



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**CUMULOS
MOLECULARES
DE
METALES DE
TRANSICION**

MONOGRAFIA

Que para obtener el título de:
Q U I M I C O

p r e s e n t a :
JOSE MONTAÑO ALVAREZ

MEXICO, D. F. 1977



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

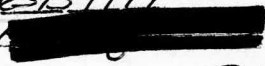
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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.

SECRET



Tests 1977

ADQ 

TECHA _____ **281**

PROC _____

S _____



QUIMICA

A MI MAMI

A MIS HERMANOS

MI AGRADECIMIENTO AL
DR. JACOBO GOMEZ LARA
POR SU AMABLE Y VALIOSA
DIRECCION

AL JURADO

Jurado asignado originalmente

PRESIDENTE: JACOBO GOMEZ LARA
VOCAL: ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO
SECRETARIO: ALBERTO OBREGON PEREZ
1er.SUPLENTE: RAYMUNDO CEA OLIVARES
2do.SUPLENTE: LENA RUIZ DE RAMIREZ.

**Sitio donde se
desarrolló el Tema:** Instituto de Química
Torre de Ciencias Piso 11

Sustentante: JOSE MONTAÑO ALVAREZ

Asesor del tema: DR. JACOBO GOMEZ LARA

I N D I C E

1.0	INTRODUCCION	1
2.0	SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES DE CROMO, MANGANESO Y FIERRO	
	2.1. Cúmulos de Cromo	
	2.2. Cúmulos de Manganeso	
	2.3. Cúmulos de Hierro	
3.0	SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES DE COBALTO	10
	3.1. Cúmulos derivados de Fósforo	
	3.2. Cúmulos derivados de alquiliden tricobalto nonacarbonilo $\text{CCo}_3(\text{CO})_9$	
	3.3. Cúmulos tipo alquiliden e hidroxil alquiliden tricobalto nonacarbonilo por reducción con trietil silano de complejos formil y acil metiliden tricobalto nonacarbonilo.	
	3.4. Sales de Iones Carbonio derivadas del cúmulo $\text{CCo}_3(\text{CO})_9$	
	3.5. Complejos Metiliden ⁹ tricobalto - nonacarbonilo α, β No Saturados.	
4.0	SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES HETERONUCLEARES	22
5.0	SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES DE COBRE NEOBIO Y TANTALO	28
	5.1. Cúmulos de Cobre.	
	5.2. Haluros de cúmulos de Nb y Ta hexanucleares hidratados con estructura tipo $\text{M}_6\text{X}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
6.0	SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES DE MOLIBDENO TUNGSTENO Y RENIO	34

- 6.1. Cúmulos de Mo y W.
- 6.2. Cúmulos de Re.

7.0 SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES DE RUTENIO 39

- 7.1. Cúmulos de rutenio con estructura $M_4H_4(\delta D_4)(CO)_{12}$ M = Ru, Fe-Ru y Os.
- 7.2. Cúmulos u-trimetilsililimido de rutenio.
- 7.3. Cúmulos derivados de la unidad Clossor Ru_4C_2
- 7.4. Iones Carbonio derivados de TriRutenio
- 7.5. Cúmulos Pentaleno de Ciclo-Octatrienos.
- 7.6. Cúmulos Pentaleno por reacción de $Ru_3(CO)_{12}$ y Ciclo-Octatetraenos.
- 7.7. Reacción de $Ru_3(CO)_{12}$ con nitrobenzono y anilina.
- 7.8. Síntesis del Cúmulo $((C_6H_5)_4As)(Ru_4H_3(CO)_{12})$

8.0 SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES DE OSMIO 54

- 8.1. Derivados Acetilénicos de carbonilos-metálicos. Ciclotrimerización de DifetilAcetileno con $Os_3(CO)_{12}$
- 8.2. Cúmulos Bencina de Osmio derivados de Dimetilfenilfosfina ó dimetilfenilarsina.
- 8.3. Cúmulos Trinucleares conteniendo el fragmento cicloosmahexadienona.
- 8.4. Inserción del Grupo C = C sobre el enlace Os-H en cúmulos Moleculares.

