



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPLEJOS  
CON LIGANDOS QUE PRESENTEN LAS UNIONES  
P=O Y P=N.

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
IRENE SARA AUDELO MENDEZ



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## CONTENIDO

- I.- INTRODUCCION.
- II.- GENERALIDADES.
  - II.1 Monofosfacenos
  - II.2 Acidos y Bases
- III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.
  - III.1 Síntesis de la Phenyl azida
  - III.2 Síntesis de la Trifenil Fosfina Fenilimina
  - III.3 Síntesis del Complejo
- IV.- DISCUSION Y RESULTADOS.
- V.- BIBLIOGRAFIA.

## I.- INTRODUCCION.

Una de las teorías más interesantes que han aparecido últimamente en Química, es la teoría de ácidos y bases duros y blandos de Pearson<sup>1</sup>; esta teoría a pesar de haberse desarrollado a un nivel puramente conceptual y no cuantitativo, ha permitido poder predecir con un buen margen de seguridad, la posibilidad de que las reacciones químicas se lleven a cabo.

Esto es particularmente cierto en el caso de reacciones de complejación, en donde es relativamente fácil catalogar a la mayoría de los ligandos como bases más o menos blandas o duras, y correlacionar estas características con los cationes que serán el elemento central del complejo.

En el presente trabajo se tuvieron como objetivos la síntesis de un complejo que podía resultar interesante por la posibilidad de varias posiciones de donación del ligando y buscar una confirmación más, de la ya mencionada teoría de ácidos y bases duros y blandos (HSAB).

El principio de HSAB es la conclusión lógica derivada del estudio de infinidad de reacciones químicas en solución. La idea es ordenar las diferentes especies químicas de acuerdo a algunos parámetros de manera que se pueda predecir su comportamiento futuro.

Posteriormente se identifican dentro de las especies duras

y blandas aquellas que se comportan como ácidos y aquellas que lo hacen como bases, con lo que Pearson procede a enunciar las dos reglas que resumen la mayoría de los datos experimentales conocidos como el principio de HSAB.

Regla 1.- Equilibrio; ácidos duros prefieren unirse a bases duras y ácidos blandos con bases blandas.

Regla 2.- Cinética; ácidos duros reaccionan más rápidamente con bases duras y ácidos blandos lo hacen con bases blandas.

Esto no quiere decir que un ácido duro forme compuestos estables con una base dura; o que un ácido blando haga lo mismo exclusivamente con una base blanda.

Con este fin se sintetizaron dos ligandos isoelectrónicos, pero con una marcada diferencia en cuanto a su capacidad donadora, siendo el  $\text{O}_3\text{-P=O}$  seleccionado como base dura y la  $\text{O}_3\text{-P}=\text{O}$  como base blanda, se seleccionó como ion central el  $\text{Ni}^{2+}$  por ser conocido ácido blando que tiene una afinidad casi igual para pares electrónicos no compartidos; gracias a esta última característica se intentó determinar, si la coordinación se llevaba a cabo por la doble ligadura  $\text{P=N}$  o por el par no compartido del nitrógeno.

II. GENERALIDADES.

Estereoquímica y estructuras electrónicas de los complejos del níquel (II).

El níquel (II) forma un gran número de complejos, de los cuales los más importantes son los octaédricos, tetraédricos y cuadrados. Una característica del níquel es que frecuentemente se establecen complicados equilibrios entre estos diversos tipos estructurales, siendo estos equilibrios funciones de la temperatura y en ocasiones de las concentraciones<sup>2</sup>.

Complejos octaédricos.- Un considerable número de ligandos neutros, especialmente aminas, desplazan parte o toda el agua del ion octaédrico  $[Ni(H_2O)]_6^{2+}$ , para formar complejos del tipo  $trans-[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4](NO_3)_2$ ,  $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$ ,  $[Ni(en)_3SO_4]$ , etc. Esto se identifica mediante las bandas de absorción que corren cuando el agua es reemplazada por otros ligandos.

Una de las características de los complejos octaédricos del níquel (II), consiste en que las absorbancias molares de las bandas están ubicadas en la parte inferior del intervalo (1-100 ).

Complejos tetraédricos.- Los principales son;  $NiX_4^{2-}$ ,  $NiL_3X$ ,  $NiL_2X_2$  y  $Ni(L-L)_2$ , en donde X representa un halógeno, L un ligante neutro, como una amina, fosfina, arsina, óxido de fosfina, u óxido de arsina, y L-L representa un quelato mono-

negativo bidentado.

Existen tres características que identifican a los complejos tetraédricos del níquel (II).

1) Los aspectos presentan dos incisos a y b; a) todos los complejos tetraédricos son de un color azul bastante intenso debido a que poseen una banda de absorción en la parte roja del espectro visible, b) hay una segunda banda de absorción alrededor de  $7000=8000 \text{ cm}^{-1}$ . La ocasional aparición de un color verde a un rojo en un complejo tetraédrico del níquel (II) puede atribuirse a absorción de transferencia de carga cuyo extremo llega a la zona visible desde el ultravioleta.

2) La segunda característica que distingue a los complejos tetraédricos del níquel (II) consiste en la intensidad relativamente elevada de las bandas de absorción.

3) La tercera característica, es la frecuencia con que se encuentran orbitales muy grandes en sus momentos magnéticos.

Complejos Planos.- Un complejo cuadrado de níquel (II) puede ser diamagnético o puede tener 2 electrones no apareados según la diferencia entre las energías de los dos orbitales d superiores, sea mayor o menor que la energía necesaria para causar el apareamiento de dos electrones, además tendrían que dejar un orbital no vacío sin que participe en la hibridación y usar un nd, de mayor energía; en ese caso, sería más probable la hibridación  $sp^3$ . Las separaciones de las energías

de los dos orbitales  $d$  superiores, están determinadas por la naturaleza de los cuatro ligandos y por la medida de la contribución al campo de los ligandos de las moléculas de los alrededores, sean moléculas del disolvente u otras moléculas ubicadas en redes cristalinas. Su contribución se debe a que se aproximan desde ambos extremos al átomo de níquel en la dirección del eje que pasa por él, y que es perpendicular al plano de los otros cuatro átomos ligantes.

Los resultados experimentales indican que sólo en presencia de dos moléculas adicionales que sean donadoras, la separación de las energías llega a ser suficientemente pequeña como para que se origine un complejo paramagnético. En resumen todos los complejos verdaderamente cuadrados, es decir, tetracoordinados del níquel (II) son del tipo de spin bajo, es decir diamagnéticos. Frecuentemente su color es rojo, amarillo o pardo, debido a la presencia de una banda de absorción de intensidad mediana ( $E \approx 60$ ) en la zona 450-600  $\mu$ . En muchos casos hay otras bandas en el visible, de modo que resultan colores verdes o azules. Se ha intentado la interpretación de los espectros y el estudio detallado de los niveles de energía electrónica de los complejos cuadrados de níquel, pero quedan por aclarar algunas cuestiones importantes.

Algunos complejos de  $NiL_2X_2$  (en donde  $L$  es una amina, fosfina o arsina), y algunos complejos bis-quelatos, en los cuales los ligandos son etilendiamina sustituidas, con ejem-



plos de complejos cuadrangulares.

Un número considerable de complejos de níquel (II) no se comporta enteramente o bajo todas las condiciones de acuerdo a cada uno de los tres tipos estructurales descritos anteriormente. Existen tres formas principales de variación estructural que son las siguientes:

1.- Formación de complejos octaédricos por adición de ligandos a complejos cuadrangulares. Para todo complejo cuadrangular,  $NiL_4$ , puede existir el siguiente equilibrio con ligandos adicionales  $L'$ ;



Si  $L'$  representa un dador muy bueno como piridina,  $H_2O$ ,  $C_5H_5OH$ , es muy frecuente que estos equilibrios estén desplazados hacia la derecha y que los complejos hexacoordinados puedan obtenerse como compuestos puros cristalizados. Existen también casos en los cuales las soluciones de los complejos cuadrados sólo alcanzan a tener una fracción del paramagnetismo que resultaría de una conversión completa a complejos octaédricos, lo cual indica que el equilibrio sólo se desplaza en parte hacia la derecha.

Las sales de Lifschitz constituyen un buen ejemplo de esta ambivalencia entre complejos cuadrangulares y octaédricos. Se trata de complejos de níquel (II) con etilendiaminas

sustituidas. Muchos años atrás Lifschitz y otros, observaron que estos complejos a veces eran azules y paramagnéticos, y otros amarillos y diamagnéticos, lo cual dependía de muchos factores, como la temperatura, la naturaleza de los aniones presentes, el disolvente empleado o la forma como se les cristaliza, exposición al vapor de agua atmosférico y la diamina particular de que se trata. Actualmente se cree que todas las especies amarillas son complejos cuadrangulares, mientras que los complejos azules son octaédricos, y derivan de los cuadrangulares por coordinación de dos ligandos adicionales, que pueden ser moléculas del disolvente, moléculas de agua o aniones, que se ubican por encima y por debajo del plano del complejo cuadrangular. Este punto de vista está apoyado por resultados espectroscópicos, magnéticos y cristalográficos. En principio es posible que el grado de tetragonalidad alcanzado al añadir dos ligandos ubicados cerca del extremo débil de la serie espectroquímica a un complejo cuadrado cuyos ligandos están ubicados cerca del extremo fuerte de esta serie, pueda llevar a una situación en la cual la diferencia entre las energías de los estados de spin bajo y los estados de spin alto resulte aproximadamente igual a la energía térmica a temperatura ambiente o a temperatura próximas a la misma. En este caso el magnetismo y el espectro dependerán de la temperatura.

2.- Equilibrios monómero-polímero. - En numerosos casos

los complejos tetracoordinados se asocian o polimerizan para dar especies en las cuales el átomo de níquel está penta o hexacoordinado. En algunos casos la asociación es muy fuerte y los monómeros tetracoordinados sólo se observan a temperaturas elevadas, mientras que en otros casos la posición del equilibrio es tal que se obtiene un equilibrio entre los monómeros rojos, diamagnéticos y los polímeros verdes o azules paramagnéticos. Estos equilibrios se establecen a temperatura ambiente y dependen de la temperatura y de las concentraciones.

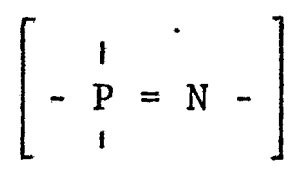
3.- Equilibrios entre complejos cuadrangulares y tetraédricos.- Ya se ha señalado que los complejos de níquel (II) de cierto tipo estequiométrico, como los complejos bishalo-bifosfonio, pueden poseer estructura cuadrangular o tetraédrica, lo cual depende de la naturaleza de los ligandos. En el caso de los complejos  $NiL_2X_2$  por ejemplo, donde L es la tri-fenilfosfina, se encuentran estructuras tetraédricas, mientras que los complejos con trialquilfosfinas dan generalmente complejos cuadrangulares. En este caso no será una sorpresa si se encuentra cierto número de complejos  $NiL_2X_2$  en los cuales L representa una alquil-arilfosfina mixta, existen en solución con una distribución de equilibrio entre las formas cuadrangular y tetraédrica. Además en ciertos casos es posible aislar dos formas cristalinas del compuesto, una de ellos color amarillo a rojo y diamagnéticas, la otra verde o azul con dos electrones no apareados. Hasta existe un caso el  $Ni[(C_6H_5CH_2)$

$(C_6H_5)_2P]_2 Br_2$ , en el cual ambos complejos, el tetraédrico y el cuadrangular, se encuentran juntos en la misma sustancia cristalina. Como las estructuras cuadrangulares y tetraédricas difieren fundamentalmente en los ángulos que forman los átomos ligantes con el átomo central, se ha propuesto denominar a éstos isómeros allógonos (de diferentes ángulos).

II.1.- MONOFOSFACENOS:

Doble Ligadura Fósforo-Nitrógeno.

Los fosfacenos forman grupos de compuestos constituidos por unidades repetitivas:



y han constituido una fuente de inspiración para los químicos por más de 100 años.

Los objetivos del trabajo sintético de estos materiales han tenido generalmente los siguientes fines<sup>3</sup>:

- a) Desarrollo de nuevos métodos para sintetizar y aislar compuestos conocidos y desconocidos.
- b) La síntesis de sustancias con posibilidad de aplicación práctica.

c) La síntesis para determinar la química básica de los fosfacenos, su manera de reaccionar, reactividad y posibles mecanismos de reacción.

En la actualidad se utilizan los fosfacenos en la preparación de polímeros lineales no inflamables<sup>4</sup>, como aditivos para gasolina, dieléctricos y aislantes<sup>5</sup>, en la industria textil, fungicida, pesticida, como agente regulador del crecimiento vegetal y en la quimioterapia del cáncer<sup>6</sup>.

Aun sabiendo que es difícil predecir el futuro de cualquier rama de la ciencia, existe amplia evidencia de que la química de los fosfacenos encontrará todavía diversas aplicaciones en la industria y en el campo biomédico.

#### Propiedades Físicas de los Monofosfacenos y la Naturaleza de la Ligadura.

Berman<sup>7</sup> ha producido una compilación exhaustiva de los puntos de fusión, puntos de ebullición, cambios químicos, etc., de los compuestos de trihaluros nitrilos ( $X_3P=N$ ). Desgraciadamente toda esta información no es de gran ayuda para entender la ligadura presente en estos compuestos.

La espectroscopia en infrarrojo aclara que en las vibraciones dadas para  $\nu_{P=N}$ , la máxima absorción es en la región  $1147-1500\text{cm}^{-1}$ <sup>8</sup>. La tabla 1 muestra los valores de frecuencias, para diferentes grupos sustituidos en el nitrógeno y fósforo; los grupos sustituidos en el nitrógeno causan el máximo cambio,

arriba de  $300\text{cm}^{-1}$  en el valor de  $\nu_{\text{P=N}}$ , como demuestran los compuestos  $\text{Cl}_3\text{P=N-X}$ .

Los efectos se han atribuido a la polarización de la ligadura  $\text{P=N}$ , y a este respecto los sustituyentes en el átomo de nitrógeno son predominantes<sup>9</sup>. El efecto de los grupos sustituidos en el fósforo es mucho menor, en comparación de  $\text{Cl}_3\text{P=N-COPh}$  y  $\text{Ph}_3\text{P=N-COPh}$  ( $\Delta$ -  $37\text{cm}^{-1}$ ). La mayor diferencia se presenta entre  $\text{F}_3\text{P=N-SO}_2\text{F}$  y  $\text{Br}_3\text{P=N-SO}_2\text{F}$ , que es  $167\text{cm}^{-1}$ .

TABLA 1.  $\nu_{\text{P=N}}$  ASIGNACION PARA LOS MONOFOSFACENOS<sup>9-12</sup>.

Monofosfaceno	$\nu_{\text{P=N}}/(\text{cm}^{-1})$	Monofosfaceno	$\nu_{\text{P=N}}/(\text{cm}^{-1})$
$\text{Cl}_3\text{P=N-C}(\text{CF}_3)_3$	1500	$\text{Ph}_3\text{P=N-Ph}$	1344
$\text{Cl}_3\text{P=N-CCl}_3$	1450(1360)	$\text{Ph}_3\text{P=N-NHCOPh}$	1333
$\text{Cl}_3\text{P=N-COCF}_3$	1390	$\text{Ph}_3\text{P=N-COPh}$	1332
$\text{Cl}_3\text{P=N-Bu}$	1370	$\text{Ph}_3\text{P=N-SiMe}_3$	1315(1302)
$\text{Cl}_3\text{P=N-COCCl}_3$	1370(1320)	$\text{Ph}_3\text{P=N-Me}$	1230
$\text{Cl}_3\text{P=N-CO-C}_6\text{H}_4\text{-p-NO}_2$	1295	$\text{Ph}_3\text{P=N-SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-Me}$	1147
$\text{Cl}_3\text{P=N-COPh}$	1295	$\text{Bu}_3^{\text{n}}\text{P=N-Ph}$	1339
$\text{Cl}_3\text{P=N-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-p-Me}$	1199	$\text{Me}_3\text{P=N-SiMe}_3$	1286
$\text{F}_3\text{P=N-SO}_2\text{F}$	1357	$\text{PhCl}_2\text{P=N-Ph}$	1357
$\text{Br}_3\text{P=N-SO}_2\text{F}$	1190	$\text{MeCl}_2\text{P=N-COPh}$	1307
		$(\text{Cl}_3\text{C})_2\text{ClP=N-H}$	1208

surge la pregunta, ¿ Por qué son las frecuencias tan sensibles a cambios de un sustituyente en el nitrógeno y mucho menos sensibles a cambios de hasta 3 sustituyentes en el fósforo?

Frecuentemente en el caso de fuerzas constantes reflejan el orden del enlace; esto nos conduciría a pensar que el orden de enlace puede variar mucho en los monofosfacenos, lo cual está de acuerdo con los resultados experimentales; el enlace en estos compuestos es comparable con el  $X_3P=O$ , en el cual hay un enlace donador  $\sigma$  y una retrodonación  $\pi$  del fósforo.

Un enlace  $\sigma$  puro daría una naturaleza iónica al enlace, y ésta presentaría una longitud comparable al caso de una ligadura sencilla aprox. 178 pm. Pero en algunos derivados cuyas dimensiones son conocidas, éstos son considerablemente menores al valor anterior, como en las moléculas que a continuación se presentan (figs; 1, y 2 )<sup>13-14</sup>. Sin embargo; los ángulos de enlace del nitrógeno indican un orbital molecular  $\sigma$ , lo que implica conservar un par de electrones no compartidos en el nitrógeno, ocupando el orbital  $2p_z$ , y sobreponiéndose con el orbital  $3d_{xz}$  vacío del fósforo, se formará un enlace donador  $\pi$  como se muestra en la fig. 3.

