



12
2/2000

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

*Síntesis de Complejos de $RH(III)$, $RU(III)$
e $IR(III)$ con Dietilsulfuro y Pentafluoro-
tiofenolato como Ligantes*

T E S I S

Que para obtener el Título de

QUÍMICO

p r e s e n t a

María Guadalupe A. Domenzain Ortega

México, D. F.



1985

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA



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 está 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.

ABREVIATURAS

IR - Infrarojo
RMN - Resonancia Magnética Nuclear
ATD - Análisis Térmico Diferencial
PA - Peso Atómico
ppm - partes por millón
mi - muy intensa
i - intensa
h* - hombro
h - horas de reacción
T - Transmitancia
DMF - Dimetil formamida
Xyl - Xileno
edth₂ - 1,2-etanditíol
abth₂ - o-aminobenzitíol

SIMBOLOS

↑↑ - Reflujo
δ - Desplazamiento químico
J - Acoplamiento químico
°C - Grados centígrados
∅ - Grupo fenilo

INDICE GENERAL

	Pag.
. Abreviaturas y Símbolos	
. INTRODUCCION	1
. <u>CAPITULO I</u>	
ANTECEDENTES	6
. <u>CAPITULO II</u>	
RESULTADOS Y DISCUSION	
II.1 Antecedentes de los sistemas en estudio	22
II.2 Resultados y Discusion	31
. <u>CAPITULO III</u>	
CONCLUSIONES	69
. <u>CAPITULO IV</u>	
PARTE EXPERIMENTAL	72
. BIBLIOGRAFIA	79

INTRODUCCION

Desde hace algunos años, el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la UNAM, ha desarrollado un proyecto de investigación que se propone estudiar la química de los metales del grupo del platino (Ru, Os, Ph, Ir, Pd y Pt) con ligantes polifluorados en los que el átomo o átomos donadores son azufres.

Existen múltiples razones que determinaron la estructuración de un proyecto de esta naturaleza y de entre ellas nos parece importante señalar el hecho de que México es un importante productor de metales nobles, el primer productor mundial de fluorita y el segundo productor mundial de azufre. Evidentemente todo avance en el conocimiento de la química de estos elementos significa una contribución, por modesta que sea, al

desarrollo científico e indirectamente, una aportación al desarrollo tecnológico que involucra recursos naturales de los cuales nuestro país cuenta con reservas considerables.

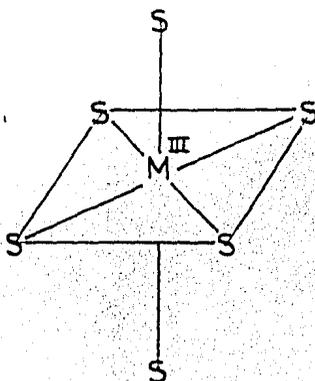
El proyecto de metales nobles con ligantes fluoroazufrados tiene diversos objetivos y de acuerdo a ellos, los trabajos se han enfocado a procesos catalíticos ⁽¹⁾, a estudios estructurales ⁽²⁾, ⁽³⁾, a fijación de nitrógeno molecular ⁽⁴⁾ y a la síntesis de compuestos con una esfera de coordinación perazufrada ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾.

A este último pertenecen los resultados descritos a lo largo de ésta tesis.

En general, los centros metálicos totalmente rodeados por átomos de azufre son de gran interés tanto académico como científico. Además, con ciertos metales en particular, estas especies constituyen sistemas químicos de gran importancia en procesos biológicos, catalíticos, de síntesis, etc. Por ejemplo, la acción del platino como agente anticancerígeno ha sido asociada a la habilidad de este metal para formar enlaces con diversos azufres de los aminoácidos constituyentes de las proteínas ⁽⁷⁾. Se sabe también que en la enzima responsable de la fijación del nitrógeno molecular por ciertos micro-organismos, la nitrogenasa, contiene un centro activo constituido por átomos de fierro y molibdeno que se encuentran en un ambiente totalmente azufrado. Considérese finalmente el envenenamiento de catalizadores, que, frecuentemente se produce por compuestos que contienen azufre y que es el resultado de la formación de compuestos prácticamente

binarios entre este elemento y el metal. Se ha sugerido frecuentemente, que la inconveniencia que representa el envenenamiento, puede transformarse en una enorme ventaja si se encuentran las condiciones adecuadas para sintetizar compuestos azufrados a partir de estos sistemas.

Considerando las situaciones descritas en los párrafos anteriores el propósito de este trabajo fue la síntesis y en su caso, la caracterización y estudio de compuestos de Ru(III), Rh(III) e Ir(III) en que los seis átomos unidos al metal, que determinan la geometría octaédrica normalmente encontrada en estos cationes, fuesen, como se muestra en el siguiente diagrama, átomos de azufre:



Los ligantes seleccionados para el desarrollo de la parte experimental fueron el dietilsulfuro $S(CH_2CH_3)_2$, el cual ha sido extensamente utilizado en química de coordinación tanto por su basicidad como por la información espectroscópica que puede brindar y el pentafluorotiofenolato $SC_6F_5^-$ cuyas propiedades

están siendo continuamente estudiadas por el Depto. de Química Inorgánica mencionado.

Nos parece importante hacer notar que, independientemente de los objetivos particulates de este trabajo, los resultados obtenidos son relevantes también para otras áreas del proyecto. Así; la síntesis de compuestos perazufrados da pie al estudio de sus propiedades catalíticas, de sus características estructurales y de su capacidad para fijar nitrógeno molecular, entre otros.

Para su presentación como tesis, el estudio se ha dividido en cuatro capítulos; en el primero se analizan los antecedentes más significativos de la investigación en este campo, y se discuten los hechos relevantes a la química estudiada en este proyecto. El material de este capítulo reúne recopilaciones previas efectuadas por otros autores hasta el primer semestre de 1980 y el resultado de una investigación bibliográfica, efectuada específicamente para este trabajo que comprende el periodo entre el segundo semestre de 1980 y el primero de 1985. En el segundo capítulo se presentan los resultados obtenidos, se discuten sus implicaciones para, finalmente describir las conclusiones a las que se ha llegado, en el tercer capítulo. En el cuarto capítulo, se describe en forma detallada todo el procedimiento experimental de síntesis y caracterización desarrollado.

La bibliografía se encuentra al final de este trabajo y ha sido numerada progresivamente de acuerdo al orden en que cada una de las citas aparece en el texto.

Al estructurar la tesis de esta manera, una de nuestras inten-

ciones ha sido el facilitar la labor de quienes decidan dedicar tiempo y esfuerzo en buscar nuevos ejemplos de estos elucivos y temperamentales compuestos.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

Aunque la única revisión bibliográfica específicamente enfocada a la recopilación de información sobre compuestos de coordinación perazufrados es la que se presenta en esta tesis, existen varias, que por su relación directa con el tema, contienen información de gran importancia.

Estos trabajos se muestran en la tabla siguiente:

TABLA I.1 Revisiones de compuestos que contienen ligantes azufrados.

AUTOR	CONTENIDO	REFERENCIA
Schrauzer	complejos de 1,2-ditioleño	8
McCleverty	complejos de 1,2-ditioleño	9
Coucovanis	complejos ditio-ácidos y 1,1-ditioleños	10

Continuación. TABLA I.1

AUTOR	CONTENIDO	REFERENCIA
Eisenberg	complejos ditiolato	11
Ali y Livings- tone	complejos quelatos S-N	12
Lindoy	reacciones de complejos con S como ligante	13
McAuliffe y Murray	complejos S-aminoácidos	14
Jorgensen	espectros electrónicos de complejos con S como ligante.	15
Jensen y Jor- gensen	complejos orgánicos con S ₂ y Te	16
Irgolic	complejos orgánicos de Te	17
Livingstone	complejos monotio- β -dice- tona	18
Livingstone	complejos de S, Se y Te	19
Murray y Hart- ley	tioéteres, selenoéteres y teluroéteres en comple- jos de metales de transi- ción.	20
Cole-Hamilton	rodio e iridio	21

La tabla II reúne lo complejos de coordinación perazufrados

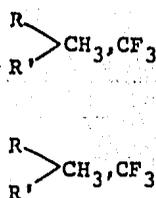
conocidos hasta la fecha. Es interesante notar que los compuestos 23, 24 y 26 han sido sintetizados por el Depto. de Química Inorgánica en que se realizó esta tesis.

TABLA I.2 Complejos de coordinación perazufrados.

Nº	COMPUESTO	REFERENCIA
1	$[\text{Cu}(\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH})_2]$	22
2	$[\text{Cu}(\text{Et}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{Et})_2]$	23
3	$[\text{Ni}_2(\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S})_2]$	24, 25, 26
4	$[\text{Pd}_3(\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S})_3]$	27
5	$[\text{Pd}(\text{S}(\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH})_2)]$	28
6	$[\text{Mo}_2\text{S}_8(\text{HS})_2]^{2+}$	29
7	$[\text{Mo}_2\text{S}_4]^{2+}$	30
8	$[\text{Mo}_3\text{S}_9]^{2-}$	31
9	$[(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoS}_9]$	32
10	$[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SR}_4)]^{3-}$	33
11	$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{S}-\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)_2]^{4-}$	34, 35
12	$[\text{W}_2(\text{VI})\text{W}_2(\text{V})\text{S}_{12}]$	36
13	$[\text{W}_2\text{S}_4]^{2+}$	37
14	$[\text{W}_2\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_8]^{3-}$	38
15	$[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SR})_9]^{3-}$	38, 39
16	$[\text{M}_2\text{Fe}_7\text{S}_8(\text{SR})_{12}]^{3-}$	M=Mo, W 38
17	$[\text{M}_2\text{Fe}_7\text{S}_8(\text{SR})_{12}]^{4-}$	M=Mo, W 38
18	$[\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2]^{3-}$	38
19	$[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{3-}$	40

Continuación. TABLA I, 2

Nº	COMPUESTO	REFERENCIA
20	$[S_5FeS_2WS_2]^{2-}$	41
21	$[S_5FeS_2MoS_2]^{2-}$	41
22	$[(\emptyset S)_2FeS_2MoS_2]^{2-}$	41
23	$[Pt(SC_6F_5)_2(SEt_2)_2]$	42
24	$[Pt(RSR'SR)(SC_6F_5)_2]$	42
25	$[Ru(S_2P\emptyset_2)_3]$	43
26	$[Pd(RSR'SR)(SC_6F_5)_2]$	44
27	$[Rh(S_2CMe)_3]$	45



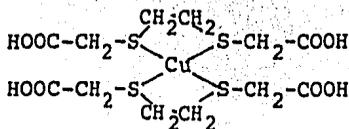
Evidentemente el número de compuestos de coordinación perazufrados es extremadamente bajo en comparación con el número de sustancias que pueden encontrarse en otras áreas. Este hecho no es solamente producto de una clasificación demasiado exigente sino, a nuestro juicio, un reflejo de la mucho menor capacidad de coordinación de los ligantes azufrados, comparada con la de otros átomos donadores; de las dificultades encontradas para la síntesis de este tipo de compuestos; de la inestabilidad relativa de los complejos perazufrados y de la juventud del tema.

COBRE (Cu)

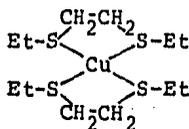
Debido al interés por los complejos de cobre en procesos bioquímicos, se realizaron estudios con este metal en sus dos estados de oxidación.

En general cobre(I) presenta una mayor afinidad por tioésteres que cobre(II).

Se sintetizaron complejos 1:2 de cobre(I) con tioésteres de ácidos carboxílicos multidentados (22).



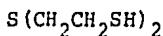
La geometría alrededor del átomo de cobre es un tetraedro. Cuando se emplean ligantes del tipo $\text{COOH-(CH}_2)_n\text{S(CH}_2)_2\text{S(CH}_2)_n\text{COOH}$ la estabilidad decrece a medida que el valor de n aumenta; por esta razón no han podido sintetizarse complejos en los que $n=4$. Por otra parte, se preparó un compuesto empleando tioésteres bidentados como $\text{RS-(CH}_2)_2\text{-SR}$ (23).



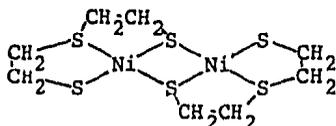
En éste caso la geometría es aproximadamente tetraédrica.

NIQUEL (Ni)

En la literatura no se encuentra ningún complejo de níquel con tioésteres monodentados, sin embargo se realizaron estudios de dichos complejos con tioésteres tridentados del tipo:



Se sintetizó el compuesto siguiente: (24), (25), (26)

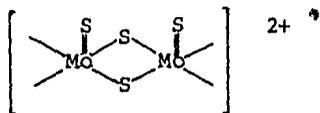


La geometría alrededor de los dos átomos de níquel es plano cuadrada

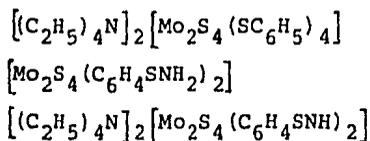
MOLIBDENO (Mo)

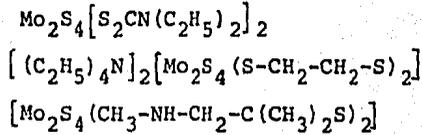
Stieffel y sus colaboradores⁽³⁰⁾, en reconocimiento de la importancia de los enlaces con azufre en la catálisis heterogénea de Mo utilizada en los procesos redox industriales y en el sitio que contiene al molibdeno en la enzima nitrogenasa, dirigieron sus estudios a la química de coordinación de complejos Mo-S; y han realizado una gran cantidad de trabajos desde 1980 hasta la fecha.

En su primer trabajo, reportado en 1980, utilizan un complejo sintetizado anteriormente por Muller⁽⁴⁶⁾: $[(NH_4)_2 Mo(S-S)_6] \cdot 2H_2O$, en un procedimiento general de preparación de complejos que contengan la especie $[Mo_2S_4]^{2+}$:



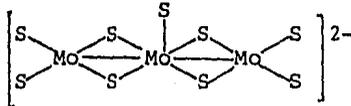
De este modo, se sintetizaron los siguientes complejos:





Los compuestos anteriores fueron caracterizados por espectroscopía IR así como por sus propiedades electroquímicas (voltamogramas).

Posteriormente, en 1983, Stieffel reportó la reacción térmica de la especie $[\text{MoS}_4]^{2-}$ en N,N-dimetil formamida para rendir $[\text{Mo}_3\text{S}_9]^{2-}$ (30)

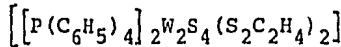


ion trinuclear $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_9]$

El compuesto se caracterizó por espectroscopía IR, mediciones electroquímicas y se determinó su estructura por difracción de rayos X. Este último análisis muestra dos tetraédros externos de unidades de MoS_4 quelatadas a una pirámide cuadrada central de MoS .

Los complejos $[\text{M}_3\text{S}_9]^{2-}$ son formulados como compuestos de valencia mixta (VI), (IV), (VI).

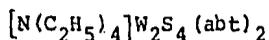
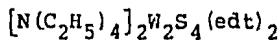
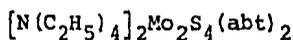
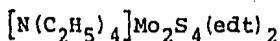
El mismo grupo, en enero de 1984, estudió reacciones de tetratio-metalatos, $[\text{MS}_4]^{2-}$ (M=Mo, W) para preparar compuestos que contengan $[\text{M}_2\text{S}_4]^{2+}$ (30). Se discute la estructura del siguiente complejo:



Estudian comparativamente al molibdeno y al tungsteno ya que complejos de ambos metales presentan propiedades espectroscópicas

y estructuras muy similares.