9.0 SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES DE RODIO ESTAÑO E IRIDIO 62

- 9.1. Cúmulos de Rodio
- 9.2. Cúmulos de Estaño
- 9.3. Derivados Estereoquímicamente No Rígidos de $Ir_4(CO)_{12}$

10.0	SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES DE PLATINO ORO Y BISMUTO	68
10.1.	Cúmulos de Pt	
10.2.	Dianiones Carbonílicos de Pt	
10.3.	Cúmulos de Au	
10.4.	Cúmulos de Bi	
11.0	ESTUDIOS ESTRUCTURALES DE CUMULOS MOLECULARES DE METALES DE TRANSICION	75
11.1.	Estudios por Difracción de Rayos X.	
11.2.	Estudios por Técnicas Espectroscópicas.	
12.0	APLICACIONES	121
13.0	CONCLUSIONES	124
14.0	BIBLIOGRAFIA	127

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

Aunque los enlaces covalentes directos entre átomos metálicos son conocidos, tales enlaces en compuestos químicos son recientemente poco comunes. Los primeros ejemplos in--cluyeron complejos mercuriosos $Hg_2 X_2$ y $M_6 Cl_{14} \cdot 7H_2O$ (M=Nb y Ta).

A partir de 1964 se ha notado un fuerte impulso en la síntesis y el estudio de compuestos con enlaces covalentes-metal-metal (M-M).

Se han preparado compuestos con enlaces M-M con elemen--tos de transición y postransición. Los enlaces M-M son más variados que los enlaces M-L (L=Ligando). Esta variedad ha--ce que los enlaces M-M sean de gran interés.

Se ha dado el nombre de cúmulos moleculares a los sis--temas que presentan unión covalente directa entre átomos metálicos y que en inglés se conocen como "CLUSTERS".

Excluyo en esta monografía las siguientes interaccio--nes M-M:

- a) Antiferromagnéticas y ferromagnéticas indirectas a través de grupos que forman puentes.

- b) Magnéticas M-M débiles y
- c) de no enlace con configuraciones electrónicas llenas.

Cotton postuló desde el punto de vista estructural que existe un enlace M-M : a) Si los átomos metálicos están adyacentes con grupos que no forman puentes ó b) Si hay grupos puenteando átomos metálicos unidos más estrechamente a otros tal que parezca necesario de la geometría puente .

Desde hace aproximadamente una década las nuevas técnicas de síntesis y los métodos modernos de análisis estructural han favorecido el desarrollo de la investigación sobre este tipo de compuestos.

El principal objetivo de esta monografía es la revisión bibliográfica acerca de la síntesis y análisis estructural de cúmulos moleculares de metales de transición y pos---transición.

Esta monografía comprende una revisión bibliográfica - efectuada sobre Chemical Abstracts de 1972 a 1976 y parte de 1977 con revisión en la mayoría de los casos de los artículos originales.

2.0 SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES DE CROMO MANGANESO Y FIERRO.

2.1. CUMULOS DE CROMO.

El anión binuclear $M_2(CO)_{10}^{2-}$ $M=Cr$ se prepara (1) - por tratamiento de $Cr(CO)_6$ con $NaBH_4$ en amoníaco líquido a 60° . Cuando se usa la ebullición en tetrahidrofurano (THF) en lugar de amoníaco, se obtiene $Na_2(CCr_3(CO)_{14})$ (2).

Similarmente, Hayter y Graham (3,4) obtuvieron aniones del tipo $Cr_2H(CO)_{10}^-$ por reacción de $Cr(CO)_6$ con $NaBH_4$ en THF y diglima.

Los carbonilos de cromo que contienen ligandos de P - ó As, tales como $((CO)_4M(ER_2)_2)$ $E=P,As$ $M=Cr$ $R=Me,Et,Ph$ se preparan por reacción de tetraalquilbifosfinas y biarsinas - con $Cr(CO)_6$ bajo condiciones de alta temperatura y presión. (5-6)

En 1954 Wilkinson (7) sintetizó cúmulos del tipo - - $((C_5H_5)Cr(CO)_3)_2$ por reacción de hexacarbonilos metálicos y ciclopentadieno.

También se observó que la sublimación de $\pi-(C_5H_5)Cr(CO)_3$ (2)

produce el derivado respectivo del cúmulo. (8)

Una gran variedad de nitrosilos metálicos se conocen (9,10), sin embargo el único derivado nitrosilo puente según el espectro en el infrarrojo, es $(C_5H_5)_3Cr_2(NO)_3$ preparado por Piper y Wilkinson⁽¹¹⁾. También se pueden preparar con derivados carbonílicos que ya tengan nitrosilo puente.

La preparación⁽¹¹⁾ del cúmulo $((\pi-C_5H_5)Cr(NO)_2)_2$ se hace a partir del cloruro de ciclopentadienil cromo dinitrosilo⁽¹²⁾, recientemente sintetizado por el método de Fischer y Kuzel⁽¹³⁾.