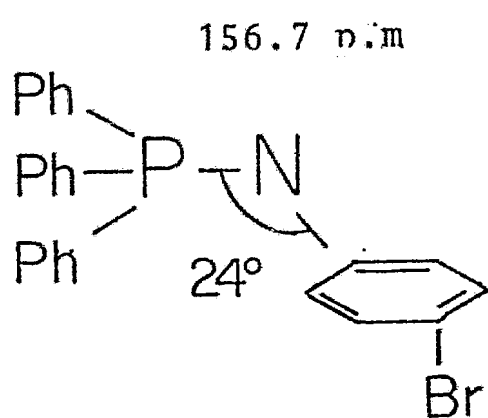


Fig. 1

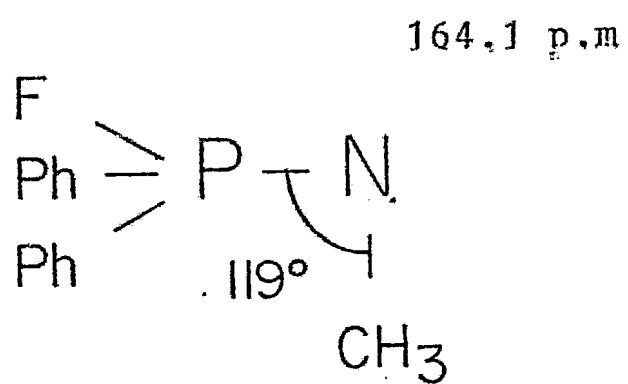


Fig. 2

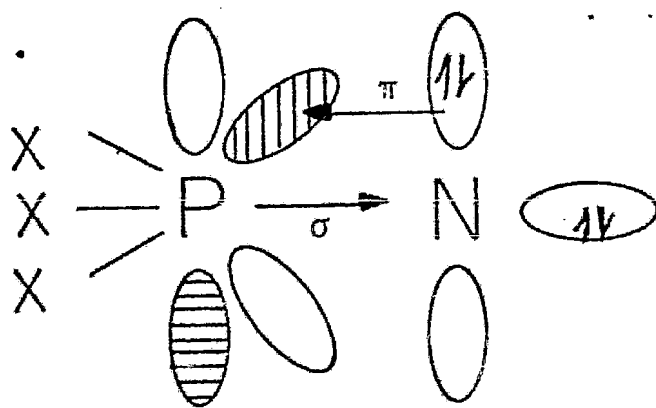
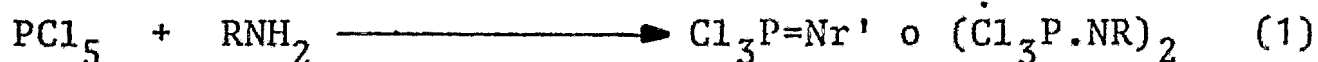


Fig. 3



El segundo par aislado permanece en el nitrógeno, pero hay razón para creer que éste también está participando en la ligadura, se puede donar a otro orbital 3d vacío en el fósforo, el que se encuentra en el plano xy, abarcando, P, N, y R o se puede trazar entre ligaduras de N y el grupo R.

La siguiente clase de derivados importantes fósforo-nitrógeno son los ciclodifosfacenos  $(R_3P=NR)_2$ , de los cuales se ha hecho mención como los dímeros de los monofosfacenos; desafortunadamente hay compuestos que se presentan frecuentemente ya sea como dímeros o como monómeros. Como se ha estudiado por la relación monomérica  $\rightleftharpoons$  dimérica, hay pocos derivados que muestren un equilibrio de este tipo. Kirsanov<sup>15</sup> notó que el Kb de las aminas, usadas en la reacción (1) determinó el tipo de producto.



Las aminas básicas con  $K_b < 10^{-13}$  dan monofosfacenos, mientras que aminas con  $K_b > 10^{-10}$  invariablemente dan ciclodifosfacenos, y éstas en solución de benceno no presentaron signos de disolución aun con calentamiento.

Las bases intermedias entre  $10^{-13}$  -  $10^{-10}$ , también dan ciclodifosfacenos, pero en solución de benceno si se notan algunas indicaciones de disociación.

En la formación de dímeros, la ligadura  $\sigma$  ocupa un donador  $N \rightarrow P$ , entonces los grupos electrónicos atraídos al fósforo serán mejores aceptores, y esto puede ser una explicación de por qué compuestos como el  $Cl_3P=NR$  tienden a ser diméricos y  $Ph_3P=NR$  tienden a ser monoméricos.

Por combinación de los sustituyentes en el fósforo y nitrógeno es posible producir un compuesto en el cual la relación monomérica  $\leftrightarrow$  dimérica permite que coexistan en solución.

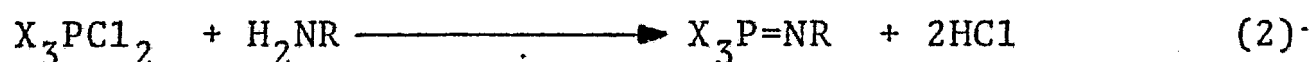
También el disolvente afectará el equilibrio, se presenta este tipo de relaciones, y esto indicará lo que ocurre con compuestos  $(Cl_3P.NAr)_2$ , los cuales son diméricos en benceno pero parecen ser monoméricos en disolventes más polares como el dioxano.

#### Síntesis de los Monofosfacenos.

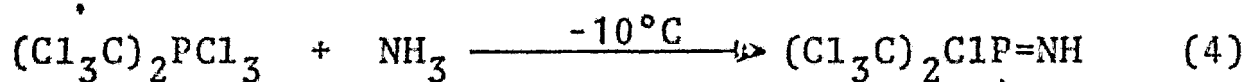
La síntesis de los monofosfacenos se ocupa directamente de la formación de enlace  $P=N$ , partiendo de los compuestos,  $NH_2$ ,  $N_3$ ,  $NCl$  o  $N=N$ . También hay un método que usa la deprotonación de compuestos  $\equiv P^{\ddagger} =NH-$  a  $\equiv P=N-$ .

La ecuación (2) representa la reacción general que se supone sucede a través del intermediario  $X_3PCl.NHR$  dado que en la reacción entre  $PCl_5$  y  $ArNH_2$ , la solución mostró evidencias en el espectro infrarrojo de este intermediario, y el efecto de la hidrólisis del ácido fórmico en la solución de reacción fue la formación del  $Cl_2(O)P.NHAr$ <sup>16</sup>. En la reac-

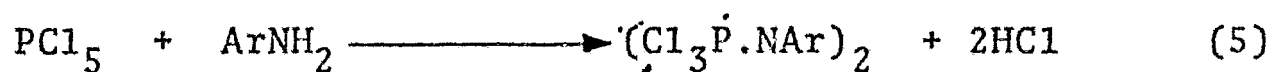
ción generalmente se elimina el HCl como subproducto aunque se puede presentar una pseudo-reacción de Kirsanov en la que se presenta la eliminación del fenol (ecuación 3).



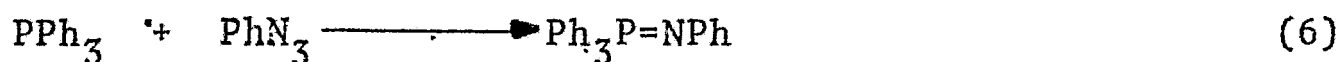
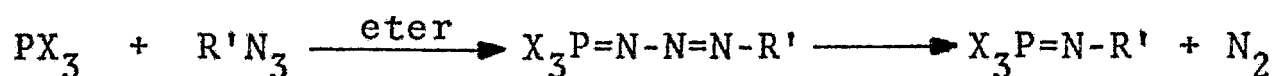
La combinación de  $PCl_5$  y  $NH_3$  es una reacción compleja como la hemos visto, pero puede suponerse que sucede a través del intermediario monofosfacénico  $Cl_3P=NH$ , sin embargo debe mencionarse que los datos que permiten postular este intermediario han sido por la reacción (4), que produce una cantidad de producto suficientemente estable para ser destilado p.eb. 69°C a 0.03 mmHg<sup>17</sup>.



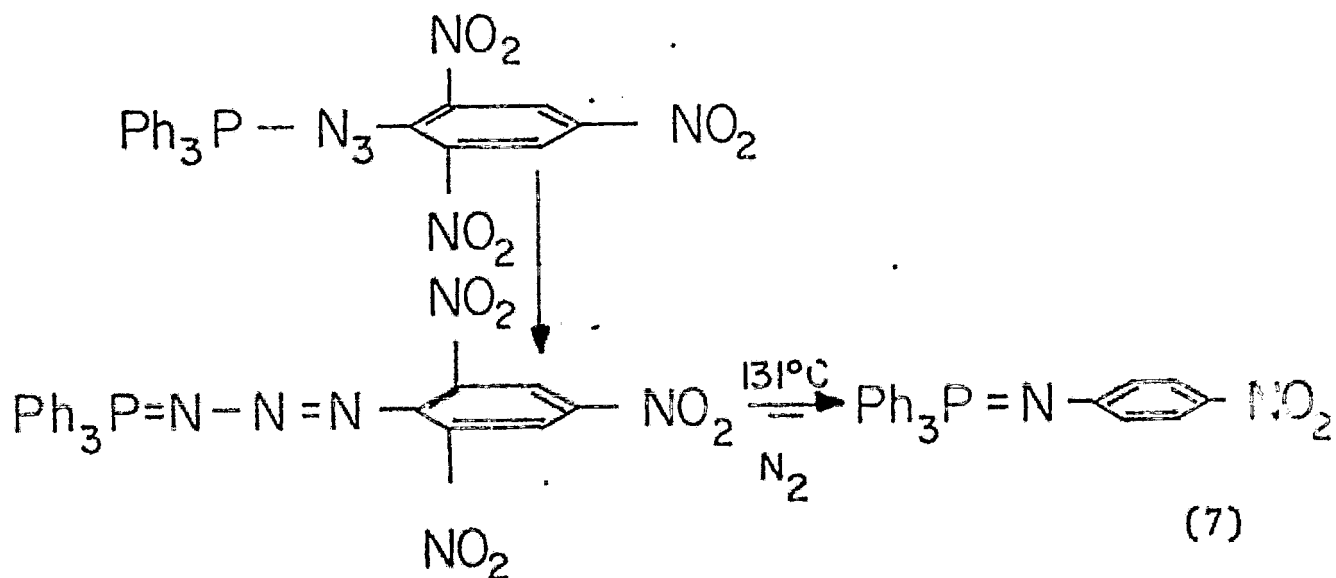
En algunos casos los productos de la reacción de Kirsanov no son los monofosfacenos, sino los ciclodifosfacenos superiores, una reacción que sigue esta secuencia se presenta entre  $PCl_5$  y aminas aromáticas, (ecuación 5).



El segundo método de gran aplicación, fue usado por Staudinger<sup>18,19</sup>, en las síntesis preliminares de los monofosfacenos, que consiste en la reacción de un derivado P(III), ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{P(OR)}_3$ ,  $\text{P(NR}_2)_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  o  $\text{PR}_2\text{Cl}$ ), con una azida orgánica (ecuación 6). Las azidas que se han usado para este propósito son  $\text{PhN}_3$ ,  $\text{RSO}_2\text{N}_3$ ,  $\text{PhCON}_3$ ,  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , esta última forma de derivados  $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ , pueden ser convertidos por  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$  al compuesto correspondiente  $\text{R}_3\text{P}=\text{NH}$ .



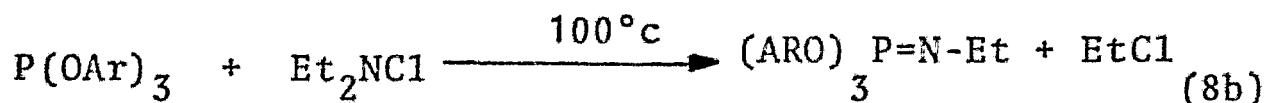
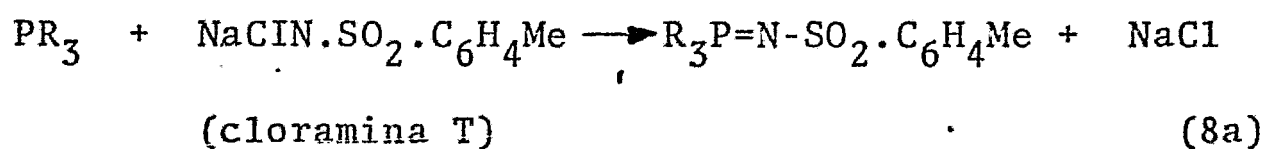
En algunos casos el intermediario triazo (ecuación 6) ha sido aislado por la reacción; (7)<sup>20</sup>, el intermediario de naturaleza explosiva no se descompone en el monofosfaceno sino hasta calentarse a 131° C.



Esta reacción se ha usado para preparar  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ , a partir de  $\text{PCl}_5$  y ácido Hidrazoico a  $5^\circ\text{C}^{21}$ . El producto fue un compuesto polimérico que sugiere que el  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$  sufre una rápida dehidrocloración.

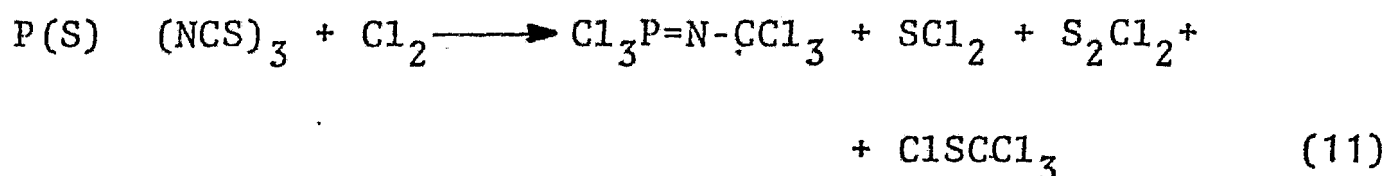
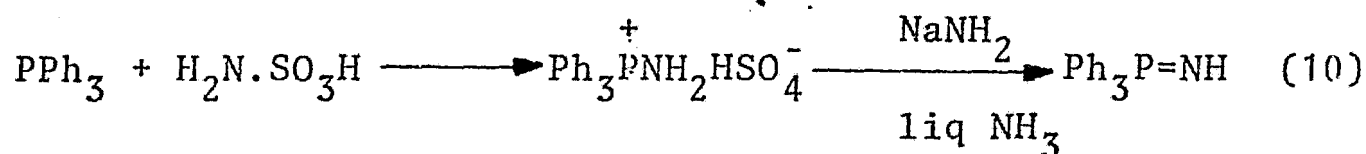
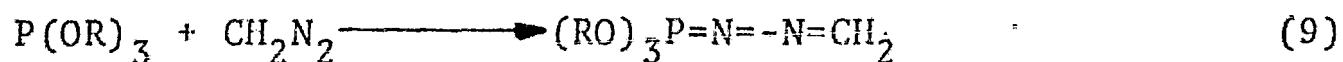
El uso del  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  en lugar del  $\text{PCl}_3$  produce un intermedio  $\text{Ph}_2\text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$  de punto de fusión  $126^\circ\text{C}$ , que se descompone a  $130^\circ\text{C}$  para dar  $(\text{NPPh}_2)_4$ , puede formarse también  $\text{Ph}_2\text{ClP}=\text{NH}$  que es inestable con respecto a ciclotetrafosfaceno.

Los métodos de la azida y de Kirsanov son las reacciones por las que se han preparado en general los monofosfacenos, pero hay otras reacciones que pueden emplearse, por ejemplo, utilizando un reactivo N-Cloro, con compuesto P(III) (ecuaciones 8a y 8b).



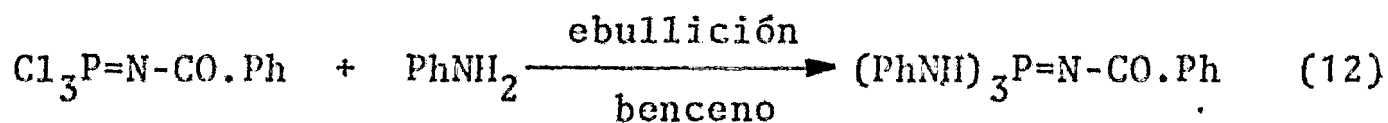
También los compuestos diazo orgánicos se han utilizado (ecuación 9). La formación y deprotonación de compuestos amido fosfóricos pueden dar excelentes rendimientos, como en la (ecuación 10), que da 92% de  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}$  con punto de fusión de  $126^\circ\text{C}$  además de estas reacciones que son ejemplo de rutas generales hay muchas otras que producen monofosfacenos con una gran faci-

lidad, (ecuación 11)<sup>22</sup>.



Ataque Químico al Fósforo. El P,P,P,-tricloromonofosfeno es de gran utilidad por la gran cantidad de derivados que pueden presentarse, generalmente éstos se preparan por medio de un ataque nucleofílico.

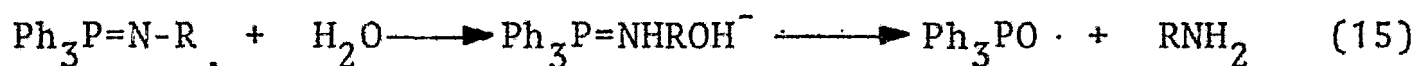
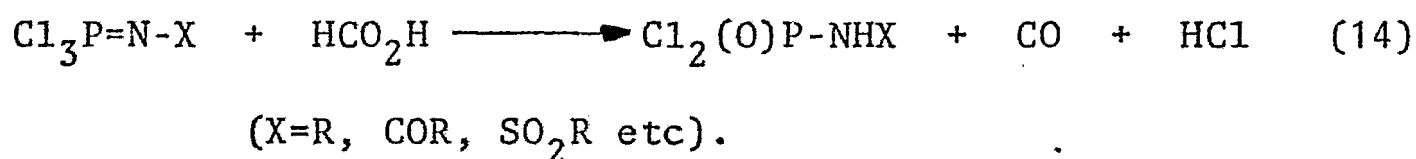
La aminólisis (ecuación 12) y la reacción con el reactivo de grignard (ecuación 13) ocurre sin afectar la ligadura P=N.