En el mismo trabajo se reporta la síntesis de los siguientes complejos:



A pesar de que reacciones de $[\text{MoS}_4]^{2-}$ con edth_2 y abth_2 no producen nuevos compuestos, las reacciones correspondientes con $[\text{WS}_4]^{2-}$ llevan al conocimiento de nuevas rutas para la formación de especies del tipo $[\text{W}_2\text{S}_4]^{2+}$.

Anteriormente se reportaron compuestos en la literatura con $[\text{W}_2\text{S}_4]^{2+}$ pero se siguieron métodos diferentes (47).

Otro grupo de investigadores encabezado por Coucouvanis, estudiaron la síntesis y caracterización estructural de $[(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoS}_9]^{(32)}$. El objeto de su trabajo fue sintetizar complejos polinucleares siguiendo su interés por obtener información estructural del sitio que contiene al molibdeno en la enzima nitrogenasa. Para preparar estos complejos polinucleares, utilizaron el anión ya conocido por Stieffel, $[\text{MoS}_4]^{2-}$, como un ligante quelato para el hierro.

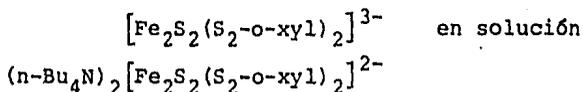
Hasta 1981, el compuesto sintetizado es el primer complejo mononuclear de Mo(IV) con una esfera de coordinación de $[\text{MoS}_5]$, conteniendo al grupo $[\text{MoS}]^{2+}$.

HIERRO (Fe)

Holm y sus colaboradores enfocaron su investigación al estudio

de complejos de hierro y azufre. Reportó la configuración y propiedades del complejo $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SR}_4)]^{3-}$ (33). Estudió compuestos en los cuales se encuentra al hierro como grupo prostético; en particular se refieren a proteínas de ferredoxina reducida.

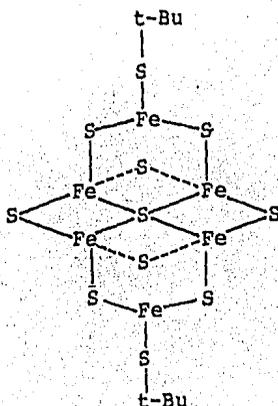
Sintetizan complejos cuyas propiedades espectroscópicas son muy similares a dichas proteínas. Entre ellos se citan:



El mismo autor, siguiendo la misma ruta, pero conjuntamente con Christou, realizó la síntesis del compuesto: $\text{Li}_4[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{S-t-C}_4\text{H}_9)_2]^{36}$, el cual contiene tres tipos de puentes con átomos de azufre.

Posteriormente con Ibers y Sabat, sintetizaron el siguiente compuesto: $(\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{O})_4[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{S-t-C}_4\text{H}_9)_2]$, logrando formar el cuarto tipo de compuestos caracterizados estructuralmente que contienen Fe/S/SR^{35} .

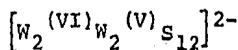
Realizaron un estudio muy completo para la determinación de su estructura. Entre los resultados obtenidos; encontraron que las unidades Fe-S poseen una gran simetría:



TUNGSTENO (W)

Mientras se desarrollaban trabajos con hierro y molibdeno, también se investigaron complejos con tungsteno como ion metálico central. Se eligió a este metal por su capacidad para formar compuestos con alto contenido de azufre.

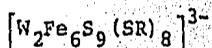
Se sintetizó el primer complejo tetranuclear con dos átomos de W(VI) y dos átomos de W(V), enlazados por dos puentes dobles de átomos de azufre⁽³⁶⁾. Los dos diferentes estados de oxidación del metal, permiten observar dos geometrías diferentes; de esta manera, el anión consiste de dos pirámides cuadradas con dos tetraédros de $[WS_4]$.

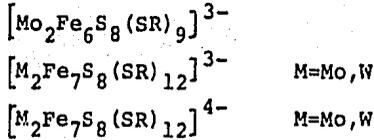


Hasta este momento se han descrito los trabajos en los cuales se encuentra un metal determinado; sin embargo, otro tipo de investigaciones se enfocan hacia la formación de compuestos heteronucleares, es decir, que contengan tanto al hierro como al molibdeno, o bien, tanto al molibdeno como al tungsteno, etc.

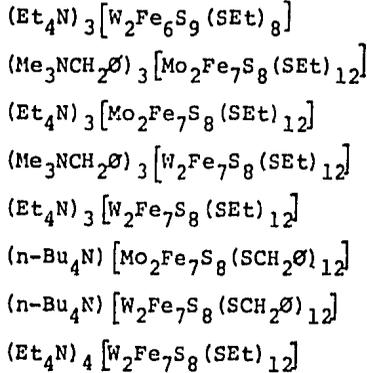
Entre ellos, encontramos nuevamente estudios de Holm, quien hace hincapié en la formación de compuestos de Fe-Mo-S y sus contrapartes con tungsteno, debido a los estudios espectroscópicos recientes de las proteínas Fe-Mo de la nitrogenasa y del cofactor Fe-Mo obtenido de la misma⁽³⁸⁾.

De acuerdo a su interés, prepararon 8 complejos partiendo de los siguientes compuestos:



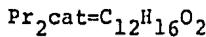


Los complejos preparados son los siguientes:

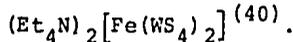
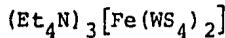


Para la caracterización de los complejos anteriores, se cuenta con tablas de parámetros espectrales de Mossbauer, espectros de RMN protónica y con voltamogramas cíclicos.

Siguiendo la misma línea de trabajo, Holm, en 1981 sintetizó el siguiente compuesto: $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SEt})_6(\text{Pr}_2\text{cat})_2]^{4-}$ (39).



Dos años más tarde, otro grupo de investigadores encabezado por Hoffman, sintetizó los complejos: $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2]$

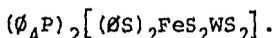
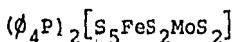
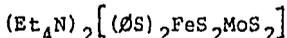
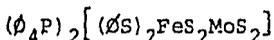
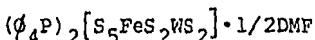


Los compuestos fueron caracterizados por espectroscopía IR, U.V.-visible y voltametría cíclica. Los complejos presentan momentos magnéticos consistentes con la presencia de tres electrones desaparea-

dos, por otra parte, se encuentra que los espectros de RPE de estos compuestos son muy similares a los de las proteínas Fe-Mo de la enzima nitrogenasa.

En el mismo año se estudiaron rutas de síntesis de complejos Fe-Mo-S guiados por la importancia de comprender el funcionamiento del sitio catalítico, para la reducción del N_2 , en la enzima mencionada anteriormente. Coucouvanis, quien había realizado estudios sobre complejos de molibdeno, intentó sintetizar compuestos de Fe y Mo empleando al ion $[MoS_4]^{2-}$ (o bien $[WS_4]^{2-}$), además de hacer reaccionar con $[Mo_2Fe_6S_{11}]$ (41).

Los compuestos preparados son los siguientes:

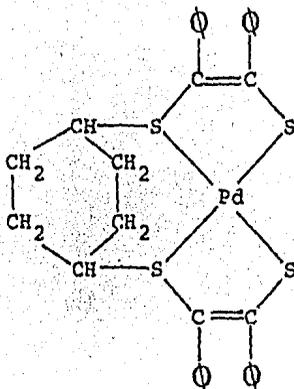


PALADIO (Pd)

Trabajos realizados con paladio como ion metálico central, han sido importantes desde hace varios años.

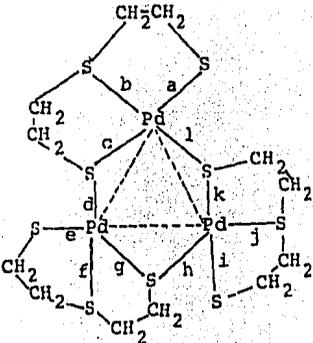
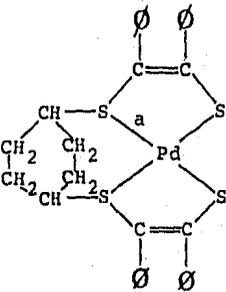
McPartlin y Stephenson estudiaron la formación de materiales poliméricos del tipo: $[Pd_3((S(CH_2)_2)_2S)_3]$ los cuales se sintetizan con ligantes tiolatos como $[S(CH_2)_2]_2S$ (27).

Al analizar su estructura por difracción de rayos X se observa que cada metal se encuentra en un cuadrado distorsionado. Por otra parte, Clark et al, sintetizaron el siguiente compuesto (28):

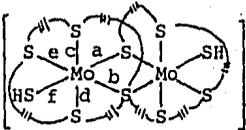
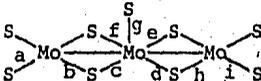
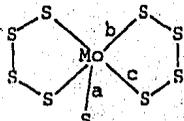


Por último, después de realizar la revisión bibliográfica presentada, nos parece importante señalar que en este tipo de investigaciones se encuentran muy frecuentemente análisis de estructuras por difracción de rayos X. A manera de resumen, en la tabla siguiente presentamos las distancias encontradas de M-S para complejos que contengan un ambiente totalmente azufrado.

Continuación. TABLA I.3

COMPLEJO	M-S OBSERVADA (Å)	REFERENCIA
	<p>a 2.30 b 2.34 c 2.29 d 2.31 e 2.15 f 2.23 g 2.41 h 2.30 i 2.30 j 2.31 k 2.31 l 2.36</p>	27
	a 2.300 (3)	28

Continuación. TABLA I.3

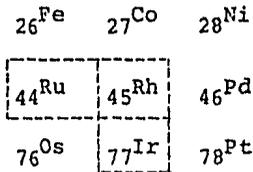
COMPLEJO	M-S OBSERVADA (Å)	REFERENCIA
 <p data-bbox="224 624 364 656">$M = -(CH_2)_3^-$</p>	<p>a 2.320 (1)</p> <p>b 2.380 (1)</p> <p>c 2.461 (2)</p> <p>d 2.483 (2)</p> <p>e 2.537 (2)</p> <p>f 2.471 (2)</p>	29
	<p>a 2.134 (4)</p> <p>b 2.231 (3)</p> <p>c 2.429 (3)</p> <p>d 2.369 (3)</p> <p>e 2.389 (3)</p> <p>f 2.388 (3)</p> <p>g 2.086 (4)</p> <p>h 2.251 (3)</p> <p>i 2.136 (3)</p>	31
	<p>a 2.128 (1)</p> <p>b 2.331 (1)</p> <p>c 2.387 (1)</p>	32

CAPITULO II

RESULTADOS Y DISCUSION

II.1 Antecedentes de los sistemas en estudio

Probablemente en ningún otro lugar del sistema periódico, excepto entre los elementos lantánidos, se presentan semejanzas químicas tan pronunciadas entre los elementos horizontalmente adyacentes, como en las triadas del grupo del platino



Las semejanzas verticales también son considerables aunque aquí, estas son más significativas entre los elementos de la segunda y tercera triada.

Los tres metales considerados en éste estudio;

$_{44}\text{Ru} [\text{Kr}] 4d^7 5s^1$	PA=101.070
$_{45}\text{Rh} [\text{Kr}] 4d^8 5s^1$	PA=102.905
$_{77}\text{Ir} [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^7 6s^2$	PA=192.200

presentan una amplia gama de estados de oxidación, de los cuales se han caracterizado rigurosamente los siguientes:

Ru 0, II, III, IV, V, VI, VII y VIII

Rh 0, I, II, III y IV

Ir 0, I, II, III, IV y VI

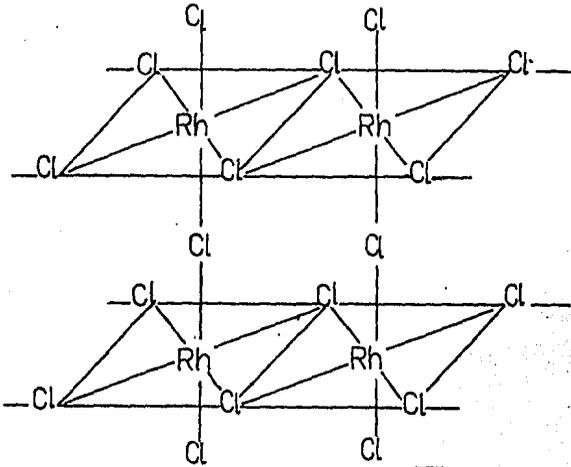
Estos metales se encuentran en la naturaleza en cantidades extremadamente pequeñas. La abundancia acumulada de los tres en la litósfera es de, aproximadamente, 1×10^{-7} % (48).

En forma masiva, el rutenio es gris, frágil y posee una dureza considerable, mientras que el rodio y el iridio son metales blandos, duros y relativamente dúctiles.

El rutenio tiene un punto de fusión de 2400°C y un radio iónico de 0.72 Å para Ru(III) con número de coordinación seis. El número de oxidación más frecuentemente encontrado es el II. Ru(III) es el número de oxidación mas bajo para el que se conocen compuestos binarios caracterizados adecuadamente por ejemplo RuCl_3 .

El rodio tiene un punto de fusión de 1966°C y un radio iónico de 0.72 Å para Rh(III) con número de coordinación seis. El número de oxidación III es el más frecuentemente encontrado para rodio. Es interesante el hecho de que el tricloruro de rodio preparado por reacción directa entre sus elementos, es esencialmente diamagnético.

Si se tratara de un compuesto iónico del tipo $\text{Rh}^{3+}\text{Cl}_3^-$ se esperaría que el compuesto presentara un fuerte carácter paramagnético. Sin embargo el producto obtenido contiene a los átomos de rodio octaédricamente coordinados a seis átomos de cloro, formando un polímero tridimensional como se muestra en la siguiente figura:

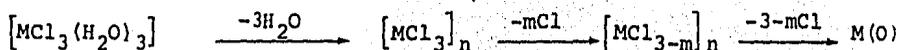


Esta tendencia a formar sistemas poliméricos con fórmula mínima $[\text{RhX}_3]_n$, se presenta también para los metales rutenio e iridio y es relevante en relación a los resultados obtenidos en este estudio.

El iridio presenta el punto de fusión más alto de entre los considerados aquí, 2454°C , y es también el de mayor radio iónico con 0.80 \AA para Ir(III) en un ambiente hexacoordinado. Como antes, el número de coordinación más frecuente en los compuestos de iridio es el III.

Para los tres metales se conocen los tricloruros trihidratados, $[\text{MCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ $\text{M}=\text{Ru}, \text{Rh}$ e Ir ; usadas en este trabajo como materias primas. Estos compuestos son térmicamente inestables descomponien-

dose con la formación de los tricloruros anhidros que genera cloruros inferiores y produciendo al final del proceso de descomposición el metal libre de acuerdo a la siguiente secuencia: (49)



Este patrón de descomposición térmica está, como se verá en la discusión que sigue, relacionado con el comportamiento térmico encontrado en éste trabajo.

En relación a los ligantes, los únicos comentarios que parecen relevantes en este estudio, se refieren al ión pentafluorotiofenolato $(SC_6F_5)^-$, ya que el dietil sulfuro es una base de Lewis bien conocido y extensamente utilizado en la síntesis de compuestos de coordinación.

Como se mencionó antes, el pentafluorotiofenolato es un pseudohalógeno, o sea, un "agregado químico que semeja el comportamiento de los halógenos y, por ejemplo, se combina con hidrógeno para formar un ácido y con plata para formar una sal insoluble en agua" (50).

Quizás la propiedad más estudiada de los pseudohalógenos es su capacidad para formar compuestos de coordinación con metales de transición.

