

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO MONOGRAFICO DEL  
CROMOCENO

TESIS PROFESIONAL

NORAH YOLANDA BARBA BELLENS

MEXICO, D. F.,

1970



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO MONOGRAFICO DEL  
CROMOCENO

Tesis

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICA

P R E S E N T A

NORAH YOLANDA BARBA BEHRENS

MEXICO, D. F.,

1970

PRESIDENTE Francisco Fernandez Moriega.

VOCAL Silvia Bello Garcés.

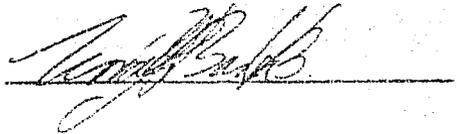
JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA. SECRETARIO Guillermo Barrera Ortíz.

1er. SUPLENTE Sinón de Leon Herrera.

2do. SUPLENTE Natilde del Río de Olivera.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Biblioteca de la Facultad de Química.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSCRIBIENTE: Norah Yolanda Barba Behrens.



NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DE ASESOR DEL TEMA: Silvia Bello Garcés.



A Mi Madre

Noráh Behrens de Lombardo.

A Mi Esposo

Victor Manuel Chapela Castañares.

## I N D I C E.

### INTRODUCCION

### CAPITULO I.- GENERALIDADES.

|  |    |
|--|----|
| 1.1. Historia. -----                         | 3  |
| 1.2. Diferentes tipos de metallocenos. ----- | 6  |
| 1.3. Usos. -----                             | 11 |

### CAPITULO II.- CARACTERISTICAS PRINCIPALES DEL COMPORTAMIENTO FISICO Y QUIMICO DEL CROMOCENO.

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 2.1. Comportamiento fisico. -----  | 15 |
| 2.2. Comportamiento químico. ----- | 18 |

### CAPITULO III.- DIFERENTES METODOS DE SINTESIS.

|   |    |
|---|----|
| 3.1. A partir de un complejo hexamoniacaal de Cr. ----- | 26 |
| 3.2. Partiendo del hexacarbonil cromo. -----            | 26 |
| 3.3. Usando di o tri cloruro de cromo. -----            | 27 |
| 3.4. Por el método de Grignard. -----                   | 28 |

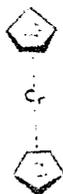
### CAPITULO IV.- ESTRUCTURA DEL CROMOCENO.

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 4.1. Estructura cristalina. -----  | 29 |
| 4.2. Estructura molecular. -----   | 31 |
| 4.3. Estructura electrónica. ----- | 48 |

### CONCLUSIONES.

## I N T R O D U C C I O N .

El objeto de esta monografía es hacer un estudio teórico -- acerca del dicitopentadienil cromo ó cromoceno, el cual pertenece a la serie de compuestos organometálicos llamados metalocenos, los cuales se componen de un átomo metálico y un ó varios anillos de - ciclopentadieno. El cromoceno está compuesto por un átomo de cromo y dos anillos de ciclopentadieno. El modelo estructural comenmente aceptado propone que el átomo metálico está en medio y equidistante de los dos anillos orgánicos, formándose una especie de sandwich.



La organización general de la monografía es como sigue: En el capítulo I se da una idea general sobre las características principales de los metalocenos, así con una breve historia y principales usos del cromoceno. En el capítulo II se tratan las propiedades físicas y químicas del cromoceno, siendo algunas de ellas sumamente interesantes debido a la naturaleza organometálica del compuesto. En el capítulo III se enumeran los principales métodos de obtención

que se han desarrollado hasta la fecha, siendo el método de los haluros de cromo el más empleado en la actualidad por los buenos rendimientos que se obtienen y su fácil realización práctica. Por último, el capítulo IV trata acerca de la estructura cristalina, molecular y electrónica, de los modelos propuestos y de los datos obtenidos en infrarrojo, espectrografía de masas, resonancia magnética nuclear etc., que ayudan a esclarecer cual es el método estructural que más se asemeja o se acerca a la realidad, tomando en cuenta el comportamiento del cromoceno en los aspectos antes mencionados.

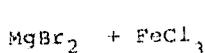
# C A P I T U L O I.

## GENERALIDADES.

### 1.1.- Historia.

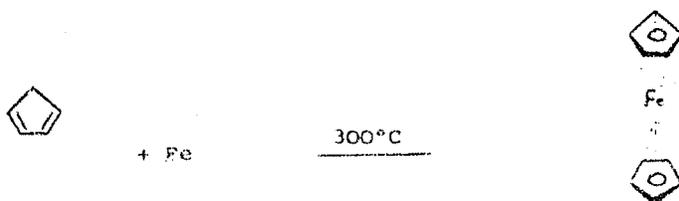
La química organometálica ha tenido un gran desarrollo desde su descubrimiento en 1840 con las famosas investigaciones de Frankland en los compuestos organometálicos de zinc. Los compuestos organometálicos han probado ser valiosos intermediarios en las síntesis de otros compuestos, como por ejemplo en la reacción de Grignard con los organomagnesianos; o en otros casos con su aplicación directa, con el tetraetilo de plomo; también se han usado como catalizadores.

En 1951 dos diferentes grupos de investigadores, trabajando independientemente, encontraron un nuevo tipo de compuesto organometálico completamente diferente, el diciclopentadienil hierro de la reacción del bromuro de ciclopentadienil magnesio y cloruro férrico, usando como disolvente éter dietílico (2)



Miller, Tebboth y Freeman obtuvieron el diciclopentadienil hierro de la reacción del ciclopentadienilo en forma de vapor más -

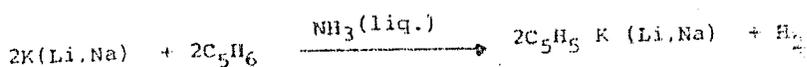
fierro reducido a una temperatura de 300°C (3)



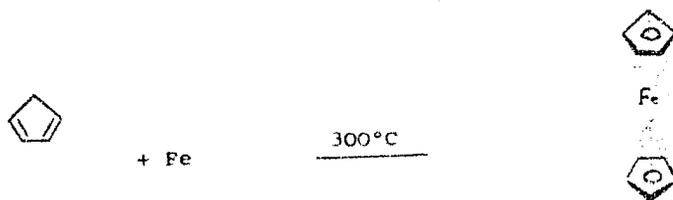
Poco después de el descubrimiento de este nuevo compuesto orgánico-fierro, Woodward, Rosenblum y Whiting encontraron que este llevaba a cabo la reacción de Friedel-Crafts y sugirieron el nombre de ferroceno como resultado de su reactividad aromática. (4) Más tarde se generalizó el nombre de metalloceno a todos los compuestos de este tipo.

Se han descubierto un gran número de metales y metaloides que dan este tipo de compuestos, por ejemplo el cromo que da el cromoceno o dicitopentadienil cromo. También se ha encontrado que algunos de ellos dan unos compuestos mixtos del metalciclopentadienilo con carbonilos o nitrosilos.

En 1953, Fischer y Hafner descubrieron el cromoceno o dicitopentadienil cromo, mediante la descomposición térmica del complejo amoniacal (5) A partir de entonces se ha venido estudiando al igual que los demás metallocenos. La reacción de la descomposición térmica del complejo amoniacal para dar el cromoceno es la siguiente



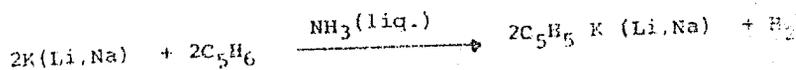
hierro reducido a una temperatura de 300°C (3)

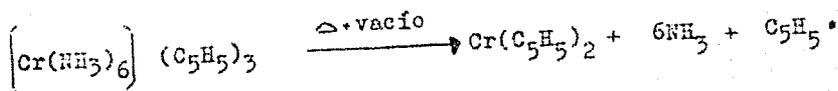
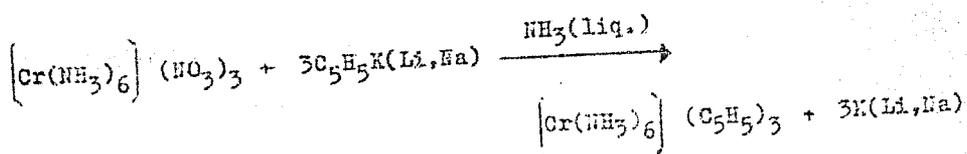


Poco después de el descubrimiento de este nuevo compuesto orgánico-hierro, Woodward, Rosenblum y Whiting encontraron que este llevaba a cabo la reacción de Friedel-Crafts y sugirieron el nombre de ferroceno como resultado de su reactividad aromática. (4) Más tarde se generalizó el nombre de metalloceno a todos los compuestos de este tipo.

Se han descubierto un gran número de metales y metaloides que dan este tipo de compuestos, por ejemplo el cromo que da el cromoceno o diciticlopentadienil cromo. También se ha encontrado que algunos de ellos dan unos compuestos mixtos del metalciclopentadienilo con carbonilos o nitrosilos.

En 1953, Fischer y Hafner descubrieron el cromoceno o diciticlopentadienil cromo, mediante la descomposición térmica del complejo -  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  (5) a partir de entonces se ha venido estudiando al igual que los demás metallocenos. La reacción de la descomposición térmica del complejo amoniacal para dar el cromoceno es la siguiente





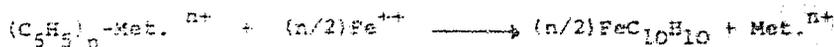
## 1.2.- Diferentes tipos de metalocenos.

Entre las propiedades más importantes de este tipo de compuestos se encuentra la naturaleza de la unión entre el metal o metalide y el anillo del ciclopentadieno, la cual puede ser explicada por diferentes modelos de unión, los iónicos y los covalentes.

### 1).- Compuestos iónicos.

Los derivados del ciclopentadieno de carácter iónico son conocidos desde 1910 con el ciclopentadienido de potasio. Estos derivados son llamados ciclopentadienidos para enfatizar su naturaleza iónica y distinguirlos de los compuestos covalentes.

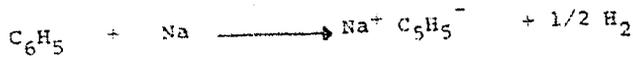
Wilkinson ha presentado diversas reacciones químicas para distinguir los compuestos iónicos de los covalentes. (6) Los ciclopentadienidos son sensibles al aire y reaccionan vigorosamente con agua para liberar ciclopentadieno; reaccionar con  $\text{CO}_2$  para formar ácidos-carboxílicos, con cetonas para dar fulvenes de color fuerte; con haluros de alquilo para dar alquil ciclopentadienos; y con anhídrido maleico para dar productos Diels-Alder. Reaccionan casi cuantitativamente con iones de anhídrido ferroso para dar ferroceno.



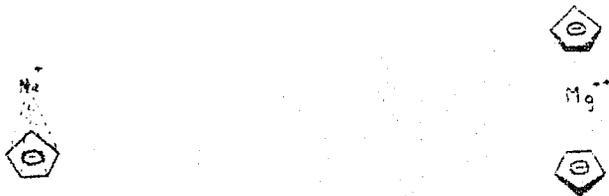
La resonancia magnética nuclear a gran resolución y la espectroscopía son muy útiles para distinguir ciclopentadienidos de compuestos ciclopentadienilos.

Los ciclopentadienidos de los metales alcalinos se preparan generalmente por la acción directa del ciclopentadienilo en el es-

tal libre.



Los derivados iónicos presentan una geometría en el estado sólido similar a la de los compuestos covalentes. En la serie de los metales alcalinotérreos se ha encontrado que el de Mg tiene geometría de "sandwich", y aún en solución no tiene momento dipolo.



## 2).- Compuestos covalentes.-

Existen dos tipos de compuestos covalentes, los de unión tipo  $\sigma$ , y los de unión tipo  $\pi$ .

### A) Compuestos de unión tipo $\sigma$ .

Los compuestos de unión tipo  $\sigma$  están caracterizados por tener momento dipolo y por la complejidad de las frecuencias de vibración C-H en el infrarrojo.

Los derivados de Hg, Sn y Pb son preparados a partir del cloruro del metal y sodio ciclopentadienilo. Todos estos metallocenos presentan momento dipolo. En realidad son muy pocos los metallocenos que presentan este tipo de unión.

Un ejemplo de este tipo de compuestos es el dicitopentadienil estaño.


 $S_n$ 


### B) Compuestos de unión tipo $\pi$ .

Una unión de esta naturaleza se presenta como resultado de una traslación de electrones del anillo ciclopentadienil con los orbitales "d" del metal y se puede considerar una unión tipo  $\pi$ . La extensión de esta traslación ha estado sujeta a considerables disputas los recientes años, y se discute a fondo en el capítulo de estructura las diferentes teorías que existen al respecto.