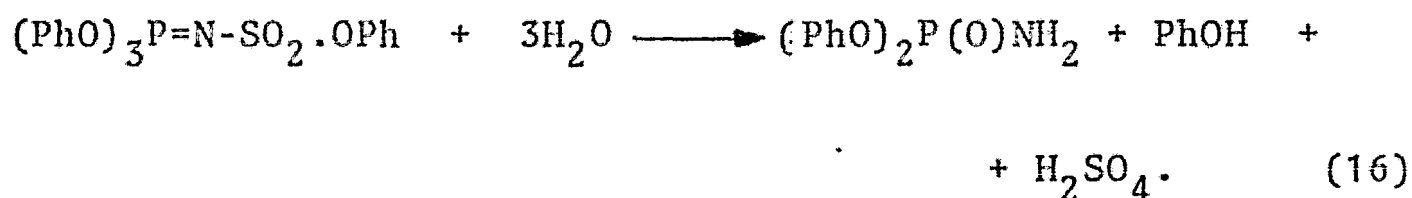
La hidrólisis completa del  $Cl_3P=NR$ , produce resultados que difieren con la estructura de la molécula obteniéndose ácido fosfórico, HCl y el clorhidrato de la amina. La hidrólisis parcial puede efectuarse con el uso del ácido fórmico,

(ecuación 14) pero esto nos encaminó a la formación de una simple ligadura P-N. La estabilidad hidrolítica de los diferentes monofosfacenos, depende de la naturaleza de los grupos sustituyentes del fósforo.

La hidrólisis ácida ocasiona el rompimiento de la ligadura P=N probablemente formando un ion fosfonio como intermedio (ecuación 15) pero esto no siempre puede ser el resultado de la reacción.

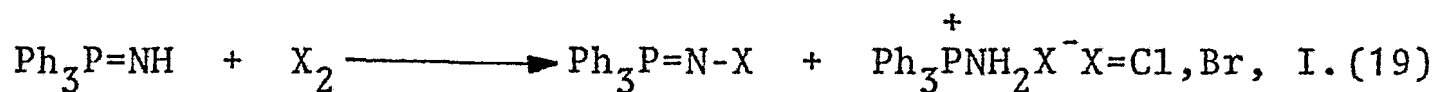
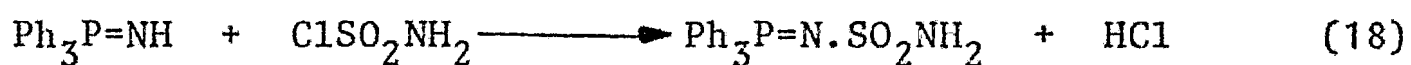
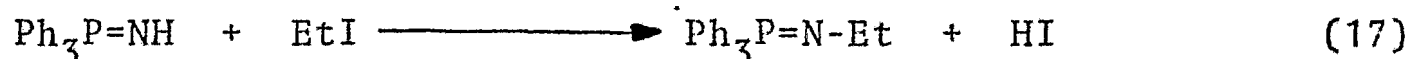


Por ejemplo en la ecuación (16) el enlace P-N sobrevive y es la ligadura S-N la que es atacada.



La hidrólisis alcalina, es eficaz para Cl<sub>3</sub>P=NR, pero ineficaz en derivados (RO)<sub>3</sub>-P=N.COR; los compuestos (ArNH)<sub>3</sub>P=N-SO<sub>2</sub>R, probablemente resisten el ataque de la solución alcalina alcohólica en ebullición.

Ataque Químico al Nitrógeno. La sustitución en el átomo de nitrógeno del compuesto  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}$  ha sido posible con una variedad de reactivos equivalentes; (ecuaciones 17,18 y 19).<sup>23</sup>

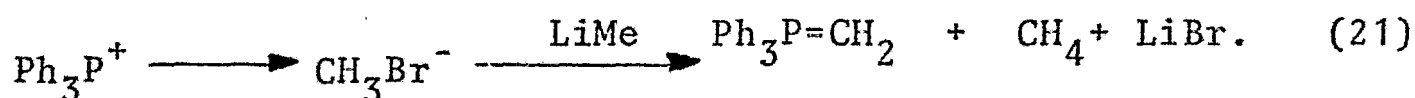
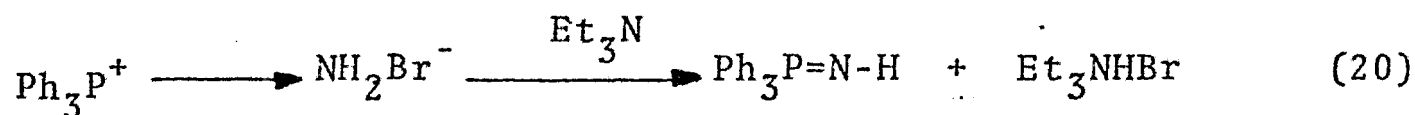


En la última reacción uno de los productos;  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N-Br}$  punto de fusión  $172^\circ\text{C}$ , sirve como punto de partida para otros monofosfacenos; la alquilación con EtI del producto de la ecuación 17 para dar  $\text{Ph}_3\text{PNEt}_2^+ \text{I}^-$ , requiere condiciones extremas, y este compuesto es fácilmente reversible a los monofosfacenos por calentamiento. Sin embargo, la alquilación es generalmente fácil, y los productos pasan por hidrólisis a  $\text{R}_3\text{PO}$  y a la amina correspondiente.

La protonización y deprotonización de los monofosfacenos es similar a la de las Ylidas. Con la diferencia que las Ylidas son realmente protonizadas, y en el caso de los monofosfacenos son menos ávidos de protones, normalmente las Ylidas requieren una base fuerte para desprotonizarlos, en cambio los monofosfacenos dejarán libre el protón, bajo condiciones más



suaves; como vía de ilustración se mencionan las bases requeridas para el efecto de estas reacciones, (ecuaciones 20 y 21).

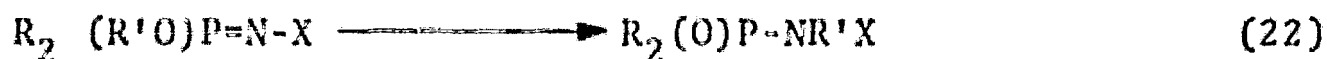


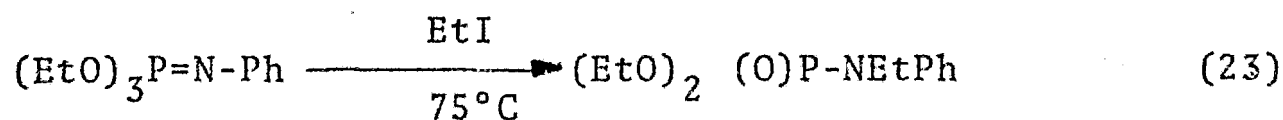
El  $\text{Ph}_3\text{PNH}_2^+$  es estable a la hidrólisis, y se puede preparar directamente o a partir de  $\text{Ph}_3\text{P}$  o  $\text{Ph}_3\text{PCl}_2$  y  $\text{NH}_3$  por el método de la ecuación 10 y se puede convertir en otras sales de tipo  $\text{Ph}_3\text{PNH}_2\text{X}^-$  ( $\text{X}=\text{PF}_6^-, \text{ClO}_4^-, \text{IO}_4^-, \text{I}^-$ , etc.).

Los monofosfacenos del tipo  $\text{R}_3\text{PNHR}^+\text{X}^-$  son hidrolizados a  $\text{R}_3\text{PO}$  y amina.

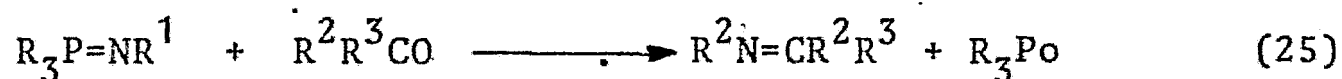
Algunas reacciones de monofosfacenos, involucran a los dos centros (fósforo y nitrógeno).

Los compuestos del tipo  $\text{R}_2(\text{RO})\text{P}=\text{MX}$  pueden presentar una migración de grupos  $\text{R}'$  del oxígeno al nitrógeno, (ecuación 22) podría esperarse el cambio de  $\text{P}=\text{N}$  sin embargo, esta posibilidad no se presenta en estos compuestos, es tentativo usar estos hechos como una base de comparación entre ligaduras  $\text{P}=\text{O}$  y  $\text{P}=\text{N}$ . Sin embargo, se presenta el reacomodo de  $(\text{EtO})_3\text{P}=\text{NPh}$  a  $75^\circ\text{C}$  en presencia de  $\text{EtI}$  (ecuación 23).

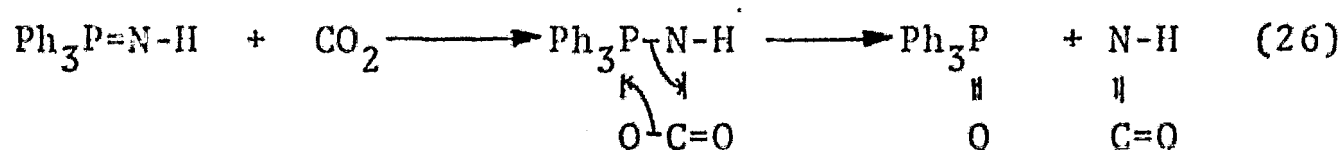


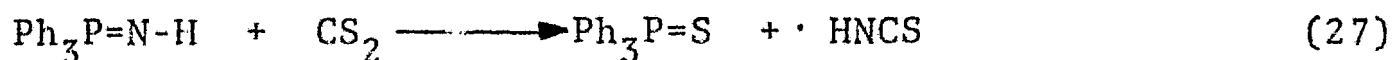


Reacciones análogas a la reacción de Wittig y la reacción con dobles ligaduras, (ecuación 24), también son presentadas entre los monofosfacenos y algunos compuestos de doble ligadura como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{RNCO}$ ,  $\text{Ph}_2\text{CO}$  y  $\text{SO}_2$  (ecuación 25).



Ambas reacciones suceden por medio de un intermediario de 4 centros (ecuaciones 24 y 26); el ácido isocianico producido en este caso se añade al  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}$  en exceso para formar la sal  $\text{Ph}_3\text{PNH}_2^+ \cdot \text{NCO}^-$ . Las mismas reacciones ocurren con  $\text{CS}_2$  en lugar de  $\text{CO}_2$  (ecuación 27) lo cual en cierta manera afirma la posibilidad de presentar la formación del enlace  $\text{P}=\text{O}$  de alta energía.





Ciclodifosfacenos. Se conocen un gran número de compuestos en los cuales el fósforo tetravalente está unido al nitrógeno divalente, teniendo como ejemplo los monofosfacenos, ciclotrifosfacenos, ciclotetrafosfacenos, etc.

A continuación se enumeran características relacionadas con estos compuestos:

- a) El anillo fosfacénico es muy estable.
- b) Las distancias en los átomos en el esqueleto son iguales alrededor del anillo, excepto cuando existe un arreglo asimétrico en los ligandos.
- c) Algunos ciclodifosfacenos son planos y algunos no lo son, pero la presencia o ausencia de determinadas estructuras depende de la estabilidad de la molécula.
- d) Los átomos del nitrógeno del esqueleto de los ciclodifosfacenos funcionan como lugares de coordinación, especialmente cuando un ligando del fósforo es donador de electrones.

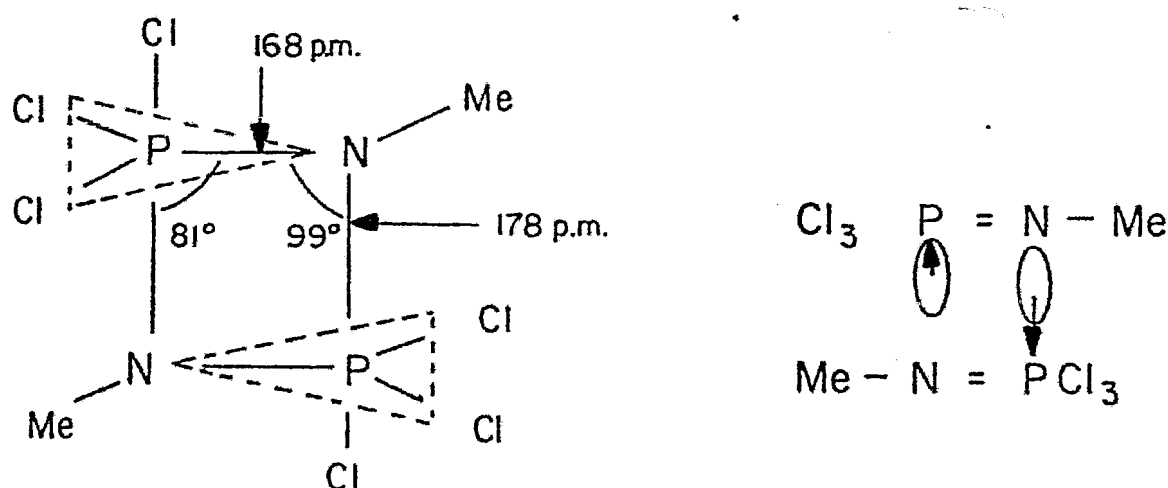
Propiedades físicas de los ciclodifosfacenos y la naturaleza de la unión.

En el compuesto  $(\text{X}_3\text{P}.\text{NR})_2$  las uniones parecen aproximarse a una doble ligadura (ecuatorial) y a una simple ligadura (axial), lo anterior es formado por el nitrógeno que sólo dona

un par al fósforo; la siguiente figura muestra la estructura del  $(Cl_3P.NMe)_2$ <sup>25</sup>, y la estructura  $(PhF_2P.NMe)_2$ <sup>26</sup>, esto es similar en términos de la larga unión P-N y ángulos del anillo.

Estructura  $(Cl_3P.NMe)_2$

Fórmula 1.4



En ambos compuestos la estructura hacia el nitrógeno es plana, y el arreglo al fósforo es *tbp*. La ligadura axial P-N, corresponde a la distancia de una ligadura simple, mientras que la distancia ecuatorial es mucho más corta, revelando características de doble ligadura.

El arreglo plano en el nitrógeno es la clave; esto se explica mejor con una hibridación  $sp^2$ , con el par solitario en el orbital  $2p_z$ , el cual es orientado en el plano ecuatorial, la estructura revela que esos ciclodifosfacenos son los dímeros de

los monofosfacenos.

La investigación del espectro de infrarrojo de los ciclo-  
difosfacenos, presenta usualmente una banda correspondiente a  
la vibración  $\nu_{P-N}$ , en la región del  $820-910\text{ cm}^{-1}$  del spectrum.

La tabla 1a. enlista los diferentes valores de absorción  
dependiendo de la estructura de los compuestos  $(X_3P.NR)_2$  pu-  
diéndose esperar bandas infrarrojas con valores de  $\nu_{P-N}$  más  
bajas con respecto a los valores de los monofosfacenos.

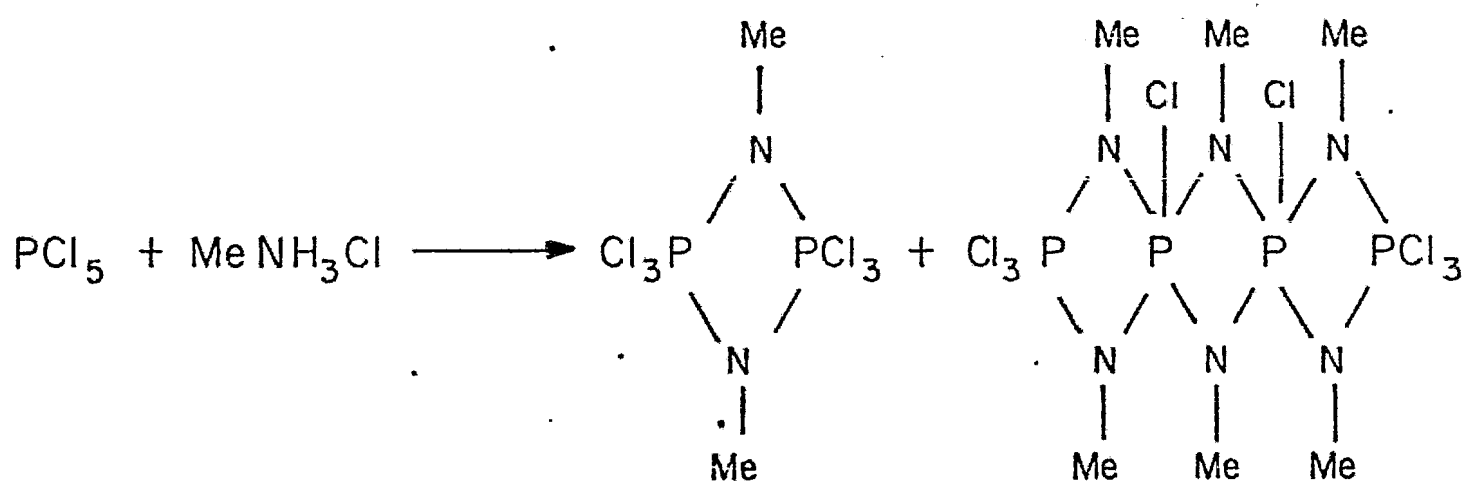
Tabla 1a.-  $\nu_{P-N}$  presentados por los ciclodifosfacenos (27-29)

	$\nu_{P-N}/(\text{cm}^{-1})$		$\nu_{P-N}/(\text{cm}^{-1})$ .
$(Cl_3P.NMe)_2$	847	$(Cl(O)P.NPh)_2$	893
$(F_3P.NMe)_2$	847	$((Me_2N)(O)P.NMe)_2$	871
$(Cl_3P.NCH_2Cl)_2$	821	$((Me_2N)(O)P.NEt)_2$	910
$(Ph_2FP.NH)_2$	864	$((MeS)(O)P.NMe)_2$	852
$(Cl(O)P.NMe)_2$	852	$((PhNH)(O)P.NPh)_2$	750
$(Cl(O)P.NEt)_2$	886		
$(Cl(O)P.NPr^1)_2$	844		

#### Síntesis de los ciclodifosfacenos.

Las aminas aromáticas con  $PCl_5$  reaccionan para formar  
 $(Cl_3P.NAr)_2$  en lugar de monómeros; así mismo la reacción de

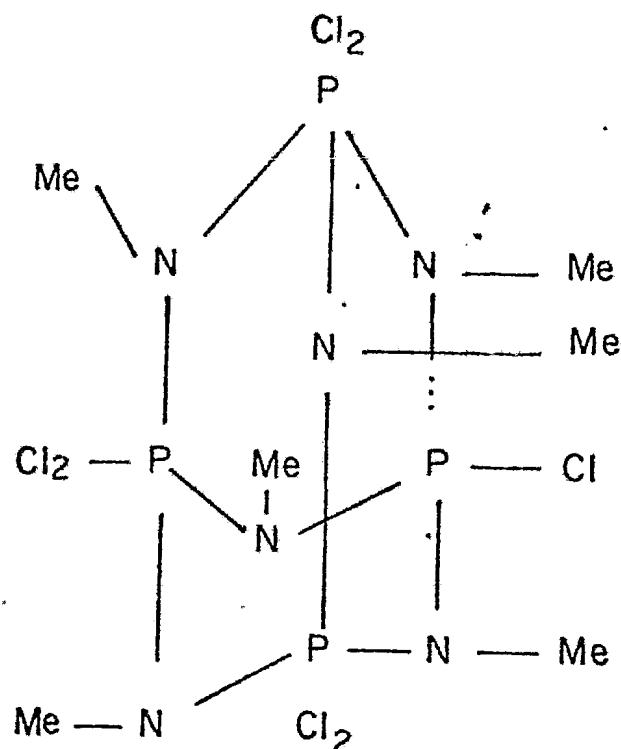
$\text{PCl}_5$  y  $\text{MeNH}_3\text{Cl}$  dan no solamente dímeros cíclicos, sino también derivados conteniendo 3 enlaces de anillos difosfacenos, (ecuación 28, fórmula (1.4)).



