**4**) y $[\text{W}_4\text{Cp}_2(\mu_4\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_3\text{-PMe})(\text{CO})_{11}]$ (**2b**) (Esquema 22). Debemos señalar que la reacción análoga del compuesto difosfenilo de molibdeno conduce a la formación exclusivamente de dos compuestos: el difosfenilo tetranuclear análogo al compuesto **4** y el complejo con enlace triple Mo–Mo $[\text{Mo}_2\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-P})(\mu_3\text{-PMe})(\text{CO})_{10}]$, un tipo de producto no observado en las reacciones de **I**.



Esquema 22

2.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS NUEVOS COMPUESTOS

2.3.1 Caracterización estructural en estado sólido del compuesto **1a**.

La estructura molecular del compuesto **1a** ha sido determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 3 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura, recogiendo una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos en la Tabla 1.

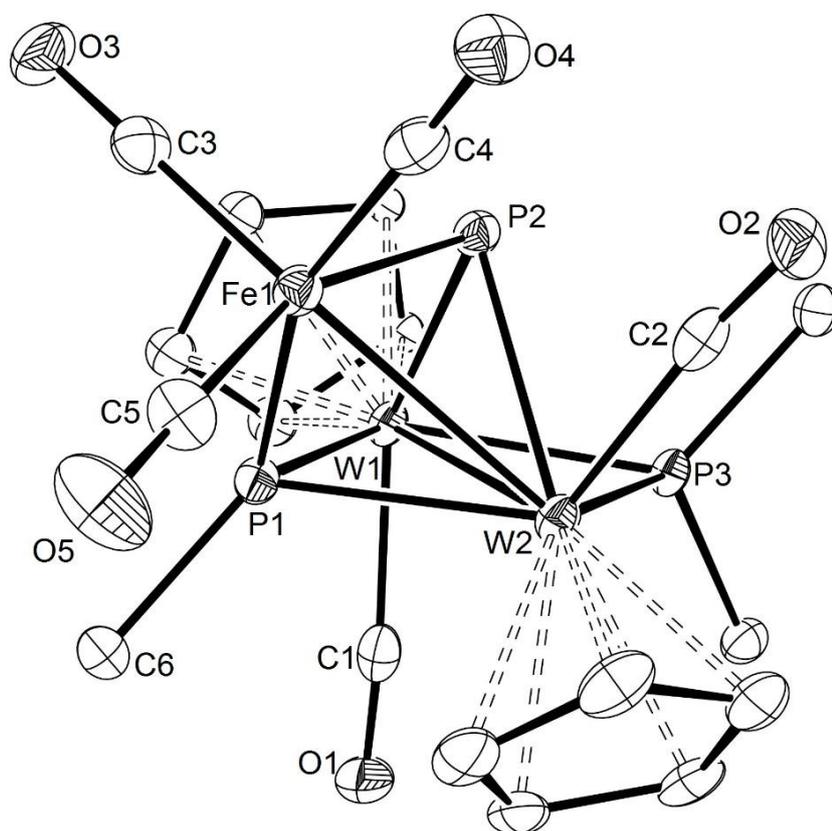


Figura 3. Diagrama ORTEP (30 % de probabilidad) de la molécula del compuesto **1a**. Los grupos ciclohexilo (excepto el C¹) y todos los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
W(1)-W(2)	2.9817(5)	C(6)-P(1)-Fe(1)	122.8(3)
W(2)-Fe(1)	2.908(1)	C(6)-P(1)-W(2)	122.1(3)
W(1)-P(1)	2.370(2)	P(1)-Fe(1)-P(2)	72.9(1)
W(1)-P(2)	2.517(2)	Fe(1)-W(2)-W(1)	81.2(1)
W(1)-P(3)	2.428(2)	Fe(1)-P(1)-W(1)	114.8(1)
W(2)-P(1)	2.457(2)	Fe(1)-P(2)-W(2)	74.5(1)
W(2)-P(2)	2.480(2)	Fe(1)-W(2)-P(1)	47.0(1)
W(2)-P(3)	2.484(2)	P(2)-W(1)-W(2)	52.80(1)
Fe(1)-P(1)	2.178(2)	P(2)-W(1)-P(3)	74.4(1)
Fe(1)-P(2)	2.320(2)	P(2)-W(2)-P(3)	74.1(1)
W(1)-C(1)	1.993(7)	P(1)-W(2)-P(3)	102.2(1)
W(2)-C(2)	1.99(1)	P(1)-W(1)-P(2)	66.3(1)
P(1)-C(6)	1.849(7)	P(1)-W(1)-P(3)	106.5(1)
Fe(1)-C(3)	1.765(9)	C(1)-W(1)-P(1)	85.4(2)
Fe(1)-C(4)	1.812(9)	C(2)-W(2)-P(2)	67.0(2)
Fe(1)-C(5)	1.80(1)	C(1)-W(1)-W(2)	83.8(2)
		C(2)-W(2)-W(1)	117.1(2)

Tabla 1: Selección de distancias y ángulos de enlace en el compuesto **1a**.

Como se observa en la Figura 3, la estructura del compuesto **1a** deriva de la inserción de un fragmento de 14 electrones $\text{Fe}(\text{CO})_3$ en la cara $\text{W}(2)\text{-P}(1)\text{-P}(2)$ del núcleo tetraédrico W_2P_2 del compuesto **I**. La inserción de dicho fragmento metálico provoca la ruptura del correspondiente enlace P-P del ligando difosfenilo del complejo precursor, y la formación de un nuevo enlace W-Fe . Como resultado de este proceso se obtiene un complejo que presenta un nuevo núcleo trimetálico W_2Fe dispuesto en forma de V, enlazado por el ligando $\mu\text{-PCy}_2$ ya existente y los dos nuevos ligandos puente producto de la escisión del enlace P-P : un fosfinideno (PMe) y un fosfuro (P). Además, el compuesto **1a** conserva los ligandos Cp y CO unidos a los átomos de wolframio.

Observando los datos recogidos en la Tabla 1, los ángulos C(1)–W(1)–W(2) y C(2)–W(2)–W(1) de 83.8(2)° y 117.1(2)° respectivamente, evidencian una disposición transoide distorsionada de los ligandos carbonilo, similar a la observada en el compuesto difosfenilo de molibdeno análogo al complejo de wolframio **I**.¹¹ Una diferencia notable del complejo **1a** respecto a su precursor, reside en el desplazamiento del grupo Me hacia la parte inferior del plano P(1)–W(1)–W(2)–P(3) formando un ángulo próximo a los 120°, a diferencia del compuesto difosfenilo de molibdeno, donde el grupo metilo está en el plano W₂P.

Por otro lado, la distancia intermetálica W(1)–W(2) de 2.9817(5) Å es del mismo orden que la encontrada en el complejo análogo de molibdeno (2.9897(4) Å), al igual que la correspondiente distancia W(2)–Fe(1) de 2.908(1) Å frente a la Mo–Fe de 2.9294(6) Å, siendo ambas coherentes con la formulación de enlaces sencillos en las correspondientes uniones. En cuanto a las distancias con el ligando fosfuro, W(1)–P(2), W(2)–P(2) y Fe(1)–P(2) de 2.517(2), 2.480(2) y 2.320(2) respectivamente, éstas son similares a las encontradas para ligandos fosfuro puente entre tres metales tales como las medidas en los clústeres [W₆Cp*₂(μ₃-P)₂(μ₄-P)₂(CO)₁₆]²⁹ o [Mo₂WCp₂Cp*(μ₃-P)(CO)₆]³⁰ siendo por tanto razonable considerar que la contribución del ligando μ₃-P en el complejo **1a** es de un electrón para cada átomo metálico. En cuanto al átomo de fósforo del ligando metilfosfinideno, debe contribuir con un electrón para cada átomo de wolframio y con 2 electrones para el átomo de hierro, lo que otorga una configuración de 18 electrones para cada centro metálico, completándose el entorno de coordinación de los átomos de wolframios con el ligando μ-PCy₂.

²⁹ Scheer, M.; Leiner, E.; Kramkowski, P.; Schiffer, M.; Baum, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1917.

³⁰ Scheer, M.; Himmel, D.; Kuntz, C.; Shuzhong, Z.; Leiner, E. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9020.

2.3.2 Caracterización estructural en disolución de los compuestos de tipo 1.

La diferencia estructural entre los complejos **1a** y **1b** reside únicamente en la sustitución de un fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ por un fragmento $\text{W}(\text{CO})_4$, por lo que para estos dos compuestos es razonable asumir la presencia de una estructura en disolución esencialmente idéntica y totalmente compatible con la estructura del compuesto **1a** en estado sólido que acabamos de discutir.