En la siguiente table periódica se presentan los metales y metaloides que forman los compuestos con el ciclopentadieno y el tipo de unión que presentan (7) (8) (9) (10).

|                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |    |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----|
| H                           |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             | He                          |    |
| Li<br><small>Cp, Li</small> | Be<br><small>Cp, Be</small> |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             | B                           | C                           | N<br><small>Cp, N</small>   | O                           | F                           | Ne |
| Na<br><small>Cp, Na</small> | Mg<br><small>Cp, Mg</small> |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             | Al                          | Si<br><small>Cp, Si</small> | P<br><small>Cp, P</small>   | S                           | Cl                          | Ar |
| 1a                          | 2a                          | 3a                          | 4a                          | 5a                          | 6a                          | 7a                          | 8                           |                             |                             | 1b                          | 2b                          | 3b                          | 4b                          | 5b                          | 6b                          | 7b                          | 0  |
| K<br><small>Cp, K</small>   | Ca<br><small>Cp, Ca</small> | Sc<br><small>Cp, Sc</small> | Ti<br><small>Cp, Ti</small> | V<br><small>Cp, V</small>   | Cr<br><small>Cp, Cr</small> | Mn<br><small>Cp, Mn</small> | Fe<br><small>Cp, Fe</small> | Co<br><small>Cp, Co</small> | Ni<br><small>Cp, Ni</small> | Cu<br><small>Cp, Cu</small> | Zn<br><small>Cp, Zn</small> | Ga<br><small>Cp, Ga</small> | Ge<br><small>Cp, Ge</small> | As<br><small>Cp, As</small> | Se<br><small>Cp, Se</small> | Br<br><small>Cp, Br</small> | Kr |
| Rb<br><small>Cp, Rb</small> | Sr<br><small>Cp, Sr</small> | Y<br><small>Cp, Y</small>   | Zr<br><small>Cp, Zr</small> | Ni<br><small>Cp, Ni</small> | Mo<br><small>Cp, Mo</small> | Tc<br><small>Cp, Tc</small> | Ru<br><small>Cp, Ru</small> | Rh<br><small>Cp, Rh</small> | Pd<br><small>Cp, Pd</small> | Ag<br><small>Cp, Ag</small> | Cd<br><small>Cp, Cd</small> | In<br><small>Cp, In</small> | Sn<br><small>Cp, Sn</small> | Sb<br><small>Cp, Sb</small> | Te<br><small>Cp, Te</small> | I                           | Xe |
| Cs<br><small>Cp, Cs</small> | Ba<br><small>Cp, Ba</small> | La<br><small>Cp, La</small> | Hf<br><small>Cp, Hf</small> | Ta<br><small>Cp, Ta</small> | W<br><small>Cp, W</small>   | Re<br><small>Cp, Re</small> | Os<br><small>Cp, Os</small> | Ir<br><small>Cp, Ir</small> | Pt<br><small>Cp, Pt</small> | Au<br><small>Cp, Au</small> | Hg<br><small>Cp, Hg</small> | Tl<br><small>Cp, Tl</small> | Pb<br><small>Cp, Pb</small> | Bi<br><small>Cp, Bi</small> | Po                          | At                          | Rn |
| Fr                          | Ra                          | Ac                          |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |    |

|            |                             |                             |                             |                             |    |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |    |
|------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----|
| Lantanidos | La<br><small>Cp, La</small> | Ce<br><small>Cp, Ce</small> | Pr<br><small>Cp, Pr</small> | Nd<br><small>Cp, Nd</small> | Pm | Sm<br><small>Cp, Sm</small> | Eu<br><small>Cp, Eu</small> | Gd<br><small>Cp, Gd</small> | Tb<br><small>Cp, Tb</small> | Dy<br><small>Cp, Dy</small> | Ho<br><small>Cp, Ho</small> | Er<br><small>Cp, Er</small> | Tm<br><small>Cp, Tm</small> | Yb<br><small>Cp, Yb</small> | Lu |
| Actinidos  | Ac                          | Th<br><small>Cp, Th</small> | Pa<br><small>Cp, Pa</small> | U<br><small>Cp, U</small>   | Np | Am                          | Cm                          | Bk                          | E                           | Fm                          | Mv                          |                             |                             |                             |    |

|                |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |                 |     |     |     |     |    |    |
|----------------|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----------------|-----|-----|-----|-----|----|----|
| H              |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |                 |     |     |     |     |    | He |
| Li Be<br>Ca Sr |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     | B C N O F Ne    |     |     |     |     |    |    |
| Na Mg<br>K Rb  |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     | Al Si P S Cl Ar |     |     |     |     |    |    |
| La2a           | 3a | 4a | 5a | 6a | 7a | 8  | 9a | 10a | 11a | 12a | 13a             | 14a | 15a | 16a | 17a | 18 |    |
| Ca             | Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni  | Cu  | Zn  | Ga              | Ge  | As  | Se  | Br  | Kr |    |
| Rb             | Sr | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd  | Ag  | Cd  | In              | Sn  | Sb  | Te  | I   | Xe |    |
| Cs             | Ba | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt  | Au  | Hg  | Tl              | Pb  | Bi  | Po  | At  | Rn |    |
| Fr             | Ra |    |    |    |    |    |    |     |     |     |                 |     |     |     |     |    |    |

|                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Lantani-<br>dos | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| Actini-<br>dos  | Ac | Th | Pa | U  | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Mn |    |    |



Unión iónica



Unión 6



Unión 7



En los ciclopentadienil-derivados del N y P pueden ser considerados como que tienen 6 electrones, resultando una carga negativa efectiva en el anillo del ciclopentadienil. La estabilidad de estos compuestos puede ser considerada como resultado de las contribuciones de resonancia de este tipo. Como resultado, estos compuestos son usualmente llamados "ciclopentadienilidos".



El Th. Se ha obtenido en tan bajas cantidades el compuesto de Th con ciclopentadienilo que no ha sido posible determinar que tipo de unión presenta. El de Cd se descompone.

cp= ciclopentadieno

Como se puede observar en la tabla periódica, hay compuestos que admiten solo un anillo, otros dos, y algunos tres.

### 1.3.- Usos.

El principal uso que ha tenido el cromoceno hasta la fecha ha sido como catalizador en reacciones de hidrogenación de olefinas y en la reacción de polimerización del etileno. A continuación se mencionan algunos ejemplos de estas reacciones.

#### A).- Hidrogenación de olefinas.-

Este tipo de reacciones suele llevarse a cabo de la siguiente manera (11):

El catalizador es preparado tratando un soporte granular como alúmina, sílica o titanía con una solución no acuosa del cromoceno. La preparación del catalizador debe ser en completa ausencia de agua y oxígeno, y la concentración debe ajustarse para dar una concentración final de 0.1-20% en peso del compuesto activo en el soporte, el exceso de disolvente se elimina previamente por destilación al vacío.

La reacción de hidrogenación es entonces llevada a cabo utilizando el catalizador, en presencia de hidrógeno y un diluyente, sobre olefinas  $C_2-12$  en fase líquida.

Se ha observado que la utilización del cromoceno como catalizador en este tipo de reacciones da buenos resultados.

#### B).- Polimerización del etileno.-

La reacción de polimerización del etileno utilizando sistemas binarios del cromoceno y compuestos organoaluminicos, han sido estudiadas bajo diferentes condiciones de presión, temperatura y tiempos de contacto, obteniéndose las condiciones óptimas para estas

reacciones.

En los primeros trabajos publicados al respecto se encontró que utilizando el sistema cromoceno- (iso-But)<sub>3</sub>Al como catalizador y tolueno como solvente, se obtenía un buen rendimiento de polietileno. (12)

En 1963, Y. Tajima, después de intentar diferentes sistemas binarios de catalizadores a distintas presiones, temperaturas y tiempos de reacción, se encuentra que el sistema que da un mayor rendimiento es el de cromoceno- Et<sub>3</sub>Al en las siguientes condiciones de reacción:

0.1g de cromoceno, 1cm<sup>3</sup> Et<sub>3</sub>Al y 50cm<sup>3</sup> de tolueno a 40°C y 40  $\frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}$  en una autoclave de 100 cm<sup>3</sup> con C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> por dos horas da 19.9 g de polietileno. (13)

El mismo autor dos años más tarde publicó un trabajo en el que compara diferentes sistemas binarios del cromoceno y del catión del cromoceno (14)



Cromoceno



Catión del cromoceno

En las siguientes tablas se pueden apreciar los datos obtenidos, bajo condiciones parecidas de reacción y con diferentes sistemas binarios de catalizadores.

## Cromoceno

| Sistema Catalizador Binario | Peso del polímero formado en g. | $[\eta]$ |
|-----------------------------|---------------------------------|----------|
| $(C_5H_5)_2Cr-AlEt_3$       | 3.12                            | 5.46     |
| $(C_5H_5)_2Cr-AlEt_2Cl$     | 9.65                            | 3.28     |
| $(C_5H_5)_2Cr-AlEtCl_2$     | 1.04                            | 4.13     |

Catalizador:  $(C_5H_5)_2Cr$ , 0.1 g;  $AlEt_3$ ,  $AlEt_2Cl$ , o  $AlEtCl_2$ , 1 ml.

Solvente: Tolueno, 50 ml. Presión de etileno: 40 kg/cm<sup>2</sup>. Temperatura de polimerización: 25 °C. Tiempo de polimerización: 1 hr.

La viscosidad inherente del polímero preparado fué medida a 135 °C.

## Cation

| Sistema Catalizador Binario               | Peso del polímero formado en g. | $[\eta]$ |
|---|---------------------------------|----------|
| $(C_5H_5)_2CrI-AlEt_3$                    | 5.7                             |          |
| $(C_5H_5)_2CrI-AlEt_2Cl$                  | 6.2                             | 1.27     |
| $(C_5H_5)_2CrI-AlEtCl_2$                  | 0.3                             |          |
| $(C_5H_5)_2Cr(NH_3)_2Cr(SO_3)_4-AlEt_3$   | 10.0                            |          |
| $(C_5H_5)_2Cr(NH_3)_2Cr(SO_3)_4-AlEtCl_2$ | 2.8                             |          |
| $(C_5H_5)_2Cr(NH_3)_2Cr(SO_3)_4-AlEt_2Cl$ | 13.5                            | 1.45     |
| $(C_5H_5)_2CrBPh_4-AlEt_3$                | 1.4                             |          |
| $(C_5H_5)_2CrBPh_4-AlEt_2Cl$              | 1.4                             | 2.05     |
| $(C_5H_5)_2CrBPh_4-AlEtCl_2$              | 0.1                             |          |

Catalizador:  $(C_5H_5)_2Cr X$ , 0.1 g;  $AlEt_3$ ,  $AlEt_2Cl$ , o  $AlEtCl_2$ .

Solvente: Benceno, 50 ml. Presión de etileno: 40 kg/cm<sup>2</sup>. Temperatura de polimerización: 1/6 hr. Viscosidad inherente del polímero preparado, fué medida a 135 °C.

De estas dos tablas se puede concluir que el compuesto organoaluminico  $AlEtCl_2$  fué el que dió mejor rendimiento.

en la reacción de obtención del polímero, tanto en el caso del cro  
moceno, como del catión del cromoceno.

Algunos derivados del cromoceno están siendo estudiados para  
cromar sin electricidad, pero esto se haya todavía en experimenta--  
ción. (15)

## C A P I T U L O II.

### CARACTERISTICAS PRINCIPALES DEL COMPORTAMIENTO FISICO Y QUIMICO DEL CROMOCENO.

En este capítulo se tratará de dar una visión general del -- comportamiento físico y químico del cromoceno. Algunas propiedades-físicas serán explicadas de manera más profunda en capítulos posteriores, por lo que aquí nada más se les mencionará.

#### 2.1.- Comportamiento Físico.

##### 1).- Propiedades físicas generales.

El diciclopentadienil cromo es un sólido cristalino, de color rojo escarlata. Se descompone en el aire oxidándose rápidamente en la siguiente relación con el niqueloceno, vanadoceno y titanoceno.



Es necesario manejar el cromoceno al vacío o en atmósfera inerte. Cuando está finamente dividido es pirofórico. Es estable a la luz si no se sobreexpona a ella.

Su punto de fusión es 170-172°C y es estable hasta los 300°C. En vacío sublima a 60 - 80°C dando agujas rojas. (16) (17) (5)

##### 2).- Solubilidad.

En general el cromoceno es soluble en disolventes orgánicos, dando soluciones coloridas, por ejemplo en THF da un color rojizo y en petróleo da color escarlata.