(28)

En presencia de huellas de agua, se forma un compuesto de fórmula (1.5), siendo consistente con la fórmula  $\text{P}_4\text{N}_6\text{Cl}_8\text{Me}_6$ , presentando una resonancia similar en los espectros de P, mostrando todos sus átomos de fósforo equivalentes <sup>31</sup>.

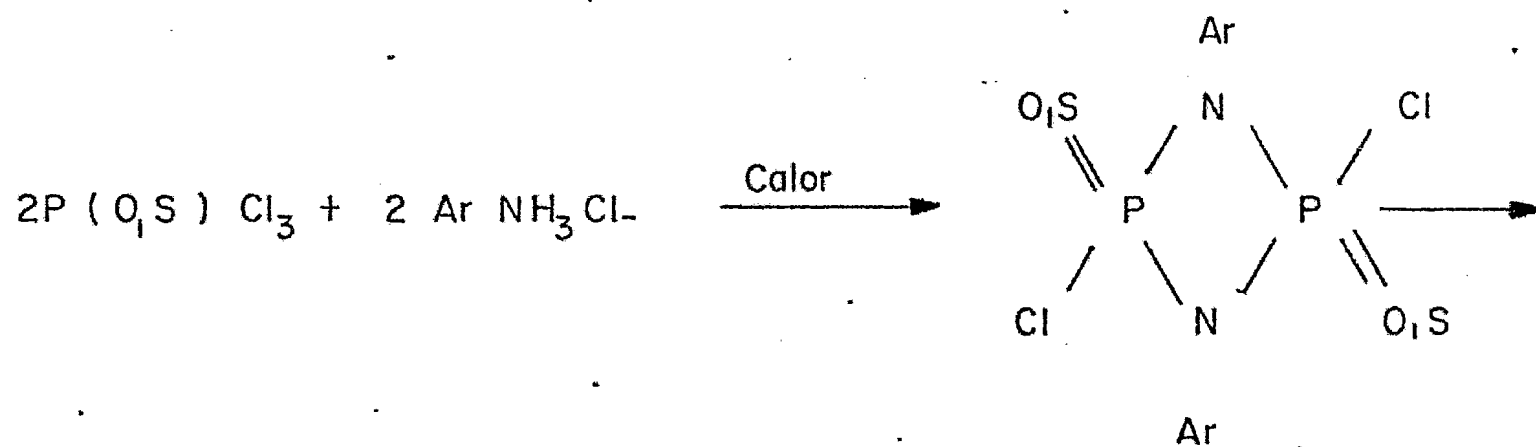
Fórmula 1.5



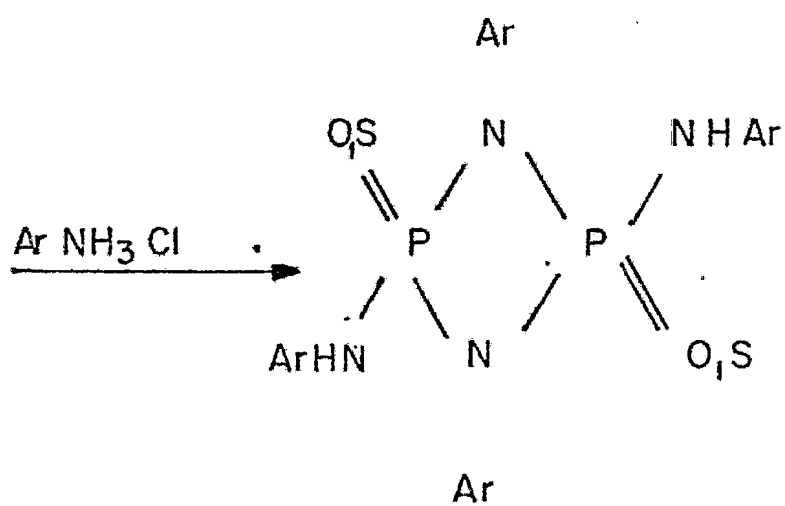
Con  $\text{PhPF}_4$  la reacción produce el mismo compuesto pero con  $\text{Ph}_2\text{PF}_3$ , el producto es el monofosfaceno  $\text{Ph}_2\text{FP}=\text{NMe}$ <sup>32</sup>. Esto es sorprendente porque el derivado del cloro correspondiente es el dímero  $(\text{Ph}_2\text{ClP.NMe})_2$ ; la única conclusión a que llegaríamos es que ni la electronegatividad ni los factores estéricos determinan si el producto es un monofosfaceno o un ciclodifosfaceno.

El segundo tipo de ciclodifosfacenos se obtiene cuando se emplea el grupo fosforil o tiofosforil, y pueden ser preparados por tratamiento de  $\text{POCl}_3$  o  $\text{PSCl}_3$ , con la amina apropiada; (ecuación 29), a través del cloro intermedio reaccionando la fórmula (1.6). La obtención de derivados de cloro es mejor tratando el triclorociclodifosfaceno con  $\text{SO}_2$  o  $\text{H}_2\text{S}$ ,

(ecuación 30).

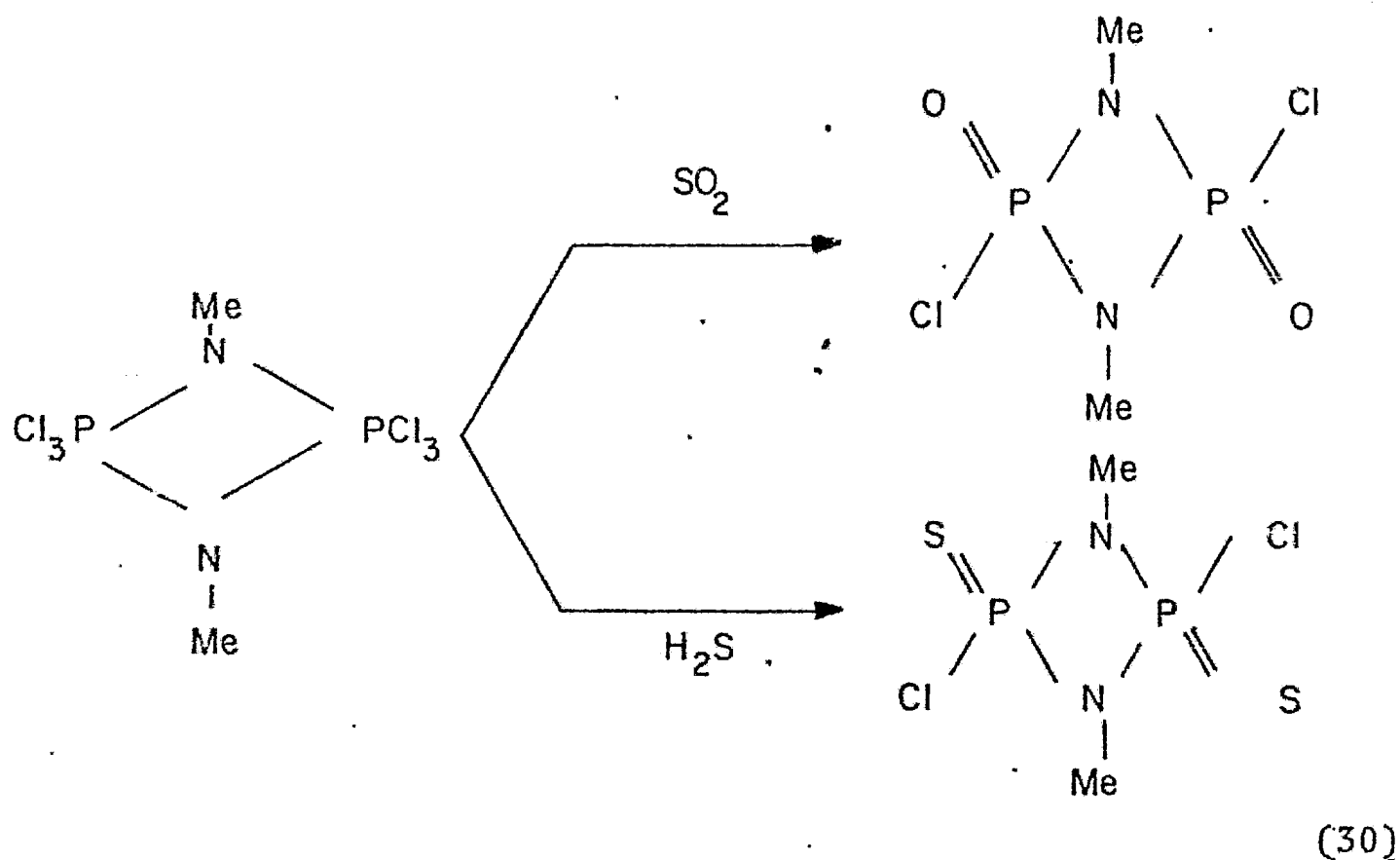


Fórmula 1.6

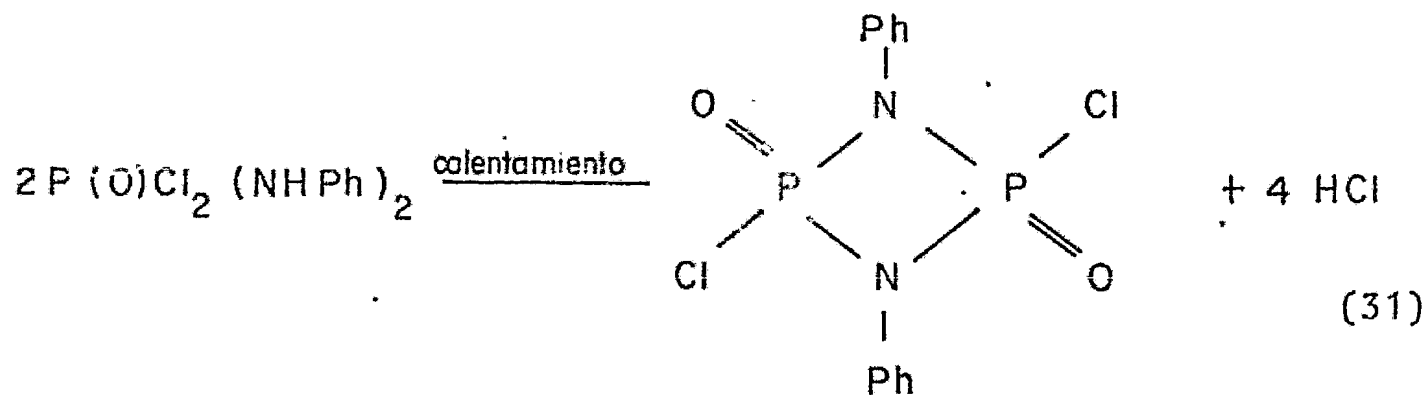


(29)





Uno de los métodos antiguos para la síntesis de estos compuestos es por medio de la pirolisis de derivados amino-fosfóricos. Stokes<sup>33</sup> en 1893 llevó a cabo la ecuación 31, usando  $P(O)Cl(NHPh)_2$  o  $P(O)(NHPh)_3$  ecuación 32.

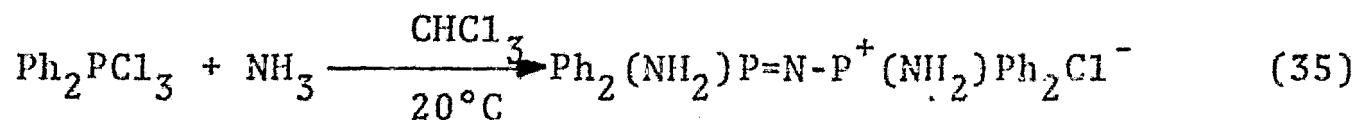


Polifosfacenos lineales.

Estos compuestos semejantes a los ciclopolfosfacenos presentan una estructura con unidades de repetición -P=N. Su relación con los monofosfacenos es obvia, pero en términos de enlaces presentan la posibilidad adicional de deslocalizar la unión  $\pi$ .

Reacciones y propiedades de los polifosfacenos lineales.

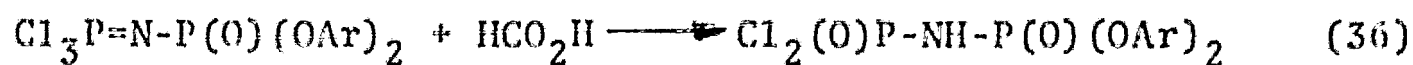
Problemente las investigaciones más importantes sobre los difosfacenos se realizaron sobre el compuesto de fórmula (1.9), en donde ocurre la posibilidad de un cierre del anillo, bajo determinadas condiciones; con otros compuestos de fósforo debería, en teoría, formarse el ciclotrifosfaceno pero algunas veces inexplicablemente se produce ciclotetrafosfaceno.



(fórmula 1.9) p.f. 246°C

82% rendimiento.

La conversión a fosfacenos ocurre con agua o ácido fórmico solamente si se trata de hidrólisis parcial, (ecuación 36).



Las propiedades físicas de los difosfacenos han recibido menos atención que los otros compuestos fósforo-nitrógeno. La unión  $\nu\text{P-N=P}$  absorbe a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , el cual es la misma región del espectro donde absorben otros compuestos cíclicos análogos.

La tabla 1b. presenta los diferentes valores de  $\nu\text{P-N=P}$   $\text{cm}^{-1}$ , el espectro infrarrojo de  $\text{Cl}_3\text{P=N-P(O)Cl}_2$ , consiste de 3 bandas arriba de  $650\text{cm}^{-1}$ , el cual está sobre la región de las vibraciones P-Cl. Las bandas se encuentran a  $770\text{cm}^{-1}$ , una típica de  $\nu\text{P-N}$ , a los  $1260\text{cm}^{-1}$  se relaciona la unión de  $\nu\text{P=O}$ , a partir de los valores calculados para  $-\text{N=P(Cl)}_2=\text{O}$  que es de  $1286\text{cm}^{-1}$ , y a  $1330\text{cm}^{-1}$  es la región esperada para  $\nu\text{P=N}$ . Este análisis parece sugerir que la unión a lo largo de ese esqueleto está localizado así  $\equiv\text{P=N-P=O}$  o más bien una deslocalización  $\equiv\text{P-N-P-O}$ .

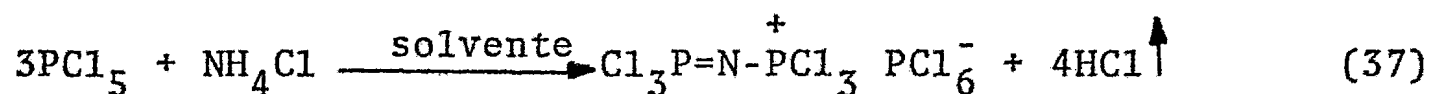
Tabla 1b.  $\nu\text{P-N=P}$   $\text{cm}^{-1}$  vibraciones de algunos difosfacenos.

ref. (8), (34).	$\nu\text{P-N=P}$
$\text{Me}_2(\text{MeS})\text{P=N-P(S)Ph}_2$	$1208\text{ cm}^{-1}$
$\text{Ph}_2\text{P=N-P(O)Ph}_2$	1611
$(\text{MeO})_3\text{P=N-P(O)Et}_2$	1320
$\text{Ph}_3\text{P=N-P(S)F}$	1306
$(\text{NH}_2)_4\text{P=N-P(NH}_2)_3\text{Cl}^-$	1265

Síntesis de los polifosfacenos lineales.

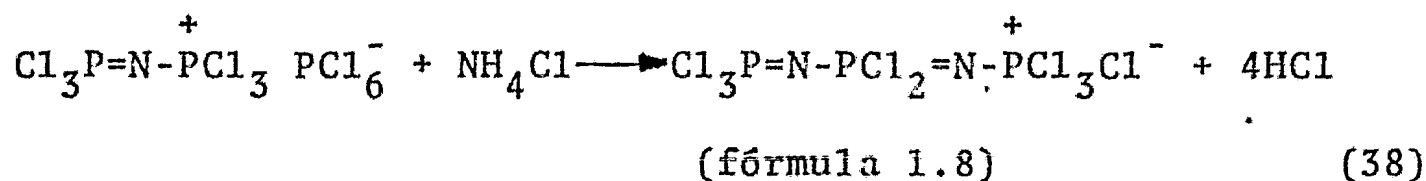
En los difosfacenos no hay sustituyentes orgánicos unidos al nitrógeno, así solamente sustituyentes inorgánicos, tales como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_2\text{Cl}$  o  $\text{S}_4\text{N}_4$  pueden ser usados en esta síntesis.