De este modo, el espectro IR del compuesto **1a** en CH_2Cl_2 presenta cuatro bandas de tensión CO de distinta intensidad. Las tres bandas situadas a frecuencias superiores a 1900 cm^{-1} pertenecen al oscilador piramidal $\text{Fe}(\text{CO})_3$ en un entorno de baja simetría,³¹ resultando comparables a las observadas en complejos relacionados con fragmentos tricarbónicos similares.¹³ Por tanto, la banda adicional que aparece a 1879 cm^{-1} correspondería esencialmente al fragmento $\text{W}_2(\text{CO})_2$ presente en el compuesto, siendo su valor ligeramente inferior al observado para el complejo análogo de molibdeno (1892 cm^{-1}), lo que es coherente con la sustitución Mo/W, que típicamente provoca un descenso de la frecuencia de las correspondientes bandas de tensión C–O.³¹

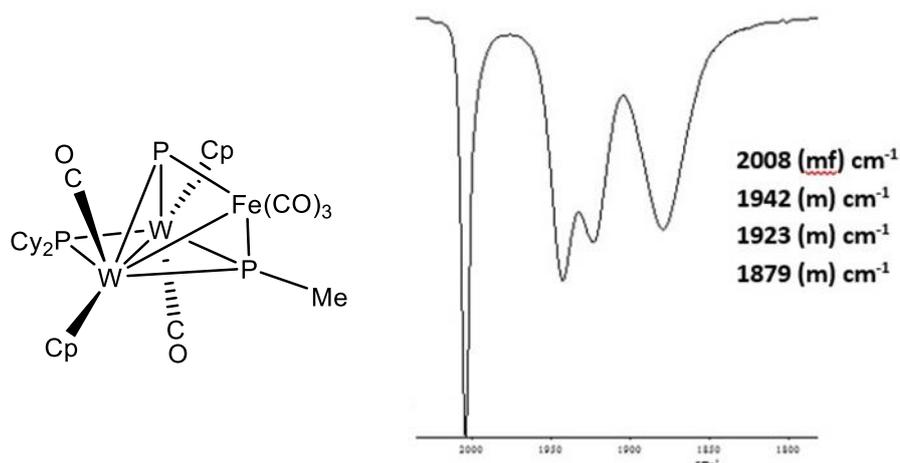


Figura 4. Estructura y espectro IR del compuesto **1a** en CH_2Cl_2 .

³¹ Bratteman, P. S. “Metal Carbonyl Spectra” Academic Press, London, **1975**.

En el caso del compuesto **1b**, el espectro IR en CH₂Cl₂ presenta tres bandas de tensión C–O, siendo las dos que aparecen a frecuencias más altas (2007 y 1915 cm⁻¹) las correspondientes al fragmento W(CO)₄, apareciendo estas a frecuencias casi idénticas a las encontradas para el complejo [Mo₂WCp₂(μ₃-P)(μ₃-PMe)(CO)₆] (2010, 1911 cm⁻¹). De este modo, la tercera banda a 1891 cm⁻¹ se debe asignar al fragmento W₂(CO)₂, siendo su frecuencia similar a la observada para el complejo **1a**.

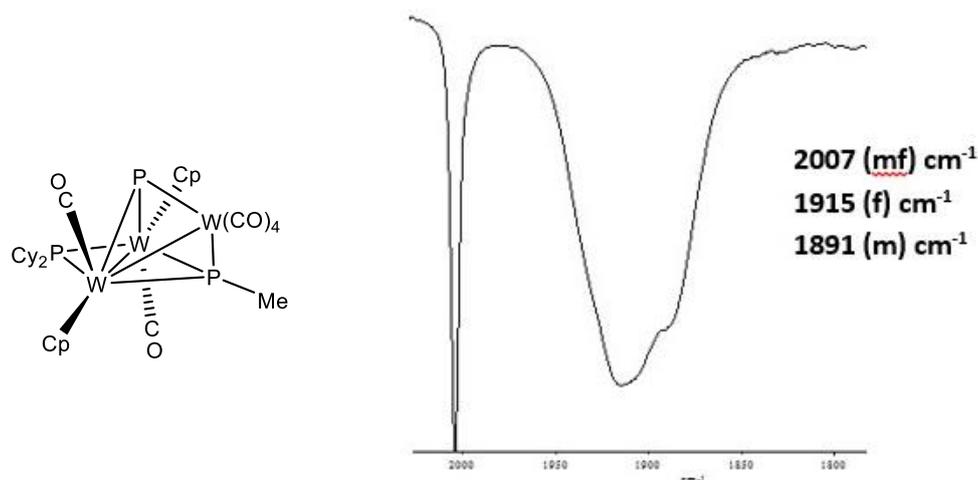


Figura 5. Estructura y espectro IR del compuesto **1b** en CH₂Cl₂.

En los espectros ³¹P{¹H} RMN de los compuestos de tipo **1** en C₆D₆ aparecen 3 señales distintas correspondientes a los ligandos metilfosfinideno (PMe), fosfuro (P) y dicitclohexilfosfuro (PCy₂). En este caso, la ausencia de elevadas constantes de acoplamiento P–P demuestra la ruptura del enlace P–P en el ligando μ-P₂Me del complejo precursor **I** (J_{PP} = 467 Hz), lo que es coherente con las estructuras propuestas para estos complejos. El correspondiente espectro ³¹P RMN del compuesto **1a** nos permitió asignar dichas señales a cada grupo, de tal modo que la señal que aparece a desplazamientos químicos más altos corresponde al ligando fosfinideno μ-PMe, mientras que la que se encuentra a menor desplazamiento correspondería al ligando μ-PCy₂, siendo por tanto la señal intermedia la correspondiente al ligando μ₃-P. De hecho, esta asignación de señales replica el orden observado en el complejo análogo de molibdeno, con la salvedad que supone el desplazamiento a frecuencias más bajas de todas las señales esperable para una sustitución Mo/W.¹ Desafortunadamente, para el complejo **1b** sólo se puede asignar con claridad la señal más desapantallada (167.9 ppm), que correspondería al grupo fosfinideno, dado que las otras dos señales son anchas a temperatura ambiente.

Compuesto	δ_P (ppm) / J_{PP} (Hz)		
	μ -PCy ₂	μ -P	μ -PMe
1a	60.7	94.6	128.4
	(11, 6)	(18, 6)	(18, 11)
[Mo₂FeCp₂(μ₃-P)(μ-PCy₂)(μ₃-PMe)(CO)₅]	151.7	239.2	268.2
	(14, 9)	(9)	(14)

Tabla 2: Parámetros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **1a** (C₆D₆) y de su análogo de molibdeno (CD₂Cl₂) a 298 K.

Es importante resaltar que para el complejo **1a** se han podido observar los correspondientes satélites de wolframio (abundancia natural relativa $^{183}\text{W} = 14,31\%$) de las señales de los ligandos μ -PMe y μ -PCy₂, lo que nos permite determinar constantes de acoplamiento de 179 y 76 Hz para el fosfinideno y de 235 Hz para el ligando dicitclohexilfosfuro con ambos núcleos metálicos. Todos estos valores resultan sensiblemente inferiores a los encontrados para el difosfenilo de partida **I** (259 y 238 Hz para el ligando PCy₂ y 247 Hz con el PMe), lo que está de acuerdo con el aumento en el índice de coordinación de los átomos de wolframio en **1a**. Resulta también llamativa la gran diferencia entre las constantes de acoplamiento del ligando fosfinideno, para la que no tenemos una explicación, dado que no puede tener una justificación exclusivamente basada en el diferente número de coordinación de los átomos metálicos involucrados. Por otro lado, la presencia de una única pareja de satélites observada para el ligando PCy₂ debe ser causada por una degeneración accidental, dada la inequivalencia de los átomos de wolframio en **1a**, que viene plenamente avalada por los correspondientes espectros ^1H RMN de los compuestos **1** en C₆D₆, los cuales exhiben dos señales distintas en la zona correspondiente a los grupos Cp, junto con un doblete a desplazamientos cercanos a 2 ppm correspondiente al grupo metilo del ligando fosfinideno.

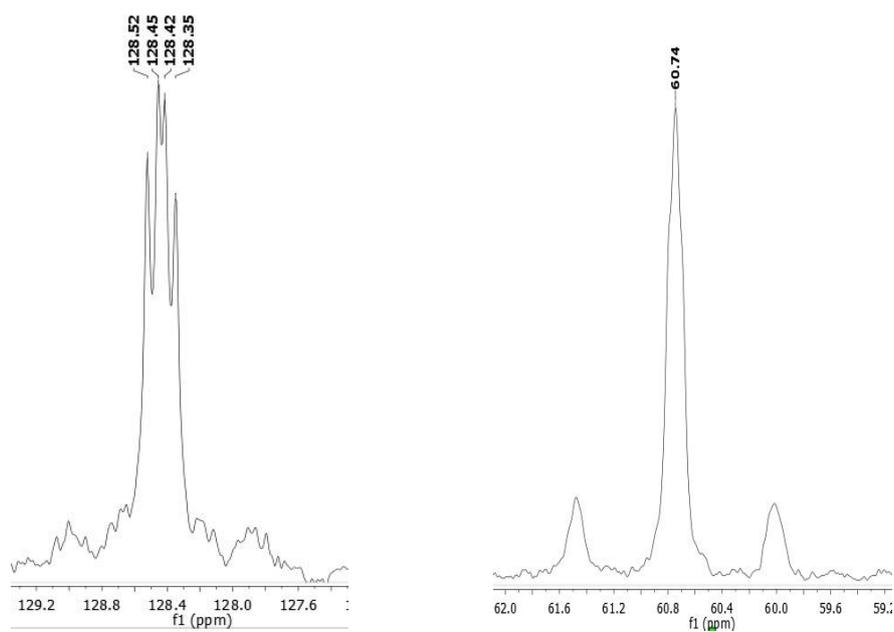


Figura 6. Señales $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de los ligandos μ -PMe y μ -PCy₂ del compuesto **1a** en C₆D₆ a 298 K.