Es ligeramente soluble en agua sin oxígeno libre. En tetracloruro de carbono y disulfuro de carbono se descompone fuertemente, por lo que los intentos de obtener el espectro de I.R. del cromoceno utilizando estos disolventes fallaron. Tampoco se puede disolver en nujol, aún en atmósfera inerte, ya que se descompone. (17) (18)

### 3).- Propiedades magnéticas y eléctricas.

La mayoría de las siguientes propiedades son discutidas más adelante con relación a la estructura del cromoceno, por lo que solamente se da una idea general.

El momento dipolo del cromoceno ha sido medido utilizando diferentes disolventes y se han obtenido los siguientes resultados.

(19) (20)

benceno: 0.0 Debyes

dioxano: 0.3 Debyes

La carga formal en el átomo de Cr en el cromoceno, es de 1.7. Comparándola con otros metalocenos del primer período de transición tendremos que el orden de las cargas efectivas será



La carga formal en cada átomo de carbono en el cromoceno es de - 0.17, la cual es mayor que la que se presenta en el ferroceno.

(21)

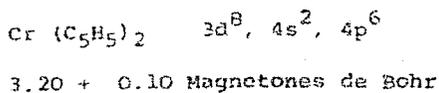
Se encontró también que el potencial de ionización del cromoceno es de 4.82 e. v. el cual fué calculado del nivel mayor  $31g$  y es de un 70% del valor que se encontró experimentalmente (22)

Se hicieron estudios para medir la conductividad eléctrica en amoniaco líquido a  $-33^{\circ}C$ , formando una solución saturada de cro-

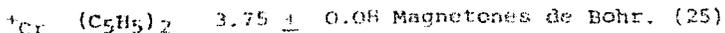
noceno y se obtuvo una conductividad específica de  $4.0 \times 10^{-4}$  ohm<sup>-1</sup>, también se encontró que se formaban amoniatos del cromoceno<sup>(23)</sup> Estos amoniatos fueron estudiados después y los resultados son discutidos en detalle más adelante.

Se han utilizado diferentes métodos para medir la susceptibilidad magnética, siendo uno de ellos el método del tubo dividido de Gouy a 0.1 micron de presión y con atmósfera de N, es este método se usó como referencia la susceptibilidad magnética del diciclo pentadienilo Ni (11) ( $\chi_{\text{mol}}^{298^\circ\text{K}} = + 3348 \times 10^{-6}$  c.g.s.u.) que se sabe que sigue la ley de Curie, y el del agua ( $\chi = 0.72 \times 10^{-6}$ ), obteniéndose la susceptibilidad molar del cromoceno que es  $\chi_{\text{mol}}^{298^\circ\text{K}} = +3450 \pm 50 \times 10^{-6}$  c.g.s.u., esto sugiere la presencia de 2 electrones desapareados en la molécula. (17)

Otros métodos que se emplearon para medir la susceptibilidad magnética fueron el de la balanza de torsión y el de compensación, a la temperatura ambiente y a 90°k se utilizaron los valores obtenidos para calcular el momento magnético efectivo con la ayuda de la ley Curie-Weiss. Los valores obtenidos de la estructura electrónica y el momento magnético fueron (24)



Más tarde fué calculado el momento magnético del catión del cromoceno, el cual es paramagnético obteniéndose el siguiente valor



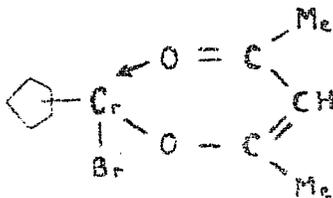
## 2.2.- Comportamiento químico.

### 1).- Reacciones en presencia de compuestos inorgánicos.

#### a) Con ácidos inorgánicos y cloruro ferrosos.

La acción de ácidos acuosos en el cromoceno produce ciclopentadieno junto con un catión azul (11). En cloruro ferroso en solución de THF da un porcentaje muy alto del ferroceno más un compuesto azul verdoso que se cree que, al igual que el catión obtenido con ácidos acuosos, tiene solamente un grupo ciclopentadieno por átomo de Cr, aunque ninguno ha sido caracterizado definitivamente.

J.C. Thomas (26) preparó el primer compuesto en el cual un metal de transición está unido a un grupo ciclopentadienilo y a otro ligando, formando un quelato; el bromuro de ciclopentadienil-Cr. acetyl acetato, cuya fórmula es la siguiente:



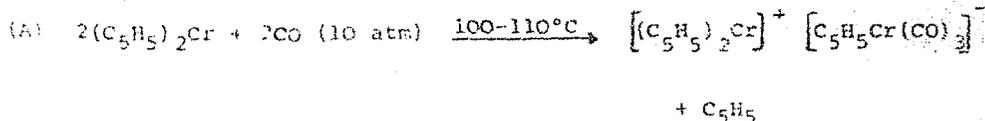
Thomas propone que un compuesto de este tipo es el que se forma en las reacciones del cromoceno con ácidos acuosos. Este compuesto se obtuvo a partir de bromuro de ciclopentadienil-magnesio (II) más una cantidad equivalente de acetyl acetato de Cr (III) en benceno a 25°C y en atmósfera de N. Se encontró que es estable en atmósfera de N. se descompone rápidamente a temperatura ambien-

te en agua con la formación de ión bromuro y ciclopentadieno. Se disuelve en HCl 6N para dar una solución azul.

Los compuestos azules acuosos pueden ser oxidados por el aire a un complejo catiónico amarillo-café que pueden ser especies del  $\text{Cr}^{3+}$  (III) de el tipo  $[\pi\text{-Cp-Cr}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}]^+$ . (16)

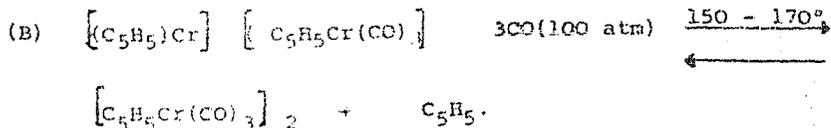
b).- Formación de carbonilos.

Entre las reacciones más interesantes del cromoceno se encuentra la reacción, con monóxido de C (29) (26) (18) (9) en la que se obtienen diferentes productos según las condiciones de presión y temperatura que se utilicen. El primer producto que se forma, a 100 - 110°C, es una sal que contiene el anión  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$  que es sumamente estable.

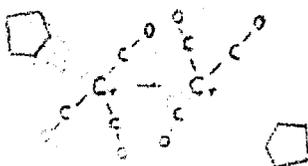


La sal es de color violeta-café, cristalina insoluble en benceno pero ligeramente soluble en nitrobenzono y dimetilformamida, dando soluciones conductoras.

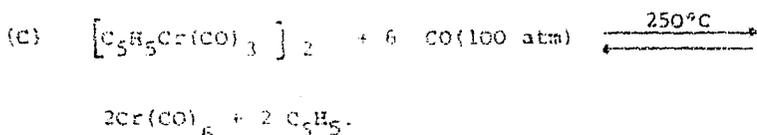
A 150 - 170° el producto obtenido es el siguiente



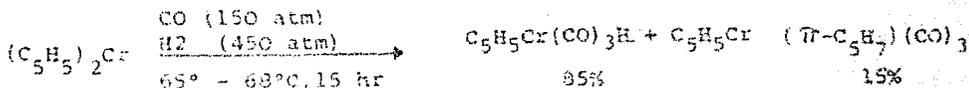
El  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$  sublima a 90-100° condensando en forma de cristales azul-verdosos con un punto de fusión de 163-168° se descompone. La estructura de este compuesto corresponde a:



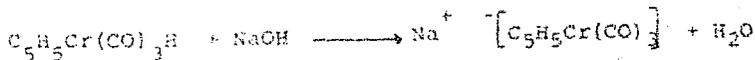
A temperaturas más altas el anillo que quedaba es desplazado y se obtiene hexacarbonilo de Cr como producto final de la reacción.



Cuando el cromoceno reacciona con CO a una presión de 150 atm en presencia de H<sub>2</sub> (a 50 atm) a una temperatura de 65-68°C, sufre una reducción dando los siguientes productos.



El H del  $C_5H_5Cr(CO)_3H$  es fuertemente ácido por lo que se disuelve en un álcali acuoso, por ejemplo:



El  $C_5H_5Cr(CO)_3H$  es un sólido cristalino amarillo cuyo punto de fusión es de 57-58°C.

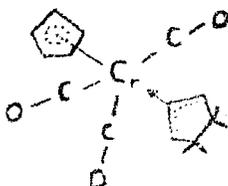
Este anión es sumamente estable por lo que puede ser precipitado por cationes como el ión mercuríco.



El producto  $C_5H_5Cr(\pi-C_5H_7)(CO)_3$  es un sólido cristalino de color amarillo tiene un punto de fusión de 74-75°C y un momento di-

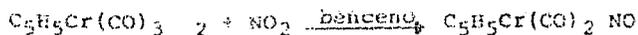
polo de 3.49 D en benceno y se ha propuesto la siguiente estructura

(7) (27) (28)



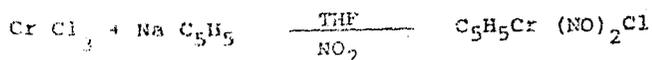
c) Obtención de nitrosilos.

Al tratar  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$  con óxido nítrico en benceno se obtiene el nitrosilo  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2 \text{NO}$ , de una manera casi cuantitativa.

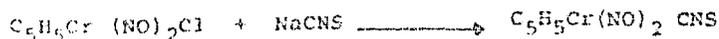


Es un compuesto cristalino de color naranja, su punto de fusión es 67-68°C, es soluble en todos los disolventes orgánicos y es estable a temperatura ambiente.

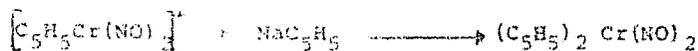
Cuando se hace reaccionar cloruro crómico con ciclopentadienil sodio en THF y al compuesto resultante se le agrega óxido nítrico se obtiene el compuesto  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2 \text{Cl}$



El cual es cristalino de color rojo y descompone sin fundir a los 140°C. Este cloruro con tiocianato de sodio da el correspondiente complejo,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2 \text{CNS}$ , que cristaliza en forma de cristales verdes y se descompone a los 165°.



Al tratar este mismo cloruro con ioduro de metil magnesio - da un compuesto cristalino con un punto de fusión de 83°C y cuya - composición es  $C_5H_5Cr(NO)_2CH_3$ . Con diazometano el cloruro de ---  $C_5H_5Cr(NO)_2CH_2Cl$  y con los bromuros de etil y fenil magnesio los - productos son  $C_5H_5Cr(NO)_2C_2H_5$  y  $C_5H_5Cr(NO)_2C_6H_5$  respectivamente y - ambas son sustancias oleaginosas de color verde. El catión -----  $[C_5H_5Cr(NO)_2]^+$ , que se obtiene en solución acuosa, reacciona con ci- clopentadienil sodio para dar el compuesto  $(C_5H_5)_2Cr(NO)_2$  que es un sólido cristalino ambar con un punto de fusión de 65°C.



Estos son los principales derivados nitrosilos. (10) (16) -

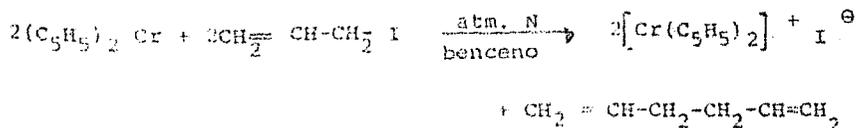
2).- Reacciones en presencia de compuestos orgánicos.

a) Con benzofenona y anhídrido maleico.

Con Benzofena y el cromoceno da un producto colorido, pero - no se ha identificado aún y con anhídrido maleico también reacciona - pero de una forma no identificada. (23)

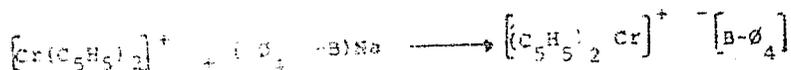
b).- Reacciones con los compuestos del tipo  $CH_2=CH-CH_2X$ .

Al hacer reaccionar el cromoceno con  $CH_2=CH-CH_2I$ , utilizan- do benceno como disolvente y en atmósfera de N, se obtuvo el com- puesto  $Cr(C_5H_5)_2 I^{+ \ominus}$  con un buen rendimiento.

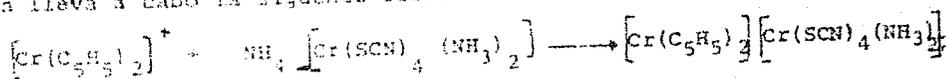


El catión es bastante estable en solución acuosa (saturada - de H), presenta un color amarillo café, es paramagnético y posee 3-

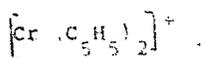
electrones desapareados. Al tratarlos con tetrafenil borato de sodio, el catión lleva a cabo la siguiente reacción



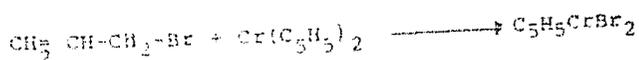
también lleva a cabo la siguiente reacción



De esta forma se comprueba la presencia de catión (30)



Con el  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$  el cromoceno no da el catión como con el yoduro sino que se lleva a cabo la siguiente reacción (31)



3).- Reacciones con potasamida y potasio en amoniaco líquido y formación de amoniatos.