En general, la gran reactividad de los pseudohalógenos se asocia -como en el caso de los halógenos mismos- con la relativamente alta electronegatividad de estas especies químicas. La electronegatividad grupal, es decir, la electronegatividad de entidades químicas complejas, es un tema controvertido, pero los datos disponibles para

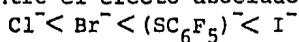
el grupo $(SC_6F_5)^-$ lo colocan muy cercano al bromo según se muestra en la siguiente tabla:

TABLA II.1 Electronegatividad

	Pauling	Sanderson	Alfred Rochow	Mulliken
F	3.98	8.92	4.10	3.90
Cl	3.16	3.28	2.83	2.95
Br	2.96	2.96	2.74	2.62
SC_6F_5		2.73 (—)	2.76 (---)	
I	2.66	2.50	2.21	2.52

La evidencia experimental disponible muestra que mientras las reacciones de sustitución de cloruros por $(SC_6F_5)^-$ son prácticamente cuantitativas, los intentos de sustituir bromo y más aún para el yodo, producen mezclas o sistemas no reaccionantes, lo cual puede atribuirse en parte, a la electronegatividad asociada a este grupo.

Otro aspecto importante es la reactividad del ión pentafluorotiofenolato con respecto a los ligantes que se encuentran en posición trans a él -no es posible hacer aquí la distinción entre los efectos cinéticos y termodinámicos- que se ha estimado ocupa un lugar entre el efecto asociado al bromo y al yodo: ⁽⁵¹⁾

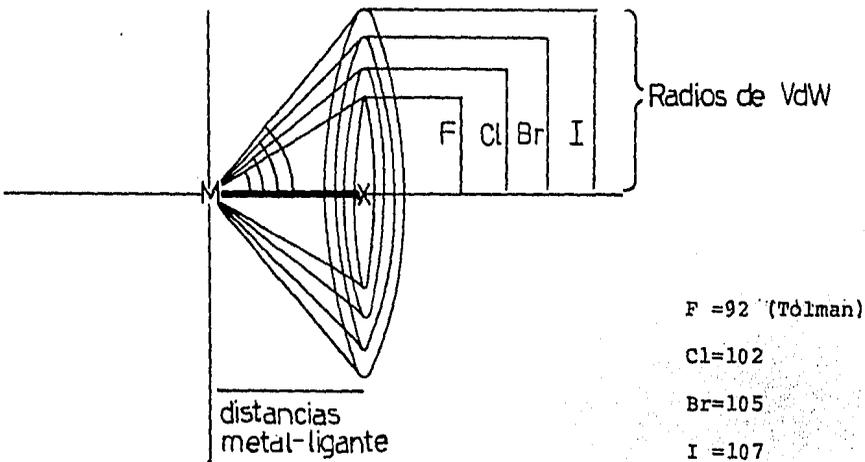


lo que indica que en compuestos que contengan grupos $(SC_6F_5)^-$ la

substitución de ligantes trans a éste, se ve favorecida en relación a las reacciones equivalentes con compuestos análogos clorados.

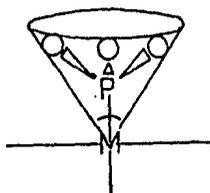
Sobre este comportamiento existen múltiples evidencias experimentales⁽⁵²⁾.

Finalmente es conveniente analizar el aspecto estérico en relación al ion $(SC_6F_5)^-$. Tolman⁽⁵³⁾ ha planteado un procedimiento para estimar la habilidad de un ligante para competir por posiciones de coordinación alrededor de un metal, en términos exclusivamente de su tamaño. Bajo este procedimiento se obtiene un cono cuyo ápice está centrado en el núcleo metálico y que encierra el volumen mínimo que ocupa el ligante. El siguiente diagrama muestra las distancias a considerar para los conos de diferentes halogenuros:

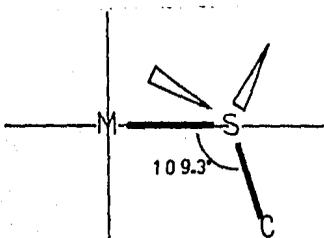


Al construir estos conos se obtiene, para cada uno, el ángulo del ápice, θ , conocido como parámetro estérico.

Este método brinda excelentes resultados para el caso de ligantes simétricos respecto al eje metal-átomo donador, como es el caso de los halógenos considerados antes, o para los derivados de N, P y As, por ejemplo:

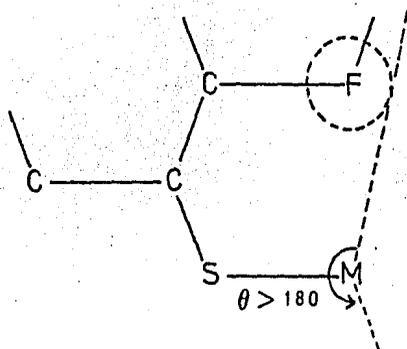


Desafortunadamente, para ligantes asimétricos respecto al eje metal-átomo donador, los parámetros estéricos obtenidos son mucho menos significativos -en algunos casos irrelevantes- y sólo pueden ser usados como indicadores generales y aproximados de los requerimientos estéricos de los ligantes considerados. Este es el caso del anión pentafluorotiofenolato que, debido a la geometría pseudotetraédrica del átomo de azufre, es asimétrico respecto al eje M-S como se indica en el siguiente diagrama.:

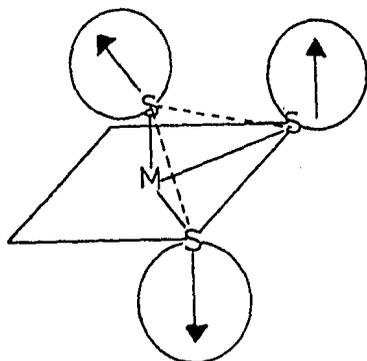


A pesar de esta grave limitación, es interesante contar con una indicación, por aproximada que ésta sea, de los factores estéricos involucrados con el ligante usado en este trabajo.

cuentran en un mismo plano, como se muestra en la siguiente figura, tiene un ángulo superior a los 180° ;



A partir de estos dos valores para θ , es evidente que el $(SC_6F_5)^-$ ocupa un volumen considerable alrededor del metal y se puede esperar que existan restricciones estéricas de mayor importancia conforme aumente el número de ligantes coordinados. Por otro lado, la propia asimetría de este ligante hace posible la existencia de diversos arreglos como el que se muestra en la figura, de tal forma, que minimizen las repulsiones estéricas:



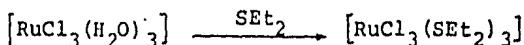
A continuación se describen y discuten los resultados experimentales obtenidos para cada uno de los metales utilizados a lo largo

de este trabajo.

II.2 Resultados y Discusión

RUTENIO

Fergusson et al ⁽⁵⁴⁾, citan la preparación del complejo tricloro tridietilsulfuro rutenio(III) ($[\text{RuCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$), partiendo de la solución -aguas madres- restante de la obtención del dímero del mismo compuesto, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{SEt}_2)_4]$, la cual se evapora al alto vacío hasta que se observa la formación del producto en forma de cristales rojos. Obtener el monómero $[\text{RuCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$ de esta manera, presenta el inconveniente de que al evaporar la solución al alto vacío, se observa tanto la formación del producto deseado -cristales rojos- como de cristales negros de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{SEt}_2)_4]$. Es muy difícil lograr una separación adecuada de los dos complejos; por lo tanto se hizo una modificación sobre la técnica empleada por Fergusson et al, utilizando al dietilsulfuro como ligante y como disolvente. De esta manera se favorece la formación del monómero que nos interesa.

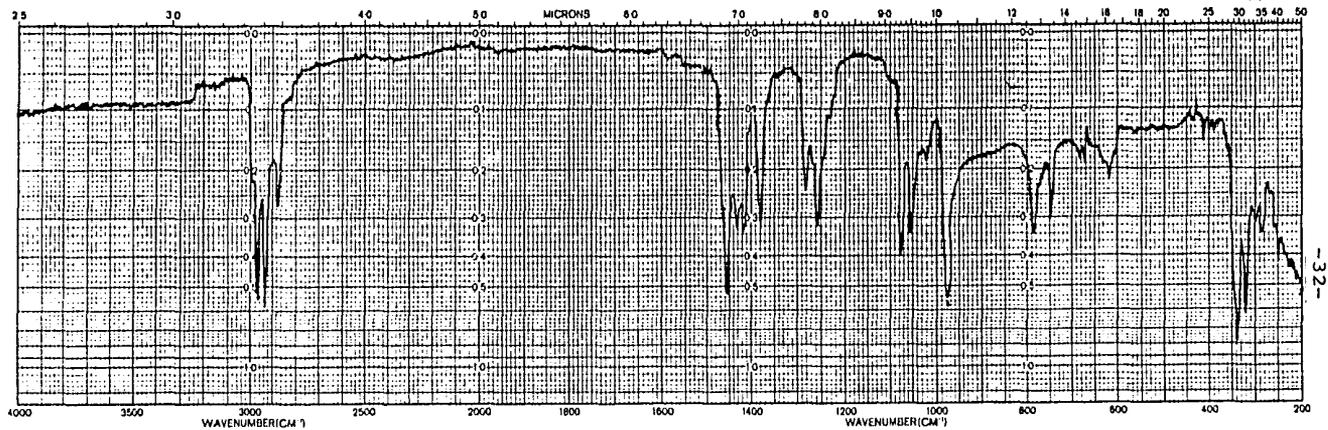


Los resultados de espectroscopía IR y análisis elemental para el complejo obtenido se muestran a continuación:

Análisis Elemental de $[\text{RuCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$

	%C	%H
Calculado	30.167	6.2796
Encontrado	30.7327	6.3903

Figura II.1 Espectro IR del compuesto $[\text{RuCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$

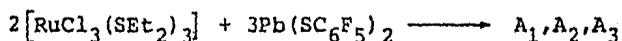


Bandas características del grupo SEt_2

2980 (mi), 2940 (i), 2880 (i), 1460 (i), 1380 (i), 1260 (i)

El estudio de la interacción entre esta materia prima y el pentafluorotiofenolato de plomo, se realizó bajo tres conjuntos diferentes de condiciones de reacción indicadas en la tabla siguiente:

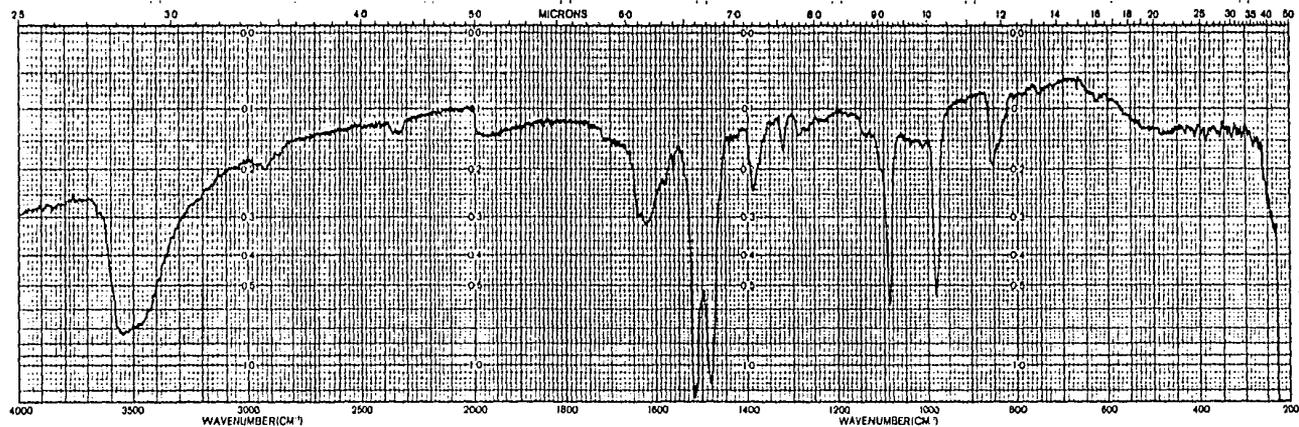
TABLA II.2 Interacción del complejo $[\text{RuCl}_3(\text{SET}_2)_3]$ con el pentafluorotiofenolato de plomo:



Nº	CONDICIONES	PRODUCTO	ANALISIS ELEMENTAL	%H/%C
1	10h, , acetona	A ₁ (cristales café) + PbCl ₂	%C=26.35 %H=1.48	5.61
2	4h, N ₂ , acetona	A ₂ (cristales café) + PbCl ₂	%C=30.31 %H=1.54	5.08
3	10h, N ₂ , acetona	A ₃ (cristales café) + PbCl ₂	%C=31.0670 %H=1.5987	5.11

Los espectros IR correspondientes se muestran a continuación:

Figura II.2 Espectro IR del compuesto A₁



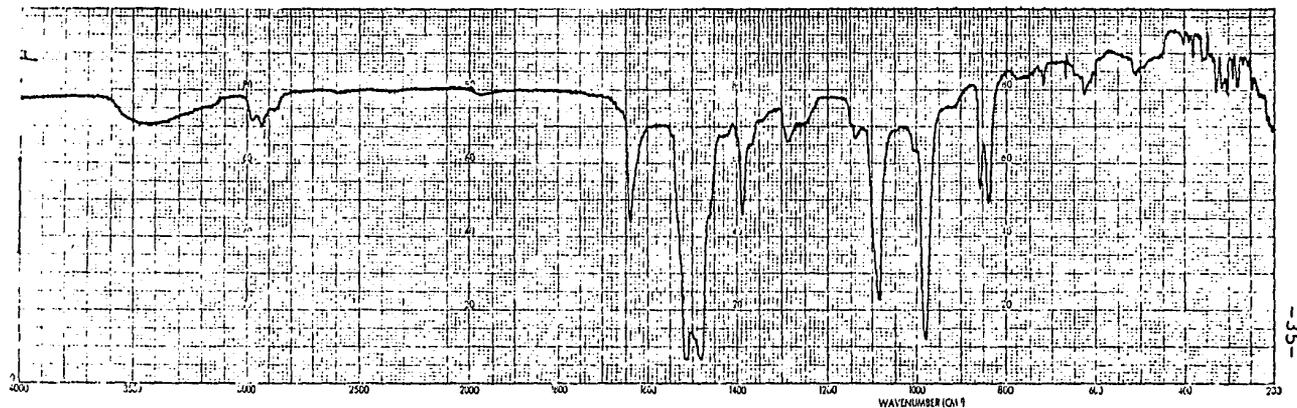
Bandas características del grupo $SC_6F_5^-$

1480(mi), 1515(mi), 1080(i), 970(i)

Bandas características del grupo SEt_2

2980(mi), 2940(i), 2880(i), 1460(i), 1380(i), 1260(i)

Figura II.3 Espectro IR del compuesto A₂



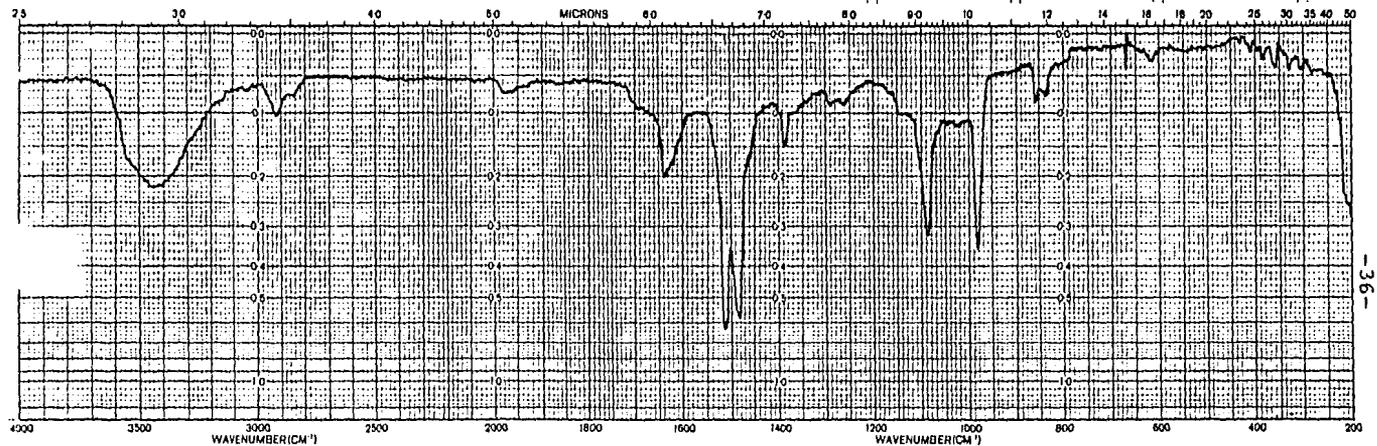
Bandas características del grupo SC_6F_5^-