También se han preparado cúmulos con estructura - - $((OC)_5M-M'(CO)_5 \quad M = Mn, Re; \quad M' = Cr \text{ y } (\pi-C_5H_5)(CO)_3M^*L, -$
 $M = Cr \text{ y } L = PPh_3, \text{ por reacciones de eliminación (14,15).}$

2.2. CUMULOS DE MANGANESO.

Para este elemento se han preparado cúmulos con estructura $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Tc, Re$) por reacción de alquil ó aril tioderivados de estaño con haluros pentacarbonílicos⁽¹⁶⁾.

Se obtienen productos semejantes por reacción del -- haluro pentacarbonílico apropiado con tioles bajo condiciones rigurosas⁽¹⁷⁾.

Los productos de reacciones de sustitución - - - -
de $Mn_2(CO)_{10}$ con dipiridil⁽¹⁸⁾ y o-fenantrolina dan por irra--
diación con luz visible en medio no polar, mezclas equi--
moleculares de $Mn_2(CO)_{10}$ y $(C_{10}H_8N_2)(OC)_3-Mn)_2$; y por --
uso de un medio polar ocurre un proceso de desproporción.

También se han preparado los cúmulos $(\pi-C_5H_5)Mn(CO)NO)_2$,
 $(C_5H_5)_3Mn_2(NO)_3$ y $(\pi-C_5H_5)_6Mn_6(NO)_8$ por los métodos -
previamente establecidos.⁽¹⁹⁾

Se han preparado otros cúmulos de manganeso tales como
 $Mn_2(CO)_9L$ $L= NH_3$, alquilnitrilos, benzonitrilo, piridi--
na y PPh_3 .^{(20) (21)}

2.3. CUMULOS DE HIERRO.

En 1962 se preparó el cúmulo carbonílico de hierro--
tipo $Fe_5(CO)_{15}C^{(22)}$ en miligramos. Posteriormente se -
desarrollaron nuevos métodos de síntesis^(23, 24) lo que
hace posible investigar la química de este tipo de cúmu--
los.

La posibilidad de que el átomo de carbono del carbu--
ro de $Fe_5(CO)_{15}C$ participe en reacciones, así como la --
del átomo de carbono metinil en cumulos $C(CO)_3$ ^(25, 26, 27)
hace interesante su química.

Posteriormente se observó que la reacción de $Fe(CO)_5$
con $Na^+(Mn(CO)_5)^-$ en reflujo de diglima procede por un --
curso diferente dando especies⁽²⁴⁾ $Fe_6(CO)_{16}C^{2-}$. La --

acidificación de éste da preferentemente cúmulos pentanucleares⁽²³⁾ $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$ que la especie hidruro $\text{H}_2\text{Fe}_6(\text{CO})_{16}\text{C}$.

Las condiciones de reacción para la síntesis de este tipo de cúmulos son atmósfera de N_2 , temperatura ambiente, en algunos casos eliminación de disolventes al vacío (ó por evaporación), el curso de la reacción se controla por cromatografía en capa fina (TLC), las bandas se identifican por su color, valores de R_f y espectroscopia en el infrarrojo.

La síntesis de $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$ se hace a partir de dodecacarbonil hierro y 1-pentino disueltos en éter de petróleo y calentados en un autoclave por 5-6 hr. a 90° (22).

$\text{Fe}_5(\text{CO})_{14}\text{C}(\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3)_3$ y $\text{Fe}_5(\text{CO})_{13}\text{C}(\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3)_2$ se preparan por adición de una solución de $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{P}$ en CHCl_3 a una de $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$ a temperatura ambiente durante 10 min. (28)

Similarmente la síntesis de $\text{Fe}_5(\text{CO})_{14}\text{C}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ y $\text{Fe}_5(\text{CO})_{13}\text{C}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ se logra por adición de una solución de Me_2PhP en CHCl_3 a otra de $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$.

La síntesis de $\text{Fe}_5(\text{CO})_{14}\text{C}(\text{Et}_4\text{N})_2$ se hace por adición de un exceso de NaOH , NaBH_4 ó amalgama Na/Hg a una solución de $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$ en THF (28).

Síntesis de Aductos de carbonilos metálicos polinucleares en presencia de haluros del Gpo. III.