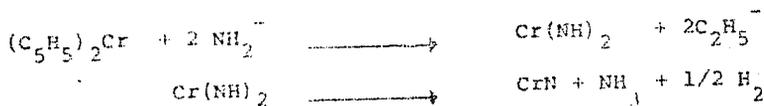
a) Formación de amoniatos.

Wilkinson (23) reportó por primera vez que el cromoceno en amoniaco líquido formaba amoniatos de colores azul y verde a bajas temperaturas y un amoniato color rosa estable hasta 75°C. Pero no los identificó. Watt y Baye (32), años más tarde, lograron caracterizar estos amoniatos. Encontraron que el amoniato de color azul es el compuesto  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr} \cdot 2\text{NH}_3$ , el cual es estable de -50° a -36°C, y pierde amoniaco en el intervalo de -36 a -32°C, para formar el amoniato de color verde  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr} \cdot 4\text{NH}_3$ , es estable hasta -20°C perdiendo totalmente el amoniaco en el intervalo de -20 a -15°C. Probaron que el supuesto amoniato de color rosa estable a la temperatura ambiente es cromoceno finamente dividido, mediante la comparación

del patrón de rayos X del sólido rosa obtenido y el del cromoceno, resultando iguales ambos patrones.

b) Comportamiento con la potasamida.

Se encontró que el cromoceno reacciona con  $\text{KNH}_2$  de la siguiente manera:

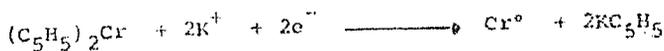


La reacción anterior se llevó a cabo disolviendo cromoceno en amoníaco y titulando potenciométricamente esta solución con potasamida en solución amoniacal. Al final de la reacción se recuperó más del 90% de  $\text{C}_5\text{H}_5$ .

El  $\text{C}_5\text{H}_5$  que se obtuvo se calculó el porcentaje de acuerdo con el cromoceno inicial. En las curvas de titulación potenciométrica no se encontró evidencia de que el  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{NH})_2$  actuara como intermediario en la reacción.

c) Reacción con potasio.

Siguiendo el método de titulación potenciométrica se tituló con potasio el cromoceno en solución amoniacal, se encontró que se llevaba a cabo la reducción de 2 electrones en un solo paso y no hubo ninguna evidencia de que hubiera un paso intermedio con la reducción de un solo electrón.



4).- Obtención del compuesto 1.1 dimetil cromoceno.

En todas las reacciones descritas hasta el momento, el metal ha sido el reaccionante, manteniéndose los anillos orgánicos inertes

completamente ante estos reactivos.

El único caso reportado en la literatura en el cual se observa una sustitución en los anillos es el 1,1-dimetil cromoceno. (33) (34)

Este compuesto ha sido preparado con el fin de observar la influencia de los protones de los metilos sobre los anillos y de esta manera obtener mayor información acerca del tipo de unión que se presenta entre los anillos orgánicos y el metal, en el capítulo correspondiente a estructura se discuten los resultados obtenidos.

El método de obtención del compuesto dimetilado consiste en tratar el metil ciclopentadienil sodio, disuelto en T.H.F. con cloruro crómico anhidro, se separa el compuesto dimetilado por destilación de la mezcla de compuestos, el 1,1-dimetil cromoceno destila a 65-66°C a 45 mm. de presión, se inflama espontáneamente al contacto con el aire, es oleoso, y se puede obtener en forma de cristales rojos pero el punto de fusión es casi igual a la temperatura ambiente.

La reacción que se lleva a cabo para su obtención es (33)



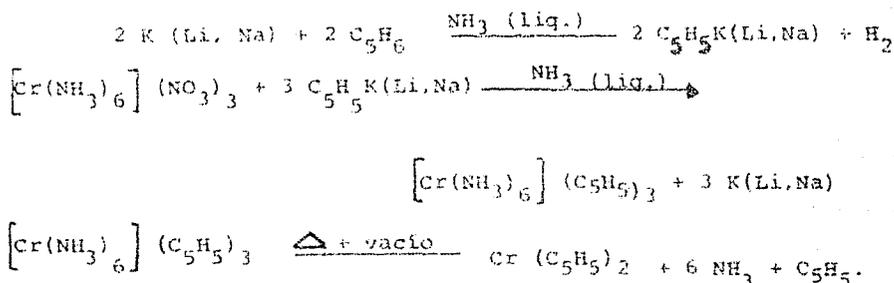
El que solamente se haya obtenido este compuesto de sustitución en los anillos no quiere decir que no sea posible que estos lleven a cabo reacciones de tipo orgánico como las que se presentan en el ferroceno, sino que hasta el momento no han sido estudiadas, algunos dejan entrever que si es posible llevar a cabo este tipo de reacciones en el cromoceno.

## C A P I T U L O   I I I .

### D I F E R E N T E S   M E T O D O S   D E   S I N T E S I S .

#### 3.1.- A partir de un complejo hexamoniaco del cromo.

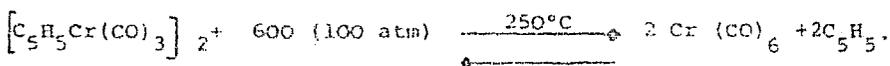
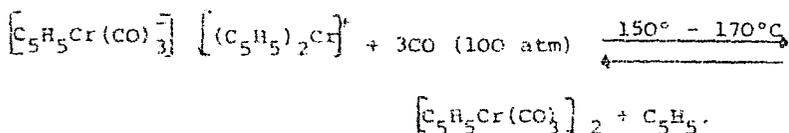
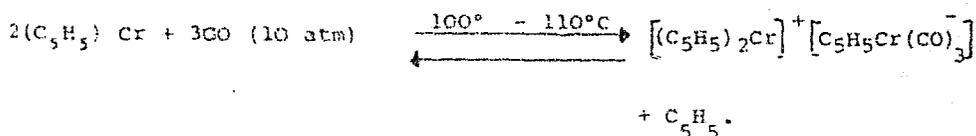
El cromoceno se obtuvo por primera vez en el año de 1953 a partir de un complejo hexamoniaco del cromo por Fischer y sus colaboradores. (5) El método consiste en hacer reaccionar el trinitrato de hexamin-cromo (III) con el ciclopentadienido de potasio, sodio o litio, en amoniaco líquido, dando un nuevo complejo con el ciclopentadieno, el cual por calentamiento en vacío da el cromoceno. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



#### 3.2.- Partiendo del hexacarbonil cromo.

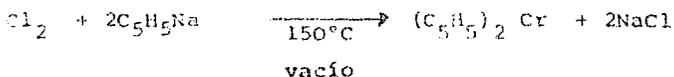
En 1954 Wilkinson (17) obtuvo el cromoceno a partir del hexacarbonil cromo. Este método consiste en hacer pasar una corriente de nitrógeno o argón sobre ciclopentadieno, a temperatura ambiente, éste es arrastrado a través de un tubo que contiene hexacarbonil cromo en un recipiente ó cápsula de porcelana a una temperatura de 280° - 350°C. El ciclopentadienil cromo se separa por condensación. El cromoceno se purifica por sublimación al vacío.

Esta reacción tiene la particularidad de ser reversible en ciertas condiciones de presión y temperatura, como se puede observar a continuación (29).



### 3.3.- Usando di o tri cloruro de cromo.

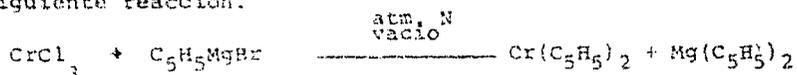
También en el año de 1954 Cotton y Wilkinson (35) desarrollan un nuevo método de obtención. Este consiste en poner a reaccionar -- ciclopentadienil sodio con el di o tri cloruro de cromo, usando como disolvente tetrahidrofurano o dimetoxi etano, se agita la solución - en frío durante una hora y después se calienta con vapor. El residuo se pone al alto vacío a 150°C, sublimando así el cromoceno. El rendimiento de esta reacción es bastante bueno. La reacción es la siguiente (36)



También se ha usado como disolvente etilón glicol ó éter etil-

### 3.4.- Por el método de Grignard.

Fischer y Hafner (38) llevaron a cabo la reacción de Grignard para obtener el cromoceno. Trataron el derivado halogenado de cromo con el bromuro de ciclopentadienil magnesio en ausencia de oxígeno, - al vacío y en una atmósfera inerte de nitrógeno, llevándose a cabo - la siguiente reacción.



El rendimiento de esta reacción no es tan bueno como el de la reacción, en la que se utilizó el di o tri cloruro de cromo más ciclopentadienil sodio.

Estos son los métodos más generales que se han utilizado para la obtención del cromoceno hasta la fecha.

## C A P I T U L O IV.

### ESTRUCTURA DEL CROMOCENO.

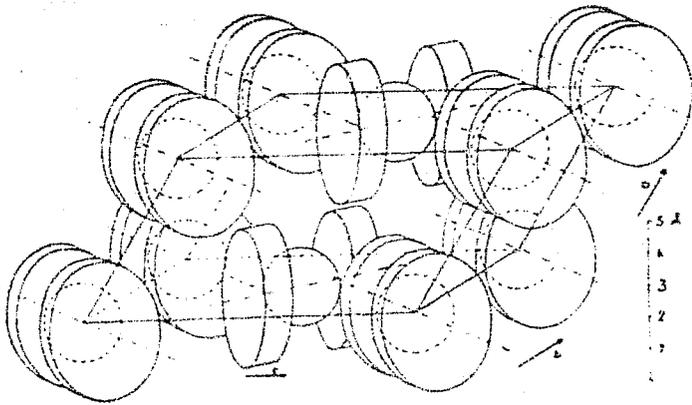
#### 4.1.- Estructura cristalina.

La conformación del cromoceno fué determinada considerando la geometría correspondiente a la interacción molecular, de mínima energía. Se llegó a la conclusión de que es primático y el valor encontrado para la distancia C-Cr fue de  $2.22 \text{ \AA}$ . La barrera de rotación interna tiene un valor de 200-300 cal/mol. (39)

Se ha supuesto que puede rotar un anillo con respecto al otro pero esto no se ha podido comprobar totalmente. Los patrones de rotación del cristal del cromoceno fueron tomados bajo nitrógeno debido a su sensibilidad al aire y con radiaciones de CuK en las direcciones  $[100]$  y la  $[011]$ . Se propone una celda unitaria que consiste en dos moléculas con centros de gravedad en los centros de simetría.  $[(0,0,0)]$  y  $[(0,1/2, 1/2)]$ . (40) Los parámetros de la celda unitaria son:

$$a = 92 \text{ \AA} \quad b = 7.98 \text{ \AA} \quad c = 10.72 \text{ \AA} \quad \beta = 121^\circ$$

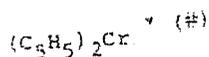
y el volumen por unidad de estructura es de  $213.8 \text{ \AA}^3$ , los cuales podemos apreciar a continuación gráficamente.



En este diagrama podemos observar el empacamiento de la unidad de estructura del cromoceno y se puede ver claramente que los cristales del cromoceno son monoclinicos. (41)

En la siguiente tabla se dan los valores de difracción de los rayos X para el cromoceno. (32)

TABLA I.



| d Å  | I/I <sub>0</sub> |
|------|------------------|
| 6.05 | 1.00             |
| 5.13 | 0.90             |
| 4.78 | 0.70             |
| 4.17 | 0.50             |
| 3.99 | 0.50             |
| 3.63 | 0.40             |

(#) Radiación de  $\text{CuK}\alpha$ , filtro de Ni, tubo de voltaje de 35 KV, una corriente de filamento de 15 m.a., 4-12 hr. de tiempo de exposición. (las líneas menos intensas no son reportadas).

#### 4.2.- Estructura molecular.

La estructura del cromoceno, al igual que la de los demás metalocenos ha sido objeto de intenso estudio. Se han empleado diferentes métodos para elucidarla, entre ellos I.R.U.V., espectrografía de masas y R.M.N.

##### 1) Espectro de masas.-

El espectro de masas del cromoceno se presenta aquí con el ob

jeto de establecer una correlación entre el espectro y la estructura molecular.

En la tabla II se dan los espectros de masas de los metalocenos de metales de transición, se consideran solamente los máximos de masa que contienen el isótopo más abundante del metal  $51_{\text{V}}$ ,  $52_{\text{Cr}}$ ,  $55_{\text{Mn}}$ ,  $56_{\text{Fe}}$ ,  $59_{\text{Co}}$ , y  $58_{\text{Ni}}$ .