La reacción de  $\text{PCl}_5$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , donde el  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$  se postula como intermediario produce altos rendimientos, fórmula (1.7), (ecuaciones 37, 34 y 35).

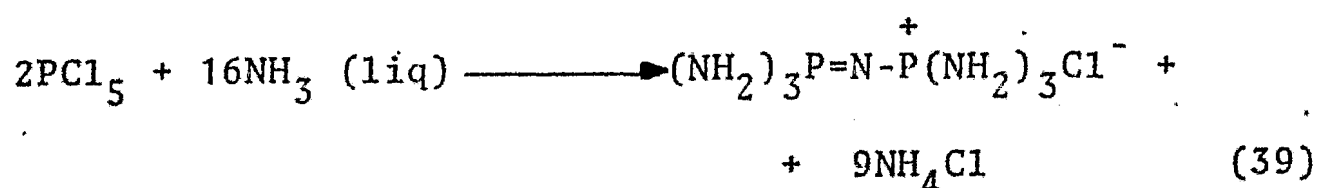


(fórmula 1.7) p.f. 310-315°C.

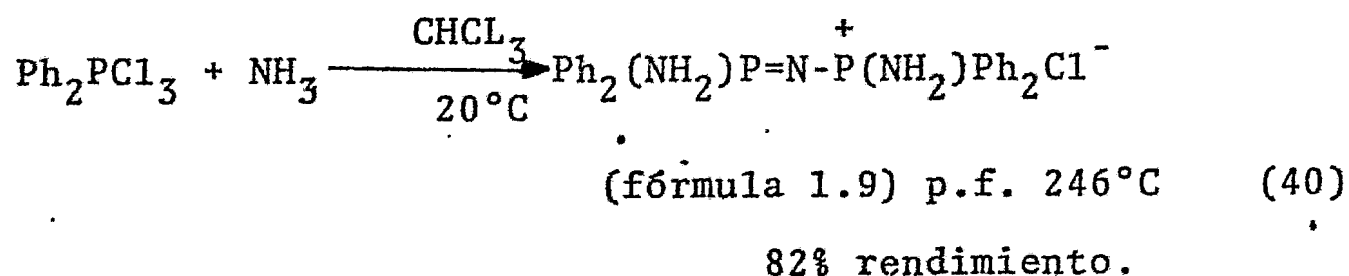
Con exceso de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (fórmula 1.7) se forma el trifosfaceno (fórmula 1.8) (ecuación 38).



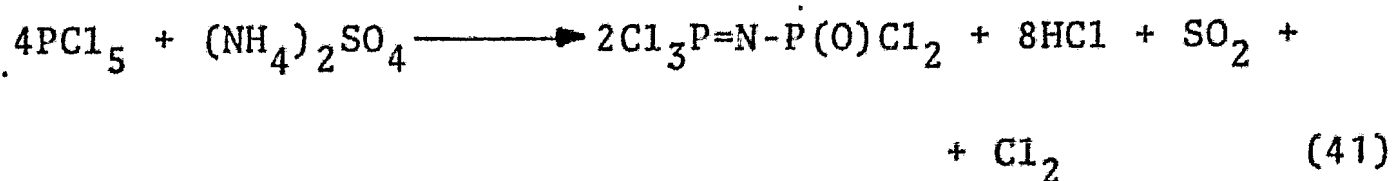
De otra manera el  $\text{PCl}_5$  es tratado con amoniaco líquido, el producto puede ser sustituyente amido, derivado de la fórmula 1.7 y se muestra en la ecuación 39 y 37.

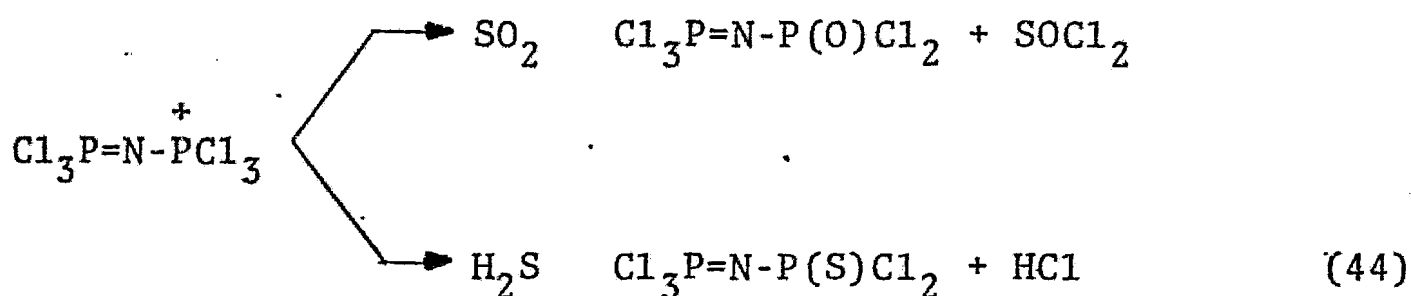
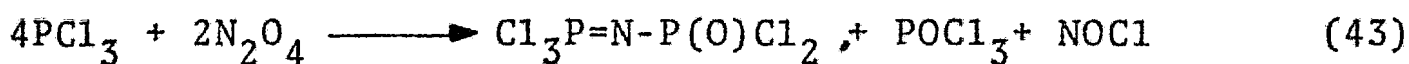
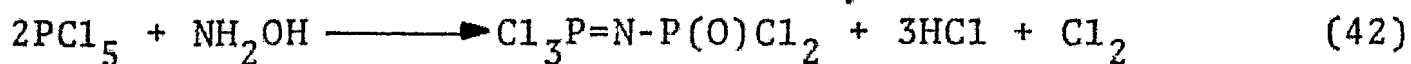


Los derivados organofosfóricos, pueden sintetizarse por incorporación del grupo orgánico, antes de reaccionar con  $\text{NH}_3$ , (ecuación 43), y el producto de esta reacción (fórmula 1.9) puede usarse en la formación de otros fosfacenos haciendo uso de los grupos amidos en reacciones de Kirsanov.

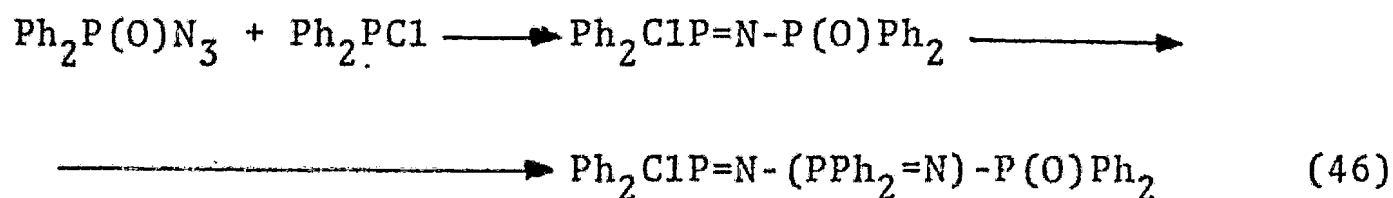
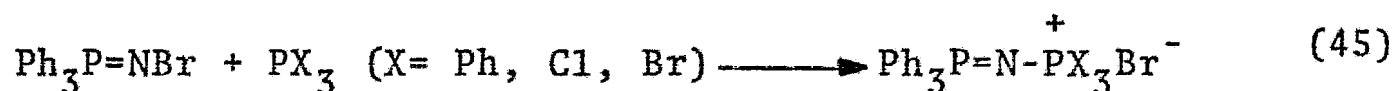


Unos de los difosfacenos más interesantes es  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  el cual puede ser obtenido de una variedad de reacciones (ecuaciones 41, 42 y 43) y en muchas más. Una mezcla de  $\text{PCl}_5$  y  $\text{POCl}_3$  puede ser usada con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y proporciona buen rendimiento<sup>38</sup>; otra manera de preparar el  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ , o su tío análogo es tratar  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3 + \text{PCl}_6$  con  $\text{SO}_2$  o  $\text{H}_2\text{S}$  (ecuación 44).





Además de las reacciones tipo Kirsanov para preparación de difosfacenos pueden emplearse otro tipo de reacciones en las que se utilizan monofosfacenos del tipo  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NBr}^{39}$ , (ecuación 45) y fosfonilazida (ecuaciones 46 y 39).



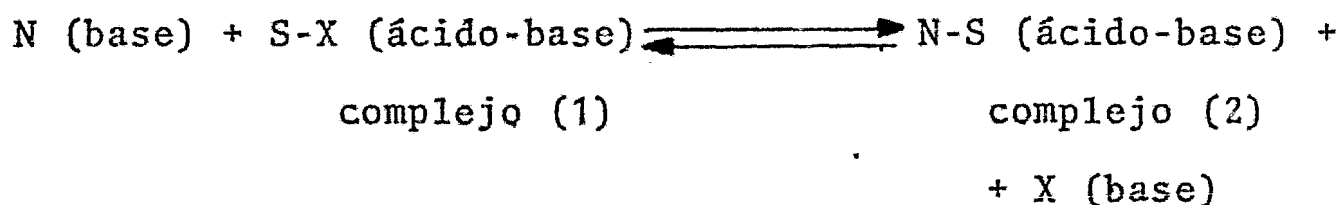
Hay muchas otras reacciones que producen difosfacenos la selección que se presenta se toma como representativa de las diferentes rutas de esos compuestos.

## II.2.- ACIDOS Y BASES

En fechas recientes han aparecido varios trabajos en donde se reportan datos que permiten, clasificar de manera general el desplazamiento nucleofílico para reacciones del siguiente tipo<sup>41</sup>.



Donde N es un reactivo nucleofílico (ligando base de Lewis) y S-X, es un complejo que contiene una base reemplazable X, y un átomo electrofílico S (ácido de Lewis). Otros grupos también pueden ser unidos a S; se encontró que las proporciones para ciertos complejos S-X, fueron influenciados principalmente por la basicidad de N. Así la constante de equilibrio de la ecuación (1) fue considerada como sigue:



Así la fuerza relativa de una serie de base N, fue comparada con varios ácidos S. En solución X puede dejar de reaccionar completamente. De este modo la constante de equilibrio está relacionada con la estabilidad del aducto N-S (ácido-base), y con la estabilidad de la base libre N, (por solvata-

ción).

La naturaleza de N-S puede ser una molécula orgánica o inorgánica estables, un ion complejo, o un complejo de transferencia de carga. Por lo tanto, en estos casos N está actuando en parte como donador de electrones, y S como receptor de electrones, formándose una unión covalente coordinada entre N y S, pudiendo presentarse otros tipos de interacciones ya sean fuertes o débiles.

En términos de equilibrio encontramos que hay varios sustratos ácidos que pueden clasificarse en dos categorías:

1) aquellas que se unen fuertemente a bases, e igualmente al protón; 2) aquellos que se unen fuertemente a bases insaturadas o altamente polarizables. La división en estas dos categorías no es absoluta, y ocurren también casos intermedios.

Fue conveniente la división de bases dentro de dos categorías: 1) las polarizables o blandas; 2) las no polarizables o duras.

Se considera que la dureza está asociada con una buena unión al protón; por ejemplo, para las bases en donde el átomo de coordinación está dado por lo grupos V, VI y VII. Los átomos F, O y N son los más fuertes de cada grupo y también los más básicos al protón.

Los átomos en cada grupo llegan a ser progresivamente débiles, con el incremento de su peso atómico, frente a iones



metálicos como ácidos; Ahrlund, Chatt<sup>42</sup>, forman una importante clasificación; todos los iones metálicos fueron divididos en dos clases dependiendo de si éstos formaron sus complejos más estables con el primer átomo de cada grupo clase (a), o de si formaron sus complejos más estables con el segundo miembro subsiguiente de cada grupo clase (b).

Así la siguiente serie de estabilidad del ion complejo es:

Afinidad por los aceptores

(a)

a) N >>P >As >Sb > Bi

a) O >>S >Se >Te

a) F >>Cl > Br > I

Afinidad por los aceptores

(b).

b) N <<P < As < Sb < Bi

b) O <<S ~Se ~ Te

b) F <Cl <Br <I

La clasificación es muy consistente. El ion metálico de clase (b), por su comportamiento en los haluros, por ejemplo, será también clase (b) con relación a los grupos V y VI.

Nótese que en ningún caso hay estabilidad de relativa importancia de los ligandos del grupo V y los del grupo VI, para un ion metálico dado. Para un ion metálico típico clase (b), el orden de estabilidad decreciente de complejos para diferentes átomos de ligando, se encuentra generalmente de la siguiente manera: C ~ S >I > Br >Cl ~ N >O >F, lo que es lo mismo al incremento de electronegatividad y al incremento de du-

reza.

Para un ion metálico clase (a) ocurre una inversión fuerte, pero incompleta de este orden. La inversión puede ser bastante fuerte para iones metálicos de la clase (a) solamente en complejos O y F, que pueden ser obtenidos en soluciones acuosas. No se consigue la inversión completa, porque algunas bases débiles son todavía receptoras de protones -- fuertes. El protón es por lo tanto el ion de clase (a) más típico y otros metales clase (a) se unirán fuertemente a ligandos que son básicos al protón, ya sea que éstos sean fuertes o débiles.

Los iones metálicos clase (b) se unirán a las bases débiles sean buenos protones básicos o no. El átomo de oxígeno de los peróxidos es un centro electrofílico clase (b); los nucleófilos también pueden ser clasificados como fuertes (no polarizables) o débiles (polarizables).

Clasificación de ácidos y bases de Lewis como clase (a) o (b). La tabla 2 contiene una lista de todos los ácidos generalizados para permitir una elección entre clase (a) o clase (b). Clasificando otros ácidos de Lewis, el criterio de -- Ahrland, Chatt y Davies<sup>42</sup> se usó siempre que fue posible, esto es para comparar las estabilidades de F contra I, o contra S, y N contra P, en tipo de complejos. Cuando no fue posible comparar esta estabilidad fueron usados otros criterios:

1) complejos ácidos clase (b) se unirán con una variedad de

bases débiles, es decir, casi nulo el protón básico; esto incluye, CO, olefinas, hidrocarburos aromáticos y otros.

2) Los ácidos dependen fuertemente en basicidad y poco de la polarizabilidad en lo relacionado con el desplazamiento nucleofílico, entonces dependerá aun menos de la polarizabilidad en lo relacionado con el equilibrio unido a las bases, ese ácido será de clase (a).

La justificación de esta regla está dada por la teoría y por factores experimentales. En un estado de transición hay un incremento del número de coordinación por desplazamiento del tipo de reacción y un incremento de la tendencia a trasladar la carga negativa al átomo de ácido S en S-X.

Como Chatt, et al., observó que la clase de un cierto elemento no es constante, sino que varía de acuerdo con su estado de oxidación. Una regla segura es que la clase (a) aumenta con incremento positivo del estado de oxidación y viceversa para el comportamiento de la clase (b).

TABLA 2. CLASIFICACION DE ACIDOS Y BASES DE LEWIS.

Acidos Duros

$H^+$ ,  $Li^+$ , Na,  $K^+$   
 $Be^{2+}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$   
 $Sc^{+3}$ ,  $La^{+3}$ ,  $Ce^{+4}$ ,  $Gd^{+3}$ ,  $U^{+4}$

Bases Duras

$NH_3$ ,  $RNH_2$ ,  $N_2H_4$   
 $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $O^{-2}$ ,  $ROH$ ,  $RO^-$ ,  $R_2O$   
 $CH_3COO^-$ ,  $CO_3^{-2}$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{-3}$ ,  $SO_4^{-2}$

Ti<sup>+4</sup>, Zr<sup>+4</sup>, Hf<sup>+4</sup>, V<sup>+2</sup>, Cr<sup>+3</sup>, Cr<sup>+6</sup>

BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, Al<sup>+3</sup>, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

CO<sub>2</sub>, RCO<sup>+</sup>, NC<sup>+</sup>, Si<sup>+4</sup>, Sn<sup>+4</sup>

N<sup>+3</sup>, RPO<sub>2</sub><sup>+</sup>, ROPO<sub>2</sub><sup>+</sup>, As<sup>+3</sup>

RSO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, ROSO<sub>2</sub><sup>+</sup>

Cl<sup>+3</sup>, Cl<sup>+7</sup>, I<sup>+5</sup>, I<sup>+7</sup>

. ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

F<sup>-</sup> (Cl<sup>-</sup>)

### Acidos Intermedias

Fe<sup>+2</sup>, CO<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>

Rh<sup>3+</sup>, Ir<sup>3+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Os<sup>2+</sup>

B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, GaH<sub>3</sub>

R<sub>3</sub>C<sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>

NO<sup>+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>

SO<sub>2</sub>

### Acidos Blandos

CO(CN)<sub>5</sub><sup>3-</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, Cu<sup>+</sup>

Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Hg<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>

BH<sub>3</sub>, Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub>, GaBr<sub>3</sub>, GaI<sub>3</sub>

Tl<sup>+</sup>, Pl(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, carbonos

Aceptores II: trinitrobenzeno,

cloroanil, quinonas, TCNE, etc.

HO<sup>+</sup>, RO<sup>+</sup>, RS<sup>+</sup>, RSe<sup>+</sup>, Te<sup>4+</sup>, RTe<sup>+</sup>, Br<sub>2</sub>,

Br<sup>+</sup>, I<sub>2</sub>, I<sup>+</sup>, ICN, etc.