Durante los últimos años se observó que la interacción de ácidos de Lewis con derivados de carbonilos metálicos forman aductos⁽²⁹⁾ muy importantes. Una de las ca-

racterísticas del ligando CO puente de carbonilos metálicos polinucleares es su basicidad. (29k)

En un principio se usaron alquilos de aluminio como ácidos de Lewis en la formación de aductos solubles pero tenían la desventaja de destruir los compuestos carbonílicos polinucleares; posteriormente se observó que los haluros del Gpo. III por su naturaleza de ser fuertes aceptores de electrones resultan más favorables que los alquilos (30) en la formación de aductos. También se observó que el carbonilo polinuclear (aislado por Chini & Ercoli en 1958) presenta un enlace de carácter aceptor-donador contra tres centros (31).

Las materias primas para la síntesis de los aductos son: los complejos $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ y $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})\cdot(\text{CH}_3)_2\text{O}$, $\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\cdot\text{BF}_3$, $\cdot\text{BCl}_3$ u $\cdot\text{BBr}_3$ los cuales se purifican por recristalización y sublimación antes de usarse.

Los cúmulos $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ y AlBr_3 se subliman antes de usarse. $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_4$ se prepara por el procedimiento de King (32)

Procedimiento general. Todas las manipulaciones se hacen en línea de vacío y las estequiometrías de interacción de $\text{BF}_3\cdot\text{BCl}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ y $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ se miden por cromatografía en fase vapor (PVT).

El AlBr_3 se prepara en tubos schlenk (33b), excepto para $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ el cual se prepara por métodos previamente establecidos. (33a)

La síntesis del aducto $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2)_2\cdot\text{BF}_3$ se lo-

gra vía una titulación tensimétrica de $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2)_2$ en BF_3 suspendida en tolueno a -78° . (34)

Similarmente se pueden preparar los aductos: - -
 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2 \cdot \text{BCl}_3$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2)_2 \cdot \text{BBr}_3$, - -
 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{BCl}_3$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{BBr}_3$, - -
 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{AlBr}_3$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2 \cdot \text{BF}_3$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BBr}_3$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9 \cdot \text{AlBr}_3$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} \cdot \text{AlBr}_3$ y -
 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12} \cdot \text{AlBr}_3$

La síntesis del cúmulo derivado de pentaleno (octahapto-1 fenil pentaleno) - - carbonil tetracarbonildifierro (Fe-Fe), con estructura mostrada en la fig. 1. se logra⁽³⁵⁾ por reacción de una solución de 3 fenil 1,2 dihidropentaleno y $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en metilciclohexano a 110° durante -- 12 hr.

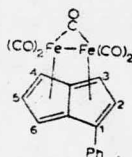


Fig. 1.

SINTESIS DE CUMULOS DE FIERRO TIPO CUBO.

Los cúmulos de hierro con ligandos nitrosilo tipo cubano con fórmulas $\text{Fe}_4(\text{NO})_4(\text{u}_3\text{-S})_4$ y $\text{Fe}_4(\text{NO})_4(\text{u}_3\text{-S})_2 - (\text{u}_3\text{-NC}(\text{CH}_3)_3)_2$ difieren entre sí por la presencia de dos grupos N-terbutilo triplemente puenteados. El primero se prepara ⁽³⁶⁾ por reacción de $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}_2\text{Hg}$ con azufre elemental a reflujo en tolueno (16 hr.) en atmósfera de N_2 y el segundo en forma similar por reacción con $((\text{CH}_3)_3\text{CN})_2\text{S}$ en reflujo de benceno por 2 hr. Las Figs. 2 y 3 muestran -- las estructuras propuestas para estos dos compuestos.

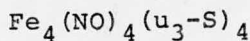
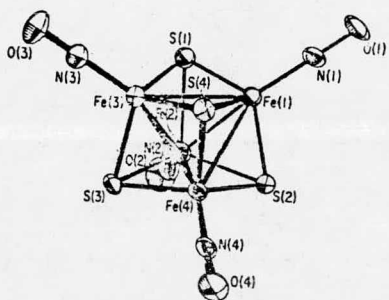


Fig. 2

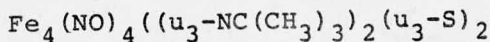
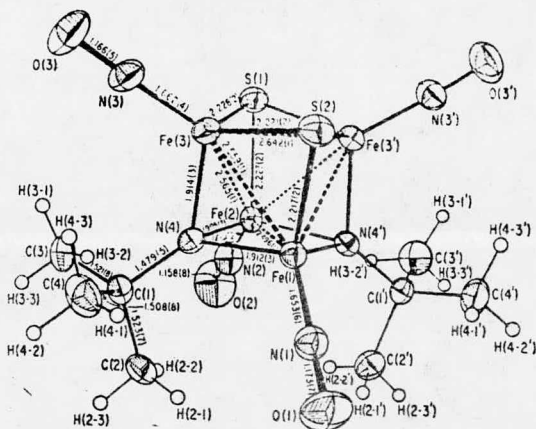


Fig. 3

También se ha sintetizado el cúmulo molecular nitrosílico conteniendo un doble enlace Fe-Fe de fórmula $((\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{NO}))_2$ ⁽³⁷⁾.