En todos los casos las fracciones más frecuentes están constituidas por los casos ión molecular  $\text{Cp}_2\text{M}^+$  y los fragmentos  $\text{CpM}^+$  y  $\text{M}^+$ . El siguiente proceso de fragmentación es el que ocurre de manera preferente.



Cp = Ciclopentadienilo.

La intensidad del ión  $\text{C}_5\text{H}_5^+$  es muy baja, lo cual no es difícil de explicar en virtud de que la carga permanece en la fracción con la menor energía de ionización y el potencial de ionización del radical Cp es el potencial mayor en comparación con los radicales  $\text{MCp}$  o los átomos metálicos libres.

TABLA II

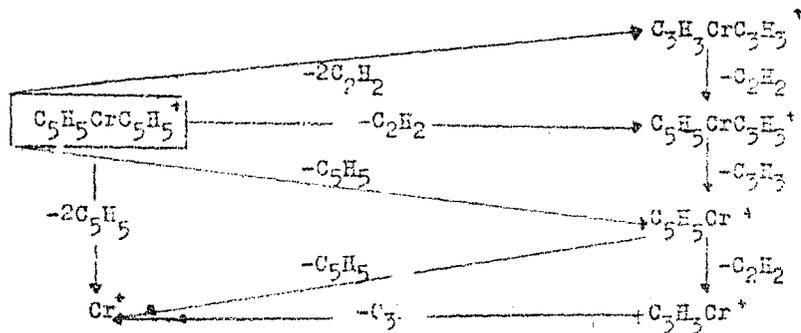
Espectro de masa de los complejos dicitclopentadienilos de los metales de transición del primer grupo.

| Ion  | M-V   | M-Cr  | M-Mn  | M-Fe  | M-Co  | M-Ni  |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $C_3H_3^+$                                     | 0.7   | 1.1   | 8.0   | 2.1   | 5.5   | 7.3   |
| $C_5H_5^+$                                     | -     | 0.5   | 7.2   | 0.6   | 1.7   | 2.4   |
| M <sup>+</sup>                                 | 14.0  | 66.0  | 84.5  | 26.2  | 17.8  | 27.0  |
| MH <sup>+</sup>                                | 0.3   | 0.3   | 2.9   | 0.6   | 0.2   | -     |
| MC <sub>2</sub> H <sup>+</sup>                 | 7.0   | 2.6   | 6.6   | 3.8   | 2.1   | 0.8   |
| MC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>    | 0.6   | 0.4   | -     | 0.7   | 1.3   | 2.8   |
| MC <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>    | 4.8   | 3.4   | 5.6   | 3.7   | 3.9   | 6.2   |
| MC <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>    | 14.3  | 1.3   | 0.8   | 5.5   | 9.4   | 16.2  |
| MC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>    | 1.6   | 0.3   | -     | -     | 0.5   | -     |
| MC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>    | 77.2  | 41.0  | 155.0 | 36.4  | 34.0  | 84.0  |
| MC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>    | -     | -     | -     | 0.5   | 0.7   | 1.4   |
| MC <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>    | -     | -     | -     | 0.9   | 1.5   | 4.7   |
| MC <sub>8</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>    | 2.8   | 0.7   | -     | 0.5   | 0.9   | 1.1   |
| MC <sub>8</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>    | 1.7   | 0.9   | 0.2   | 0.2   | 0.3   | -     |
| MC <sub>8</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>    | 3.5   | 2.0   | -     | 0.4   | 1.1   | 1.8   |
| MC <sub>9</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>    | -     | -     | -     | 0.3   | 1.4   | 4.8   |
| MC <sub>9</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>    | -     | -     | -     | 1.7   | 3.4   | 9.4   |
| MC <sub>10</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>   | 0.6   | 2.5   | -     | 1.4   | 1.1   | 2.2   |
| MC <sub>10</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>   | 1.3   | 1.6   | -     | 1.4   | 1.1   | 2.2   |
| MC <sub>10</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>  | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| MC <sub>10</sub> H <sub>10</sub> <sup>++</sup> | 4.5   | 5.2   | 4.3   | 7.5   | 7.2   | 8.6   |

Las intensidades relativas se derivan de el ion  $MC_{10}H_{10}^+$  = 100.0

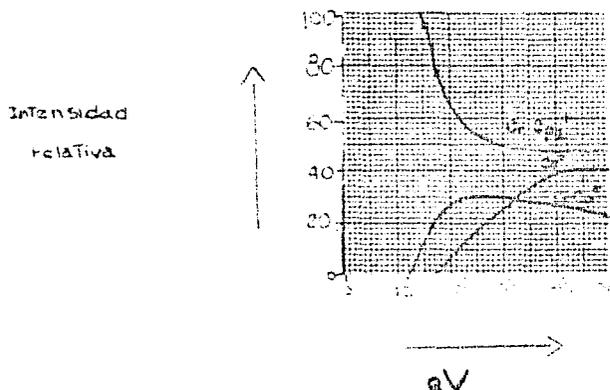
En la tabla anterior se puede observar que todos los complejos dan más o menos los mismos iones y con una intensidad parecida, - excepto el complejo de Mn el cual tiene la intensidad más alta en el ion  $MC_5H_5^+$  siendo esto una prueba bastante fuerte de su carácter iónico. Los demás complejos se adaptan mejor a la teoría de un modelo covalente de acuerdo con los iones que se obtienen y el porcentaje en el que se presentan.

Se puede considerar la siguiente fragmentación.



La fragmentación del ligando Cp se favorece por la pérdida de unidades  $C_2H_2$  y  $C_3H_3$ , que también se presenta en la misma forma en el benceno, lo cual ilustra claramente el carácter aromático del anión  $C_5H_5$ . Simultáneamente se pierden dos unidades  $C_2H_2$  con la formación del ion  $M(C_3H_3)_2^+$ . Los iones  $C_3H_3^+$  y  $C_3H_4$  aparecen también en el espectro del ciclopentadieno solo, aunque con mayor intensidad. El ion molecular es el de mayor intensidad con respecto a los demás.

En la siguiente gráfica se presentan los cambios en la frecuencia relativa del ion (en % de cantidad máxima de ion) con respecto a la energía de ionización de los electrones. Por razones de claridad en la gráfica se presentan solamente las curvas de los iones más frecuentes.



En este diagrama se ilustra la sucesión del proceso de fragmentación.

Se han considerado dos factores en las probabilidades relativas de ionización y del proceso de disociación.

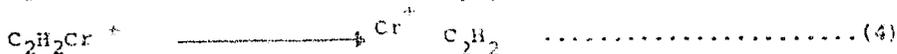
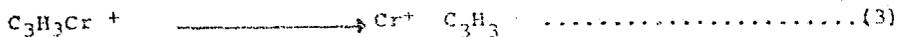
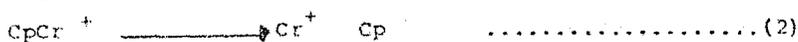
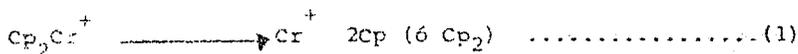
La primera es la condición necesaria para la observación de un ion y su estabilidad dentro del tiempo transcurrido desde su eyección de la fuente de iones y su paso a través del tubo analizador al colector. El segundo factor es el de las energías de ionización y disociación del proceso, la mayoría de las fragmentaciones tienen lugar por simple ruptura de las uniones químicas y los procesos que requieren menos energía son los considerados como los más -

probables.

"El espectro de masas no es definitivo para la determinación de estructuras pero sí ayuda bastante para elucidarlas, llegando a la conclusión de que la unión entre el metal y el anillo es una unión de tipo "sandwich", debido a los iones que se presentan y el porcentaje en el que están".

2).- Ionización y potenciales aparentes.

Las potenciales aparentes se obtuvieron de acuerdo con el método Warren (42) de diferencias extrapoladas y se usó xenón como referencia. Se encontraron problemas con la evaluación de las curvas de ionización de los fragmentos Cr debido a que se presentan colas muy largas. Hay varias razones para esto, siendo la principal que se presentan más pasos de fragmentación en la formación del ion Cr que los que se presentan en la formación de CpCr, suponiéndose el siguiente proceso:



Cada uno de estos pasos muestra una diferente distribución de energía, los pasos 1 y 2 probablemente requieren la menor energía.

TABLA III

Potenciales aparentes en eV

|             |             |
|-------------|-------------|
| $Cp_2Cr^+$  | 6.26 - 0.1  |
| $C_5H_5M^+$ | 12.81 - 0.1 |
| $C_3H_3M^+$ | 14.60 - 0.3 |
| P.I. (Cr)   | 6.76        |
| P.I.        | 0.50        |

La penúltima línea (P.I.) presenta el primer potencial de ionización del átomo libre para comparación. La diferencia de los potenciales de ionización entre el átomo libre y el catión del cromoceno están dados en la última línea.

"De estos datos se puede deducir que el electrón que fué eliminado durante la ionización del  $Cp_2Cr$  debe venir de un orbital molecular con un carácter metálico más fuerte y menos carácter de ligando (el potencial de ionización del radical  $C_5H_5$  es mucho mayor: 8.69 eV.)"

El potencial de ionización del carbonilo es mucho mayor que el del átomo metálico, P.I.  $Cr(CO)_6 = 8.15$  eV. Esto va de acuerdo con el modelo de los ligandos Cp que estabilizan la carga positiva del complejo.

De la tabla III se deduce que se requiere mucho mayor energía para la ruptura del primer ligando Cp que para el segundo. Las correspondientes energías de disociación se muestran en la siguiente tabla.

TABLA IV

$$D_1 \text{ (eV)} = 6.55$$

$$D_2 \text{ (eV)} = 1.80$$

$D_1$  = es la energía de disociación del proceso



$D_2$  = es la energía de disociación para el proceso



Si se restan los potenciales aparentes del ion  $\text{M}^+$ , derivado del ion complejo, de el potencial de ionización del átomo libre, se obtiene un valor que representa el límite superior de la energía de formación del complejo dicitclopentadienilo, sin carga, a partir del átomo metálico y los radicales  $\text{C}_5\text{H}_5$  en estado gaseoso.

La entalpía de formación del proceso



es =  $\Delta H$ (Kcal/mol): 179

"De todos los datos anteriores se deduce que la unión entre el metal y los anillos es más fuerte que si fuera de carácter iónico. Su potencial de ionización alto indica que existe un mecanismo de ionización en el cual los electrones son eliminados del anillo  $\text{C}_5\text{H}_5$  o de las uniones anillo-metal, preferentemente sobre la pérdida de electrones de los orbitales de no unión del metal". (42)(43)

a).- Espectroscopía de I.R.

Mediante el I.R. se ha tratado de establecer más claramente cual es la estructura molecular del cromoceno, utilizándose el I.R. Lejano I.R. y cercano I.R.

## A) Infrarrojo.-

En el I.R. no se consideró la influencia de la estructura -- cristalina debido a que se utilizó KBr en lentes, ya que no se conoce un disolvente adecuado para el cromoceno.

De los 57 grados de libertad de vibraciones internas de la molécula (anillo/metal/anillo). Debido a la degeneración solamente -- hay un total de 39 en el grupo de simetría  $D_{5d}$ , fuera de los cuales, solamente 10 pueden ser activos en el I.R. Fuera de esos, las 7 vibraciones que se anotan en la tabla VI pueden ser asignadas a los -- ligandos  $C_5H_5$ .