2.3.3 Caracterización estructural en estado sólido del compuesto 2b.

La estructura molecular del compuesto **2b** ha sido determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 11 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura, recogiendo una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos en la Tabla 7.

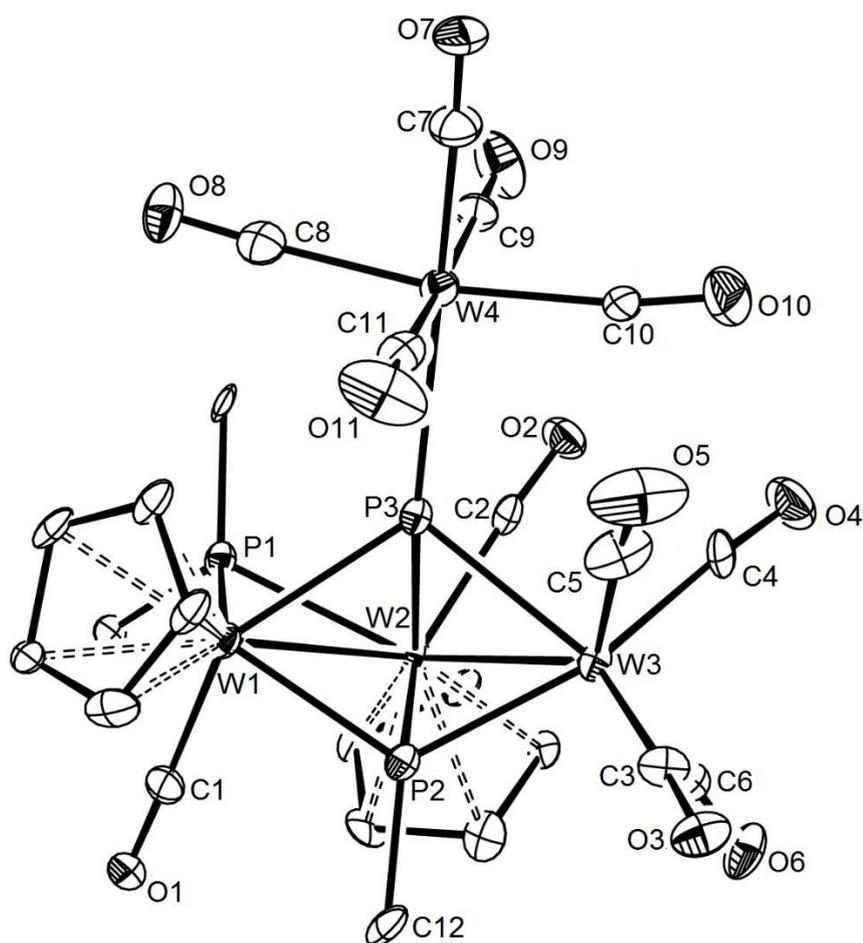


Figura 7. Diagrama ORTEP (30 % de probabilidad) de la molécula del compuesto **2b**. Los grupos ciclohexilo (excepto el C¹) y todos los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
W(1)-W(2)	2.971(1)	W(1)-W(2)-W(3)	85.41(3)
W(2)-W(3)	3.089(1)	W(2)-W(1)-P(1)	53.8(1)
W(1)-P(1)	2.440(4)	W(2)-W(1)-P(2)	55.8(1)
W(1)-P(2)	2.394(5)	W(2)-W(1)-P(3)	53.6(1)
W(1)-P(3)	2.534(4)	W(2)-W(1)-C(1)	82.8(6)
W(2)-P(1)	2.493(5)	W(1)-W(2)-C(2)	116.4(5)
W(2)-P(2)	2.563(4)	W(3)-W(2)-P(1)	129.2(1)
W(2)-P(3)	2.514(5)	W(3)-W(2)-P(2)	49.3(1)
W(3)-P(2)	2.405(4)	W(3)-W(2)-P(3)	53.8(1)
W(3)-P(3)	2.558(5)	W(3)-W(2)-C(2)	78.5(5)
W(4)-P(3)	2.643(5)	W(2)-P(3)-W(4)	145.8(2)
W(1)-C(1)	1.99(2)	W(1)-P(2)-W(3)	117.9(3)
W(2)-C(2)	1.98(2)	W(1)-P(2)-W(3)	106.8(2)
P(2)-C(12)	1.82(2)	W(1)-P(3)-W(4)	126.9(2)
		P(1)-W(2)-P(3)	77.0(1)
		P(1)-W(1)-C(1)	82.6(6)
		P(1)-W(2)-C(2)	95.2(5)
		P(1)-W(2)-P(2)	102.4(1)

Tabla 3: Selección de distancias y ángulos de enlace en el compuesto **2b**.

Como se observa en la Figura 7, la estructura del compuesto **2b** resulta muy similar a la del compuesto **1a** tras remplazar el fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ por un fragmento isoelectrónico $\text{W}(\text{CO})_4$ y producirse la coordinación adicional de un fragmento de 16 electrones $\text{W}(\text{CO})_5$ sobre el ligando $\mu_3\text{-P}$. De esta manera se obtiene un clúster con el mismo núcleo trimetálico (homometálico (W_3) en este caso) con forma de V, y con distancias intermetálicas similares entre si y compatibles con la formulación de enlaces sencillos.

En cuanto a la longitud de los enlaces metal-fósforo, éstas reflejan una situación similar a la encontrada para el clúster de hierro **1a** o en el complejo $[\text{Mo}_2\text{WCp}_2(\mu_3\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_3\text{-PMe})(\text{CO})_6]$, de modo que las distancias más cortas son las que involucran al ligando fosfinideno, $\text{W}(1)\text{-P}(2)$ 2.394(5) Å y $\text{W}(3)\text{-P}(2)$ 2.405(4) Å, que a su vez mantiene una interacción más débil, aunque claramente de carácter enlazante, con el tercer átomo metálico, $\text{W}(2)\text{-P}(2)$ 2.563(4) Å. Por su parte el ligando PCy_2 también presenta una coordinación ligeramente asimétrica ($\Delta d = 0.05$ Å), lo que sin duda ayuda a compensar la asimetría generada en la unidad dimetálica por el enlace del fragmento $\text{W}(\text{CO})_4$ a un único átomo de wolframio. Por otro lado, el ligando $\mu_4\text{-P}$ retiene tres uniones sencillas y una cuarta comparativamente más larga con el fragmento $\text{W}(\text{CO})_5$, $\text{W}(4)\text{-P}(3)$ 2.643(5) Å, lo que es coherente con la presencia de una coordinación de tipo dativa con este último fragmento metálico.

2.3.4 Caracterización estructural en disolución de los compuestos de tipo 2.

La estructura del compuesto **2a** es el resultado de la coordinación del ligando μ_3 -P del compuesto **1a** a un fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$ adicional. Dicha propuesta viene además avalada por un estudio difractométrico realizado para el complejo análogo de molibdeno $[\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu_4\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_3\text{-PMe})(\text{CO})_9]$.¹³

De este modo, el espectro IR del compuesto **2a** en CH_2Cl_2 refleja la superposición de las bandas de tensión C–O correspondientes a los osciladores $\text{Fe}(\text{CO})_3$ y $\text{Fe}(\text{CO})_4$. De estos fragmentos podemos atribuir la banda de 2040 cm^{-1} al fragmento tetracarbonílico y la de 2017 cm^{-1} al fragmento tricarbonílico, siendo las otras tres bandas también pertenecientes a estos dos fragmentos, aunque resulta imposible asignarlas de manera inequívoca a cada uno de los dos. Por otra parte, las bandas del correspondiente oscilador $\text{W}_2(\text{CO})_2$ quedarían enmascaradas por las bandas intensas de los fragmentos de hierro, tal y como sucedía para el complejo análogo de molibdeno.