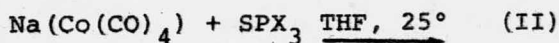
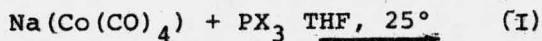
3.0 SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES DE COBALTO

3.1. CUMULOS DERIVADOS DE FOSFORO.

Se conocen muy pocos derivados del grupo del fósforo de carbonilos de cobalto ejemplos son: $\text{As}_3\text{Co}(\text{CO})_3$ ⁽³⁸⁾, $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{As}_2$ ⁽³⁹⁾, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}\text{Sb}_4$ ⁽⁴⁰⁾, $\text{Bi}(\text{Co}(\text{CO})_4)_3$ ⁽⁴¹⁾ y el cation $\text{Sb}(\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4)^+$.

PREPARACION DE $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{P}_2$ (I) y $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{PS}$ (II)

Las síntesis de I y II parten de $\text{Na}(\text{Co}(\text{CO})_4)$ y un trihaluro derivado de P, tal como PCl_3 ó SPCl_3 , respectivamente, en THF a 25° de acuerdo a las reacciones:



(I) y (II) se separan de la mezcla de reacción por cromatografía sobre gel de sílice usando hexano como eluyente y se obtienen con 1 a 10% de rendimiento. En base a sus espectros en el infrarrojo (IR) se sugieren las estructuras mostradas en la Fig. 4.

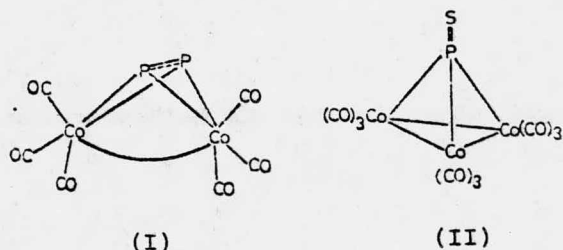


Fig. 4.

(I) se considera un carbonilo metálico derivado de P_2 y constituye el segundo ejemplo⁽⁴²⁾ de un compuesto organocobalto unido a fósforo; y (II) se puede considerar un derivado del cúmulo $HCo_3(CO)_9$.

3.2. CUMULOS DERIVADOS DEL ALQUILIDENTRICOBALTO NONACARBONILO $(OC)_9Co_3C$.

El interés principal de investigaciones sobre la química de cúmulos de organocobalto desde 1970 se ha dirigido al desarrollo de la química organofuncional de esta clase de compuestos⁽⁴³⁻⁴⁷⁾.

En especial se tratará aquí la preparación de una serie de compuestos basados en la unidad carboalcoximetilidentricobaltononacarbonilo.

La serie de carbonilos⁽⁴⁸⁾ de este tipo se inicia con la síntesis de $(OC)_9Co_3CCO_2Et$ a partir de la sal hexa

fluorofosfato de acilo $(OC)_9Co_3CCO^+PF_6^-$ preparada en solución de nitrometano a partir de carboximetilidetricobaltononacarbonilo $(OC)_9Co_3CCO_2H$.

La reacción de la sal hexafluorofosfato de acilo -- $(OC)_9Co_3CCO^+PF_6^-$ con:

- a) Hidrocloruro de Etilglicinato en presencia de piridina produce $HCCo_3(CO)_9$ y $(OC)_9Co_3CC(O)NHCH_2CO_2Et$. (48)
- b) Hidrocloruro de Etilglicinilfenilalaninilglicinato en presencia de piridina y diclorometano da $HCCo_3(CO)_9$, $(OC)_9Co_3CCO_2H$ y $(OC)_9Co_3CC(O)NHCH_2C(O)NHCH(CH_2Ph)C(O)NHCH_2CO_2Et$. (48)
- c) Tetrametil estaño en diclorometano se obtiene acetilmetilidetricobalto nonacarbonilo -- $CH_3C(O)CCo_3(CO)_9$. (48)
- d) Con etanodiol en medio diclorometano da $(OC)_9Co_3CC(O)SEt$ en un 80% de rendimiento. (48)
- e) Bromuro de etil zinc como agente alquilante en THF a temperatura ambiente da $(OC)_9Co_3CC(O)Et$.
- f) Bromuro de etil magnesio y éter dietílico en THF dió $(OC)_9Co_3CCC_3(CO)_9$ y $(OC)_9Co_3CC(O)CC_3(CO)_9$. (48)
- g) Metanol anhidro mediante agitación vigorosa da $(OC)_9Co_3CCO_2CH_3$. (48)

La esterificación de carboximetilidetricobalto nona

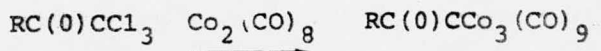
carbonilo por la técnica del ácido sulfúrico produce - -
 $(OC)_9Co_3CCO_2R$

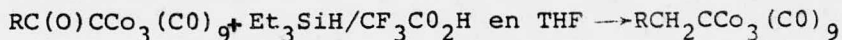
La purificación de $(OC)_9Co_3CCO_2R$ por sublimación da-
 R = Me, Me_2CH , alilo, por recristalización de hexano R =
 $HOCH_2CH_2$ ó por cromatografía en columna seguida de subli-
 mación R = Me_3C .

3.3. CUMULOS DEL TIPO ALQUILIDEN E HIDROXIALQUILIDENTRI- COBALTONONACARBONILO POR REDUCCION CON TRIETILSILA- NO DE COMPLEJOS FORMIL Y ACIL METILIDENTRICOBALTO - NONACARBONILO.

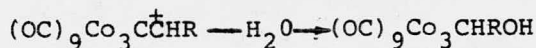
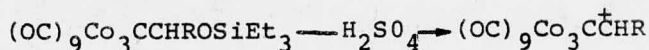
El desarrollo de la química organofuncional de cúmu-
 los alquilidentricobalto nonacarbonilo⁽⁴⁹⁻⁵³⁾ provocó - -
 cierto interés en la investigación de la química de alco-
 holes sustituidos, basados en la unidad $CCO_3(CO)_9$, espe-
 cialmente aquellos donde el grupo OH está unido al cúmulo.
 La preparación de compuestos tipo $(OC)_9Co_3C-R$ ⁽⁴⁹⁾, se lo-
 gra por reacción de di ó trihaluros orgánicos con octacar-
 bonil dicobalto.

Algunos derivados de alquiliden tricobalto nonacarboni-
 lo son estables al medio ácido fuerte.⁽⁵⁰⁾ Debido a ello se
 observó que el sistema Et_3SiH/CF_3CO_2H en THF, (desarrolla-
 do por Kurnasov⁽⁵⁴⁾) es un excelente reductor de cetonas-
 sustituidas derivadas de metilidentricobalto nonacarbonilo
 de acuerdo a las reacciones:





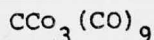
La conversión de cetonas derivadas del cúmulo - - $CCO_3(CO)_9$ a los respectivos alcoholes se logra cuando la cetona y el trietilsilano se calientan a reflujo en benceno y atmósfera de CO por 8 hrs., de acuerdo a las reacciones:



La reacción de $CH_3CH(OH)CCO_3(CO)_9$ (preparado⁽⁵⁵⁾ a partir de la cetona respectiva con trietilsilano) con:

- cloruro de acetilo en diclorometano seco a reflujo y atmósfera de N_2 da $((OC)_9Co_3CCH(CH_3))_2^0$
- cloruro de p-toluensulfonilo en medio diclorometano y trietilamina da $CH_3CH(OSO_2C_6H_4CH_3-p)CCO_3(CO)_9$.

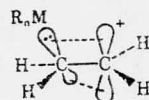
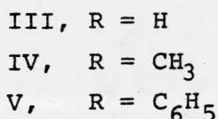
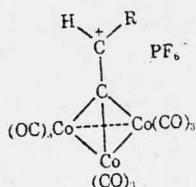
3.4 SALES DE IONES CARBONIO DERIVADAS DEL CUMULO.