• 1480 (mi), 1515 (mi), 1080 (i), 970 (i)

Bandas características del grupo SEt_2

2980 (mi), 2940 (i), 2880 (i), 1460 (i), 1380 (i), 1260 (i)

Figura II.4 Espectro IR del compuesto A₃



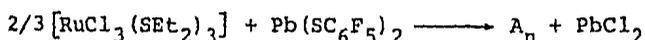
Bandas características del grupo SC_6F_5^-

1480 (mi) , 1515 (mi) , 1080 (i) , 970 (i)

Bandas características del grupo SEt_2

2980 (mi) , 2940 (i) , 2880 (i) , 1460 (i) , 1380 (i) , 1260 (i)

El primer hecho que es importante señalar, es que bajo las condiciones utilizadas en las reacciones de la materia prima, $[\text{RuCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$ con el ligante pentafluorotiofenolato de plomo, $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, siempre se obtiene un precipitado blanco, muy fino, de cloruro de plomo. Este hecho es indicativo de que ocurre una reacción de metátesis en la cual los cloros se sustituyen por los pseudohalógenos como se muestra en la siguiente reacción:

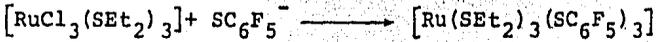


Por otra parte, a partir de los espectros IR es posible concluir que los tres compuestos A_1 , A_2 y A_3 contienen tanto al dietilsulfuro como al pentafluorotiofenolato (las bandas correspondientes a cada una de estas especies están indicadas en los espectros anteriores). La diferencia en intensidades relativas de las señales correspondientes al SEt_2 y al SC_6F_5^- , es producto de la distinta polaridad asociada a los enlaces C-H y C-F.

Es difícil asignar categóricamente las vibraciones Ru-S debido a que las bandas se encuentran en el espectro entre 325 y $290 \text{ cm}^{-1}(55)$, y pueden por tanto, estar enmascaradas por otras bandas de difícil definición de múltiples grupos del complejo. Además, estas bandas son generalmente de poca intensidad y pueden estar encubiertas por otras señales y por semitonos.

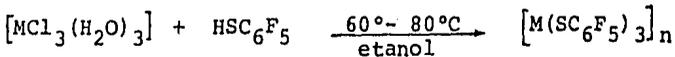
Los resultados de análisis elemental muestran, aparentemente, en primer lugar, que el producto de reacción es el mismo independientemente de las condiciones utilizadas; en segundo lugar, que el producto obtenido no es el resultado de la simple sustitución de los ió-

nes cloruro por pentafluorotiofenolato como podría esperarse de acuerdo a la ecuación química siguiente:



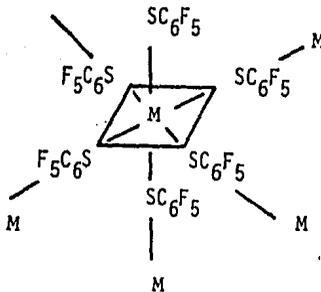
Es interesante notar que en los tres experimentos realizados, el producto de reacción tiene una proporción constante de carbono e hidrógeno, éste último procedente, probablemente del dietilsulfuro.

Evidentemente, con los resultados disponibles, no es posible proponer una estructura inequívoca, sin embargo, los porcentajes determinados experimentalmente para carbono e hidrógeno sugieren la formulación $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3] \cdot x\text{SEt}_2$. Compuestos de este tipo han sido reportados antes. Beck en 1970⁽⁵⁶⁾, prepara el compuesto $[\text{M}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]_n$ de acuerdo a la reacción:



M=Rh(III), Ir(III)

El producto es un compuesto polimérico análogo al descrito en la introducción de este capítulo, para MCl_3 , probablemente con una estructura como la siguiente:

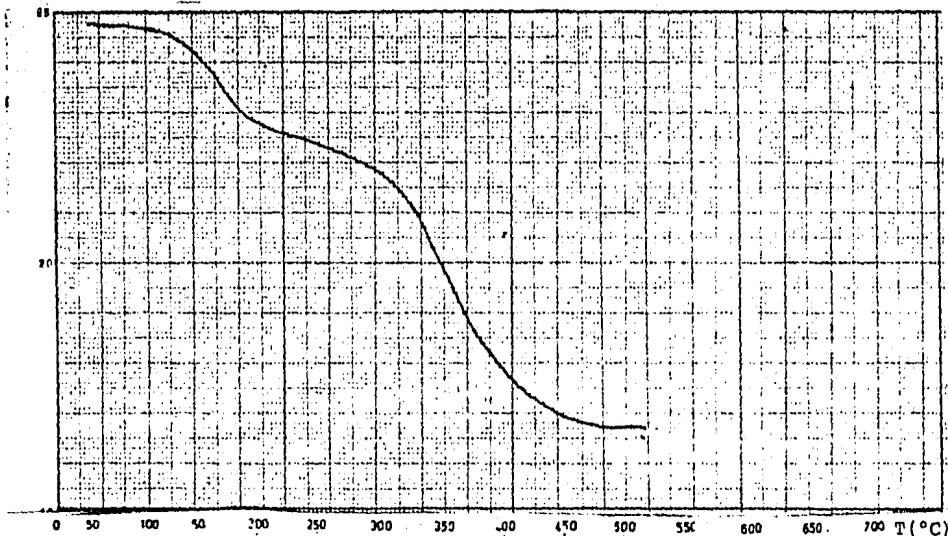


Con base en estos antecedentes, es probable que el producto obtenido

bajo las condiciones de reacción empleadas en este estudio sea el compuesto polimérico del tipo $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]_n \cdot x\text{SEt}_2$. De esta manera, la evidencia espectroscópica y de análisis elemental es congruente con la formulación propuesta.

En un intento por determinar la forma en que el dietilsulfuro se encuentra presente en el compuesto formado, se obtuvo el análisis térmico diferencial mostrado a continuación.

Figura II.5 Análisis Térmico Diferencial del compuesto A₂



De acuerdo a este estudio las pérdidas porcentuales de peso, y las temperaturas en que éstas se presentan son las siguientes:

TABLA II.3 Porcentaje de pérdida experimental con respecto a la temperatura para el compuesto A_2

TEMPERATURA	% PERDIDA EXPERIMENTAL
205°C	21.9481
460°C	57.4025

Como en el caso de los trihalogenuros de rutenio, es probable que la descomposición térmica se efectúe en etapas sucesivas; pero en presencia de $SC_6F_5^-$ no puede descartarse la posible descomposición del ligante mismo.

Si se considera un compuesto polimérico como $[Ru(SC_6F_5)_3]_n \cdot xSEt_2$, el diagrama de ATD puede explicarse asumiendo la pérdida de dietil-sulfuro junto a una pérdida parcial de iones $SC_6F_5^-$ en la primera etapa. La segunda etapa correspondería a la pérdida de dos moléculas de pentafluorotiofenolato para la cual el porcentaje experimental (57.4025%) y el calculado (57.0193%) son muy cercanos. El hecho de que el peso final de la muestra sea superior al calculado para el metal puro, puede indicar tanto la presencia de moléculas de $SC_6F_5^-$ remanentes, como un proceso de descomposición de éste con la formación de algún derivado de rutenio como podrían ser sulfuros o fluoruros.

Aunque la evidencia experimental disponible y los antecedentes relevantes en esta área indican que el producto puede ser el polímero $[Ru(SC_6F_5)_3]_n \cdot xSEt_2$, existen otras posibilidades, particularmen-

te $[\text{Ru}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\text{SEt}_2)_3]$, para el cual es posible encontrar concordancias adecuadas entre los resultados experimentales (análisis elemental y ATD) con los valores calculados; sin embargo, ésta posibilidad implica estados de oxidación, números de coordinación y estructuras poco usuales para el rutenio, y por tanto parece poco fundamentada su postulación sin el apoyo, por ejemplo, de estudios de difracción de rayos X.

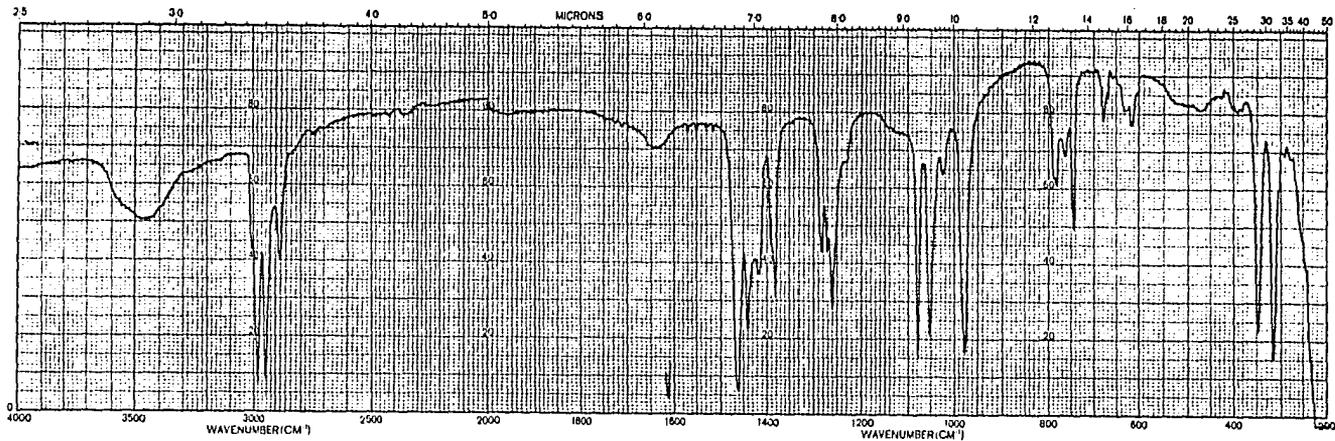
RODIO

La materia prima, $[\text{RhCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$, se preparó como se indica en la literatura⁽⁵⁴⁾. Para su caracterización se cuenta con los espectros IR, RMN y resultados de análisis elemental mostrados a continuación:

Análisis Elemental de $[\text{RhCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$

	%C	%H
Calculado	30.0515	6.2555
Encontrado	29.3909	6.2065

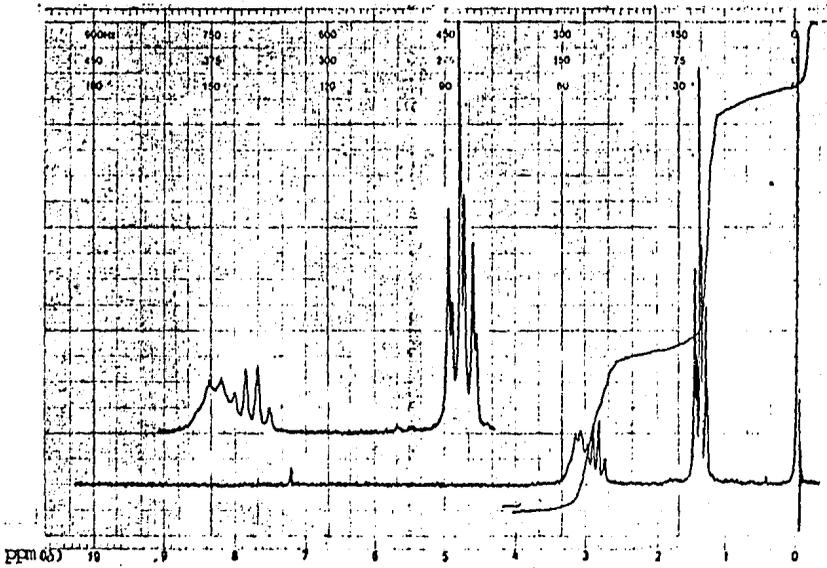
Figura II.6 Espectro IR del complejo $[\text{RhCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$



Bandas características del grupo SEt_2

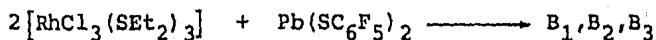
2980 (mi), 2940 (i), 2880 (i), 1460 (i), 1380 (i), 1260 (i)

Figura II.7 Espectro de ^1H RMN del complejo $[\text{RhCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$



Nuevamente, la interacción del complejo $[\text{RhCl}_3(\text{SET}_2)_3]$ con el ligante pentafluorotiofenolato, se realizó bajo tres conjuntos diferentes de condiciones de reacción como se muestra en la tabla siguiente:

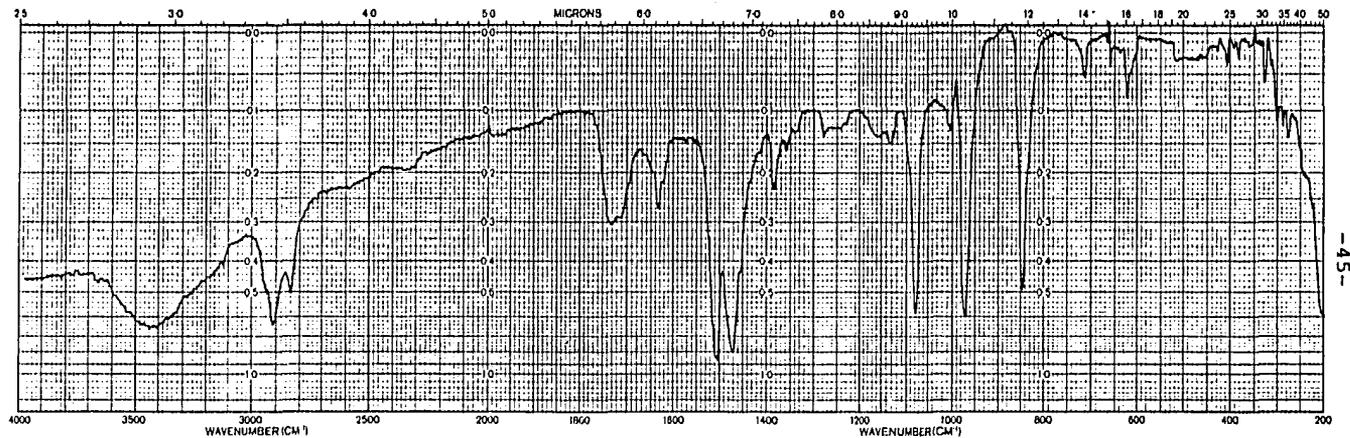
TABLA II.4 Interacción del complejo $[\text{RhCl}_3(\text{SET}_2)_3]$ con el pentafluorotiofenolato de plomo:



Nº	CONDICIONES	PRODUCTO	ANÁLISIS ELEMENTAL	%H/%C
1	10h, , exceso SC_6F_5^- (1:2), acetona	B_1 (cristales rojos) + PbCl_2	%C=38.69 %H=2.92	7.55
2	4h, N_2 , acetona	B_2 (cristales rojos) + PbCl_2	%C=29.9365 %H=1.7040	5.69
3	10h, N_2 , acetona	B_3 (cristales rojos) + PbCl_2	%C=30.7026 %H=1.5109	4.92