O, Cl, Br, I, N, RO, RO<sub>2</sub> (radicales libres)

### Bases Intermedias

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

Br<sup>-</sup>

### Bases Blandas

H<sup>-</sup>

R<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CN<sup>-</sup>

RNC, CO

SCN<sup>-</sup>, R<sub>3</sub>P, (RO)<sub>3</sub>P, R<sub>3</sub>As

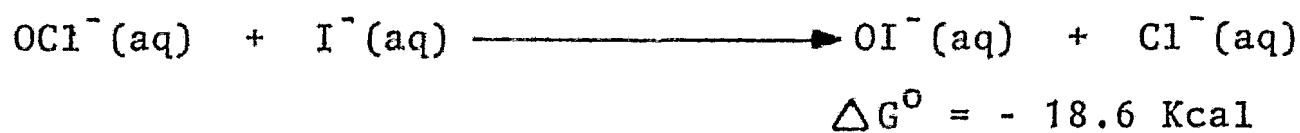
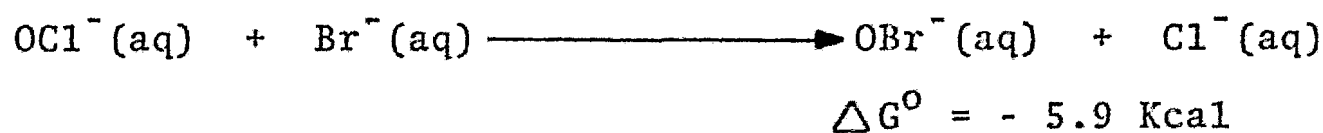
R<sub>2</sub>S, RSH, RS<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>

I<sup>-</sup>

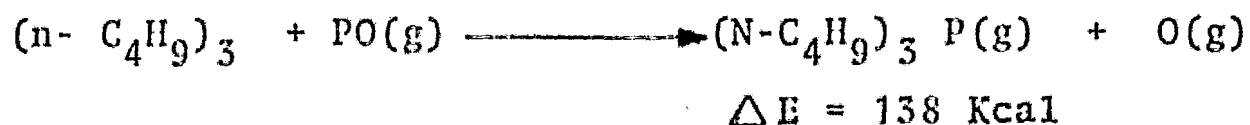
$M^0$  (átomos metálicos) y bloques metálicos.

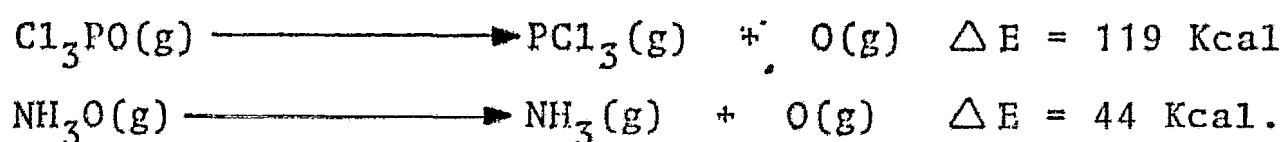
Los grupos que transfieren carga negativa al átomo central aumentarán la unión de bases blandas de ese átomo ya que la transferencia de carga equivale a una reducción del estado de oxidación. Los grupos que con mayor facilidad trasladan carga negativa son bases blandas particularmente; así un ion altamente polarizable, como iones alquilo e iones sulfuro serán muy efectivos<sup>44</sup>. Para bases que son iones, habrá una fuerte dependencia del disolvente por su fuerza de unión, esto será de diferentes magnitudes para iones duros y blandos.

Equilibrio en Solución: la naturaleza de la clase (b) del átomo de oxígeno como un ácido de Lewis se describe por:



Esto se apoya por los datos de energía de unión en fase gaseosa.





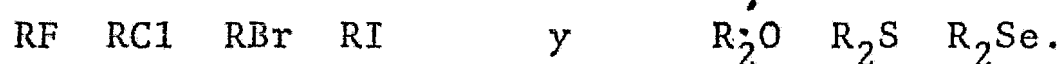
La esperada clase (b) de la naturaleza de  $\text{CH}_3\text{H}_g^+$ , es descrita por estudios de equilibrio en  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>45</sup>. En estudios similares  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ , se encuentra en clase (b). Esto es de alguna manera sorprendente, ya que Lindquist, informa que las moléculas neutras  $\text{SnCl}_4$  y  $\text{SbCl}_5$  forman tio-aductos, que algunas veces son más estables que el correspondiente oxo-aducto.

Se espera que el  $\text{Sn}^{4+}$  y hasta el  $\text{SnCl}_2^{2+}$  será definitivamente clase (a). El comportamiento de la clase (b) para  $\text{RS}^+$ ,  $\text{RSe}^+$ ,  $\text{RTe}^+$  es indicado por la inspección de Parker y Pryor.

Parker <sup>46</sup> ha discutido acerca de la basicidad de los compuestos ordinarios de carbón tetraédrico. El punto ha hecho que la polarizabilidad sea mucho menos importante según la proporción de equilibrio; a la inversa de la basicidad los protones vienen a ser los más importantes. Para bases aniónicas los efectos del disolvente duro, se lleva a cabo como se esperaba.

Uniones Hidrógeno: Consideramos la interacción de la unión hidrógeno como un ácido-base natural;  $\text{Y} + \text{HX} \rightleftharpoons \text{Y}^- + \text{HX}^+$ ; los ácidos  $\text{HX}$  nos enseñan todo el comportamiento esperado para la clase (a); la interacción es fuerte cuando Y es F, y no I, O y no S, N, y no P. Algunas conclusiones se han des-

cartado por estudios recientes en qué se encontraron la --  
unión hidrógeno de bases neutras en orden:



Transferencia de Carga en Complejos: La transferencia de carga típica en complejos, se forma por resultado de una reacción de un ácido-base<sup>47</sup>, el electrón donador es una base y el receptor es un ácido de Lewis.

Átomos de Halógenos y Radicales Libres: Los átomos libres de halógenos son estabilizados por solventes aromáticos y no por solventes conteniendo átomos de O<sub>2</sub> o N<sub>2</sub><sup>48</sup>. Se ha sugerido que la rápida reacción de radicales libres con azufre y moléculas con fósforo, implican la formación de complejos en la reacción.

Átomos Metálicos y Superficies Metálicas: A partir del cambio del estado de oxidación positiva de los metales se dice que los átomos metálicos de estado de oxidación cero, siempre serán ácidos de la clase (b)<sup>42</sup>. Los complejos de átomos de metales neutros tienen las características de las bases débiles de la clase (b); esto incluye a CO, P, y ligando As, olefinas aromáticas y aminas heterocíclicas. La fuerte absorción de las moléculas básicas en una superficie, es usualmente considerada como un proceso de donación de electrones, a

partir de la base del metal; igual en una reacción ácido-base, bases conteniendo P, As, Sb, S, Se, Te; en un estado de baja oxidación, son dañinos en catálisis heterogénea, implicando catálisis metálica<sup>49</sup>. Los dos aspectos de las dos clases de ácidos de Lewis se visualizan fácilmente a partir de la Tabla 2, aquellos compuestos que son de clase (a) son de tamaño pequeño y estado de oxidación positivo alto; la clase (b) es asociada con un bajo o cero estado de oxidación y con tamaño grande.

Ambos metales y no metales pueden ser ácidos de la clase (a) o (b), dependiendo de su carga o tamaño; las características de la clase (a), son aquellas que presentan baja polarizabilidad, y aquellos que crean comportamiento clase (b) crean una alta polarización. Es conveniente llamar a los ácidos de la clase (a) "Ácidos duros", y a los de la clase (b) "Ácidos blandos". Así tenemos la generalización que ácidos duros prefieren asociarse con bases duras y ácidos blandos con bases blandas. Puede ser que otras propiedades que son proporcionalmente fuertes a la polarizabilidad son más responsables del comportamiento típico de las dos clases de ácido. Por ejemplo, un potencial de ionización bajo, está ligado a una alta polarización y un alto potencial de ionización a una baja polarización, de aquí que el potencial de ionización o la electronegatividad son propiedades importantes.



Teoría Covalente-Iónica: Es la más óbvia explicación de los ácidos de la clase (a), se supone que al mezclar bases con fuerza iónica y los ácidos de la clase (b) detendrán bases con uniones covalentes<sup>50</sup>. Altas cargas positivas y de pequeño tamaño favorecerán a la fuerte unión iónica, y bases de alta carga negativa y de pequeño tamaño se mantendrán unidas más fuertemente.

Mulliken<sup>47</sup> ha desarrollado una teoría de unión covalente, conveniente para discutir las bases blandas y ácidos blandos, las uniones serán fuertes si la afinidad electrónica del ácido es grande y el potencial de ionización de la base es bajo. La unión covalente generalmente ha considerado necesario que átomos unidos cuya electronegatividad sea similar, tengan fuerte unión covalente<sup>51</sup>. Esto es que la fuerza de Coulomb en los átomos enlazantes debe ser similar y los tamaños de los orbitales de los átomos a unirse deben ser similares para obtener una buena sobreposición. Estas consideraciones muestran que ácidos duros preferirán bases duras aun cuando exista covalencia, y bases blandas desajustarán con ácidos duros para una buena covalencia, y las uniones iónicas serán también débiles debido a la pequeña carga o al tamaño de la base.

### III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

#### III.1 Síntesis de la Phenyl Azida.

En un matraz de 3 bocas con capacidad de 1 litro, equipado con un agitador, un termómetro y embudo de edición, se colocan 300 ml de  $H_2O$  y 55.5 ml de HCl concentrado. El matraz se rodea con baño de hielo con sal, se agita y se agregan 33.5g de fenilhidracina, gota a gota en un lapso de 5 a 10 minutos. El cloruro de fenilhidracina se separa como escamas finas blancas, se continúa la agitación después de que la temperatura bajó a  $0^{\circ}C$ . Se agregan 100 ml de éter, después de que previamente se preparó una solución de  $NaNO_2$  de 25g técnico en 30ml de  $H_2O$ , el cual a través del embudo de adición se agrega en un intervalo tal que la temperatura nunca suba a  $5^{\circ}C$ , esto requiere de un tiempo de 25 a 30 minutos.

La mezcla de reacción se destila por arrastre de vapor hasta que se obtienen 400 ml del destilado.

La capa de éter es separada del destilado, y la capa acuosa se extrae una vez con 25ml de éter.

Las soluciones etéreas combinadas se secan con 10g de  $CaCl_2$  anhidro.

La solución acuosa secada se coloca en un matraz ordinario de Claisen, de 200 ml para destilación a vacío. El matraz debe estar rodeado por un cilindro de alambre y un vidrio

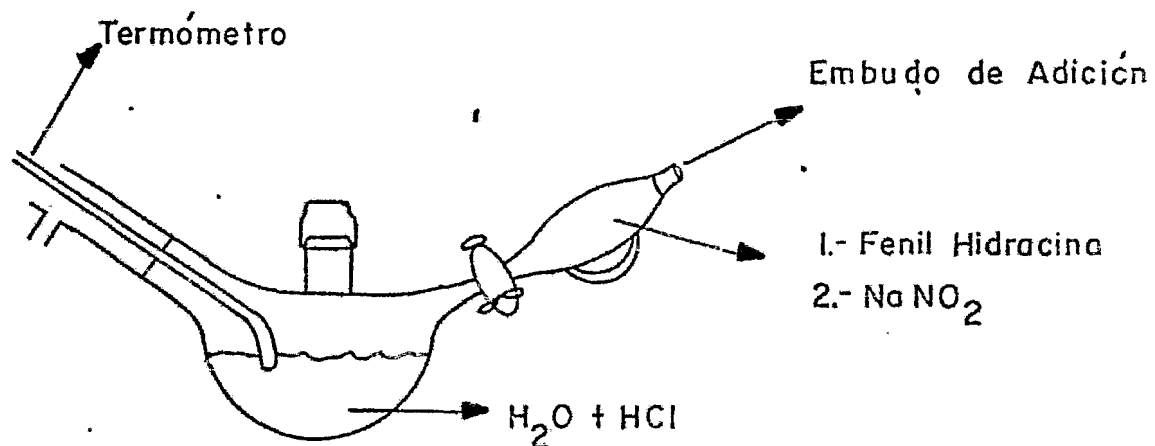
laminado.

El frasco es sumergido en baño de 25 a 30°C y el éter es removido bajo presión reducida.

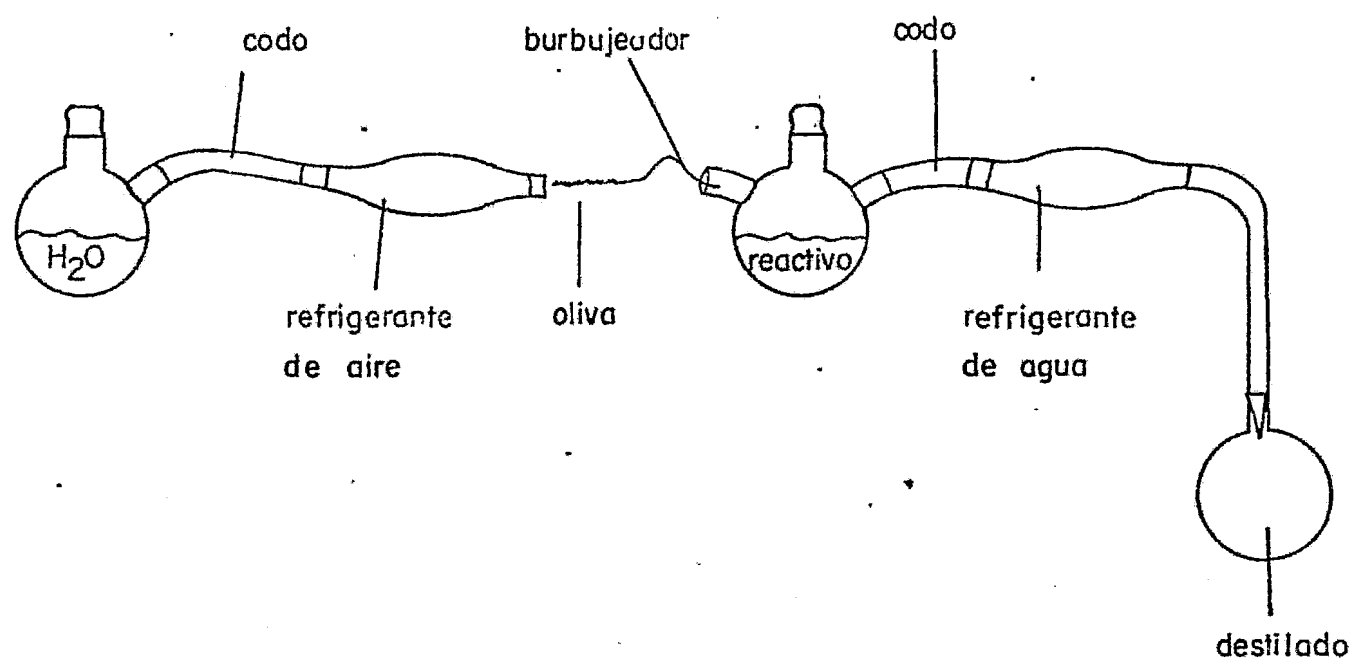
Si se eleva la temperatura del baño de 60 a 65°C el producto es destilado bajo presión reducida. La fenil azida hierve de 49° a 50°C a mm de presión y el rendimiento es de 24g a 25g que representa un 65 a 68% y es de color amarillo pálido aceitoso.

El espectro de IR de la muestra obtenida se indica al final; es el espectro 1.

#### Primer Paso



Esquema del aparato usado en la síntesis.

Segundo paso

Esquema del aparato usado en la síntesis.

III.2 Síntesis de la Trifenil Fosfina Fenilimina.

Haciendo reaccionar la Fenil azida con trifenil fosfina con fuerte calentamiento se obtiene trifenil fosfina fenilimina.



La reacción se lleva a cabo en solución etérea para mejores resultados, se calienta fuertemente con desprendimiento de nitrógeno.

26.2g de trifenil fosfina se disuelven en 170ml de éter absoluto; luego se hace una solución con 11.9g de Fenil azida (1 mol) en 30 ml de éter absoluto y se agrega poco a poco, inmediatamente reacciona. Después de un tiempo se separa el producto como polvo blanco, al cabo de una hora se destila el éter y se filtra la solución con el producto restante previamente enfriado.

De la filtración se obtiene 30.3g de producto casi puro con p.f. de 130-131°C, y de la solución madre se puede obtener 1.2g.

Por recristalización de éter se puede purificar más el producto dando un polvo cristalino ligeramente amarillo con p.f. 131-132°C.

Es soluble un poco en benceno y muy poco en éter de petróleo, es completamente soluble en éter absoluto.

El derivado de la trifenil fosfinimina tiene propiedades ligeramente básicas, es ligeramente soluble en HCl o en  $H_2SO_4$  diluído.

El espectro de IR de la muestra obtenida se presenta en el espectro 2.

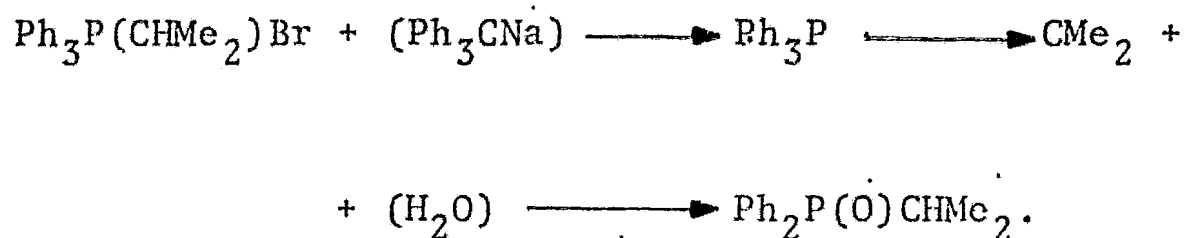
La sustitución de un grupo siguiendo al átomo de fósforo de una fosfina terciaria (por enlace semipolar) entre el fósforo-nitrógeno o carbón por un átomo de oxígeno, puede realizarse fácilmente por hidrólisis; estas sustituciones se ilustran en la reacción siguiente;



La reacción parece ser de muy poco significado preparativo por las necesidades de las técnicas elaboradas para la formación de los intermediarios necesarios. La descomposición propia se produce por una hidrólisis ordinaria y en muchos casos es espontánea, por ataque de humedad atmosférica, especialmente en series de metilenos.