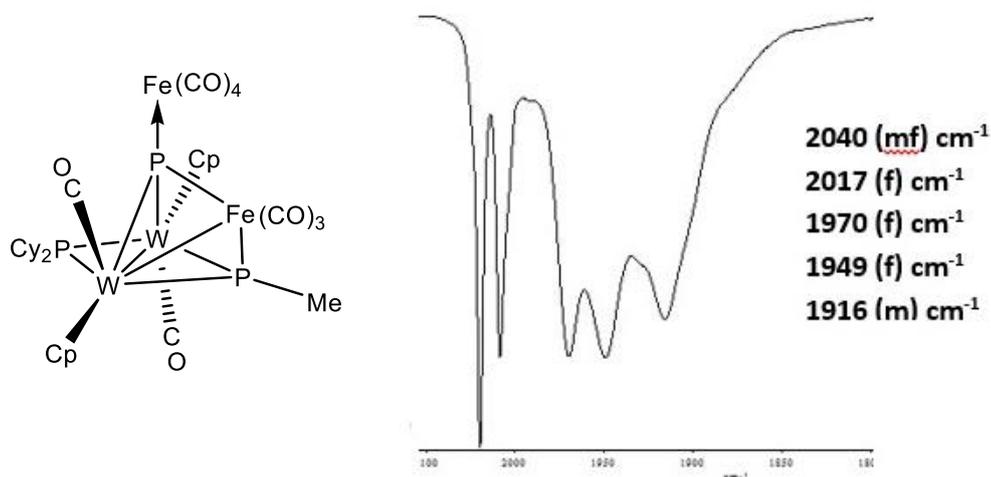


Figura 8. Estructura y espectro IR del compuesto **2a** en CH_2Cl_2 .

En el caso del compuesto **2b**, el espectro IR en disolución de CH_2Cl_2 presenta dos bandas bien diferenciadas a 2060 y 2015 cm^{-1} que corresponden a la tensión C–O de los osciladores $\text{W}(\text{CO})_5$ y $\text{W}(\text{CO})_4$, respectivamente (Figura 9). Teniendo en cuenta la asignación de bandas para el complejo $[\text{Mo}_2\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu_4\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PMe})(\text{CO})_9]$, se puede atribuir la banda de 1945 cm^{-1} al fragmento pentacarbonílico y la de 1926 cm^{-1} al

tetracarbonílico, siendo por tanto la banda de 1897 cm^{-1} la correspondiente al oscilador $\text{W}_2(\text{CO})_2$, ya que esta banda no está presente en el compuesto mencionado de molibdeno.

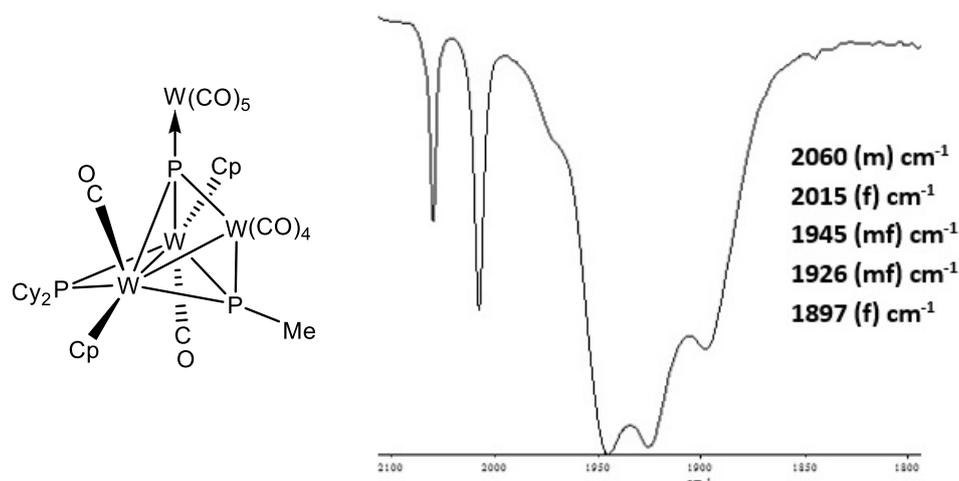


Figura 9. Estructura y espectro IR del compuesto **2b** en CH_2Cl_2 .

En lo que respecta al espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de ambos compuestos de tipo **2** se observan 3 señales correspondientes a los tres fósforos presentes en las moléculas. Mediante un análisis de los correspondientes espectros ^{31}P RMN, se ha podido asignar cada señal a un ligando fósforo dador. De esta manera, se observa cómo el orden de las señales para el compuesto **2a** es el mismo que el encontrado en el compuesto **1a**, pero varía para el compuesto **2b**, observándose un apantallamiento moderado que experimenta el ligando fosforo al sustituir el fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$ por $\text{W}(\text{CO})_5$, lo cual que se puede atribuir al cambio Fe/W.³²

³² Jameson, C.J. *Phosphorus-31NMR Spectroscopy in stereochemical Analysis*; Verkade, J.G. Quin, L., Eds.; VCH: Deerfield Beach, FL, **1987**.

Compuesto	δ_P (ppm) / J_{PP} (Hz)		
	μ -PCy ₂	μ -P	μ -PMe
2b	52.6	24.4	195.4
	(26)	(78, 26)	(78)
2a	43.1	78.9	123.3
	(37, 7)	(160, 37)	(160, 7)
[Mo ₂ Fe ₂ Cp ₂ (μ_4 -P)(μ -PCy ₂)(μ_3 -PMe)(CO) ₉]	129.8	223.4	272.5
	(53, 10)	(191, 53)	(191, 10)

Tabla 4. Parámetros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de los compuestos de tipo **2** (C_6D_6) y del análogo a **2a** de molibdeno (CD_2Cl_2) a 298 K.

A diferencia de lo observado para el compuesto **1a**, la constante de acoplamiento entre los grupos fosfinideno y fósforo presenta un valor relativamente alto para un acoplamiento a través de dos enlaces ($^2J_{PP} = 160$ Hz en **2a**). Sin embargo, este valor debe venir relacionado con el bajo ángulo de enlace P–Mo–P, que en el caso del complejo de molibdeno es de 66° ($^2J_{PP} = 191$). Además, debemos señalar que este tipo de valores elevados de constantes de acoplamiento también cuentan con precedentes en otros clústeres de hierro tales como $[\text{Fe}_5\text{CpCp}^*(\mu_4\text{-P}_2)(\text{CO})_{13}]$ ($^2J_{PP} = 140$ Hz) y $[\text{Fe}_4\text{Cp}(\mu_4\text{-P})(\mu_3\text{-PH})(\text{CO})_{11}]$ ($^2J_{PP} = 232$ Hz).³³ Por otro lado se observa en el espectro del complejo **2b** una reducción del valor de la constante de acoplamiento P–P entre el ligando fósforo y el fosfinideno respecto a la medida del complejo **2a** (de 160 a 78 Hz) lo que puede tener origen en la apertura del correspondiente ángulo de enlace P–W–P en **2b**, causado por el mayor volumen del grupo $\text{W}(\text{CO})_4$ respecto al $\text{Fe}(\text{CO})_3$.

Por último, debe señalarse que los datos espectroscópicos de ^1H RMN en C_6D_6 de los compuestos **2a** y **2b** muestran un doblete correspondiente al grupo metilo a un desplazamiento de 1.80 ppm y 1.32 ppm, respectivamente, y dos señales diferentes para cada uno de los dos grupos Cp, lo que demuestra que la asimetría de ambas estructuras observada en estado sólido para el compuesto **2b** se mantiene en disolución.

³³ Bautista, M.T.; White, P.S.; Schauer, C.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8963.

2.3.5 Caracterización estructural en disolución del compuesto 3.

La estructura del compuesto **3** consiste en dos fragmentos WCp(CO) en disposición relativa de tipo *transoide* y enlazados por un ligando PCy₂ puente y un ligando fósforo de geometría trigonal plana que a su vez se encuentra unido a un fragmento W(CO)₅.

El espectro IR del compuesto **3** en CH₂Cl₂ muestra las bandas de tensión C–O correspondientes al oscilador W(CO)₅ a 2062 y 1940 cm⁻¹ (Figura 10), lo cual es concordante con los datos correspondientes a su análogo de molibdeno.¹³ A pesar de ser comparativamente mucho más débiles, también se puede observar una banda de tensión C–O asignable al oscilador W₂(CO)₂ (1888 cm⁻¹).

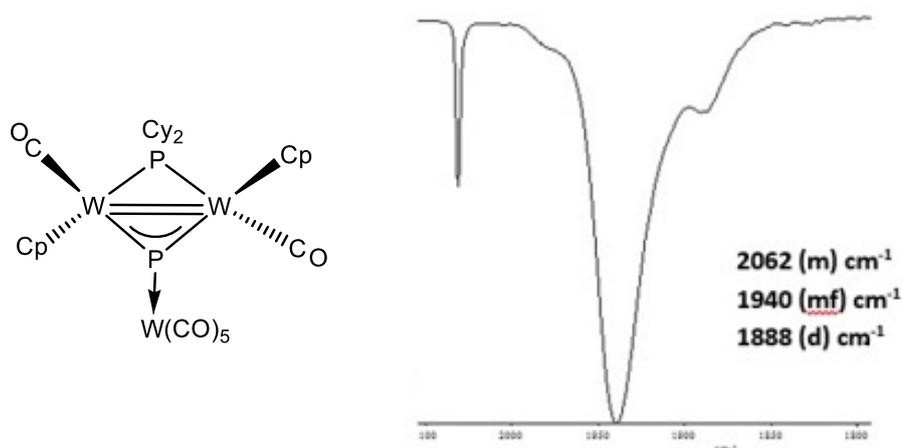


Figura 10. Estructura y espectro IR del compuesto **3** en CH₂Cl₂.