La estabilidad de iones carbonio con complejos de -

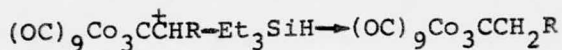
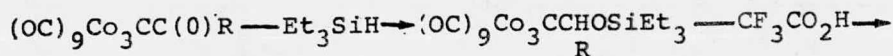
metales de transición es un fenómeno bien conocido (56,57), pero su estabilización con estructuras unidas por enlace σ a compuestos organometálicos de los elementos de transición se conoce en pocos ejemplos (58, 59). Se tratará aquí la química de las sales de los iones carbonio (III), (IV) y (V) con estructura mostrada en la fig. 5, cuya estabilidad es consecuencia directa de la posición relativa de los tres átomos de cobalto en el cúmulo.

Fig. 5



VI

Durante el estudio de complejos alquilidetricobalto nonacarbonilo (60-61) se observó que la reducción de los acilderivados $(OC)_9Co_3CC(O)R$ a alquilos $(OC)_9Co_3CCH_2R$ se logra por la acción de trietilsilano y ácido trifluoroacético en solución de THF. Esto sugirió que los iones carbonio derivados de cúmulos son fácilmente susceptibles de obtenerse y posiblemente en forma estable. El curso de la reacción



indica que la presencia del ácido trifluoracético es responsable de la reducción a el alquilderivado. Si esto sucede es de suponerse también que la reducción de los acil derivados a los alcoholes correspondientes es posible si el ácido se omite. Ese fué el caso. La reacción de $(OC)_9Co_3CC(O)R$, $R = H, Me, C_6H_5$ con cantidades equimoleculares de Et_3SiH a reflujo en benceno y atmósfera de CO (posterior al tratamiento de la mezcla con H_2SO_4 y hielo) produce los alcoholes esperados: $(OC)_9Co_3CCH(OH)R$ ($R=H$, -mp 161-163°, 46%) ($R = CH_3$, mp = 158-160° 88%) y $R = Ph$, -mp= 87-89°, 66%. Lo cual prueba ser materia prima para la preparación de (III), IV) y (V) ⁽⁶²⁾.

La síntesis de IV parte de $(OC)_9Co_3CCH(OH)CH_3$ en solución de anhídrido propiónico y HPF_6 en atmósfera de N_2 ⁽⁶³⁾.

También se han preparado muestras analíticamente puras para III y V. Esas sales son estables en ausencia de aire y humedad. Se han hecho estudios de sus reacciones con alcoholes, tioles y anilina. Dichas reacciones se --llevan a cabo en atmósfera de N_2 por adición del reactivo a la sal PF_6^- (s) ó en forma de suspensión en benceno seco. Los productos se purifican por cromatografía en columna o sublimación al vacío.

Se sugiere que la estructura de esos iones carbonio--presenta una estabilización de tipo $\sigma - \pi$.

Por otra parte, también se han preparado complejos -fenil sustituidos tales como:

- a) $(OC)_9Co_3CPh$ por el método standard de α, α, α triclorotolueno y octacarbonil dicobalto en etanol.

Esta reacción (64, 65) ocurre vía una sustitución nucleofílica del haluro por el anión tetracarbonil dicobalto presente en solución con disolventes polares de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ó por una reacción vía radicales libres (66).

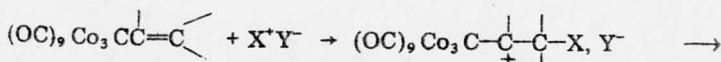
- b) $(\text{OC})_9\text{Co}_3\text{CCH}_2\text{Ph}$ mediante una protonación (67, 68) de fenilacetilénhexacarbonildicobalto II, la reacción es más eficiente cuando se trata con ácidos débiles tales como acético.

3.5. COMPLEJOS METILIDENTRICOBALTO NONACARBONILO α β NO SATURADOS.

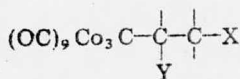
Los iones carbonio (Ver Fig.6) previamente vistos, generados de los apropiados alcoholes $\text{RCH}(\text{OH})\text{CCO}_3(\text{CO})_9$ en medio ácido fuerte son excepcionalmente estables (69, 70), debido a la extensiva deslocalización de la carga positiva dentro del cúmulo vía una conjugación $\sigma-\pi$. Cuando la carga positiva, se encuentra en el átomo de carbono alfa al cúmulo aumenta la estabilidad.