TABLA V

Espectro de infrarrojo del  $Cr(C_5H_5)_2$ 

|        | (KBr) |
|--------|-------|
| (3356) | 1193  |
| 3051   | 1091  |
| 1719   | 1038  |
| 1629   | 989   |
| (1430) | 960   |
| 1397   | 914   |
| 1362   | 890   |
| (1289) | 769   |
| 1248   | 663   |
| 1232   |       |

TABLA VI

Frecuencias de vibraciones normales de los ligandos  $C_5H_5^-$  de acuerdo con  $D_{5d}$

| No. |          |                         |
|-----|----------|-------------------------|
| 1   | $A_{2u}$ | valencia C-H            |
| 2   | $A_{1u}$ | valencia C-H            |
| 3   | $E_{1u}$ | valencia asimétrica C-C |
| 4   | $A_{2u}$ | valencia asimétrica C-C |
| 5   | $E_{1u}$ | deformación (1) C-H     |
| 6   | $E_{1u}$ | deformación (1) C-H     |
| 7   | $A_{2u}$ | deformación (1) C-H     |

TABLA VII

Frecuencias de vibraciones normales de anillos ciclopentadienos en dicitlopentadienilos.

|                | 1    | 2    | 3      | 4    | 5    | 6     | 7   |
|----------------|------|------|--------|------|------|-------|-----|
| $Cs(C_5H_5)_2$ | 3108 | 2907 | 1408   | 1098 | 998  | 838   | 831 |
| $Ru(C_5H_5)_2$ | 3097 | -    | 1418   | 1101 | 1002 | 856   | 821 |
| $Fe(C_5H_5)_2$ | 3086 | 2908 | 1408   | 1104 | 1001 | (834) | 814 |
| $Co(C_5H_5)_2$ | 3041 | -    | 1411   | 1103 | 999  | 850   | 779 |
| $Ni(C_5H_5)_2$ | 3052 | 2891 | 1421   | 1109 | 1102 | 800   | 772 |
| $Mn(C_5H_5)_2$ | 3027 | 2898 | 1418   | -    | 1001 | (769) | 739 |
| $Cr(C_5H_5)_2$ | 3051 | -    | (1430) | 1091 | 989  | (769) | 769 |
| $V(C_5H_5)_2$  | 3066 | 2928 | 1422   | 1107 | 1104 | 783   | 774 |
| $Zn(C_5H_5)_2$ | 3041 | -    | 1424   | 1113 | 1107 | 790   | 754 |

Los datos de la Tabla VII indican que las frecuencias Nos. -- 1, 2, 3, 4, 5. son prácticamente constantes para los ciclopentadienos o varían muy poco. En contraste,  $\nu$  (CH) frecuencias No. 6 y 7 muestran una variación constante con la variación del átomo metálico. La banda No. 7 intensa muestra especialmente que tiene un valor muy alto -- hasta de  $831 \text{ cm}^{-1}$  para las uniones de ligandos covalentes en los complejos covalentes, mucho mayores que para los compuestos tipo salino. Esto ha sido también confirmado por métodos químicos.

La banda No. 7 puede ser interpretada en más de una forma. - Por un lado esta frecuencia es usualmente asignada a la vibración  $A_{2u} - \nu$  (CH), como se hace aquí, y por otro lado esta frecuencia fue asignada a la vibración metal-anillo. De cualquier forma se ve que ambas frecuencias  $\nu$  (CH) aumentan exclusivamente cuando el átomo metálico aumenta en masa. La existencia de esto en una región de longitud de onda corta es muy improbable. Normalmente las vibraciones metal-carbono en los complejos covalentes se presentan cerca -- de los  $500-600 \text{ cm}^{-1}$ .

La intensidad de esta vibración asimétrica del anillo decrece significativamente con un aumento en el carácter salino del metaloceno. La banda aparece de fuerte a más fuerte en compuestos como  $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  o  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  y casi desaparece en el caso de  $\text{KC}_5\text{H}_5$ . Esto probablemente indica un decremento del momento dipolo correspondiente a esta vibración.

La aparición de una sola banda doble en el espectro (3) es característica en los anillos aromáticos de 5 miembros. se presenta-

con gran intensidad a  $1400-1443 \text{ cm}^{-1}$ ; la banda comparable del benceno libre aparece también intensamente a  $1485 \text{ cm}^{-1}$ . Los cambios de esta frecuencia con la variación del átomo metálico, indican que la estabilidad de las ligaduras  $\text{C}^{\text{---}}\text{---}\text{C}$  decrece de alguna manera si el metal y el ligando están conectados. Esto se explica fácilmente mediante la deslocalización de los electrones  $\pi$  en la unión metal-ligando. De acuerdo con esto el  $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  es el más estable de esta serie.

Las dos vibraciones de valencia C-H (Nos. 1 y 2) aparecen en la región esperada. La frecuencia  $A_{2u}$  (No. 1) aparece alrededor de  $3060 \text{ cm}^{-1}$  y la frecuencia  $E_{1u}$  aparece alrededor de  $2915 \text{ cm}^{-1}$  con variaciones de  $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ . Las intensidades no son muy altas en KBr.

TABLA VIII

Bandas características del ion  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  en KBr

| No. | Frecuencia                  | Vibración          |
|-----|-----------------------------|--------------------|
| 1   | $3027-3108 \text{ cm}^{-1}$ | elongación C-H     |
| 2   | $1400-1443 \text{ cm}^{-1}$ | elongación C-C     |
| 3   | $1090-1112 \text{ cm}^{-1}$ | elongación C-C     |
| 4   | $900-1009 \text{ cm}^{-1}$  | deformación(II)C-H |
| 5   | $701-830 \text{ cm}^{-1}$   | deformación(I)C-H  |

Para identificar los grupos ciclopentadienos se pueden utilizar nada más las frecuencias 1,3,4,5, y 7 de la tabla VI ya que son las únicas que se presentan en la intensidad necesaria.

La Tabla VIII presenta las 5 regiones de frecuencia donde de-

be presentarse una absorción simultánea, para concluir que existe un ión cíclico de 5 miembros cuya fórmula corresponde a  $C_5H_5^-$ . Algunas de las bandas podrían aparecer esporádicamente en las regiones mencionadas, especialmente en el caso de la vibración No. 3 de la tabla VI, por razones que se discutirán más adelante.

Como se mencionó anteriormente, la posición de la banda 5 permite ciertas conclusiones, como el tipo probable de ligadura y el carácter iónico parcial de los compuestos estudiados, aún sin mediciones en la región del prisma CsBr.

Dos efectos tiene que ser considerados para interpretar la aparición de algunas frecuencias en la región de las vibraciones de la valencia C = C (No. 2) como a  $1400\text{ cm}^{-1}$ . El primero sería que realmente hubiera dobles ligaduras fijas en los anillos. Esto correspondería a una simetría de las dos uniones de la ligadura, o mientras retenga la simetría de igualdad en las 5 uniones, la simetría de las ligaduras de las moléculas podría ser disminuida, por ejemplo, levantando los átomos de H fuera del plano del anillo. Los grupos de simetría  $C_{2v}$ ,  $C_{2v}$ , ó  $C_{5v}$  podrían presentarse de acuerdo a la manera en la cual los átomos de H se proyectan fuera del plano del anillo. El anterior sería el segundo efecto que se tomaría en cuenta.

Por razones teóricas, al ir elevando sucesivamente los átomos de H fuera del plano del anillo, sería el que podría parecerse más si se considera el segundo de los efectos mencionados. De acuerdo con  $C_{5v}$  se podría esperar una vibración de la valencia C = C acti

va en el I.R. Las frecuencias de vibración  $A_{2u}$  y  $E_{1u}$  activas en el " $D_{5h} - C_5H_5$ " serán más intensas que aquellas dos que originalmente pertenecían a las especies  $A_{1g}$  y  $E_{1g}$ .

De acuerdo con el tipo de las vibraciones de formación pueden ser clasificadas en tres subgrupos de metalocenos:

- 1) Compuestos ionogénicos.
- 2) Tipos de transición.
- 3) Compuestos divalentes.

La tabla IX muestra esta clasificación

TABLA IX

Bandas  $C_5H_6$  en el espectro de metal-ciclopentadienilos.

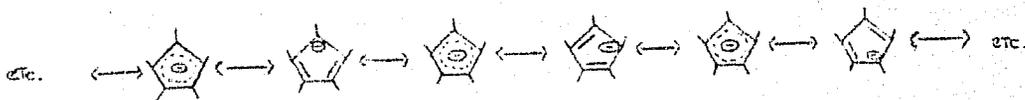
|                            |        |     |       |     |
|----------------------------|--------|-----|-------|-----|
| $C_5H_6$                   | 1364.5 | 959 | 890   | 662 |
|                            | 1364.5 | 959 | 890   | 618 |
| $K(C_5H_5)$                | 1361   | -   | 887   | 661 |
| $Tl(C_5H_5)$               | 1380   | -   | 898   | -   |
| $La(C_5H_5)_3$             | 1357   | 965 | 891   | 669 |
| Ionogénicos $Bi(C_5H_5)_3$ | -      | 966 | 886   | -   |
| $Be(C_5H_5)_2$             | 1364   | 956 | (890) | 661 |
| $Mg(C_5H_5)_2$             | 1364   | 959 | 891   | 663 |
| $Hg(C_5H_5)_2$             | 1386   | 956 | 887   | -   |
| $Sn(C_5H_5)_2$             | 1363   | 959 | 891   | 664 |
| $Pb(C_5H_5)_2$             | 1382   | -   | 898   | 663 |

TABLA IX  
(Continuación)

|                  |                      |      |       |     |     |
|------------------|----------------------|------|-------|-----|-----|
|                  | $V(C_5H_5)_2$        | 1359 | -     | 890 | -   |
| de<br>transición | $Cr(C_5H_5)_2$       | 1363 | 960   | 890 | 663 |
|                  | $Mn(C_5H_5)_2$       | 1363 | 959   | 891 | 651 |
|                  | $Re(C_5H_5)_2H$      | 1356 | -     | -   | -   |
|                  | $Rh(C_5H_5)(C_5H_6)$ | 1368 | (934) | -   | -   |
| divalentes       | $Ni(C_5H_5)_2$       | -    | -     | 691 | -   |
|                  | $Co(C_5H_5)_2$       | -    | -     | -   | -   |
|                  | $Fe(C_5H_5)_2$       | -    | -     | -   | -   |
|                  | $Ru(C_5H_5)_2$       | -    | -     | -   | -   |
|                  | $Os(C_5H_5)_2$       | -    | -     | -   | -   |

Se puede concluir que el ion  $C_5H_5^-$  exhibe un carácter aromático solamente en los complejos como el ferroceno.

El doblamiento del anillo aromático de 5 miembros puede ser explicado por una serie de fórmulas mesoméricas (44).



## 4).- Espectro de infrarrojo lejano.

Es espectro de I.R. lejano del cromoceno tiene los siguientes valores

TABLA X

| Frecuencia en $\text{cm}^{-1}$ | vibración             |
|--------------------------------|-----------------------|
| 1416                           | C = C                 |
| 660                            | -                     |
| 578                            | -                     |
| 429                            | anillo (asimétrica)   |
| 408                            | valencia (asimétrica) |

Analizando los datos anteriores se puede proponer un enlace covalente entre el metal y los anillos, ya que se ha visto que la región entre  $330-450 \text{ cm}^{-1}$  es característica de este tipo de enlace (45) (46)

## 5).- Espectro de infrarrojo cercano.

Se ha encontrado que cerca de  $3800 \text{ cm}^{-1}$  absorben aquellos compuestos que presentan una unión de un anillo  $\text{C}_5\text{H}_5$  con una simetría de las 5 uniones a un átomo metálico y una equivalencia en las posiciones de los átomos de H en el anillo  $\text{C}_5\text{H}_5$  resultando una sola vibración a  $6100-6200 \text{ cm}^{-1}$ .

Los diferentes modos vibracionales y los números de frecuencia usados para el cromoceno fueron los siguientes (47)

TABLA XI

| Modo vibracional           | No. | Frecuencia                            |
|----------------------------|-----|---------------------------------------|
| C-H (doblamiento) (I)      | 9   | (A <sub>2u</sub> ) (√ <sub>9</sub> )  |
| Distorsión y deformación   |     |                                       |
| 101 (II)                   | 27  | (E <sub>2g</sub> ) (√ <sub>27</sub> ) |
| C-H (doblamiento) (II)     | 16  | (E <sub>1u</sub> ) (√ <sub>16</sub> ) |
| C-H (doblamiento) (II)     | 5   | (A <sub>1u</sub> ) (√ <sub>5</sub> )  |
| Vibración simétrica y anti |     |                                       |
| simétrica C-C (elongación) | 20  | (E <sub>1u</sub> ) (√ <sub>20</sub> ) |
| Vibración C-C (elongación) | 26  | (E <sub>2g</sub> ) (√ <sub>26</sub> ) |
| Vibración C-H (elongación) | 8   | (A <sub>2u</sub> ) (√ <sub>8</sub> )  |
|                            | 12  | (E <sub>1g</sub> ) (√ <sub>12</sub> ) |
| Vibración C-H (elongación) | 1   | (A <sub>1g</sub> ) (√ <sub>1</sub> )  |

TABLA XII

Frecuencias de las bandas de combinación binaria del cromoceno sólido.

$$\begin{array}{cccccc}
 \frac{\sqrt{1} + \sqrt{9}}{3922} & \frac{8\sqrt{1} + \sqrt{27}}{3930} & \frac{1\sqrt{16} + \sqrt{18}}{4080} & \frac{5\sqrt{1} + \sqrt{12}}{4353} & \frac{1\sqrt{1} + \sqrt{20}}{4450} & \frac{\sqrt{8} + \sqrt{26}}{4515} \\
 \\
 \frac{\sqrt{1} + \sqrt{8}}{6091} & & & & & 
 \end{array}$$

De los datos anteriores se puede deducir que en el cromoceno el metal está unido a 2 anillos aromáticos, por lo cual puede -

esperarse que se adapte a un modelo tipo "sandwich".