Los espectros IR correspondientes se encuentran en las hojas siguientes:

Figura II.8 Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{SEt}_2)_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]$



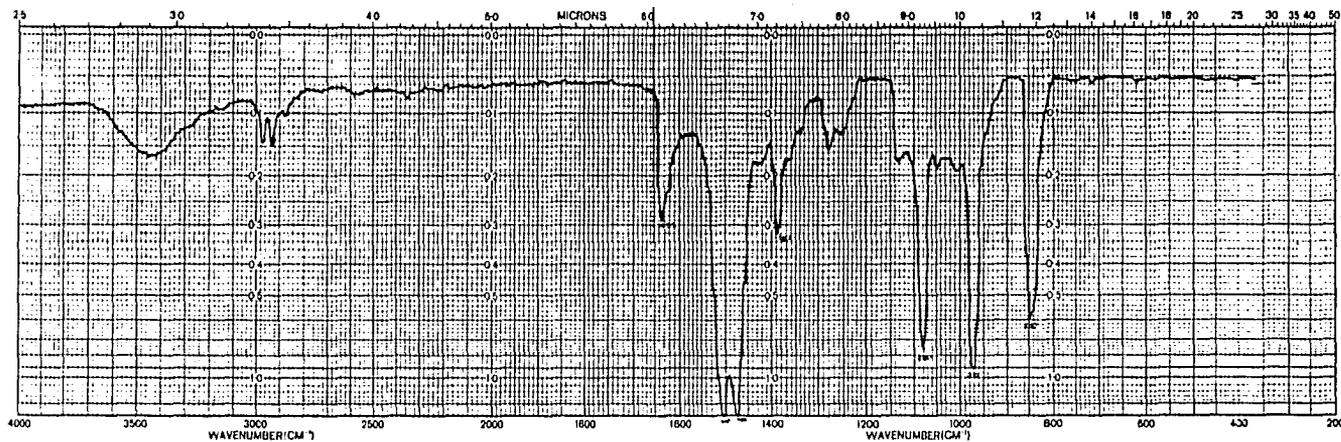
Bandas características del grupo SC_6F_5^-

1480(mi), 1515(mi), 1080(i), 970(i)

Bandas características del grupo SEt_2

2980(mi), 2940(i), 2880(i), 1460(i), 1380(i), 1260(i)

Figura II.9 Espectro IR del complejo B₂



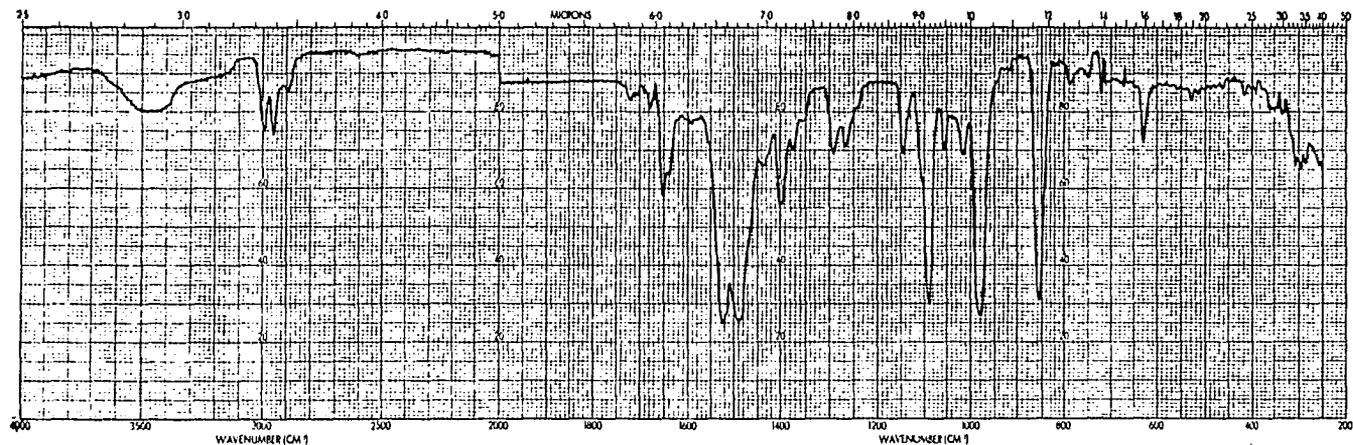
Bandas características del grupo $SC_6F_5^-$

1480(mi), 1515(mi), 1080(i), 970(i)

Bandas características del grupo SEt_2

2980(mi), 2940(i), 2880(i), 1460(i), 1380(i), 1260(i)

Figura II.10 Espectro IR del compuesto B₃



Bandas características del grupo SC_6F_5^-

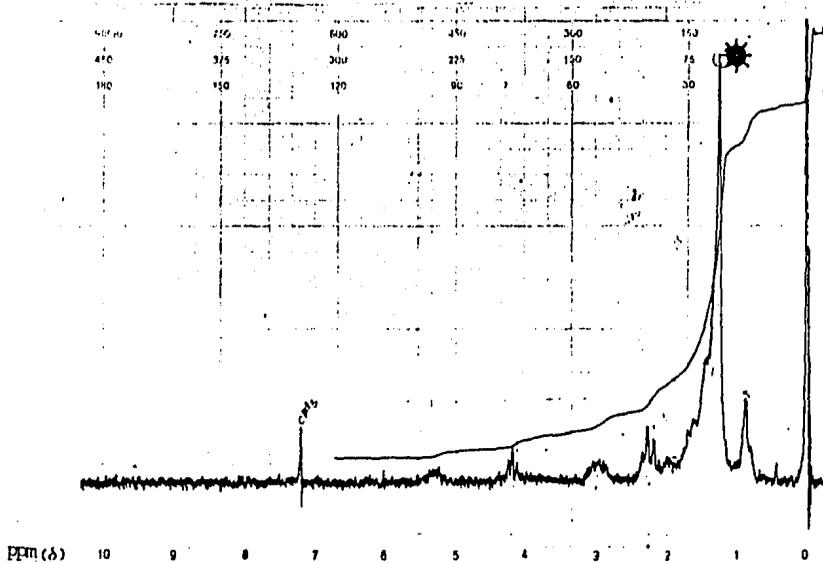
1480 (mi), 1515 (mi), 1080 (i), 970 (i)

Bandas características del grupo SEt_2

2980 (mi), 2940 (i), 2880 (i), 1460 (i), 1380 (i), 1260 (i)

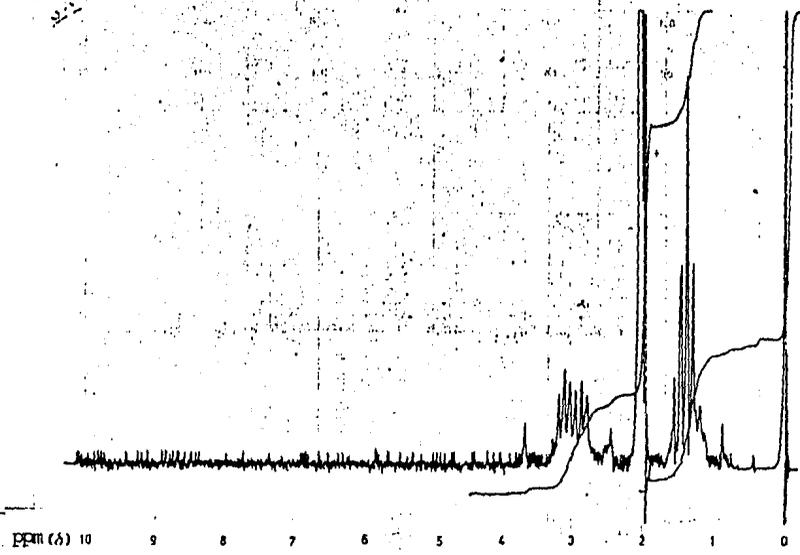
Los espectros de H^1 RMN correspondientes a los compuestos B_1 y B_2 son los siguientes:

Figura II.11 Espectro de H^1 RMN del compuesto B_1 $[Rh(SET_2)_3(SC_6F_5)_3]$



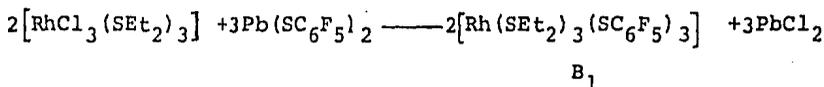
* señal correspondiente a grasa de silicona.

Figura II.12 Espectro de H^1 RMN del compuesto B_2

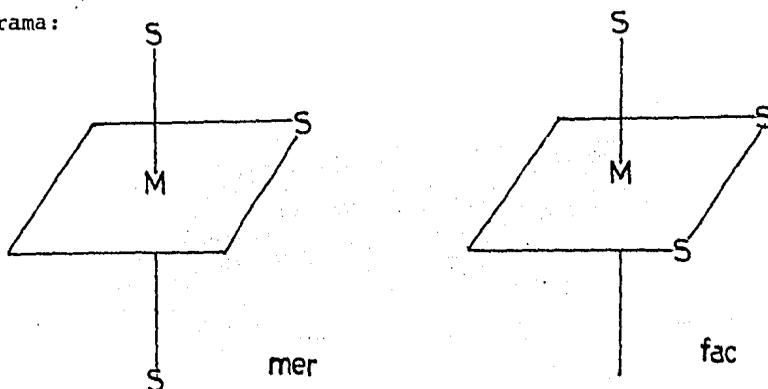


Como se puede observar en la tabla, en la reacción 1 se obtiene un producto (B_1) que evidentemente no es igual a B_2 y B_3 . En primer lugar, analicemos al compuesto B_1 .

Los resultados de análisis elemental, coinciden con los cálculos esperados para el complejo $[\text{Rh}(\text{SEt}_2)_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]$. Esto nos hace pensar que la reacción efectivamente procede con metátesis produciendo cloruro de plomo y el compuesto de coordinación esperado en que se tiene un ambiente totalmente azufrado alrededor del metal central, según se indica en la reacción siguiente:

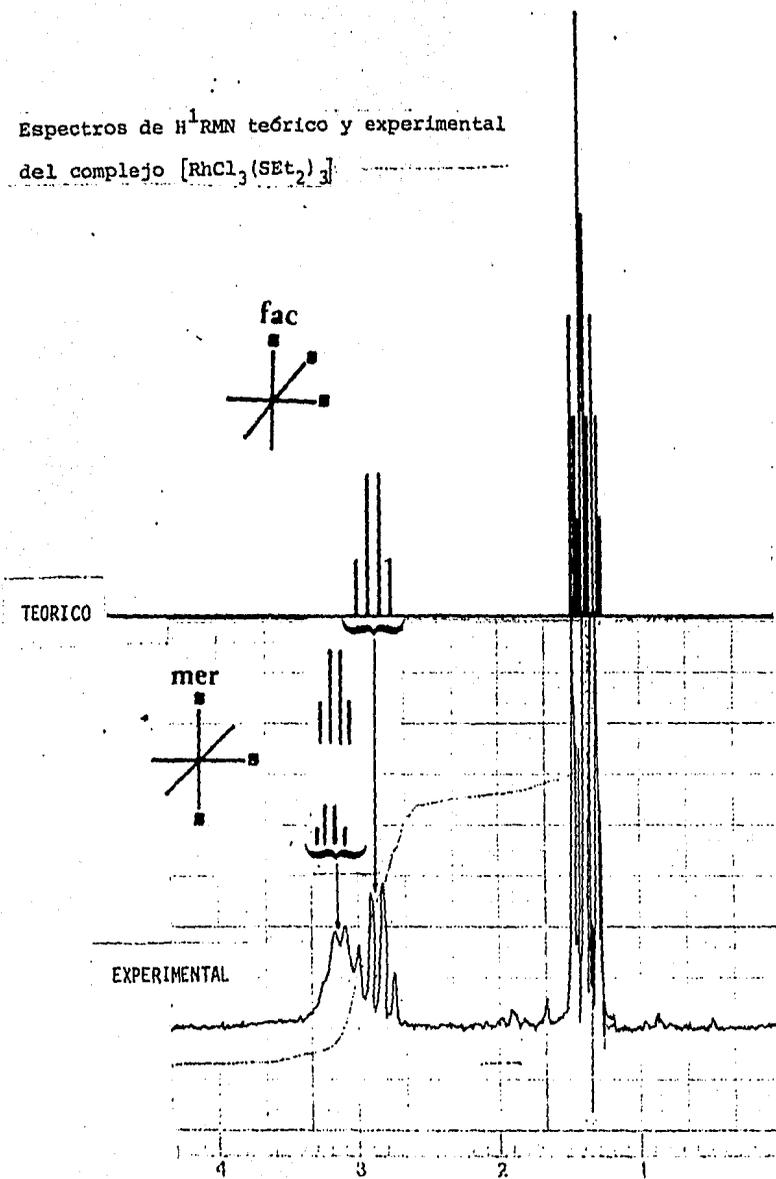


Los resultados obtenidos mediante Resonancia Magnética Nuclear de protón, han sido explicados asumiendo una distribución isomérica entre las estructuras "mer" y "fac" mostradas en el siguiente diagrama:



En la figura que se muestra a continuación, se observan las señales de los protones del dietilsulfuro en un espectro del complejo $[\text{RhCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$.

Figura II.13 Espectros de H^1 RMN teórico y experimental del complejo $[RhCl_3(SET_2)_3]$

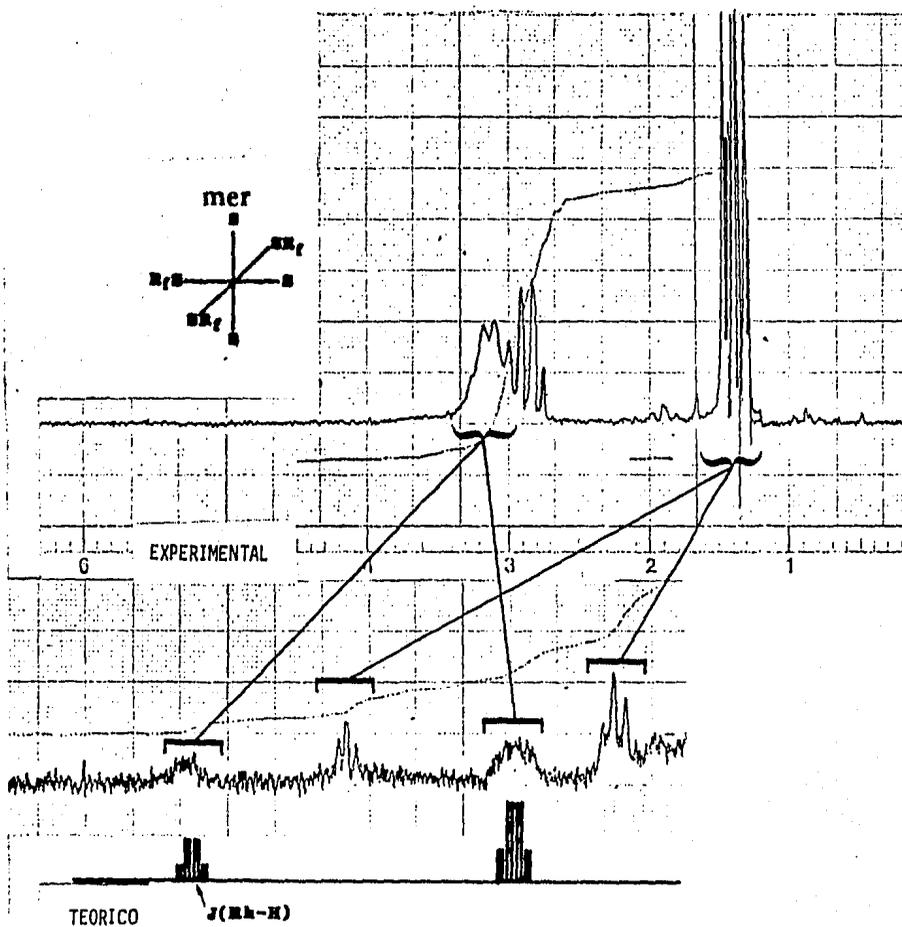


En el isómero "fac", todos los grupos etil son equivalentes por lo que se espera un triplete (CH_3^-) y un cuarteto ($-\text{CH}_2^-$) cuya integración sera proporcional a 30 protones (18 y 12 protones respectivamente, número total de protones en 3 moléculas de dietilsulfuro.