Las iminas se obtienen generalmente para formar hidratos de intermediarios poco estables, especialmente en las series de derivados de arilsulfonimidias, éstos sin embargo son convertidos a óxidos de fosfina por una hidrólisis vigorosa.

La secuencia de reacción para la primera categoría es usualmente conducida sobre formación de intermediarios, por ejemplo;

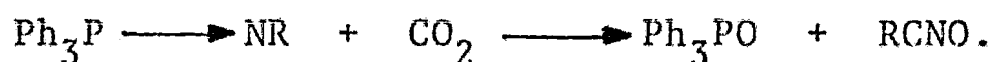


los intermediarios de este tipo se pueden formar de sales cuaternarias en los cuales cuando menos hay hidrógeno, obtenido del primer átomo de carbón. Por la reacción con reactivos como trifenil metil sodio, y otros metales alcalinos, los productos son tratados con  $\text{H}_2\text{O}$ .

Los metilenos son también obtenidos de compuestos de nitrógeno coordinados por la descomposición térmica.

Las fosfoiminas son también compuestos teniendo grupo carbonilos y sulfuros de fosfina, partiendo por eso de grupos de tricarbonilos.

En forma más simple esta forma de descomposición se representa por el ataque de dióxido de carbono.<sup>18,19,52,53 y 54.</sup>



### III.3 Síntesis del Complejo.

El complejo fue preparado por edición lenta del trifenil (P)-fenil(N)- monofosfonitrila (2 moles) a soluciones concen-

tradas de bromuro de níquel (II) (1 mol), en butanol bajo corriente de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita y se mantiene a reflujo hasta la formación de un precipitado, el cual se filtra se lava con butanol y se seca bajo atmósfera de nitrógeno.

El compuesto presenta una temperatura de descomposición a 165°- 167°C, es de color verde y presenta carácter paramagnético.

Los resultados del análisis elemental se dan a continuación:

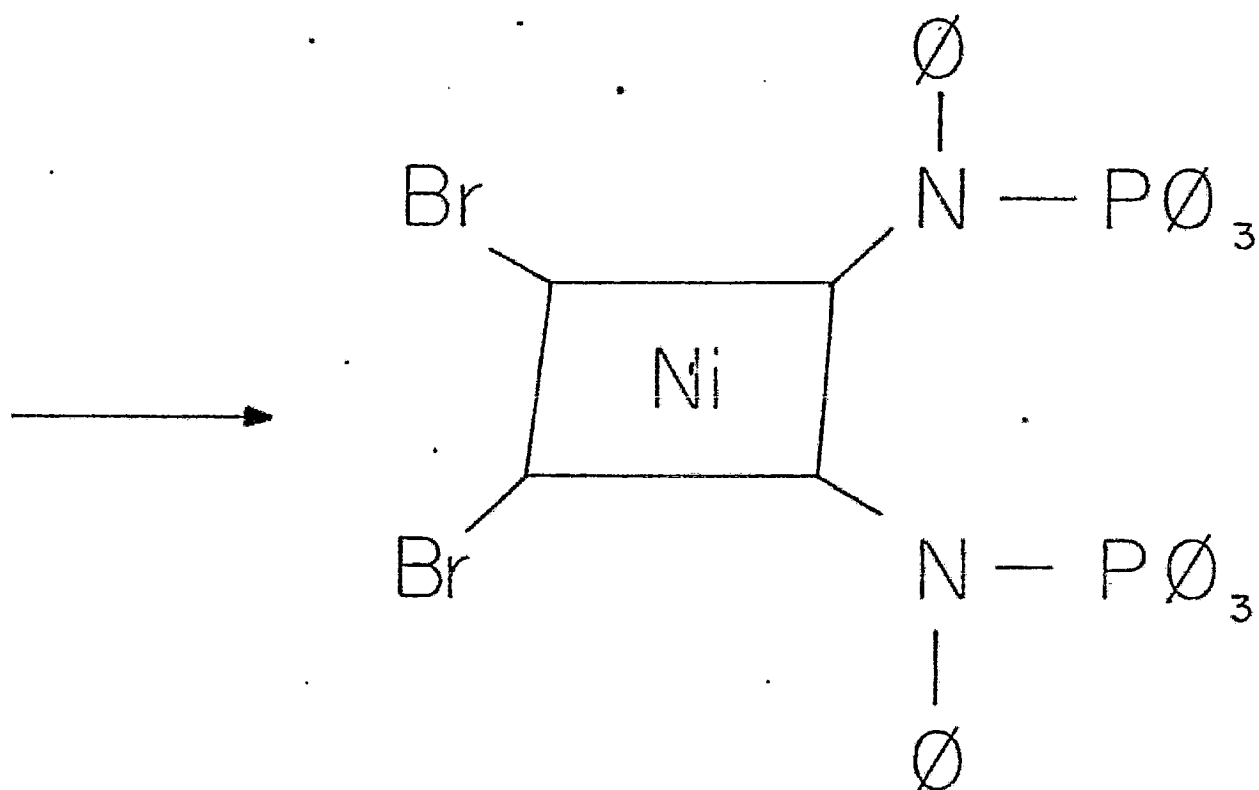
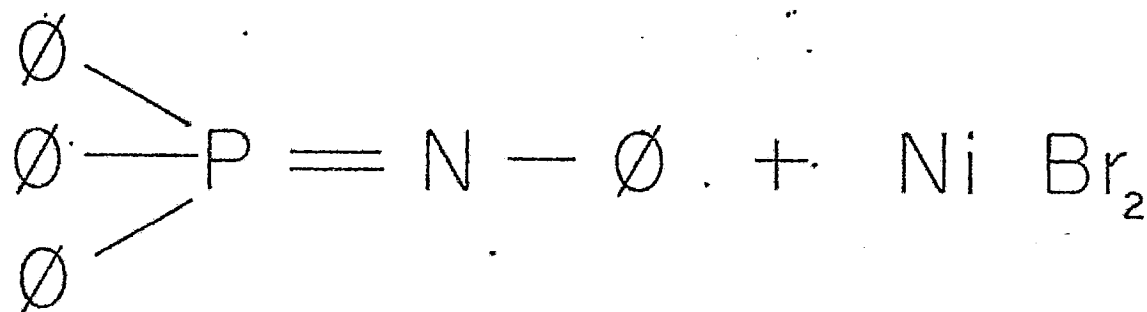
COMPOSICION DE LA MUESTRA

	calculado	encontrado
%Ni	6.32%	6.5%
%N	3.0%	2.8%
%P	6.62%	6.5%
%Br	17.14%	18.0%

El espectro IR del complejo se presenta en el espectro 3.



Complejo obtenido.



#### IV. DISCUSION Y RESULTADOS.

Los datos analíticos obtenidos del complejo indican la presencia de dos moléculas del ligando por átomo sintetizado en complejos del tipo  $L_2NiX_2$ . Todos los intentos de preparación al catión complejo  $(L_4Ni)^{2+}$ , fueron infructuosos, debido probablemente al tamaño de los ligandos.

Los espectros de IR del complejo muestran un número de cambios en la frecuencia de la banda de absorción del ligando y los desdoblamientos del pico indicativo de la coordinación y desplazamiento hacia frecuencia mayores de  $1100\text{ cm}^{-1}$ ; de aproximadamente  $200\text{ cm}^{-1}$  en la frecuencia de absorción del enlace P-N serán los más prominentes. Esto indica que el átomo de níquel se ha coordinado al nitrógeno del monofosfaceno.

El IR lejano de los complejos de bromuro de níquel (II) contienen una absorción fuerte que aparece desplazada con respecto al espectro del ligando. Este modelo es característico de los complejos tetracoordinados de níquel que poseen una simetría  $C_{2v}$ . La absorción del ligando presente se asigna  $\nu(N:-N)$ . Con estas evidencias podemos esperar que los complejos sean tetraédricos con una simetría  $C_{2v}$ . Lo que fue corroborado con los resultados del espectro de absorción.

Las medidas de conductividad molar ( $58.5\text{ mho cm}^2\text{ mole}^{-1}$ ) confirman la naturaleza no iónica de estos complejos, confirmando la estequiometría predicha.

Los espectros electrónicos de los complejos fueron obtenidos en solución, encontrándose las siguientes bandas.

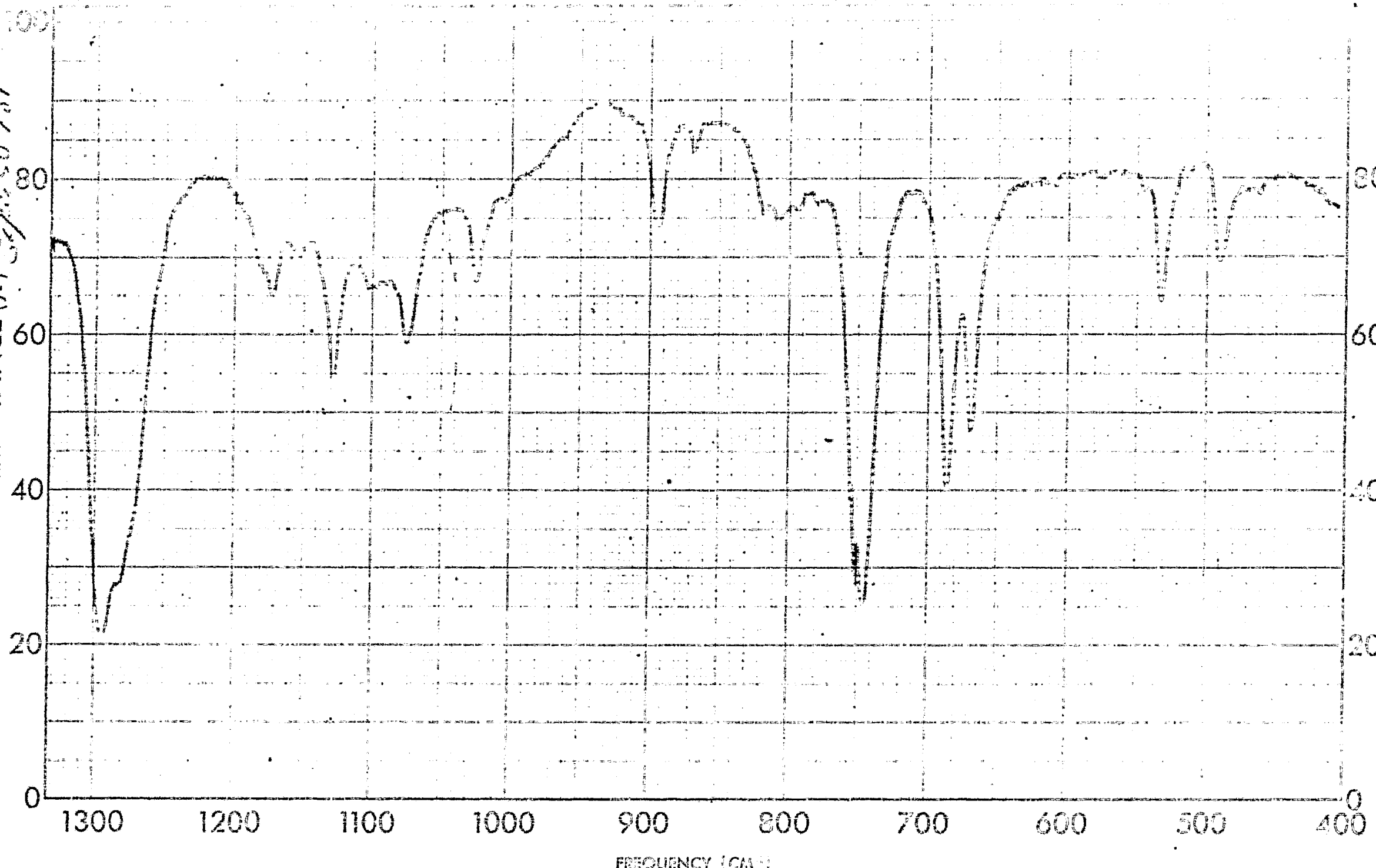
ESPECTRO DE ABSORCION  $m\mu$

Bandas

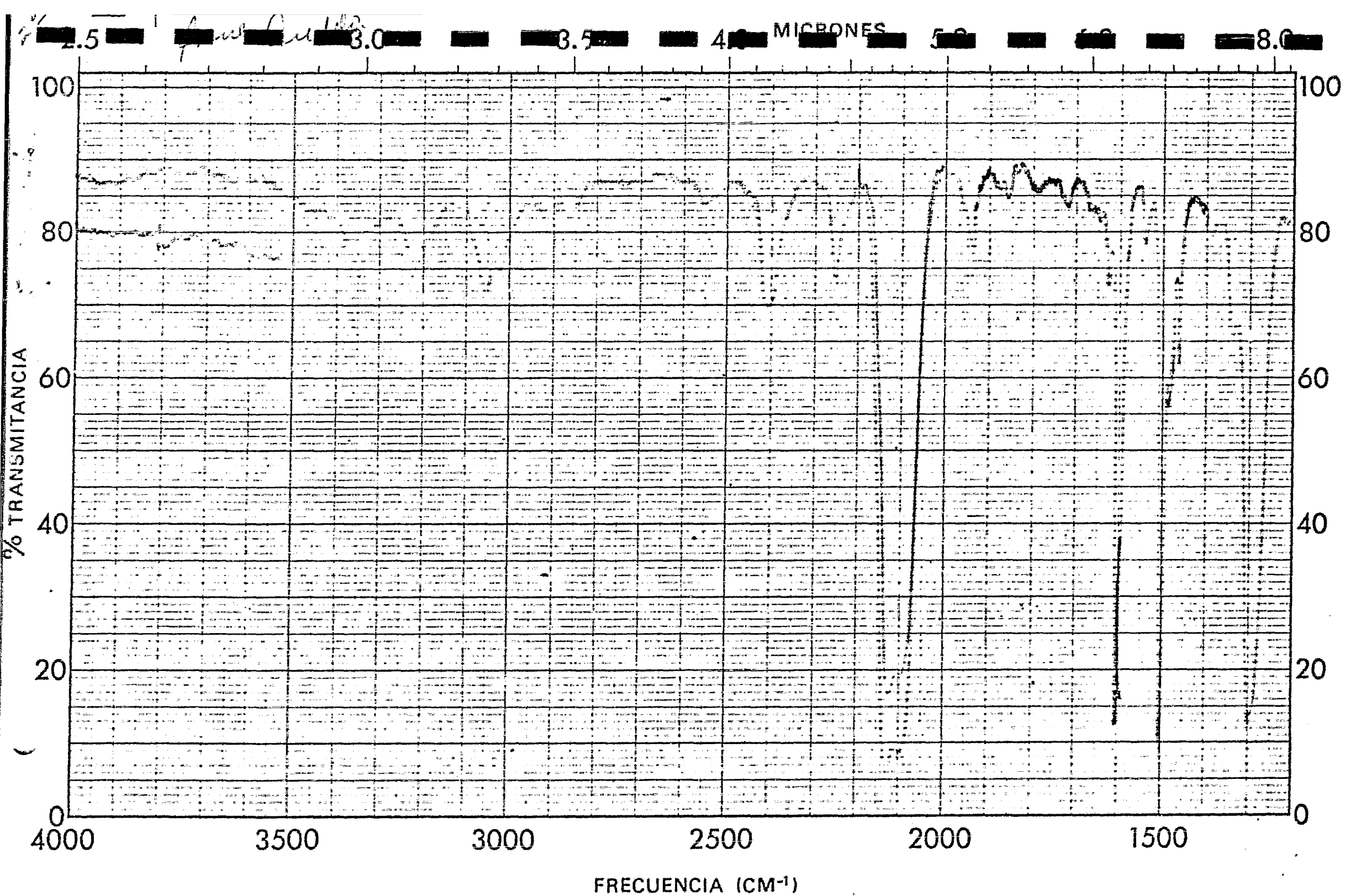
1	552
2	412
3	320-350

Las medidas de susceptibilidad magnética determinadas en una balanza de gouy dan un valor de  $\mu$  correspondiente a 2.75 B.M.