#### 4). Absorción en el ultravioleta.

Se ha encontrado que absorbe fuertemente en el U.V. aunque no ha sido estudiado a fondo esta absorción. (47)

### 4.3.- Estructura electrónica.

La estructura electrónica del cromoceno se ha tratado de elucidar por diferentes métodos, siendo los principales la resonancia magnética nuclear y sus propiedades magnéticas.

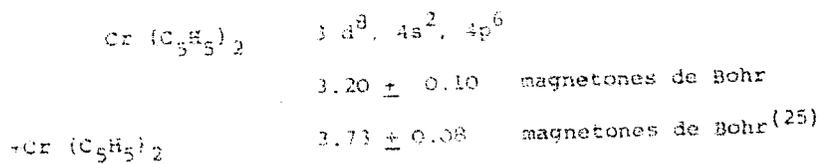
#### 1).- Propiedades magnéticas.

La susceptibilidad magnética del compuesto sólido fué medida por el método del tubo dividido de Couy a 0.1 micrones de presión y en atmósfera de N<sub>2</sub>, encontrándose que a 298°K la susceptibilidad molar es de  $+3450 \pm 50 \times 10^6$  a.e.g.s., la que sugiere la presencia de 2 electrones desapareados en la molécula. (17)

La susceptibilidad magnética también fué medida a temperatura ambiente y 90% usando la balanza de torsión y el método de compensación. Estos valores fueron usados para calcular el momentos magnéticos efectivos con la ayuda de la ley de Curie Weiss.

Asumiendo que los 12 electrones  $\pi$  de los anillos ciclopentadienos están en la capa del ión metálico y que el momento angular es ya congelado; la estructura electrónica derivada da un momento magnético que coincide muy bien con los valores detectados. Los valores obtenidos de la estructura electrónica y el momento magnético fueron:

(24)



Liehr y Bailhausen<sup>(48)</sup> basándose en la estructura electrónica del cromoceno predicen que el catión  $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  es paramagnético con un electrón no apareado pero la escuela germana propone que tiene 3 electrones no apareados y el  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}]^{+2}$  es diamagnético con dos electrones apareados.

Las propiedades magnéticas de el cromoceno, están de acuerdo con el modelo de orbital molecular de la unión tipo "sandwich" de Moffitt y Dunitz<sup>(49)(50)(51)</sup>

El cromo necesariamente tiene dos electrones no apareados en el esquema de Moffitt. Sin embargo es de hacerse notar que se pueden escribir estructuras resonantes iónicas para estas moléculas, ya que tienen el mismo número de electrones no apareados que las moléculas con ligadura tipo "sandwich", y consecuentemente es permisible la resonancia entre las formas iónica y covalente. En el compuesto de cromo la separación s-d podría también ocurrir aún cuando, en un extremo, un anillo estuviera ligado iónicamente y el otro ligado en forma de "sandwich".

El cromoceno no ha demostrado tener la tendencia a comportarse iónicamente, como se ve por las reacciones simultáneas de oxidación e hidrólisis. Un potencial de oxidación positivo alto favorece más una oxidación que un mecanismo de hidrólisis.

El cromoceno presenta orbitales "d" incompletos.

### 21.- Resonancia magnética nuclear.

La R.M.N. ha ayudado a elaborar un modelo estructural del cromoceno.

En la tabla siguiente se da el espectro de R.M.N. del cromoceno, en comparación con el ferroceno y el cobaltoceno, y también con el 1,1'-di metil cromoceno.

TABLA XIII

| Complejo            | Corrimiento en solución (p.p.m.) | Corrimiento en estado sólido (p.p.m.) | ancho de la banda (H.Z.) | Densidad de spin |
|---------------------|----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|------------------|
| $(C_5H_5)_2Cr$      | -312.1                           | -290                                  | 1300                     | 0.12             |
| $(C_5H_5)_2Fe$      | - 24.8                           | - 8                                   | 750                      | -0.015           |
| $(C_5H_5)_2Co$      | +53                              | -40                                   | 185                      | 40.04            |
| $(C_5H_4-CH_3)_2Cr$ | -364                             | -                                     | -                        | -                |

La presencia de los metilos en los anillos hace que haya un aumento en el valor de corrimiento del cromoceno. (52)(34)

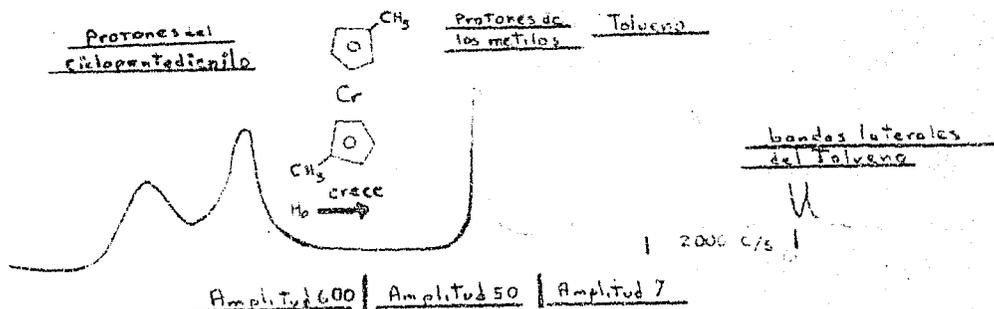
En la tabla XIV se dan los valores de R.M.N. expresada en Mc. p.p.m. junto con otros metalocenos y sus derivados metilados.

TABLA XIV

|   | Anillo C                           |          | ppm MHz       | Anillo<br>300 MHz | A/Anillo, Mcps |          | Anillo, Gf |          | A/B Mcps | A/B Gauss |
|---|------------------------------------|----------|---------------|-------------------|----------------|----------|------------|----------|----------|-----------|
|   | Proton A                           | Proton B |               |                   | Proton A       | Proton B | Proton A   | Proton B |          |           |
| V <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup> | -18,500 (2,250)                    |          |               |                   | 2.33           |          | 0.432      |          |          |           |
| V <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>              | -20,190 (2,680)                    |          | -7,195 (902)  | 6.6               | 2.54           |          | 0.828      |          | 0.506    | 0.323     |
| CrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>              | -18,850 (1,900)                    |          |               |                   | 3.92           |          | 1.23       |          |          |           |
| CrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                           | -18,630 (1,250)<br>(1,250) (1,370) | -21,890  | -2,160 (250)  | 5.7               | 3.57           | 4.55     | 1.22       | 1.53     | 0.459    | 0.141     |
| FeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>              | -1,490 (250)                       |          |               |                   | 0.692          |          | 0.183      |          |          |           |
| FeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>              | -1,800 (1,700)                     |          | -600 ( )      |                   | 0.835          |          | 0.221      |          | -0.387   | -0.031    |
| CoC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>              | -1,230 (145)                       |          |               |                   | -2.39          |          | -1.01      |          |          |           |
| CoC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                           | -2,917 (214)<br>(214) (270)        | -4,305   | -687 (55)     | 4.7               | -2.15          | -3.18    | -0.904     | -1.34    | 0.508    | 0.214     |
| NiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>              | -15,300 (550)                      |          |               |                   | -3.53          |          | -1.24      |          |          |           |
| NiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                           | +15,190 (550)                      |          | -11,900 (192) | 2.9               | -3.51          |          | -1.23      |          | 2.75     | 0.96      |

Podemos observar el espectro de R.M.N. en tolueno a 298°K --

del di metil cromoceno.



En la tabla XIV se encontró que los grupos metilos en el di metil cromoceno se encontraban a 25.000-30.000 c.p.s. más abajo de lo que se esperaba. Las dos constantes de acoplamiento del metilo tiene mal signo y magnitud. Se acuerdo a lo que se esperaba con el modelo de Levy-Orgel. El di metil niqueloceno tiene que  $A_H = -1.256$  y  $A_{OH} = +0.98$  y están de acuerdo ambos valores con la suposición de que los electrones  $\pi$  están deslocalizados en el anillo. Se encontró que el modelo de Levy-Orgel de la polarización del spin falla en 4 aspectos:

- 1) la magnitud relativa del cromoceno varió y no se pudo explicar esto.
- 2) La magnitud relativa no se entiende fácilmente.
- 3) la magnitud absoluta y el signo del efecto pueden haber sido una consideración impropia.
- 4) las predicciones de magnitudes y signos del grupo metilo están cambiando constantemente y no surgen de los hechos experimentales.

A partir de esto se va a tratar una interpretación diferente de estos constantes cambios.

El grupo metilo muestra una constante de acoplamiento hiperfina positiva, con un valor mucho mayor que los protones de los anillos, sugiriendo esto que la densidad del spin no apareado está en un orbital de simetría  $\sigma$  más que de simetría  $\pi$ .

La deslocalización de los electrones en uniones de orbitales  $\sigma$  es esperada que da unas constantes de acoplamiento positivas

(densidad de spin positiva en los protones) y una fuerte atenuación de la magnitud de la constante de acoplamiento, como el número de uniones entre el metal y el protón aumenta.

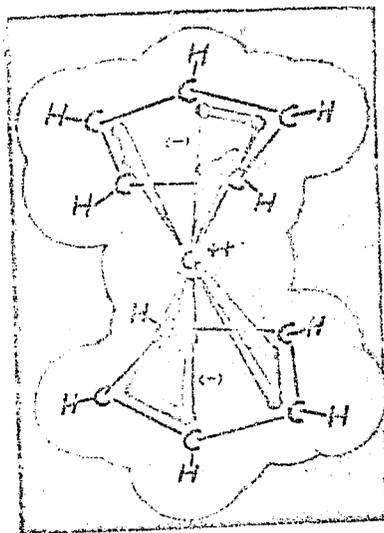
La deslocalización electrónica en orbitales de simetría  $\sigma$  ha sido observada en varios complejos, y en todos los casos, la densidad positiva de spin disminuye tan pronto como el número de uniones aumenta, lo cual parece razonable si se considera la densidad electrónica  $\sigma$  localizada.

O sea, que el cromoceno se puede adaptar también a un modelo de unión tipo  $\sigma$ .

3).- modelo de unión química.

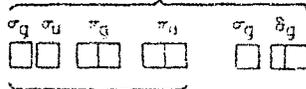
Se han propuesto dos modelos para el tipo de unión que se presenta en dicitopentadienil cromo. (III) Ambos están basados en considerar al metal en una posición estéricamente central de el metal con respecto a los anillos. Se conocen algunos derivados organometálicos de los metales de transición, en los cuales cada carbono y el metal ceden un electrón para la formación de una unión sencilla. En primer lugar, dicha unión tendría que ser estabilizada por hibridación de los orbitales "d" (ya que por ellos mismos no se pueden unir) con los orbitales "p" y "s". Las covalencias coordinadas formadas por pares de electrones ayudan a estabilizar a las uniones metal-carbono, por ejemplo, carbonilos, acetiluros, etc. El factor decisivo en el proceso es que los orbitales en el metal se completan casi se completan a la configuración del gas raro que les sigue y la doble ligadura que se presentaba en la unión C-metal.

Wilkinson y sus colaboradores, (66) asociaron 5 electrones con cada anillo de 5 miembros, y esto junto con los electrones del átomo central de Cr, construyen una capa electrónica de 16 electrones. De acuerdo con esto, es un tipo de complejo de penetración. Los dos anillos paralelos, o sea los aniones aromáticos ciclopentadienilos, poseen cada uno 3 pares de electrones y el ion central  $\text{Cr}^{++}$  interacciona con cada par formando sus covalencias coordinadas distribuidas en un antiprisma triangular, casi con organización de octaedro. La siguiente figura muestra esto claramente, de acuerdo con esto el  $\text{Cr}^{++}$  retiene su número de coordinación de 6.



Fischer (B) y su escuela han interpretado la unión en el cromoceno como muy similar a la encontrada en los complejos como el ion  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ , en la cual el metal acepta tres pares de electrones de cada anillo del ciclopentadienilo en sus orbitales vacíos 3d, 4s y 4p, adquiriendo la configuración de un gas raro, como se propo

Capa de 18 electrones



Unión de los metales  
de transición.

|                             |     |     |     |     |     |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Fe (IV), Ni (IV)            | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ |
| Ti (III), V (IV), Mo (IV)   | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ |
| V (III)                     | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ |
| Mo (IV)                     | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ |
| V (II)                      | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ |
| Cr (II)                     | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ |
| Fe (III)                    | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ |
| Fe (II), Co (III), Rh (III) | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ |
| Co (II), Ni (III)           | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ |
| Ni (II)                     | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ | □ □ |

ne anteriormente con la proposición de Wilkinson.