En el isómero "mer" no todos los grupos etil son equivalentes, ya que dos moléculas de dietilsulfuro se encuentran en posición trans a sí mismos, mientras que la tercera se encuentra en posición trans a cloro. Por lo tanto, se espera obtener 2 tripletes y dos cuartetos en que la intensidad relativa entre cada uno de los tripletes y entre cada uno de los cuartetos debe ser 2:1, como se muestra en la figura anterior. Se observa además que el espectro teórico y el experimental concuerdan adecuadamente.

En la siguiente figura se muestran los espectros experimentales de RMN para el derivado clorado -parte superior-, para el producto B_1 -parte central- y una porción del espectro teórico, correspondiente al mismo compuesto, $[\text{Rh}(\text{SEt}_2)_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]$, en que se analiza el acoplamiento $\text{Rh}-\text{CH}_2$ -parte inferior-.

Figura II.14 Espectro de ^1H -RMN del complejo $[\text{RhCl}_3(\text{SET}_2)_3]$ y el desplazamiento de las señales correspondientes en el espectro ^1H -RMN del complejo $[\text{Rh}(\text{SET}_2)_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]$



En primer lugar, es importante observar que las señales de H^1 RMN asociadas al isómero fac en la materia prima no están presentes en el espectro correspondiente al compuesto B_1 en el que la multiplicidad de las señales y las intensidades relativas sugieren la presencia del isómero mer únicamente.

El espectro muestra además, dos aspectos importantes; uno es el distinto desplazamiento que sufren cada una de las señales hacia campo alto, en particular las del dietilsulfuro que se encuentra trans al grupo $SC_6F_5^-$. Esto significa que la protección electrónica disminuye en forma considerable probablemente por la mayor capacidad π aceptora del ión pentafluorotiofenolato.

Este hecho es coherente además, con el efecto trans del ligante observado experimentalmente (51).

El segundo punto de interés se refiere al acoplamiento entre el rodio y el hidrógeno que sugiere complicadas modificaciones electrónicas tras la sustitución de halógenos por pentafluorotiofenolato. Los acoplamientos correspondientes se indican en la tabla siguiente:

TABLA II.5 Acoplamientos de los sistemas estudiados en H^1 RMN

	J	$J_{CH_2-CH_3}$	J_{Rh-CH_2}
trans $-CH_2-$	2.95	7.5	5
trans $-CH_3$	2.26		
cis $-CH_2-$	5.30	6.0	5
cis $-CH_3$	4.18		

En cuanto a los productos de reacción B_2 y B_3 , los espectros IR muestran la presencia tanto de dietilsulfuro como de pentafluorotiofenolato, haciéndose notar de nuevo la diferencia en intensidad relativa de las señales correspondientes.

Los resultados obtenidos en H^1 RMN muestran que el producto B_3 obtenido tras 10 horas de reacción, no contiene dietilsulfuro -detectable por esta técnica- mientras que el producto B_2 , obtenido después de 4 horas de reacción, contiene trazas de SEt_2 no coordinado; es decir, parte de las señales son idénticas a las del dietilsulfuro puro, sin embargo el espectro es más complicado que el del ligante libre, probablemente debido a que en solución persisten parte de las interacciones entre el compuesto metálico y el sulfuro. Es importante notar que la anchura media de las señales es casi la mitad de la correspondiente para la materia prima, lo cual puede interpretarse asumiendo que el acoplamiento entre rodio e hidrógeno es cero, como se esperaba en un compuesto como el propuesto.

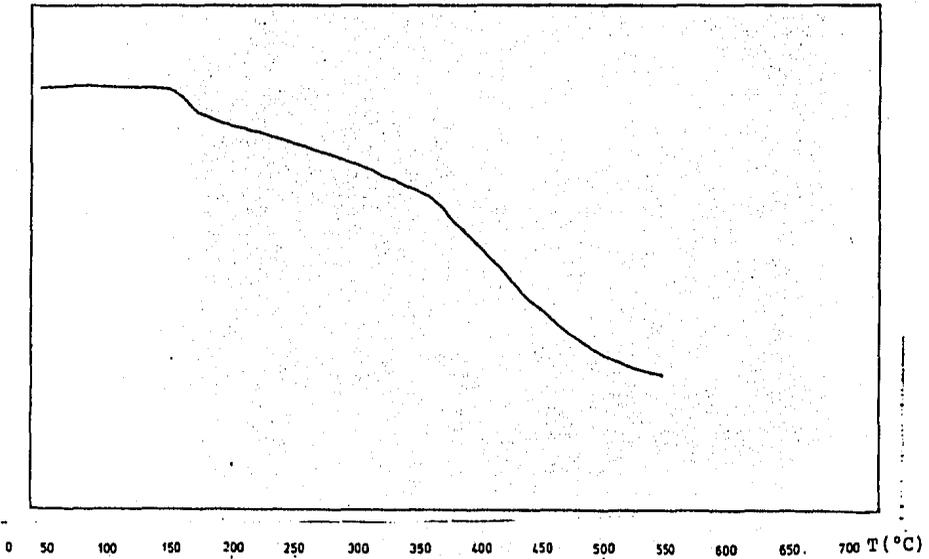
En el análisis elemental se obtienen resultados análogos para los productos B_2 y B_3 , que son incompatibles con la estructura del complejo $[Rh(SEt_2)_3(SC_6F_5)_3]$, al igual que en el caso del rutenio.

Los compuestos obtenidos presentan un porcentaje de hidrógeno constante que es consistente también con la formación de los polímeros de rodio, análogos a los polímeros de rutenio con la siguiente estructura: $[Rh(SC_6F_5)_3]_n$. Compuestos de éste tipo, en los que el metal es rodio ó iridio, han sido reportados en la literatura⁽⁵⁶⁾.

De nuevo, es probable que la cantidad de hidrógeno que aparece se deba a moléculas de dietilsulfuro ocluidas en el polímero, lo cual es coherente también con los resultados obtenidos en RMN.

Por último, se realizó un Análisis Térmico Diferencial que se muestra en la siguiente figura:

Figura II.14 Análisis Térmico Diferencial del compuesto B₂



Desafortunadamente, el trazo es una curva típica de descomposición en la cual es difícil asignar pérdidas de peso como en el caso de rutenio.

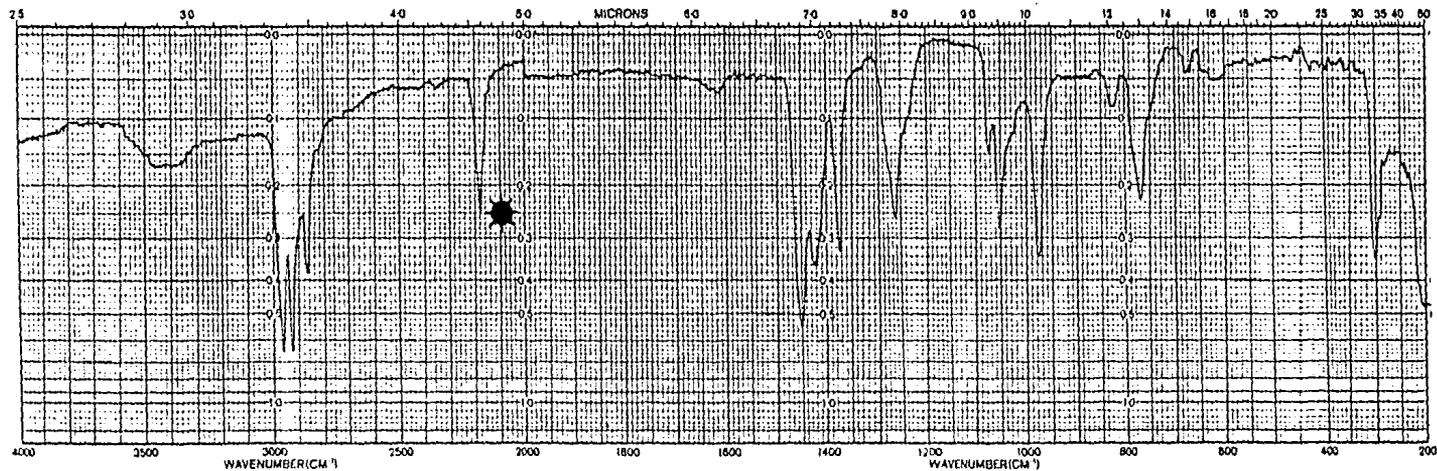
IRIDIO

La materia prima, $[\text{IrCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$, se preparó según Fergusson et al⁽⁵⁴⁾. El complejo obtenido se caracterizó mediante espectroscopía IR, RMN y resultados de análisis elemental, mostrados a continuación:

Análisis Elemental de $[\text{IrCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$

	%C	%H
Calculado	25.3023	5.2713
Encontrado	25.1232,	4.9782

Figura II.15 Espectro IR del complejo $[\text{IrCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$

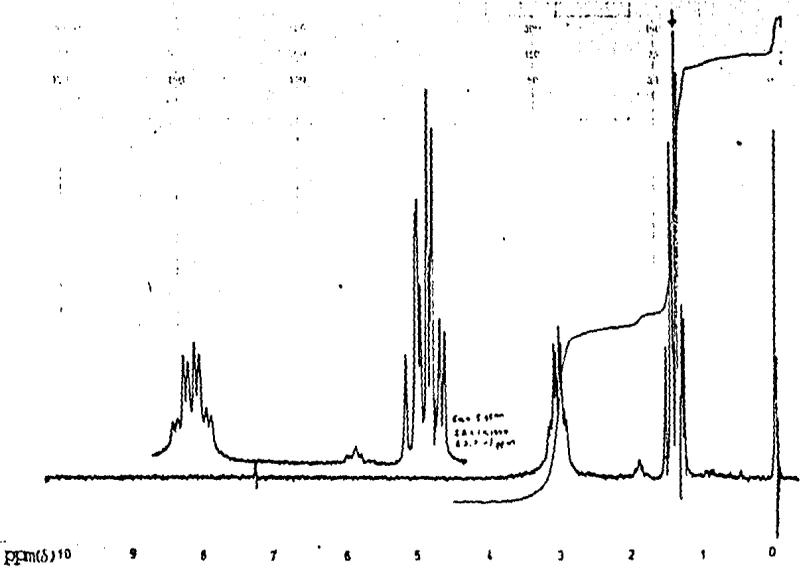


Bandas características del grupo SEt_2 .

2980(mi), 2940(i), 2880(i), 1460(i), 1380(i), 1260(i)

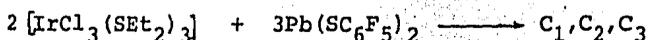
★ ruido del aparato.

Figura II.16 Espectro ^1H -RMN del complejo $[\text{IrCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$



El estudio de la interacción entre el complejo $[\text{IrCl}_3(\text{SET}_2)_3]$ y el ión pentafluorotiofenolato, se realizó nuevamente empleando tres conjuntos diferentes de condiciones de reacción, indicadas en la tabla siguiente:

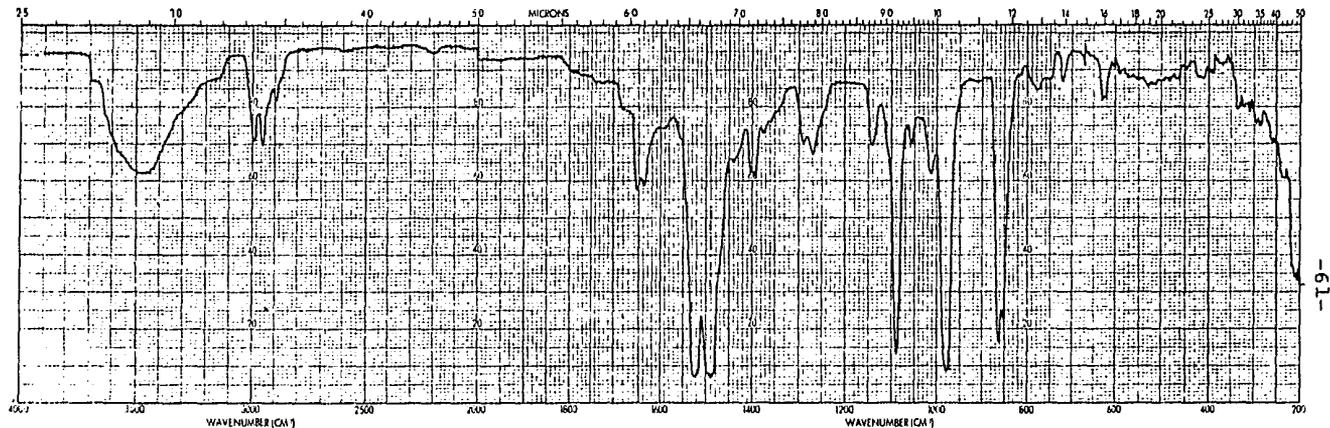
TABLA II.6 Interacción del compuesto $[\text{IrCl}_3(\text{SET}_2)_3]$ con el pentafluorotiofenolato de plomo:



Nº	CONDICIONES	PRODUCTO	ANALISIS ELEMENTAL	%H/%C
1	10h, $\uparrow\uparrow$, acetona	C_1 (cristales anaranjados) + PbCl_2	%C=28.32 %H=1.59	5.61
2	4h, N_2 , acetona	C_2 (cristales anaranjados) + PbCl_2	%C=26.14 %H=1.67	6.39
3	10h, N_2 , acetona	C_3 (cristales anaranjados) + PbCl_2	no se deter- minó	-

Los espectros IR correspondientes se muestran a continuación:

Figura II.17 Espectro IR del compuesto C₁



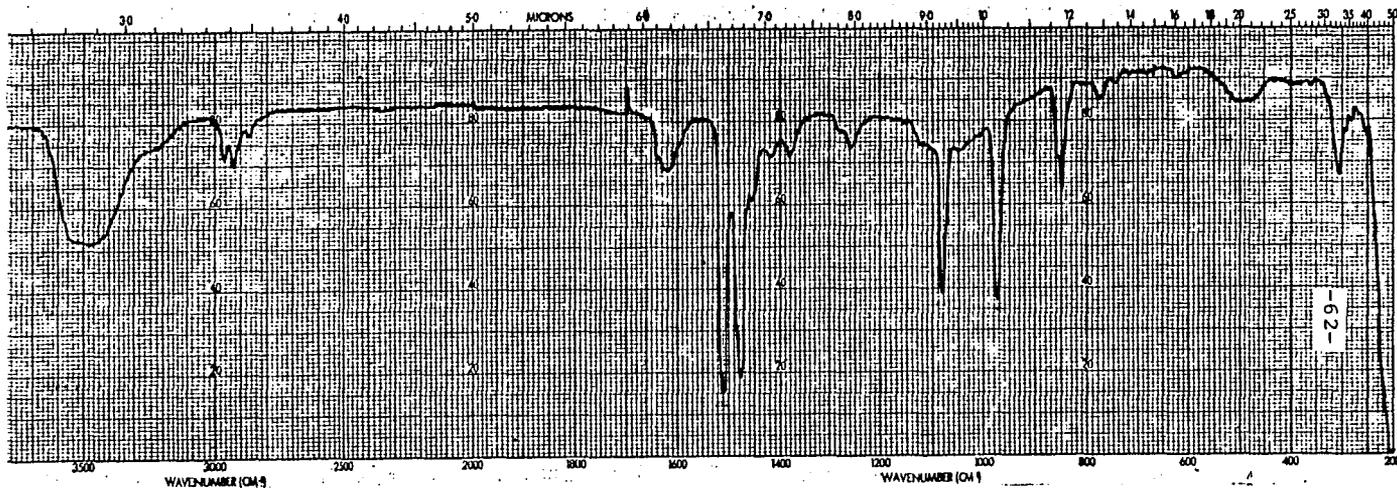
Bandas características del grupo $SC_6F_5^-$