La característica espectroscópica más relevante del complejo **3** se encuentra, sin duda, en el espectro ³¹P{¹H} RMN, donde se observan únicamente dos señales, lo cual confirma la pérdida de uno de los átomos de P del complejo precursor. Además, el grupo fósforo μ₃-P da lugar a una señal característicamente muy desapantallada (918 ppm), mientras que el ligando PCy₂ presenta una señal modestamente desapantallada (61.3 ppm), en una zona análoga a la encontrada para los puentes dicitclohexilfosfuro en los complejos comentados anteriormente. De este modo, el grupo μ₃-P aparece en una zona similar a la encontrada para los compuestos [W₂Re₂Cp*₂(μ₃-P)₂(CO)₁₂] (885 ppm),³⁴ o su

³⁴ Scherer, O.J.; Ehses, M.; Wolmershäuser, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 507.

análogo de molibdeno (1081.4 ppm) (Tabla 5). Debemos señalar que la ausencia de acoplamiento visible entre los dos átomos de fósforo de **3** deriva de la presencia de un anillo central M_2P_2 relativamente plano, lo que da lugar a ángulos P–M–P amplios, y por tanto constantes de acoplamiento bajas o nulas.

Compuesto	δ_P (ppm)	
	μ -PCy ₂	μ -P
3	61.3	918.3
[Mo ₂ WCp ₂ (μ_3 -P)(μ -PCy ₂)(CO) ₇]	126.8	1081.4

Tabla 5. Parámetros $^{31}P\{^1H\}$ RMN del compuesto **3** (C₆D₆) y de su análogo de molibdeno (CD₂Cl₂) a 298 K.

En el espectro $^{31}P\{^1H\}$ RMN de **3** se pudieron también medir los valores de las constantes de acoplamiento con los átomos de wolframio para ambos ligandos: $J_{PW} = 166$ Hz (μ_3 -P) y 298 Hz (μ -PCy₂). La presencia de un único grupo de satélites en ambas señales avala la alta simetría de este compuesto, siendo además el valor encontrado para el ligando fosforo relativamente alto en comparación con los medidos para otros complejos comentados previamente, lo que es indicativo de un bajo índice de coordinación de los correspondientes átomos metálicos.

En lo que respecta al espectro 1H RMN del compuesto **3** en C₆D₆, debe señalarse que se observa únicamente un singulete a 5.41 ppm para ambos ligandos Cp, lo que es coherente con la equivalencia de estos ligandos. Además, la ausencia de la señal correspondiente al grupo metilo es indicativa de la pérdida del fragmento PMe.

2.3.6 Caracterización estructural en disolución del compuesto 4.

La estructura del compuesto **4** consiste en dos fragmentos WCp(CO) unidos por un ligando dicitclohexilfosfuro puente y un ligando difosfenilo, el cual actúa como puente entre estos dos metales y dos fragmentos W(CO)₅, dispuestos de modo terminal. La escisión de un enlace W–P en el compuesto precursor **I** provoca la apertura del núcleo tetraédrico W₂P₂, construyendo una subestructura de tipo mariposa. Dicha estructura ha sido corroborada mediante un estudio espectroscópico y difractométrico del correspondiente complejo de molibdeno.¹³

El espectro IR del compuesto **4** en disolución de CH₂Cl₂ muestra como aspectos más significativos la presencia de dos bandas de tensión C–O a 2067 y 2059 cm⁻¹ (Figura 11), correspondientes a dos fragmentos W(CO)₅. Al igual que ocurría en alguno de los compuestos comentados anteriormente, el solapamiento de las bandas a frecuencias entre 1900 y 2000 cm⁻¹ enmascara las señales del oscilador W₂(CO)₂.

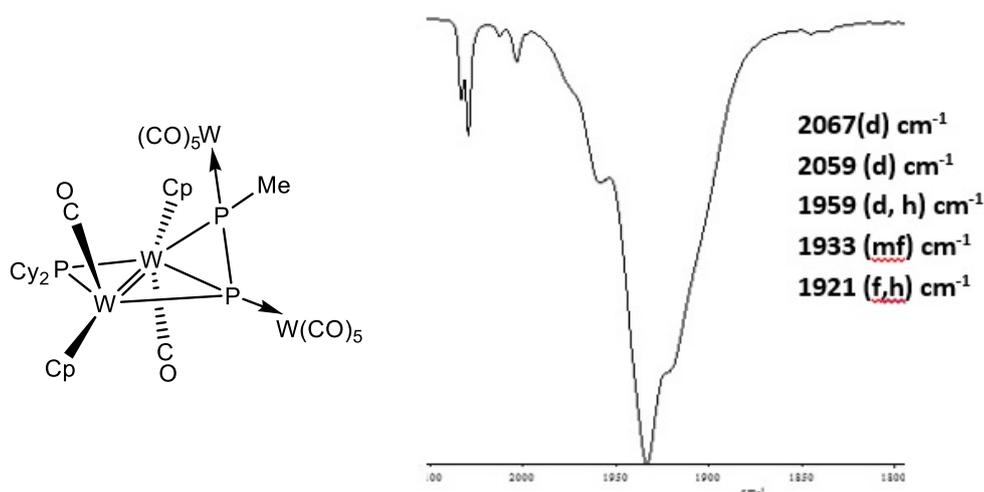


Figura 11. Estructura y espectro IR del compuesto **4** en CH₂Cl₂.

El espectro ³¹P{¹H} RMN del compuesto **4** presenta 3 señales bien diferenciadas correspondientes a los tres átomos de fósforo presentes en la estructura, las cuales han podido ser asignadas mediante comparación con el correspondiente espectro ³¹P RMN. En este caso, la señal del grupo μ-PCy₂ aparece como la más desapantallada (78.4 ppm), seguida de la señal del grupo PMe (-6.6 ppm), mientras que la más apantallada corresponde al otro átomo de fósforo del ligando difosfenilo (-144.5 ppm). Estas dos

últimas señales se encuentran fuertemente acopladas ($J_{PP} = 396$ Hz), de acuerdo con la retención del enlace P–P del ligando difosfenilo inicial. Los valores tan bajos de desplazamiento químico del grupo difosfenilo son comparables a los encontrados para el compuesto análogo de molibdeno (Tabla 6), o a las del propio difosfenilo **I**.

Compuesto	δ_P (ppm) / J_{PP} (Hz)		
	μ -PCy ₂	μ -P	μ -PMe
4	78.4	-144.5	-6.6
	(14)	(396, 14)	(396, 14)
[Mo ₂ W ₂ Cp ₂ (μ -PCy ₂)(μ - κ^1 : η^2 : κ^1 : κ^1 -P ₂ Me)(CO) ₁₂]	153.4	-116.5	93.9
	(9)	(431)	(431, 9)

Tabla 6. Parámetros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **4** (C₆D₆) y de su análogo de molibdeno (CD₂Cl₂) a 298 K.

Por último, el espectro ^1H RMN en disolución de C₆D₆ muestra un doblete de dobletes a 2.01 ppm que corresponde al grupo metilo y que presenta acoplamiento P–H de 8 y 3 Hz, del mismo orden que las encontradas para el complejo **I** (12, 3 y 1). Además, se observan dos señales para los dos ligandos Cp inequivalentes de la molécula, como era de esperar.

2.3.7 Caracterización estructural en disolución del compuesto **5**.

La estructura propuesta para el compuesto **5** se basa únicamente en los datos espectroscópicos recogidos en disolución para esta especie, dado que hasta la fecha nos ha sido imposible obtener cristales adecuados para un estudio difractométrico. De este modo, la incorporación de dos fragmentos metálicos [$W(CO)_5$ y $W(CO)_3$] a la estructura del difosfenilo **I** viene plenamente avalada por la aparición de las correspondientes bandas de tensión C–O en el correspondiente espectro IR de **5** (Figura 12). Así, la primera banda (2069 cm^{-1}) es claramente indicativa de la presencia de un fragmento pentacarbonílico de wolframio, resultando similar a las encontradas para los complejos **2b**, **3** y **4**, todos ellos con grupos $W(CO)_5$. La siguiente banda del espectro (1977 cm^{-1}) resulta muy baja para corresponder a un fragmento $W(CO)_x$ ($x = 4, 5$), mientras que dicha posición si sería razonable para un fragmento $W(CO)_3$, como por ejemplo se observa para el complejo $[W_2(CO)_6(P^iPr_3)_2(\mu\text{-SiHPh}_2)_2]$ ($\nu_{CO} = 1977, 1909, 1874\text{ cm}^{-1}$). El bloque de bandas entre 1939 y 1912 cm^{-1} correspondería a una superposición de bandas de los fragmentos tri- y pentacarbonílicos, mientras que la banda a 1858 cm^{-1} podría tener origen en la presencia de al menos un ligando CO en el centro dimetálico W_2Cp_2 o en la presencia de un ligando carbonilo semipuento. Dada la alta insaturación electrónica del fragmento $W(CO)_3$ es razonable asumir que se encuentra enlazado a los dos átomos de fósforo y a los dos centros metálicos restantes, lo que conformaría un clúster triangular central. Todos estos datos espectroscópicos serían compatibles tanto con la presencia de un centro dimetálico $W_2Cp_2(CO)_2$ relativamente simétrico como con uno $W_2Cp_2(CO)$ o $W_2Cp_2(\mu\text{-CO})$ más asimétricos (Figura 13). Sin embargo, en el primer caso estaríamos ante un complejo saturado con tres enlaces sencillos metal-metal mientras que en el segundo caso estaríamos ante un complejo formalmente insaturado y que por tanto presentaría dos enlaces W–W y un W=W. Aunque nuestros datos son compatibles con ambas estructuras, la estructura insaturada $W_2Cp_2(CO)$ proporciona una distribución electrónica más homogénea y por tanto parece más razonable desde este punto de vista.