Los estudios teóricos de E. Ruch (53) (54) probaron la validez de este compuesto de unión, en el cual la retención de este carácter aromático de los anillos está en armonía con la teoría. La naturaleza de la unión en los compuestos de metal ciclopentadienilos fué discutida por él en términos de orbitales moleculares y equivalentes del cromoceno. El diagrama de niveles de energía indica los orbitales ocupados ( $6, \pi$  ó  $\delta$  de acuerdo con su simetría), en compuestos de titanio, vanadio, niobio, cromo molibdeno, fierro, níquel, cobalto, rodio, los cuales se presentan en el siguiente diagrama.

En contra de este punto de vista hay estudios teóricos que sugieren una unión covalente sencilla  $d \pi - p \pi$  (48) (49) (51) entre el metal y el anillo en todos los compuestos de elementos de transición. Según esto el cromoceno muestra una capa cerrada  $3d$ , 4 electrones  $\pi$  permanecerán en los anillos que podrían ser considerados como radicales, sin tomar parte en la ligadura de unión.

Los resultados experimentales, por ejemplo los obtenidos en la absorción de rayos X, están más de acuerdo con el concepto del complejo de penetración, el cual considera la tendencia de los metales de transición a completar sus capas electrónicas y adquirir su número de coordinación típico.

Para confirmar esta teoría, se vió que los compuestos diindenilos pueden ser hidrogenados en los anillos de 6 miembros, pero solamente 4 átomos de H por anillo fueron absorbidos. Los electrones  $\pi$

de la tercera doble ligadura de el benceno corresponden a los que forman el complejo en los anillos de 5 miembros. La máxima estabilidad en este tipo de compuestos ocurre en los compuestos sin carga y que tienen una configuración de gas inerte, por ejemplo el ferroceno, pero decrece la estabilidad en el momento en que las ca pas electrónicas están llenas y hay un incremento en su sensibilidad a la hidrólisis.

Linnett (55) demostró que las dos teorías no son incompatibles, desde el punto de vista de orbitales equivalentes y moleculares, y la tendencia a la configuración de gas inerte, ya que se puede explicar por ambas el comportamiento del cromoceno.

**Conclusión.-**

Si analizamos todo lo anterior se puede llegar a la conclusión de que el cromoceno se adapta a un modelo en el cual el tipo de unión es de enlace covalente tipo  $\sigma$ , y a un modelo de enlace - tipo "sandwich" de unión  $\pi$ , existiendo un fuerte soporte para ambos modelos y sin poderse concluir de una manera determinante que sea uno de los dos, pudiéndose explicar su comportamiento por los dos modelos diferentes.

## C O N C L U S I O N E S .

1.- Como se ha podido observar a través de todo este estudio el cromoceno presenta un comportamiento muy peculiar con respecto - al tipo de unión entre los anillos aromáticos y el átomo metálico, - ya que no se adapta a ningún modelo de unión de los conocidos en la actualidad, a diferencia de los demás metalocenos que si corresponden a modelos de unión ya establecidos.

Por lo cual creo que sería muy interesante hacer objeto de un estudio más profundo al cromoceno y sus derivados para tratar de elucidar a que modelo de unión corresponde, y probablemente no esté del todo mal suponer que sea necesario un nuevo modelo de unión para explicar su comportamiento.

2.- El cromoceno presenta la propiedad de comportarse como - un compuesto inorgánico cuando el ente reaccionante es el átomo metálico, como se puede apreciar en los ejemplos presentados, se ha dejado entrever que puede actuar como compuesto orgánico cuando el ataque sea a los anillos. El estudio de esta posibilidad probablemente arroje más luz sobre el comportamiento del cromoceno.

3.- Un hecho interesante es que a raíz del descubrimiento -- del cromoceno se han venido estudiando compuestos relacionados a él con características similares, entre ellos, uno de los más importantes es el dibenceno cromo, el cual se obtiene por métodos parecidos - a los utilizados para la obtención del cromoceno. (59) (62) (63) (64)

Este compuesto presenta una cristalización cúbica en  $[0;0,0]$

$[0.1/2, 1/2]$ ,  $[1/2, 0.1/2]$ ,  $[1/2, 1/2, 0]$ . <sup>(58)</sup> Su punto de fusión es de 284-5°C y sublima en el vacío a 150°C. <sup>(61)</sup> su momento dipolo es ce ro y su calor de combustión es  $1723.7 \pm 1.4$  Kcal/mol, y su calor de formación en fase gaseosa es de  $58.3 \pm 1.4$  Kcal/mol. <sup>(65)</sup>

Por métodos espectroscópicos se llegó a la conclusión de que el dibencen cromo se ajustaba bastante a un modelo de estructura tipo "sandwich", con un enlace  $\pi$  entre los anillos y el átomo de cromo. <sup>(60)</sup>

4.- En la actualidad el cromoceno se ha utilizado como catalizador, pero se están estudiando nuevos usos, uno de los cuales sería la posibilidad de cromar sin electricidad, lo cual sería un gran avance en este tipo de trabajos ya que simplificaría considerablemente este tipo de proceso de cromado.

B I B L I O G R A F I A.

- 1) Cotton, F.A.  
Chem.Rev. 35. 551 (1955)
- 2) Kealy, T.J. and Pauson, P.L.  
Nature. 168, 1039 (1951)
- 3) Miller, S.A., Tebboth, J.A. and Tremaine, J.F.  
J. Chem. Soc., 632, (1952)
- 4) Woodward R.B., Rosenblum, M. and Whiting, M.  
J.Am. Chem. Soc. 74. 3458 (1958)
- 5) Von Fischer E.O. und W. Hafner.  
Z. Naturforschq. 8b. 444 (1953)
- 6) Wilkinson, G.  
Org. Syn., 36, 31 (1956)
- 7) Marvin, D.R.  
J. Chem. Ed. 37, No. 11, 568 (1960)
- 8) Little, W.F.  
Survey of Progress in Chemistry, Vol. 1, 133 (1963)  
Editado por Arthur F. Scott.
- 9) Pauson, P.L.  
Quarterly Reviews, Vol. 9, 391 (1955)  
Editado por David S. Breslow and Wendel P. Long
- 10) Fischer, E.C. and Fritz, H.P.  
Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 1, 56 --  
(1959) Editado por H.S. Hemeleus and A.G. Sharpe. Academic Press.

- 11) Darrell, W.P. and Czenkusch, L.  
Hydrogenation with catalysts prepared from organic nickel and-chromium compounds. (to Phillips Petroleum Co.) U.S. 3, 163, - 682, (Cl.260-683.9). Dec. 29, 1964, Appl. July 13, 1961; 3 pág.
- 12) Breslow, D.S. and Long, W.F.  
Polymerization of ethylene. (to Hercules Owder Co.) U.S. 3, 013, 002. Dec. 13, 1961. Appl. Apr. 5, 1960, 3 pág.
- 13) Tajima, Y. and Yuguchi, S.  
Polyethylene. (to Toyo Kayon Co. Ltd) Japan. 3021 (7) (Cl.26 11) Feb. 8, Appl. June 24, 1961, 2 pág.
- 14) Tajima, Y. Tani, K. and Yuguchi, S.  
Catalytic activity of Cr -complexes for ethylene polymerization.  
Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Letters, 3, 529  
(1965).
- 15) Trabajos realizados por la Unión Carbide Corp.
- 16) Wilkinson, G. and Cotton, F.A.  
Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 1, 3 (1959)
- 17) Wilkinson, G.  
J. Am. Chem. Soc., 76, 209 (1954)
- 18) Coates, G.E.  
Organometallic Compounds, 2a. Ed, 266 (1966)  
John Wiley & Sons, Inc. New York.
- 19) Fischer, E.O.  
Chem. Ber., 92, 938 (1959)

- 20) Stromehuer, W. and Hobe, D.V.  
Z. Electrochem., 64, 945 (1960)
- 21) Shustorovich, E.M.  
Doklady, Akad. Nauk. S.S.S.R., 133, 141 (1960)
- 22) Shustorovich, E.M. and Dyatkyna, M.E.  
Doklady, Akad. Nauk. S.S.S.R. 131, 113 (1960)
- 23) Wilkinson, G. and Birmingham, J.M.  
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 2, 95 (1956)
- 24) Engelman, F.  
Z. Naturforschg., 8b, 775 (1953)
- 25) Shustorovich, E.M.  
Zhur. Neorg. Khim. 6 493 (1961)
- 26) Thomas, J.C.  
Chemistry and Industry, Nov. 24, 1388 (1956)
- 27) Fischer, E.O. und Hafner W.  
Z. Naturforschg., 10b, 144 (1955)
- 28) Green, M.L.H. and Nagy, I. I.  
Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 2, (1964)  
Editado por F. Stone and Robert West. Academic Press.
- 29) Birmingham, J. M.  
Ibid., páq. 374
- 30) Fischer, E.O.  
Chem. Ber. 96, 692 (1962)

- 31) Fischer, E.O. and Werner, H.  
Metal complexes, Vol. 1. 190 (1966)  
Elsevier Publishing Co. Amsterdam, London, N.Y.
- 32) Watt, G.W. and Baye, L.J.  
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 26, 2099 (1964)
- 33) Drago, R.  
J. Am. Chem. Soc., 91, 1364 (1969)
- 34) Fritz, H.P. and Keiler, H.J.  
Z. Naturforsch., 23b, 298 (1968)
- 35) Cotton, F.A. and Wilkinson, G.  
Z. Naturforsch., 9b, 417 (1954)
- 36) Cotton, F.A. and Wilkinson, G.  
Chemistry and Industry, 307 (1954)
- 37) Lynch, M.A. Jr.  
Brantley (to Union Carbide Corp.) Brit. 785-760, Nov. 6, 1967
- 38) Fischer, E.O.  
Z. Naturforsch., 9b, 503 (1954)
- 39) Dashcoskii, G. and Kaluski, L.  
Rocz. Chem., 41(3), 559 (1967)
- 40) Weiss, E. und Fischer, E. O.  
Z. Anorg. u. Allgem. Chem. 284, 69 (1956)
- 41) Fischer, E.O.  
Angew. Chem., 67, 475 (1955)
- 42) Muller, J. and Louis d'Or.  
Journal of Organometallic Chemistry, 10, 313 (1967)

- 43) Friedman, L., Irsa, A.P. and Wilkinson, G;  
J. Am. Chem. Soc., 77, 3689 (1955)
- 44) Fritz, H.P.  
Chem. Ber., 92, 780 (1960)
- 45) Fritz, H.P. und Schneider, R.  
Chem. Ber., 93, 1171 (1960)
- 46) Fritz, H.P. und Manohot, J.  
Journal of Organometallic Chemistry, 2, 8 (1964)
- 47) Reid, A.F. and Scaife, D.E.  
Spectrochimia Acta, 20, 1257 (1964)
- 48) Liehr, A.D. and Ballhausen, C.J.  
Acta Chem. Scand., 11 No. 2, 207 (1957)
- 49) Moffitt, W.  
J. Am. Chem. Soc., 76, 3386 (1954)
- 50) Dunitz, J.D. and Orgel, L.E.  
Nature, 171, 121 (1953)
- 51) Dunitz, J.D. and Orgel, L.E.  
J. Chem. Phys., 23, 954, (1955)
- 52) Fritz, H.P. and Keller, H.J.  
Journal of Organometallic Chemistry, 7, 105 (1967)
- 53) Ruch, E. and Fischer, E. O.  
Z. Naturforschg., 7b, 676 (1952)
- 54) Ruch, E.  
Z. Physik, Chem. (Frankfurt), 6, 356 (1956)

55) Linett, J. W.

Trans Faraday Soc., 52, 904 (1956)

56) Levy, D.A. and Orgel, L. E.

Molecular Physics, 3, 583 (1960)

57) Mc. Connell, H. N. and Holm, C.H.

J. Chem. Phys. 28, 794 (1958)

58) Weiss, E. und Fischer, E.O.

Z. Anorg. u. Allgem. Chem., 286, 142 (1956)

59) Tsutsui, M. and Zeiss, H.

Organic and Biological Chemistry, 81, 1367 (1959)

60) Yamada, S. and Yamazaki, H.

Bull. Chem. Soc. Japan., 33, 481, 1960.

61) Fischer, E.O. and Hafner, W.

Z. Naturforschg., 10b, 605, 1955

62) Fischer, E.O. and Hafner, W.

Z. Anorg. u. Allgem. Chem., 286, 146 (1956)

63) Fischer, E.O. and Fögler, H.P.

Z. Naturforschg., 13b, 197 (1958)

64) Tsutsui, M. and Zeiss, H.

J. Am. Chem. Soc., 81, 1367 (1959)

65) Fischer, E. O. and Schreiner, S.

Chem. Ber., 91, 2213 (1958)

66) Wilkinson, G. and Rosenblum, M.

J. Am. Chem. Soc. 74, 2125, (1952)