1480 (mi), 1515 (mi), 1080 (i), 970 (i)

Bandas características del grupo SEt_2^-

2980 (mi), 2940 (i), 2880 (i), 1460 (i), 1380 (i), 1260 (i)

Figura II.18 Espectro IR del compuesto C₂



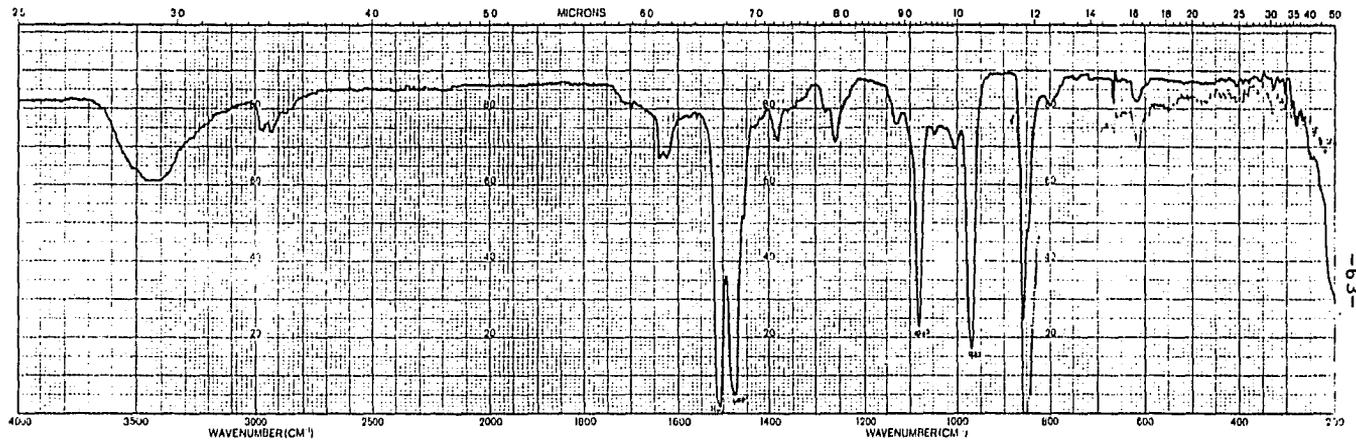
Bandas características del grupo $SC_6F_5^-$

1480 (mi), 1515 (mi), 1080 (i), 970 (i)

Bandas características del grupo SEt_2

2980 (mi), 2940 (i), 2880 (i), 1460 (i), 1380 (i), 1260 (i)

Figura II.19 Espectro IR del compuesto C_3



Bandas caracterfsticas del grupo $SC_6F_5^-$

1480(mi), 1515(mi), 1080(i), 970(i)

Bandas caracterfsticas del grupo SEt_2

2980(mi), 2940(i), 2880(i), 1460(i), 1380(i), 1260(i)

Los espectros de H^1 RMN correspondientes a C_1 y C_2 son los siguientes:

Figura II.20 Espectro de H^1 RMN del compuesto C_1

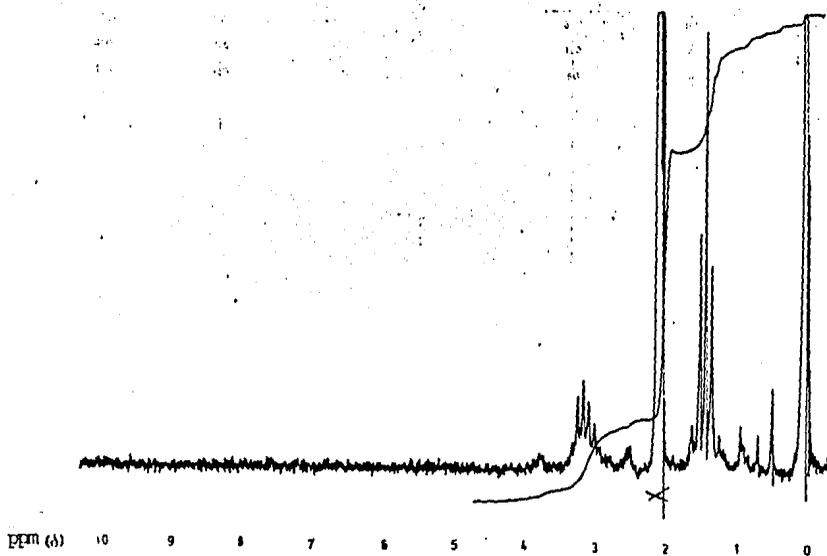
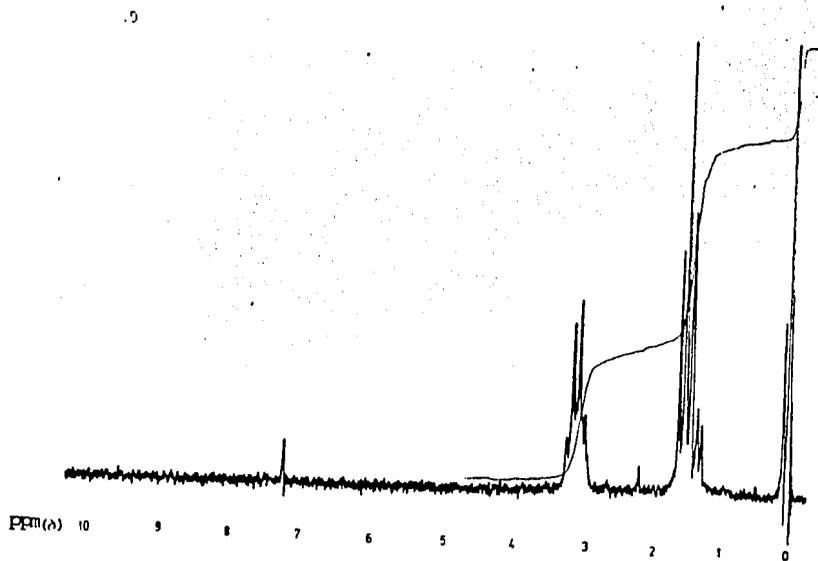


Figura II.21 Espectro de H^1 RMN del compuesto C_2



Los espectros de IR, muestran, al igual que en rodio y rutenio, la presencia tanto del dietilsulfuro como del pentafluorotiofenolato, con la diferencia en intensidad relativa de las señales correspondiente.

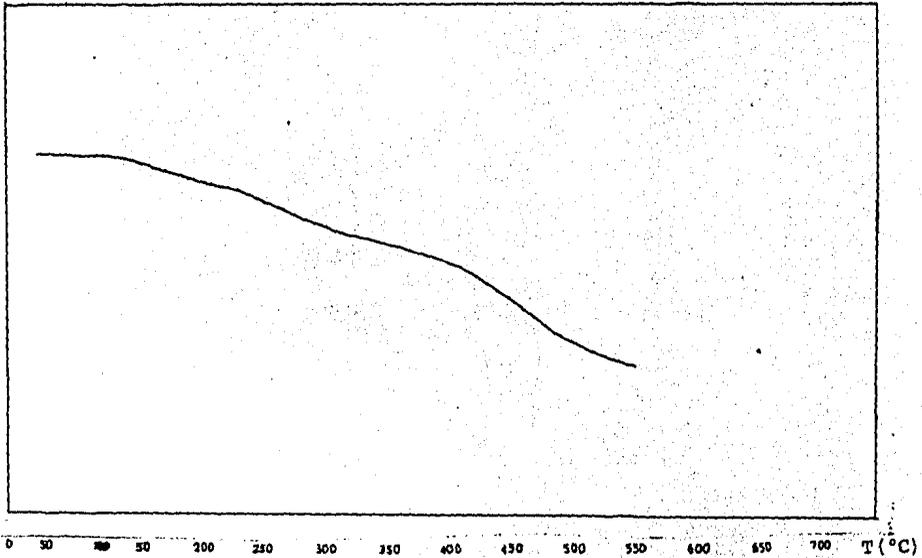
Los resultados obtenidos en RMN, señalan que el iridio presenta un comportamiento muy similar al rodio, ya que el producto C₃ obtenido después de 10 horas de reacción no muestra señales de dietilsulfuro mientras que el producto C₂, obtenido tras 4 horas de reacción, presenta señales de dietilsulfuro no coordinado. Así mismo, el producto C₁ contiene trazas del tioeter no coordinado.

En el análisis elemental, es importante notar que se obtienen resultados análogos para los productos C₁ y C₂ -y probablemente para el producto C₃- que no corresponden a la estructura del complejo $[\text{Ir}(\text{SEt}_2)_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]$, al igual que para rodio y rutenio.

Nuevamente, los compuestos obtenidos presentan un porcentaje de hidrógeno constante, por lo que es probable que ocurra la formación de polímeros de iridio con la estructura $[\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]_n$. De esta manera, si la cantidad de hidrógeno que aparece se debe a moléculas de dietilsulfuro presentes en el polímero, los resultados de análisis elemental son consistentes con los resultados obtenidos en RMN.

Se realizó un Análisis Térmico Diferencial en el cual se observa que el trazo es una curva típica de descomposición, como se muestra en la siguiente figura:

Figura II.22 Análisis Térmico Diferencial del compuesto C_2



Es importante señalar que se trata de una curva típica de descomposición, muy similar a la curva obtenida para el compuesto de rodio. En ambos trazos es muy difícil asignar pérdidas de peso adecuadamente.

TABLA II.7 Bandas de espectros de IR en los sistemas estudiados (cm⁻¹)

<u>COMPUESTO</u>		
	SEt ₂	2980(mi), 2940(mi), 2880(i), 1460(i), 1380(i), 1260(i), 970
	SC ₆ F ₅ ⁻	1630, 1520(mi), 1480(mi), 1080(i), 970(mi), 860(i)
	<u>SEt₂</u>	<u>SC₆F₅⁻</u>
	RuCl ₃ (SEt ₂) ₃	2970(mi), 2940(mi), 2880(i), 1455(i), 1380(i), 1260(i), 980(i)
	RhCl ₃ (SEt ₂) ₃	2980(mi), 2940(mi), 2880(i), 1460(i), 1380(i), 1260(i), 970(i)
	IrCl ₃ (SEt ₂) ₃	2980(mi), 2930(mi), 2870(i), 1450(i), 1375(i), 1260(i), 975(i)
	A ₁	1390 1630, 1515(mi), 1480(mi), 1090(i), 980(i), 855
	A ₂	2990, 2940, 2890(h), 1390, 1280 1640, 1510(mi), 1480(mi), 1085(i), 980(i), 855(i)
	A ₃	2910, 2840(h ^g), 1385, 1260(h) 1640, 1515(i), 1480(i), 1085, 980, 860
B ₁	Rh(SEt ₂) ₃ (SC ₆ F ₅) ₃	2940, 2920(i), 2840(i), 1385(i), 1280 1635, 1510(i), 1470(i), 1080(i), 970(i), 850(i)
	B ₂	2970, 2930, 2870, 1385, 1280 1635, 1510(mi), 1470(mi), 1080(i), 970(i), 850(i)
	B ₃	2990, 2960, 2890, 1375, 1265 1650, 1520(i), 1490(i), 1090(i), 980(i), 855(i)
	C ₁	2980, 2930, 2870(h ^g), 1380, 1260 1630, 1515(mi), 1475(mi), 1080(i), 970(i), 860(i)
	C ₂	2980, 2930, 2880, 1380, 1260 1640, 1510(i), 1480(i), 1080, 975, 850
	C ₃	2990, 2960, 2890, 1390, 1270 1640, 1520(mi), 1490(mi), 1090(i), 980(mi), 860(i)

CAPITULO III

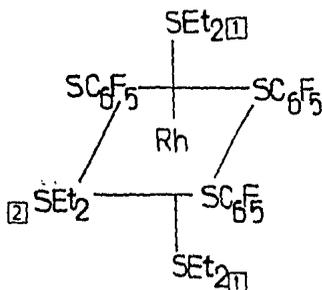
CONCLUSIONES

Después de discutir los resultados experimentales obtenidos, es posible enumerar las siguientes conclusiones:

- 1.- Las reacciones entre $[MCl_3(SET_2)_3]$, $M=Ru(III), Rh(III)$ e $Ir(III)$, y $Pb(SC_6F_5)_2$ producen compuestos análogos cuya formulación más probable corresponde al polímero $[M(SC_6F_5)_3]_n \cdot xSET_2$
- 2.- La formación de este compuesto polimérico puede racionalizarse considerando que el grupo $SC_6F_5^-$ tiene un elevado efecto trans que promueve la eliminación de los grupos dietilsulfuro.
- 3.- Bajo ciertas condiciones, la reacción de $[RhCl_3(SET_2)_3]$ y $Pb(SC_6F_5)_2$ produce $[Rh(SET_2)_3(SC_6F_5)_3]$ que es el primer ejem-

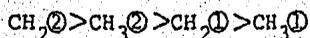
plo de un compuesto de rodio hexacoordinado con azufres de ligantes fluorados.

- 4.- A pesar de que la materia prima es una mezcla de isómeros "mer" y "fac", el producto $[\text{Rh}(\text{SEt}_2)_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]$ muestra, en solución, solamente la presencia del isómero "mer".



Este hecho es, de nuevo, consistente con el apreciable efecto trans asociado al grupo SC_6F_5^- que desestabiliza, lógicamente, al isómero "fac" en que todos los dietilsulfuros se encuentran trans a él.

- 5.- Los grupos etilo y metilo en el compuesto $[\text{Rh}(\text{SEt}_2)_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]$ se encuentran desprotegidos en comparación con los grupos equivalentes del complejo clorado. Esta desprotección sigue el siguiente orden: (ver la figura del punto 4)

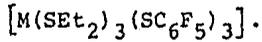


- 6.- El factor estérico asociado al ligante SC_6F_5^- es relativamente grande, comparable al de fosfinas consideradas "voluminosas", pero la asimetría de este grupo le permite adoptar geometrías que minimicen las repulsiones estéricas.

7.- Consideramos que los pasos a seguir para completar el estudio, son dos principalmente:

En primer lugar, la determinación de momentos magnéticos para obtener mas información y así poder elegir cual de las estructuras propuestas es la mas probable.

En segundo lugar, la disminución de los tiempos de reacción, ya que posiblemente las condiciones utilizadas en este estudio no favorecieron la formación de complejos del tipo:



CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

En todo proyecto de investigación, es importante estudiar las condiciones experimentales en que deben llevarse a cabo las reacciones de tal forma que se obtengan resultados óptimos.

En éste capítulo se da una descripción lo más completa posible sobre el desarrollo experimental de nuestro trabajo de investigación.

Se menciona, no solamente la preparación de materias primas y de compuestos finales, sino de todas aquellas reacciones que contribuyeron de alguna forma a la realización del proyecto.