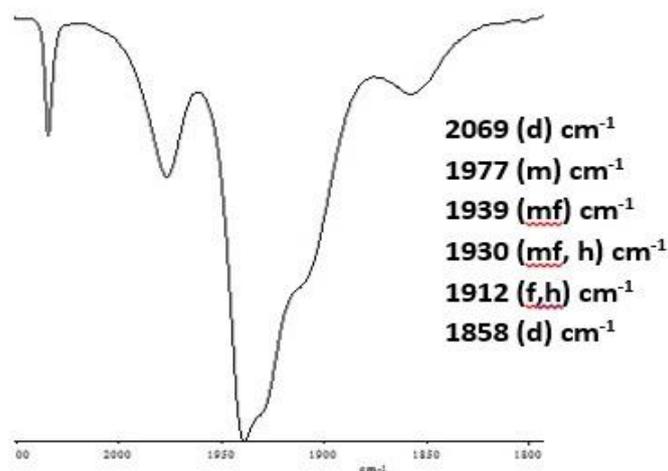


Figura 12. Espectro IR del compuesto **5** en CH_2Cl_2 .

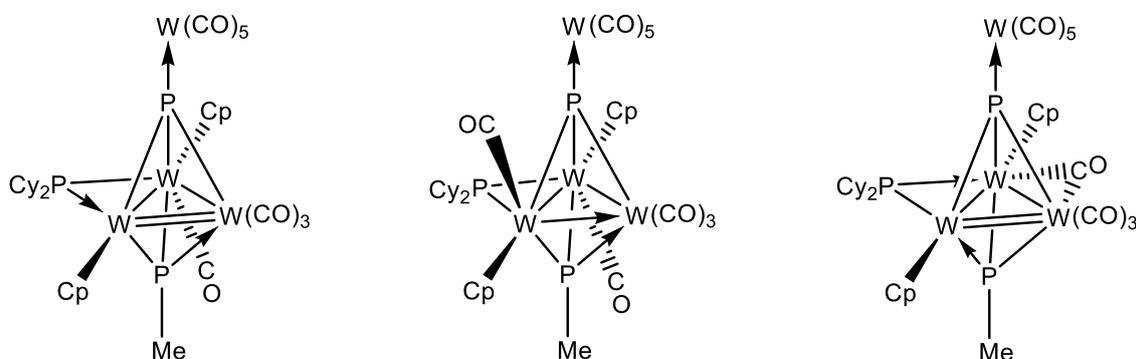


Figura 13. Estructuras posibles propuestas para el compuesto **5**.

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **5** muestra 3 señales, lo que corrobora la retención de los tres grupos fosforados en la molécula, los cuales se han podido asignar mediante la comparación con el correspondiente ^{31}P RMN. A diferencia de lo que sucedía para el compuesto **2b**, la señal del fósforo es ahora la más desapantallada (178.0 ppm), seguida de la señal correspondiente al ligando fosfinideno (114.0 ppm). Por su parte, la señal del ligando dicitclohexilfosfuro aparece más apantallada (60.8 ppm), dentro del intervalo encontrado en todos los complejos de este trabajo. La constante de acoplamiento entre los ligandos $\mu\text{-PMe}$ y $\mu\text{-P}$ (89 Hz) es del mismo orden a la medida para el complejo **2b** (78 Hz), lo que indicaría que el ángulo P-W-P ($77.0(1)^\circ$ para **2b**) entre dichos grupos será similar, confirmando también la escisión del enlace P-P del difosfenilo de partida.

Compuesto	δ_P (ppm) / J_{PP} (Hz)		
	μ -PCy ₂	μ -P	μ -PMe
5	60.8	178.0	114.0
	(5)	(89, 5)	(89)
2b	52.6	24.4	195.4
	(26)	(78, 26)	(78)

Tabla 7. Parámetros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **5** (CH_2Cl_2) y del compuesto **2b** (C_6D_6) a 298 K.

Por último, debe señalarse que los datos espectroscópicos de ^1H RMN en C_6D_6 del compuesto **5** muestran un doblete correspondiente al metilo a un desplazamiento de 0.73 ppm y dos señales diferentes para cada uno de los dos Cp (5.29 y 4.58 ppm), lo que demuestra la asimetría de la estructura del complejo.

Para finalizar, debe hacerse constar que todos los datos espectroscópicos recogidos son compatibles con las diversas estructuras propuestas en la Figura 13. Es obvio, por tanto, que la caracterización estructural de este compuesto aún no es satisfactoria, y para completarla será precisa la adquisición de nuevos datos, particularmente la identificación de las resonancias de los ligandos carbonilo y, preferentemente, de un análisis difractométrico.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

3.1.1 Espectroscopia de infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en el espectrofotómetro PERKIN ELMER SPECTRUM 100T del departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo. La unidad utilizada para expresar la posición de las bandas de absorción presentes en los mismos es el cm^{-1} .

Los espectros de infrarrojo en disolución se registraron en la zona del espectro comprendida entre 2200 y 1500 cm^{-1} , donde aparecen las absorciones debidas a las bandas de tensión C-O de los ligandos carbonilo. Para ello se utilizaron ventanas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm. Los espectros de compuestos en estado sólido se registraron en la zona comprendida entre 4000 y 1000 cm^{-1} , y fueron efectuados en dispersión de Nujol utilizando como soporte monocristales de fluoruro de calcio.

3.1.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de RMN fueron realizados en los espectrómetros BRUKER AV-400 y AV-300 de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. En todos los casos se han empleado tubos de 5 mm y la señal de deuterio del disolvente para el mantenimiento y ajuste de la homogeneidad del campo magnético. Los valores del desplazamiento químico (δ) en los espectros de ^1H se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS) como referencia interna; los valores positivos indican desplazamientos a frecuencias más altas o a campos más bajos, y las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hz. Para los registros de ^{31}P se ha tomado como referencia externa la señal del H_3PO_4 acuoso al 85% contenido en un capilar inmerso a su vez en el disolvente pertinente. El criterio de signos es el mismo que el empleado para los espectros de ^1H . Todos los espectros de ^{31}P se efectuaron con desacoplamiento total del protón en C_6D_6 y a temperatura ambiente salvo que se

especifique lo contrario, y se expresan como ${}^3\text{P}\{^1\text{H}\}$. Los espectros de ${}^1\text{H}$ se adquirieron en C_6D_6 y a temperatura ambiente, salvo que se especifique lo contrario.

3.1.3 Difracción de Rayos X

El análisis difractométrico de los compuestos **1a** y **2b** fue realizado a partir de los datos tomados en los difractómetros de la Unidad de Difracción de Rayos X de Monocristal de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

La resolución estructural de los complejos previamente mencionados fue llevada a cabo por la Dra. M^a de los Ángeles Álvarez Fidalgo, del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

3.2 CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN

Todas las reacciones se han llevado a cabo en matraces tipo Schlenk, o en matraces dotados de válvula de cierre tipo Young, bajo atmósfera de Ar (99.995 %). Se ha evitado en todo momento el contacto con el aire y la humedad atmosférica. Los reactivos sólidos se desoxigenaron a vacío antes de ser empleados. Los disolventes se purificaron previamente de acuerdo con la bibliografía³⁵ y se destilaron en atmósfera de argón inmediatamente antes de ser utilizados. El término hexano hace referencia a la mezcla de hidrocarburos (éter de petróleo) que destila en el intervalo 60-65 °C.

Las reacciones fotoquímicas con luz visible-UV se llevaron a cabo con una lámpara de Hg de 400 W (Applied Photophysics), utilizando matraces de vidrio Pyrex convencional, provistos con una camisa que permite la refrigeración externa con agua (15 °C aproximadamente).

La mayoría de los compuestos obtenidos son inestables en contacto con la atmósfera; por ello las operaciones de purificación habituales (filtración, cromatografía, cristalización, etc.) se han efectuado bajo atmósfera de argón.