TRANSMITTANCE (%) *2.5/0.50 cm*

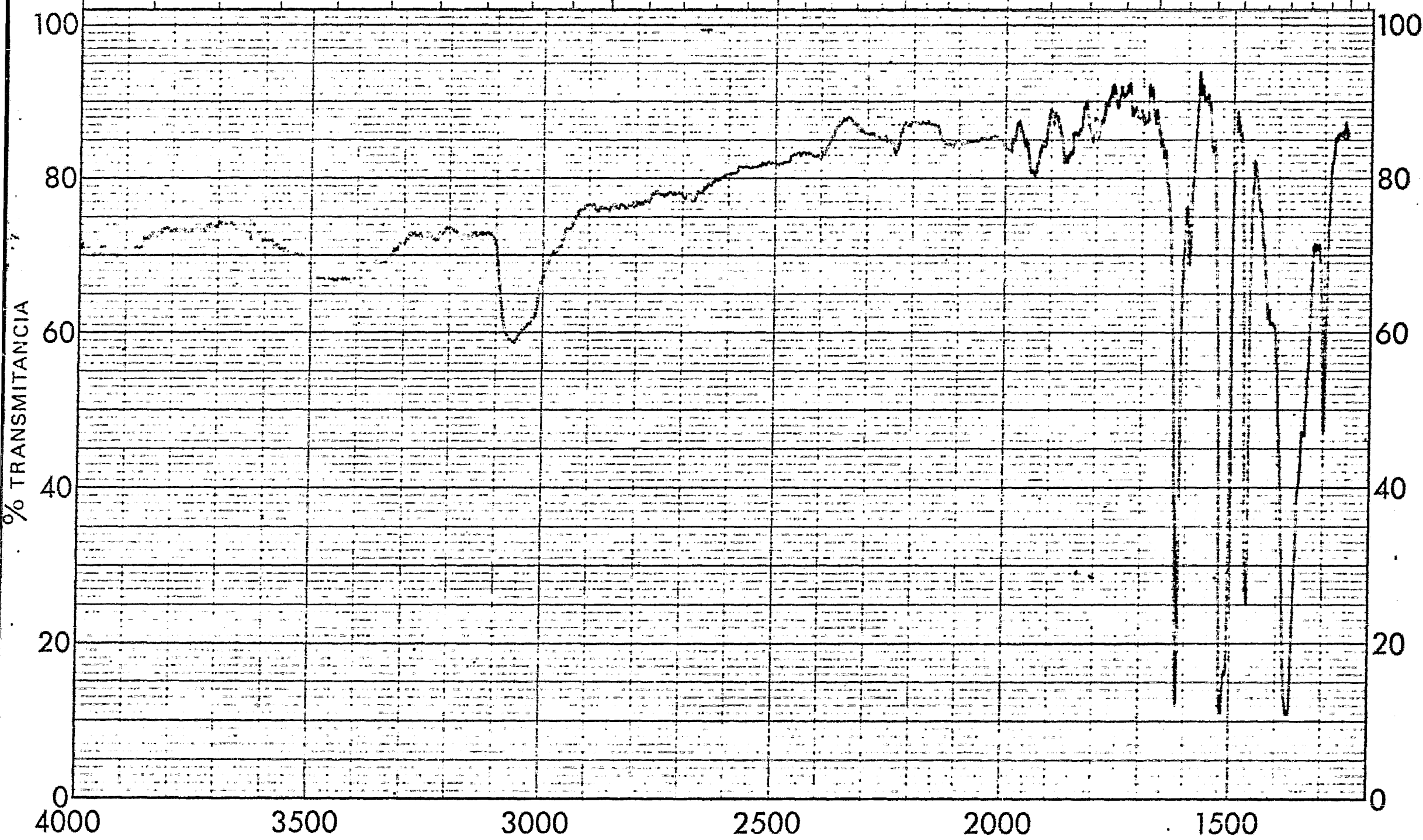


SAMPLE <i>benzen acid</i>	CURVE NO. <i>19978</i>	SCAN SPEED <i>rapid</i>	OPERATOR
ORIGIN <i>Eastman Products</i>	CONC. <i>-</i>	DATE <i>11-30-58</i>	<i>W. J. ...</i>
SOLVENT	CELL PATH <i>-</i>	REMARKS <i>present</i>	
	REFERENCE <i>am</i>		



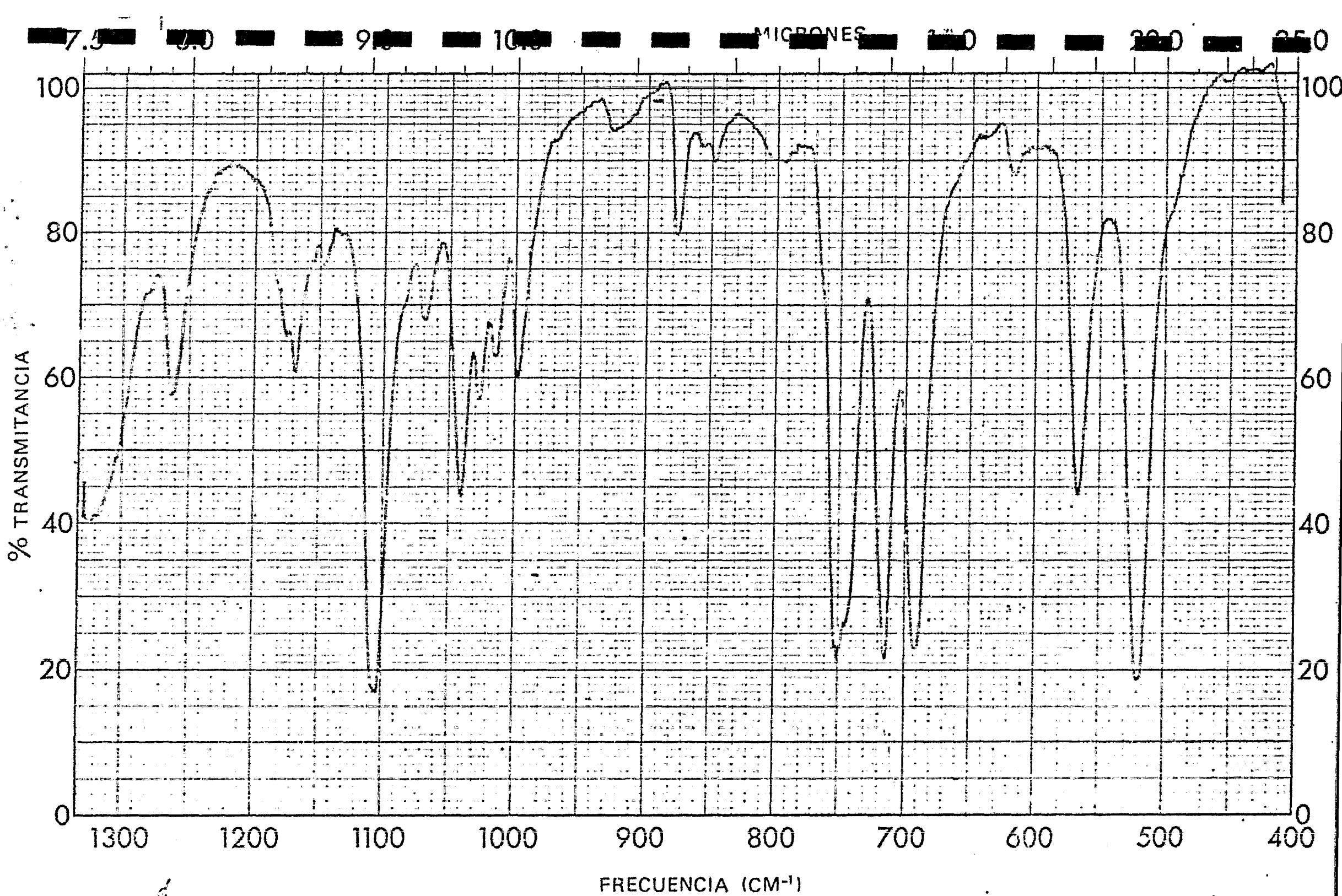
MUESTRA <u>Acet. 20-100</u>	CURVA Nº <u>19978</u>	VEL. DE BARRIDO <u>1/1</u>	OPERADOR _____
ORIGEN <u>Acet. 20-100</u>	CONC. _____	PENDIA <u>1/1</u>	FECHA <u>11/06</u>
	ESPESOR DE CELDA _____	COMENTARIOS _____	
	REFERENCIA _____		

2.5 3.0 4.0 M DNE 5.0 6.0 8.0

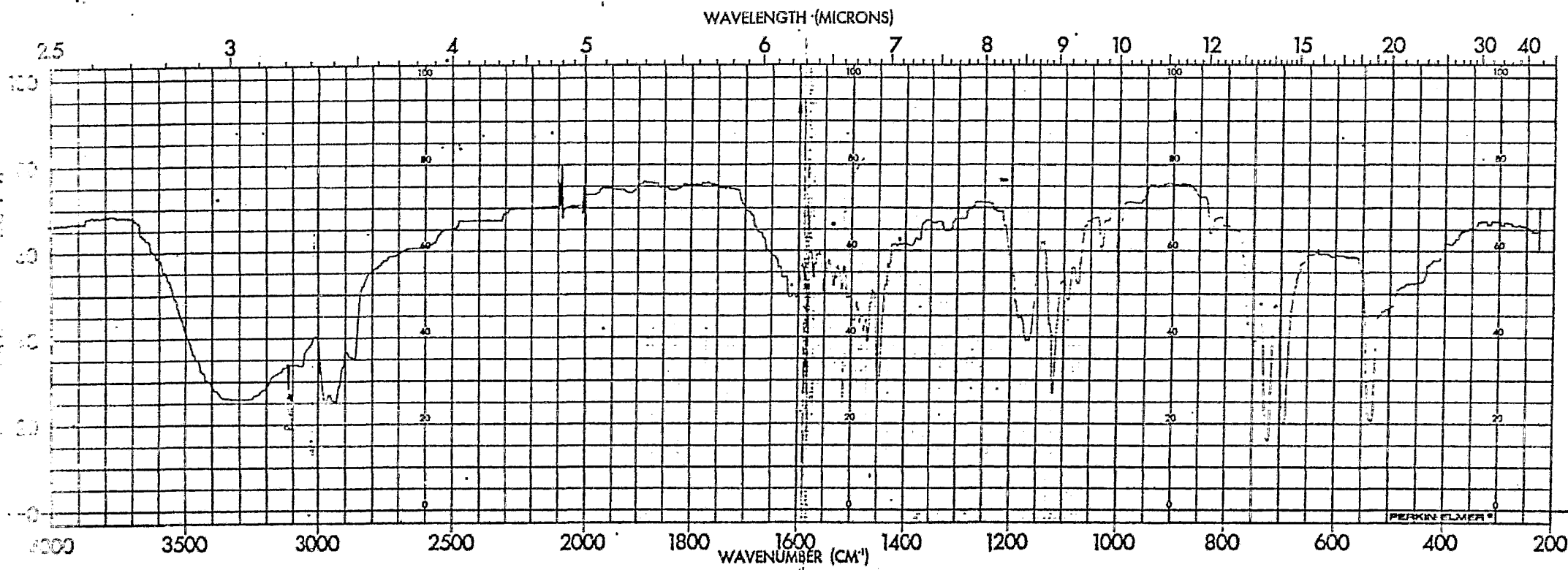


FRECUENCIA (CM<sup>-1</sup>)

MUESTRA <u>6</u> <u>6-P-1000 R</u>	CURVA N° <u>30227</u>	VEL DE BARRIDO <u>L</u>	OPERADOR <u>Lore</u>
<u>...</u>	SONG. <u>-</u>	RENDIJA <u>1</u>	FECHA <u>29/10/76</u>
...	ESPESOR DE CELDA <u>-</u>	COMENTARIOS <u>...</u>	
...	REFERENCIA		



MUESTRA <i>1 = U - 0 (2)</i>	CURVA NO. <i>10227</i>	VEL. DE BARRIDO <i>R</i>	OPERADOR <i>Coxe</i>
<i>...</i>	CONC. <i>—</i>	RENDIJA <i>R'</i>	FECHA <i>5/8/76</i>
<i>...</i>	ESPESOR DE CELDA <i>—</i>	COMENTARIOS <i>...</i>	
<i>...</i>	REFERENCIA <i>...</i>	<i>...</i>	



1126

SPECTRUM NO. 1126

SAMPLE \_\_\_\_\_

ORGN. ethyl alcohol

PURITY \_\_\_\_\_

PHASE liquid

THICKNESS \_\_\_\_\_

1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

DATE 11/15/54

OPERATOR J. L. ...

REMARKS \_\_\_\_\_

MODEL 521 21 SCALE CHANGE \_\_\_\_\_

SPLIT PROGRAM

GAIN 3

ATTENUATOR SPEED 10

SCAN TIME \_\_\_\_\_

SUPPRESSION \_\_\_\_\_

SCALE EXPANSION 1

SOURCE CURRENT 2



## V. BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Pearson, R.G., J. Amer. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).
- 2.- Cotton y Wilkinson. Tratado de Química Inorgánica. Ed. Limusa Miley (1972).
- 3.- Wilson, A. and Carroll D.F. Chem. Ind. 155 (1958) London.
- 4.- Allcock, H. R., "Phosphorus-Nitrogen Compounds. Academic Press (1972).
- 5.- Lipkin, D., U.S. Patente, 192, 921 (1940); C.A. 34, 4836 (1940).
- 6.- Audrieth, L.F., Skinman. R and Toy. A.D.F. Chem. Revs, 32, 109 (1943).
- 7.- Berman, M., Topics in Phosphorus Chem. 7, 311 (1972).
- 8.- Thomas, L.C., Interpretation of the Infraed spectro of Organophosphorus Compounds, Chap 1, Heyden, London (1974).
- 9.- Wiegrabe, W., and Boch, H., Chem. Ber. 101, 1414 (1968).
- 10.- Schmidbaur, H. and Wolfsberger, W., Chem. Ber., 100, 1000 (1967).
- 11.- Kozlov, E.S., Kisilenko, A.A., Sedlov, A.I., and Kirsanov, A.V., Zh. Obshch. Khim. 37, 1611 (1967).
- 12.- Shokol, V.A., Kisilenko, A.A., and Derkach, G.I., Zh, Obshch, Khim. 39, 874 (1962).
- 13.- Hewlins, M.J.E., J. Chem. Soc., B, 942 (1971).
- 14.- Adamson, G.W., and Bart, J.C.J., J. Chem. Soc. A, 1452 (1970)
- 15.- Zhmurova, I.N., and Kirsanov, A.V., Zh, Obshch, Khim., 30, 3044 (1960) (Chem. Abs, 55, 1755c (1961).
- 16.- Zhmurova, I.N., and Kirsanov, A.V., Zh, Obshch, Khim., 32, 2576 (1962). (Chem. Abs, 58, 7848f (1963).

- 17.- Koslov, E.S., Gaidamaka, S.N., and Kirsanov, A.V., J. Gen. Chem. U.S.S.A. 39, 1616 (1969).
- 18.- Staudinger, H., and Meyer, J., Helv. Chim. Acta. 2, 635 (1919).
- 19.- Staudinger, H., and Hauser, E., Helv. Chim. Acta. 4, 861 (1921).
- 20.- Wittig, G., and Schwarsenback, K., Ann. Chem. 650, 1 (1961).
- 21.- Bunting, R.K., and Schmulback, C.D., Inorg. Chem. 5, 533 (1966).
- 22.- Fluck, E. and Golaman, F.L., Z. Anorg. Allgen. 356, 307 (1968).
- 23.- Appel, R. and Haus, A., Z. Anorg. Allgen. Chem. 311, 290 (1961).
- 24.- Appel, R. and Haus, A., Chem. Ber., 93, 405 (1960).
- 25.- Howard, L.G., and Jacobson, R.A., J. Chem. Soc. A. 1203 (1966).
- 26.- Cox, J.W., and Corey, E. R., Chem. Common, 123 (1967).
- 27.- Green, M., Hazeldine, R.N., and Hopkins, G.S.A., J. Chem. Soc. A. 1766 (1966).
- 28.- Yagupsky, M.P., Inorg. Chem. 6, 1770 (1967).
- 29.- Moeller, T., and Westlake, A.W.J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 957 (1967).
- 30.- Chapman, A. C., Holmes, W.S., Paddock, N.L., and Searle, H.T., J. Chem. Soc., 1825 (1961).
- 31.- Becke-Goehring, M., and Leichner, L., Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 3, 590 (1964).
- 32.- Schmutzler, R., Z. Naturforsch., 19b, 1101 (1964).
- 33.- Stokes, H.M., J. Amer. Chem. 15, 198 (1893).
- 34.- Allcock, H.R., Phosphorus-Nitrogen Compounds, p. 113, Academic Press. New York (1972).

- 35.- Becke-Goehring, M. and Fluck, E., *Angew. Chem.* 74, 382 (1962).
- 36.- Emsley, J. and Udy, P.B., *J. Chem. Soc. a.* 3025 (1970); *ibid.*, 768 (1971).
- 37.- Bezman, I.I., and Smalley, J.H., *Chem Ind. (London)* 839 (1960).
- 38.- Seglin, L., Lietz, M.R. and Strange, H., *U.S. Pat* 3, 123, 327 (1966). (*Chem. Abs.* 64, 10810e (1966)).
- 39.- Appel, R., and Buchler, G., *Z. Anorg. Chem.* 320,3 (1963)
- 40.- Edwards, J.O., and Pearson, R.G., *J. Am. Chem. Soc.* 84, 16 (1962).
- 41.- Paciorek, K.L., *Inorg. Chem.* 3, 96 (1964).
- 42.- Ahrland, S., Chatt, J., and Davies, N.R., *Quart Rev. (London)*, 12, 265 (1958).
- 43.- Schwarzenbach, G., *Adven. Inorg. Chem. Radio Chem.*, 3, (1961).
- 44.- Vesejov, M.C. and Labsovskii, L.N., *Vestnick Leningrad Univ.* 15, 3 (1960). (*Chem. abs*, 55 1671 (1951)).
- 45.- Schelleberg, M. and Schwarzenbach, G., *Proc. of Seventh Interrf. Conf. on Coord. Chem. Stockholm, June (1962)* pág. 4 a 6.
- 46.- Parker, A.J., *Proc. Chem. Soc.*, 371 (1953)!
- 47.- Mullike, R.S., a) *J. Phys. Chem.*, 56, 801 (1952). b) *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 811 (1952).
- 48.- Russell, G.A., *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2977 (1957); Gover, T. A. and Porter, G., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A262, 476, (1961).
- 49.- Bond, G.C., *Catalysis by Metals.*, Academic. Press. Inc., New York, (1962).

- 50.- Leach, J.R., Pergamon Pres. London (1962) An Introduction to the Chemistry of Complex Compounds.
- 51.- Coulson, C.A., Proc. Phil. Soc., 33, 11 (1937).
- 52.- Kosolapoff, G.M., Organo-Phosphorus Chemistry. Ziley, New York. (1950).
- 53.- Becke-Gochring, M., Angewandte. Chemistry., 73, 246 (1961).
- 54.- Horner, L., and Hoffman, H., Angewandte, Chemistry, 69, 478 (1956).
- 55.- Briggs, E.M., Brown, Geoffrey, W., J. Inorg. Nucl. Chem. 41, (5) 667-71 (1979) London. Engl.
- 56.- Kuhn, N. and Winter, M., (Fachber). Journal of Organometallic Chemistry. 229, (3) pags. C33-C36 (1982).