Todas las manipulaciones se efectuaron en línea doble de vacío-nitrógeno según la técnica Schlenck, empleando matraces de 100 ml.

Todos los disolventes utilizados fueron marca Baker, grado analítico, destilados minutos antes de su uso. Estos fueron:

etanol-destilado sobre yodo y magnesio

acetona -destilada sobre permanganato de potasio
n-hexano-destilado sobre sodio metálico
tolueno -destilado sobre sodio metálico

Los espectros vibracionales se obtuvieron en un espectrofotómetro IR de rejilla, Perkin Elmer modelo 599-B, a partir de pastillas de CsI y KBr.

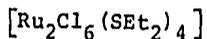
Los resultados de análisis elemental se determinaron en un aparato Perkin Elmer, modelo 240-B

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian, modelo EM-390, a temperatura ambiente, utilizando disolventes deuterados para preparar soluciones saturadas. Los desplazamientos químicos se determinaron en relación a TMS como referencia interna.

Estas determinaciones se realizaron en el Depto. de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química.

Las curvas de Análisis Térmico Diferencial, se obtuvieron en un analizador térmico Modelo 990 DuPont.

PREPARACION DE LAS MATERIAS PRIMAS



Compuesto preparado por Fergusson et al⁽⁵⁴⁾.

Se pesan 0.25g (0.956 milimoles) de tricloruro de rutenio tri-hidratado y se añaden 0.90ml (9.9 milimoles) de dietilsulfuro. La mezcla se disuelve en 30ml de etanol.

La solución, de color negro-rojizo, se mantiene bajo reflujo duran-

te una hora. No se observa ningún cambio en el color de la solución. Esta, se evapora en alto vacío hasta observar la aparición de cristales negros de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{SEt}_2)_4]$, los cuales se filtran.

La solución restante -aguas madres- se emplean para obtener tricloro tridietilsulfuro rutenio(III).

$[\text{RuCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$ Tricloro tridietilsulfuro rutenio(III)

Complejo preparado por Fergusson et al⁽⁵⁴⁾.

La solución obtenida en la síntesis de tetracloro tetradietilsulfuro bis- μ -cloro bis rutenio(III), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{SEt}_2)_4]$, se evapora nuevamente al alto vacío y debe observarse la formación de cristales rojos de $[\text{RuCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$; estos sí se forman, pero aparecen nuevamente cristales negros del dímero, obteniéndose una mezcla de compuestos difíciles de separar.

Modificación a la técnica de Fergusson et al⁽⁵⁴⁾:

Se mezclan 0.25g (0.956 milimoles) de tricloruro de rutenio trihidratado con 9.50ml de dietilsulfuro. Se mantienen reaccionando bajo reflujo durante 6 1/2 horas.

Inicialmente la solución es negra (el $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ es negro) y al transcurrir aproximadamente 5 minutos, la solución cambia a rojo oscuro.

Se deja reposar un día y se observa la formación de cristales rojos de tamaño mediano. El disolvente se deja evaporar por completo y los cristales obtenidos se secan en la línea de vacío.

$[\text{RhCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$ Tricloro tridietilsulfuro rodio(III)

Compuesto preparado por Fergusson et al⁽⁵⁴⁾.

Se mezclan 0.5g (1.89 milimoles) de tricloruro de rodio trihidratado con 1.26ml (13.99 milimoles) de dietilsulfuro y se disuelven en 35ml de etanol. La reacción permanece en reflujo durante 8 horas. La solución inicial es de color rojo-oscuro y al reaccionar cambia a rojo-naranja.

Después de que el tiempo de 8 horas transcurre, la solución se deja reposar para permitir la cristalización. El disolvente se evapora por completo si el reposo dura 2 días.

Se obtienen cristales grandes, anaranjados los cuales se secan en la línea de vacío.

$[\text{IrCl}_3(\text{SEt}_2)_3]$ Tricloro tridietilsulfuro iridio(III)

Compuesto preparado por Fergusson et al⁽⁵⁴⁾.

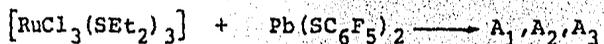
Se mezclan 0.3g (0.851 milimoles) de tricloruro de iridio trihidratado con 0.7ml (7.77 milimoles) de dietilsulfuro y se disuelven en 35ml de etanol. La reacción debe permanecer bajo reflujo durante 7 horas; al término, la solución se deja en reposo un día.

Inicialmente, la solución es verde y en el transcurso de la reacción, cambia a amarilla.

Después de que la solución reposa un día, se observa la aparición de cristales de dos colores diferentes; unos son amarillos en forma de agujas finas y otros son anaranjados de forma irregular. Kauffman⁽⁵⁶⁾, señala que se trata del isómero cis (amarillo) y de un isómero polimerizado trans- $[\text{IrCl}_2(\text{SEt}_2)_2]$ -trans- $[\text{IrCl}_4(\text{SEt}_2)_2]$ (anaranja-

do). Ambos compuestos se separan en benceno caliente, ya que los cristales amarillos son muy solubles en él.

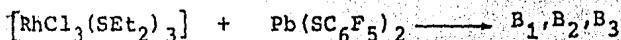
Reacciones con pentafluorotiofenolato de plomo:



Se mezclan 0.20g (0.419 milimoles) de tricloro tridietilsulfuro rutenio(III) con 0.38g (0.628 milimoles) de pentafluorotiofenolato de plomo en 30ml de acetona y la mezcla se mantiene en agitación durante 4 horas (6 10 horas, ver condiciones de reacción en la pág 33).

La solución inicial es café obscuro y no se observa ningún cambio de color durante la reacción; pero sí se observa la aparición de un precipitado blanco de cloruro de plomo, cuando han transcurrido aprox. 5 minutos de iniciada la agitación.

El precipitado blanco se filtra y la solución se deja reposar; debido a que el complejo obtenido no es totalmente insoluble en acetona, a medida en que ésta se evapora, se observa la aparición de cristales finos, de color café y forma irregular, los cuales se secan en la línea de vacío.

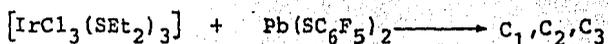


En 30ml de acetona se disuelven 0.23g (0.465 milimoles) de tricloro tridietilsulfuro rodio(III) y 0.43g (0.718 milimoles) de pentafluorotiofenolato de plomo. La reacción se realizó por triplicado, variando las condiciones en cada caso como se indica en la pág. 44.

La reacción es inmediata, el color de la solución inicial es anaranjado y oscurece durante la reacción hasta llegar a ser rojo-oscuro,

con la subsecuente precipitación del cloruro de plomo.

El precipitado blanco, muy fino, se filtra y la solución resultante se deja reposar hasta que el disolvente se evapora totalmente. Se forman cristales rojo-oscuro de forma irregular los cuales se secan en la línea de vacío.



Se mezclan 0.15g (0.265 milimoles) de tricloro tridietilsulfuro iridio(III) con 0.24g (0.398 milimoles) de pentafluorotiofenolato de plomo y se disuelven en 25ml de acetona. La reacción se realizó bajo tres conjuntos diferentes de condiciones de reacción, como se indica en la pág. 60.

La solución inicial es amarilla, un poco turbia, e inmediatamente cambia a amarillo mas oscuro y se observa la precipitación del cloruro de plomo. Al final, la solución resultante es anaranjado claro.

El precipitado blanco se filtra y la solución se deja reposar hasta que el disolvente se evapora por completo.

Se forman cristales finos, irregulares, de color amarillo que se secan en la línea de vacío.

Reacciones con SCF_3^-



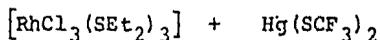
Se mezclan 0.25g (0.523 milimoles) de tricloro tridietilsulfuro rutenio(III) con 0.31g (0.770 milimoles) de $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ y se disuel-

ven en 35ml de acetona.

Se mantienen en agitación bajo reflujo durante 7 horas.

Inicialmente la solución es café-rojizo muy oscura, en el transcurso de la reacción no se observa cambio de color ni se observa la precipitación del cloruro de mercurio.

El disolvente se evapora hasta sequedad; si se redissuelve en tolueno y se agrega n-hexano, se forma un gel y al añadir etanol, queda una solución clara que se deja reposar para permitir la formación de cristales. Después de un día, aparecen éstos, de color café, muy pequeños, de forma irregular.



En 20ml de acetona se disuelven 0.14g (0.289 milimoles) de tricloro tridietilsulfuro rodio(III) y 0.18g (0.434 milimoles) de la sal $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$. Se forma una disolución anaranjada, la cual debe permanecer bajo reflujo durante 10 horas. En el transcurso de la reacción, el color cambia a café. Después de este período la solución se deja reposar hasta que el disolvente se evapore por completo.

Se forman cristales pequeños de color café y forma irregular.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Royo, M. Pastor, E. Oro, L.A. Torrens, H. y Cruz, D., *An. Quim.*, 80, 406, (1984)
- 2.- Manoljović-Muir, L. Muir, K.W. and Solomun, T., *Inorg. Chim. Acta*, 22, 69, (1977)
- 3.- Cruz, D. Rodríguez, B. Torrens, H. and Leal, J., *Transition Met. Chem.*, 9, 284, (1984)
- 4.- Cruz-Garritz, D. Torrens, H. Leal, J. Richards, R.L., *Transition Met. Chem.*, 8, 127, (1983)
- 5.- XIX Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada. Irapuato, Gto. (1984)
- 6.- Richards, R.L., Comunicaciones personales.
- 7.- Giraldi, T. Sava, G. Bertoli, G. Mestroni, G. and Zassinovich, G. *Cancer Research*, 37, 2662, (1977)
- 8.- Schrauzer, G.N., *Acc. Chem. Res.*, 2, 72, (1969)
- 9.- McCleverty, J.A., *Prog. Inorg. Chem.*, 10, 49, (1968)

- 10.- Coucouyanis, D., *Prog. Inorg. Chem.*, 11, 233, (1970)
- 11.- Eisenberg, R., *Prog. Inorg. Chem.*, 12, 295, (1970)
- 12.- Ali, M.A. and Livingstone, S.E., *Coord. Chem. Rev.*, 13, 101, (1974)
- 13.- Lindoy, L.F., *Coord. Chem. Rev.*, 4, 41, (1969)
- 14.- McAuliffe, C.A. and Murray, S.G., *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 6, 103, (1972)
- 15.- Jorgensen, C.K., *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 2, 65, (1968)
- 16.- Jensen, K.A. and Jorgensen, C.K.

Organic Selenium Compounds

Chapter XVI, Wiley, New York, 1017, (1973)

- 17.- Irgolic, K.J.

The Organic Chemistry of Tellurium

Gordon and Breach, New York, (1974)

- 18.- Livingstone, S.E., *Coord. Chem. Rev.*, 7, 59, (1971)
- 19.- Livingstone, S.E., *Q. Rev. Chem. Soc.*, 19, 386, (1965)
- 20.- Murray, S.G. and Hartley, F.R., *Chem. Rev.*, 81, 365, (1981)
- 21.- Cole-Hamilton, D.J., *Coord. Chem. Rev.*, 112, (1981)
- 22.- Van der Meer, H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1, (1973)
- 23.- Baker, E.W. and Norris, G.E., *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, 877, (1977)
- 24.- Barclay, G.A. McPartlin, E.M. and Stephenson, N.C., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3, 397, (1967)
- 25.- Barclay, G.A. McPartlin, E.M. and Stephenson, N.C., *Acta Crystallogr., sect. B*, B 25, 1262, (1969)
- 26.- Baker, D.J. Goodall, D.C. and Moss, D.S., *Chem. Commun.*, 325, (1969)
- 27.- McPartlin, E.M. and Stephenson, N.C., *Acta Crystallogr., sect. B*, B 25, 1659, (1969)
- 28.- Clark, G.R. Waters, J.M. and Whittle, K.R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 821, (1973)

- 29.- Cragel, J. Pett, V.B. Glick, M.D. and DeSimone, R.E., *Inorg. Chem.*, 17, 2885, (1978)
- 30.- Miller, K.F. Bruce, A.E. Corbin, J.L. Wherland, S. and Stieffel, E.I. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 5102, (1980)
- 31.- Pan, W.H. Leonowicz, M.E. and Stieffel, E.I., *Inorg. Chem.*, 22, 672, (1983)
- 32.- Simhon, E.D. Baenziger, N.C. Kanatzidis, M. Draganjac, M. and coucouvanis, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1218, (1981)
- 33.- Mascharak, P.K. Papaefthymiou, G.C. Frankel, R.B. and Holm, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6110, (1981)
- 34.- Christou, G. Holm, R.H. Sabat, M. and Ibers, J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6269, (1981)
- 35.- Christou, G. Sabat, M. Ibers, J.A. and Holm, R.H., *Inorg. Chem.*, 21, 3518, (1982)
- 36.- Secheresse, F. Lefevre, J. Daran, J.C. and Jeannin, Y., *Inorg. Chim. Acta*, 45, L-45, L-46, (1980)
- 37.- Pan, W.H. Chandler, T. Enemark, J.H. and Stieffel, E.I., *Inorg. Chem.* 23, 4265, (1984)
- 38.- Wolff, T.E. Power, P.P. Frankel, R.B. and Holm, R.H., *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4695, (1980)
- 39.- Armstrong, W.H. and Holm, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6246, (1981)
- 40.- Friesen, G.D. McDonald, J.W. Newton, W.E. Euler, W.B. and Hoffman, B.M., *Inorg. Chem.*, 22, 2208, (1983)
- 41.- Coucouvanis, D. Stremple, P. Simhon, E.D. Swenson, D. Baezinger, N.C. Draganjac, M. Chan, L.T. Simopoulos, A. Papaefthymiou, V. and Petrouleas, V., *Inorg. Chem.*, 22, 293, (1983)

- 42.- López Tercero, J.A., Comunicación personal.
- 43.- Ruiz, L. Stephenson, A.T. and Switkes, E.S., J.C.S. Dalton, 1770, (1973)
- 44.- Leduc, B., Comunicación personal.
- 45.- Bellito, C. Flamini, A. and Piovesana, O., Inorg. Nucl. Chem., 41, 1677, (1979)
- 46.- Muller, A. Nolte, W.O. and Krebs, B., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17, 279, (1978)
- 47.- Keck, H. Kuchen, W. Mathow, J. Meyer, B. Mootz, D. Wunderlich, H. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 20, 975, (1981)
- 48.- Kleinberg, T. Argensinger, W.J. y Griswold, E.
Química Inorgánica
Edit. Reverté, México, 571, (1963)
- 49.- Babel, A. Deigner, Z. Brodersen, A. Anderson, B., Anorg. Allgem. Chem. 57, 339, (1965)
- 50.- Massimi, M.E.
Pseudohalógenos y electronegatividad
Tesis Licenciatura, Fac. de Química
UNAM, (1983)
- 51.- Cruz, D., Comunicación Personal.
- 52.- Colsa, M.E.
Estudio de la interacción entre compuestos de coordinación de cobalto (II) y pseudohalógenos.
Tesis licenciatura, Fac. de Química
UNAM, (1985)
- 53.- Tolman, C.A., Chem. Rev., 77, N° 3, 313, (1977)
- 54.- Fergusson, J.E. Karran, J.D. and Seevaratnam, S., J. Chem. Soc., 2627, (1965)

55.- Nakamoto, K.

Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination
compounds.

3th ed., John Wiley and Sons, Inc., U.S.A., 335, (1978)

56.- Beck, W., Anorg. Allg. Chem., 375(3), 231-7 (ger), (1970)

57.- Kauffman, G.B. Hwa-San, J. Fay, R.C. and Jorgensen, C.K.

Inorg. Chem., 12, N^o6, 1233, (1963)