Las cromatografías se han llevado a cabo con alúmina de actividad IV empaquetada en éter de petróleo. La desactivación de la alúmina se consigue por adición de agua destilada desoxigenada sobre la alúmina comercial previamente desoxigenada (actividad I, 70-290 mesh). Típicamente las cromatografías se llevaron a cabo en columnas provistas de refrigeración externa por la que se hace circular agua (15 °C) o una corriente de isopropanol mantenida a la temperatura deseada mediante un criostato.

La preparación de las disoluciones para RMN fue realizada bajo atmósfera de argón y los disolventes deuterados empleados fueron desoxigenados antes de su uso.

³⁵ Armarego, W.L.F; Chai, C.C.L. “*Purification of Laboratory Chemicals*”. 5^a-Ed. Elsevier, Oxford **2003**.

Todos los compuestos de partida empleados fueron adquiridos de proveedores comerciales convencionales y utilizados sin ulterior purificación. Los compuestos $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-P}_2\text{Me})(\text{CO})_2]$ (**I**),⁹ y $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$,³⁶ fueron preparados siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía.

³⁶ Strohmeier, W. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 873.

3.3 MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.

3.3.1 Reacción del compuesto I con 1 equivalente de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$.

Sobre una disolución de 21 mg (0.025mmol) de **I** en 4 mL de CH_2Cl_2 se añaden 9 mg (0.025 mmol) de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$. Tras 30 minutos de agitación se obtiene una disolución naranja que contiene una mezcla de los compuestos $[\text{W}_2\text{FeCp}_2(\mu_3\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_3\text{-PMe})(\text{CO})_5]$ (**1a**) y $[\text{W}_2\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu_4\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_3\text{-PMe})(\text{CO})_9]$ (**2a**) en una proporción aproximada 5:1. Después de eliminar el disolvente a vacío, el sólido resultante se disuelve en una mezcla CH_2Cl_2 /hexano (1:9) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina. Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano (1:5) se eluye una primera fracción naranja de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **1a** (13 mg, 53%) como un sólido naranja. Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano (1:4) se eluye una fracción gris-verdosa de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **2a** (7 mg, 24%) como un sólido marrón.

Los cristales empleados en el análisis difractométrico del compuesto **1a** se obtuvieron por difusión de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 tras 24 horas a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Datos espectroscópicos del compuesto 1a

IR (CH_2Cl_2): 2008 (mf), 1942 (m), 1923 (m), 1879 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.14 MHz): 128.4 (dd, $J_{PP} = 11, 18$, $J_{PW} = 179, 76$, $\mu_3\text{-PMe}$), 94.6 (dd, $J_{PP} = 18, 6$, $\mu_3\text{-P}$), 60.7 (dd, $J_{PP} = 11, 6$, $J_{PW} = J_{PW'} = 235$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm

^{31}P RMN (121.48 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-D}_2\text{O}$): 130.9 (m, $\mu_3\text{-PMe}$), 94.6 (da, $J_{PP} = 13$, $\mu_3\text{-P}$), 60.74 (m, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm

^1H (400.54 MHz): 4.96 (s, 5H, Cp), 4.83 (s, 5H, Cp), 2.08 (d, $J_{PH} = 8$, 3H, Me), 2.30-1.00 (m, 22 H, Cy) ppm

Datos espectroscópicos del compuesto 2a

IR (CH₂Cl₂): 2040 (mf), 2017 (f), 1970 (f), 1949 (f), 1916 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (162.14 MHz): 132.3 (dd, *J*_{PP} = 160, 7, μ₃-PMe), 78.9 (dd, *J*_{PP} = 160, 37, μ₄-P), 43.1 (dd, *J*_{PP} = 37, 7, μ-PCy₂) ppm.

³¹P RMN (162.14 MHz): 132.3 (m, μ₃-PMe), 78.9 (dd, *J*_{PP} = 160, 37, μ₄-P), 43.1 (m, μ-PCy₂) ppm.

¹H (400.54 MHz): 5.15 (s, 5H, Cp), 4.67 (s, 5H, Cp), 1.80 (d, *J*_{PH} = 9, 3H, Me), 2.00-0.90 (m, 22 H, Cy) ppm.

3.3.2 Reacción del compuesto I con 2.5 equivalentes de [Fe₂(CO)₉].

A una disolución de 16 mg (0.019 mmol) del compuesto **I** en 5 mL de CH₂Cl₂ se le añaden 17 mg (0.047 mmol) de [Fe₂(CO)₉]. La mezcla resultante se agita durante 30 minutos, obteniéndose una disolución marrón que contiene una mezcla de los compuestos **1a** y **2a** en una proporción relativa aproximada 1:6. Los compuestos se separan mediante cromatografía tal y como se ha descrito en el apartado anterior, obteniéndose un sólido marrón que contiene mayoritariamente el compuesto **2a** (10 mg, 47%) impurificado con pequeñas cantidades del compuesto **1a**.

3.3.3 Reacción del compuesto I con 1 equivalente de [W(CO)₅(THF)].

A una disolución de 21 mg (0.025 mmol) del compuesto **I** en 5 mL de THF se le añade una disolución de [W(CO)₅(THF)], preparada a partir de 9 mg (0.024 mmol) de [W(CO)₆], y la mezcla se agita durante 30 minutos. A continuación, se elimina el disolvente a vacío, obteniéndose un sólido verde oscuro, el cual se disuelve en una mezcla CH₂Cl₂/hexano (1:5), que se cromatografía en una columna rellena de alúmina. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano (1:4) se eluye una fracción amarilla de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto [W₃Cp₂(μ₃-P)(μ-PCy₂)(CO)₇] (**3**) (10 mg, 37 %) como un sólido amarillo. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción gris de la que, tras la eliminar los disolventes a vacío, se obtienen el compuesto [W₃Cp₂(μ₃-P)(μ-PCy₂)(μ₃-PMe)(CO)₆] (**1b**) (12 mg, 43%) como un sólido marrón.

Datos espectroscópicos del compuesto **1b**

IR (CH₂Cl₂): 2007 (mf), 1915 (f), 1891 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz): 167.9 (dd, $J_{PP}=10, 40$, μ_3 -PMe), 35.6 (sa, μ_3 -P), 23.7 (sa, μ -PCy₂) ppm.

¹H (300.09 MHz): 5.04 (s, 5H, Cp), 4.95 (s, 5H, Cp), 1.83 (d, $J_{PH} = 5$, 3H, Me), 2.00-1.80 (m, 22 H, Cy) ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto **3**

IR (CH₂Cl₂): 2062 (m), 1940 (mf), 1888 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz): 918.3 (s, $J_{PW}= 166$, μ_3 -P), 61.3 (s, $J_{PW}=298$, μ -PCy₂) ppm.

¹H (300.09 MHz): 5.41 (s, 10H, Cp), 2.30-0.90 (m, 22H, Cy) ppm.

3.3.4 Reacción del compuesto **I** con 2.5 equivalentes de [W(CO)₅(THF)].

A una disolución de 34 mg (0.041 mmol) del compuesto **I** en 6 mL de THF se le añade una disolución de [W(CO)₅(THF)], preparada a partir de 37 mg (0.105 mmol) de [W(CO)₆]. La mezcla resultante se agita durante 45 minutos y se lleva a sequedad, obteniéndose un sólido marrón que se disuelve en CH₂Cl₂/hexano (1:5) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina enfriada a -20 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano (1:5) se eluyen tres fracciones: amarilla, gris y naranja. Tras eliminar los disolventes se obtienen los compuestos **3** (3 mg, 7%), [W₄Cp₂(μ -PCy₂)(μ - κ^1 : η^2 : κ^1 : κ^1 -P₂Me)(CO)₁₂] (**4**) (6 mg, 10%) y [W₄Cp₂(μ_4 -P)(μ -PCy₂)(μ_3 -PMe)(CO)₁₁] (**2b**) (9 mg, 15%), respectivamente. Con una mezcla THF/CH₂Cl₂ (1:5) se eluye un fracción naranja de la cual, tras evaporar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto [W₄Cp₂(μ_4 -P)(μ -PCy₂)(μ_3 -PMe)(CO)₉] (**5**) (28 mg, 49%) como un sólido naranja oscuro.

Los cristales empleados en el análisis difractométrico del compuesto **2b** se obtuvieron por difusión de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en tolueno tras 24 horas a -20 °C.

Datos espectroscópicos del compuesto 2b

IR (CH₂Cl₂): 2060 (m), 2015 (f), 1945 (mf), 1926 (mf), 1897 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (162.14 MHz): 195.4 (d, $J_{PP} = 78$, μ_3 -PMe), 52.6 (d, $J_{PP} = 26$, μ -PCy₂), 24.4 (dd, $J_{PP} = 78, 26$, μ_4 -P) ppm.

³¹P RMN (162.14 MHz): 195.4 (m, μ_3 -PMe), 52.6 (m, μ -PCy₂), 24.4 (dd, $J_{PP} = 78, 26$, μ_4 -P) ppm.

¹H (400.54 MHz): 4.98 (d, $J_{PH} = 1$, 5H, Cp), 4.88 (s, 5H, Cp), 1.32 (d, $J_{PH} = 2$, 3H, Me), 2.02-0.86 (m, 22H, Cy) ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto 4

IR (CH₂Cl₂): 2067 (d), 2059 (d), 1959 (d, h), 1933 (mf), 1921 (f, h) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (162.14 MHz): 78.4 (d, $J_{PP} = 14$, μ -PCy₂), -6.6 (dd, $J_{PP} = 396, 14$, μ_2 -PMe), -144.5 (d, $J_{PP} = 396$, $J_{PW} = 230$, μ_3 -P) ppm.

³¹P RMN (162.14 MHz): 78.4 (m, μ -PCy₂), -6.6 (m, μ_2 -PMe), -144.5 (d, $J_{PP} = 396$, μ_3 -P) ppm.

¹H (400.54 MHz): 4.98 (s, 5H, Cp), 4.67 (s, 5H, Cp), 2.01 (dd, $J_{PH} = 8, 3$, 3H, Me), 2.35-0.85 (m, 22H, Cy) ppm.

Datos espectroscópicos de 5

IR (CH₂Cl₂): 2069 (d), 1977 (m), 1939 (mf), 1930 (mf, h), 1912 (f,h), 1858 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CH₂Cl₂-D₂O): 178.0 (dd, $J_{PP} = 89, 5$, μ_4 -P), 114.0 (d, $J_{PP} = 89$, μ_3 -PMe), 60.8 (d, $J_{PP} = 5$, $J_{PW} = 188$, μ -PCy₂) ppm.

³¹P RMN (121.48 MHz, CH₂Cl₂-D₂O): 178.0 (dd, $J_{PW} = 89, 5$, μ_4 -P), 114.0 (m, μ_3 -PMe), 60.8 (m, $J_{PW} = 188$, μ -PCy₂) ppm.

¹H (400.54 MHz): 5.29 (s, 5H, Cp), 4.58 (d, $J_{PH} = 3$, 5H, Cp), 2.10-0.90 (m, 22H, Cy), 0.73 (d, $J_{PH} = 9$, 3H, Me) ppm.

4. CONCLUSIONES

El presente trabajo de investigación describe la reactividad del complejo metildifosfenilo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-P}_2\text{Me})(\text{CO})_2]$ (**I**) frente a los complejos metálicos $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ y $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$, y su análisis comparado respecto a las mismas reacciones del complejo análogo de molibdeno. El análisis de los resultados experimentales obtenidos nos permite extraer las siguientes conclusiones:

1. La reacción de **I** con $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, tanto en condiciones estequiométricas como en presencia de exceso del reactivo de hierro, transcurre de un modo esencialmente análogo a la reacción de su análogo de molibdeno. De este modo, la reacción conduce inicialmente a la formación del complejo trinuclear $[\text{W}_2\text{FeCp}_2(\mu_3\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_3\text{-PMe})(\text{CO})_5]$ (**1a**), cuya reacción con exceso de reactivo genera el complejo tetranuclear $[\text{W}_2\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu_4\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_3\text{-PMe})(\text{CO})_9]$ (**2a**). El primer producto se origina como consecuencia de la inserción formal de un fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ en el enlace P–P del ligando difosfenilo, y el segundo resulta de la adición de un fragmento de 16 electrones $\text{Fe}(\text{CO})_4$ sobre el ligando fosfuro del primero.

2. La reacción de **I** con cantidades estequiométricas de $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ conduce a la formación del correspondiente aducto $[\text{W}_3\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-P}_2\text{Me})(\text{CO})_7]$ (**A**) que, al igual que ocurre con su análogo de molibdeno, resulta inestable, transformándose en los compuestos $[\text{W}_3\text{Cp}_2(\mu_3\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_3\text{-PMe})(\text{CO})_6]$ (**1b**) y $[\text{W}_3\text{Cp}_2(\mu_3\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7]$ (**3**). Dicha transformación resulta ser más sencilla que en el caso del complejo de molibdeno, puesto que no requiere de tratamiento térmico, pero menos selectiva, pues además del fosfuro **3** (único producto en la reacción del complejo de molibdeno) también origina cantidades apreciables del compuesto **1b**.

3. En la reacción de **I** con 2.5 equivalentes de $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ se obtiene mayoritariamente el compuesto $[\text{W}_4\text{Cp}_2(\mu_4\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_3\text{-PMe})(\text{CO})_9]$ (**5**), que presenta dos fragmentos metálicos $\text{W}(\text{CO})_5$ y $\text{W}(\text{CO})_3$ y resulta de la descarbonilación del centro dimetálico en el precursor. Además, en menor proporción aparecen el complejo fosfuro **3**, el difosfenilo $[\text{W}_4\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{:}\kappa^1\text{:}\kappa^1\text{-P}_2\text{Me})(\text{CO})_{12}]$ (**4**) y el clúster tetranuclear $[\text{W}_4\text{Cp}_2(\mu_4\text{-P})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_3\text{-PMe})(\text{CO})_{11}]$ (**2b**). Estos resultados podrían reflejar la mayor dificultad que presenta el complejo **I** para sufrir reacciones de descarbonilación del centro dimetálico y en cualquier caso sugiere una apreciable influencia estructural de los átomos

de wolframio, que favorecen la presencia de grupos $W(CO)_3$ (en lugar de $W(CO)_4$) en el clúster resultante.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. García, M.E.; Riera V.; Rueda, M.T.; Ruiz, M.A.; Sáez, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5515.
2. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Martínez, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2008**, *27*, 1973.
3. (a) García, M.E.; Melón, S.; Ramos, A.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Belletti, D.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 1983. (b) García, M.E.; Melón, S.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2009**, 8171.
4. (a) Liu, X.-Y.; Riera, V.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **1994**, *13*, 2925. (b) Liu, X.-Y.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Bois, C. *Organometallics* **2001**, *20*, 3007.
5. García M.E.; Riera, V.; Rueda M.T.; Ruiz, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1960.
6. Álvarez, M.A.; Anaya, Y.; García M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Vaissermann, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 456.
7. (a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 36. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3864.
8. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Organometallics* **2010**, *29*, 512.
9. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Organometallics* **2015**, *34*, 870.
10. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16044.
11. (a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11061. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2064.
12. (a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Lozano, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *791*, 279. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Lozano, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9005.
13. (a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Lozano, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2455. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Lozano, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11261.
14. (a) Weber, L.; Reizig, K.; Bungardt, D.; Boese, R. *Organometallics* **1987**, *6*, 110. (b) Weber, L.; Reizig, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 865.
15. Weber, L. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839.

16. Jutzi, P.; Meyer, U. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 559.
17. Jutzi, P.; Opiela, S. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, C29.
18. Feske, D.; Queisser, J.; Schottmüller, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1731.
19. Weber, L.; Schumann, H. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 265.
20. (a) Weber, L.; Meine, G.; Boese, R.; Bläser, D. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 853. (b) Weber, L.; Meine, G. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 457.
21. Weber, L.; Schumann, I.; Stammler, H.-G.; Neumann, B. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 175.
22. Weber, L.; Meine, G.; Niederprüm, N.; Boese, R. *Organometallics* **1987**, *6*, 1989.
23. Weber, L.; Lücke, E. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, C63.
24. (a) Weber, L.; Frebel, M.; Boese, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1010. (b) Weber, L.; Frebel, M.; Boese, R. *Organometallics* **1989**, *8*, 1718.
25. Weber, L.; Frebel, M.; Boese, R. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 733.
26. Weber, L.; Frebel, M.; Boese, R. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2091.
27. (a) Weber, L.; Bastian, H.; Boese, R.; Stammler, H.-G. *Chem. Ber.* **1992**, *11*, 2351. (b) Weber, L.; Bastian, H.; Boese, R.; Stammler, H.-G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1778.
28. Weber, L.; Dobbert, E.; Buchwald, S.; Stammler, H.-G.; Neumann, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1407.
29. Scheer, M.; Leiner, E.; Kramkowski, P.; Schiffer, M.; Baum, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1917.
30. Scheer, M.; Himmel, D.; Kuntz, C.; Shuzhong, Z.; Leiner, E. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9020.
31. Bratterman, P.S. "Metal Carbonyl Spectra" Academic Press, London, **1975**.
32. Jameson, C.J. *Phosphorus-31NMR Spectroscopy in stereochemical Analysis*; Verkade, J.G.; Quin, L., Eds. VCH: Deerfield Beach, FL, **1987**. Capítulo 6.
33. Bautista, M.T.; White, P. S.; Schauer, C.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8963.
34. Scherer, O.J.; Ehses, M.; Wolmershäuser, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 507.
35. Armarego, W.L.F; Chai, C.C.L. "Purification of Laboratory Chemicals". 5^a-Ed. Elsevier, Oxford **2003**.
36. Strohmeier, W. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 873.