La adición de la parte positiva de un reactivo iónico $\text{X}^+ \text{Y}^-$, a un grupo $\text{C}=\text{C}$ unido al átomo de carbono del cúmulo $\text{CCO}_3(\text{CO})_9$ es un proceso muy favorable Ec. (1)

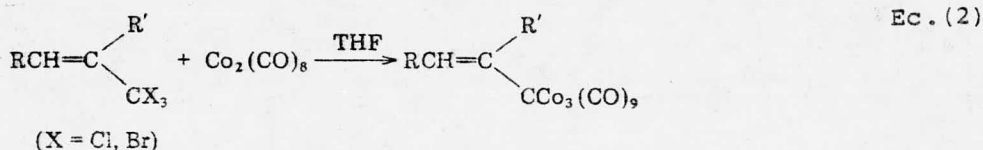
Ec. (1)



VII



Los complejos α, β no saturados de metilidentri- cobalto nonacarbonilose preparan por reacción entre octa- carbónildicobalto y el apropiado derivado trihalometil -- vinílico Ec. (2)

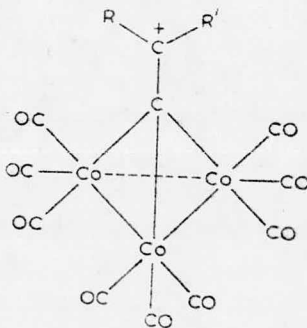


- VIIIa R = R = H
 VIIIb R = H; R = CH₃,
 VIIIc R = Me₃Si; R = H
 VIIIId R = CH₃C(O); R = H

La preparación⁽⁷¹⁾ de (OC)₉Co₃CCOEt parte de Co₂(CO)₈ en THF seco recién destilado de benzofenona de sodio.

La protonación del complejo metilidentricobalto nona carbonilo α, β no saturado usando HPF₆ aq. al 65% en anhídrido propiónico, produce la precipitación de la sal del ión carbonio del anión PF₆⁻ la cual mediante tratamiento con metanol da la respectiva cetona⁽⁷²⁾.

Fig. 6



Los compuestos carbonílicos de cobalto derivados de núcleos bencénicos basados en la unidad $\text{Co}_4(\text{CO})_9$, tales como $\text{C}_6\text{H}_6\text{Co}_4(\text{CO})_9$ se obtienen^(73, 74) a partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (75,76) a reflujo en benceno.

También se han preparado compuestos con estructura $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ (77,78) por reacción de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ⁽⁷⁵⁾ en disolventes no polares, mientras que los iónicos tales como $(\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2)(\text{Co}(\text{CO})_4)$ se forman en presencia de disolventes polares (79). Las especies originales se regeneran por calentamiento de estas especies iónicas.⁽⁸⁰⁾

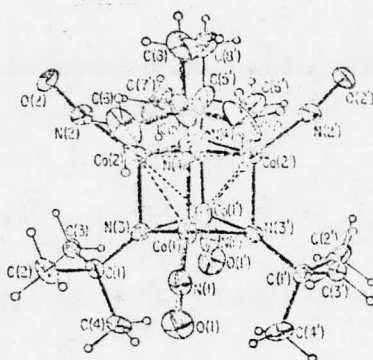
SINTESIS DE $\text{Co}_4(\text{NO})_4 (\mu_3 - \text{NR})_4$ R = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Este tetrámero de nitrosilo es de sumo interés no solamente porque constituye la primera molécula tipo cubano, sino porque representa el primer caso de un sistema tipo-cúmulo en el cual la geometría idealizada no está en acuerdo a lo esperado de consideraciones hechas del efecto Jahn Teller de primer orden.

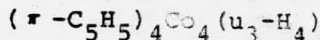
La síntesis de este cúmulo se logra por reacción de $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ con un exceso de $(\text{CH}_3)_3\text{CN})_2$ a reflujo en tolueno.

La figura 7 muestra la molécula tipo cubano con simetría $\text{C}_2 - 2$.

Fig. 7



SINTESIS DEL CUMULO MOLECULAR HOMONUCLEAR



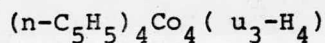
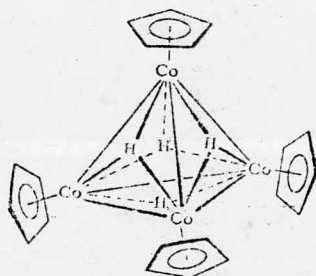
Se conoce relativamente poco acerca del ligando NO - coordinado, aunque teóricamente una variedad de tales - reacciones son posibles. La adición de carbaniones a el átomo de N del ligando nitrosilo⁽⁸¹⁾ indujo a estudiar la posibilidad de adicionar un hidruro. La reducción del ligando NO a NH₂ se ha descrito para la reacción de ciclopentadienildinitrosilcromo con NaBH₄⁽⁸²⁾.

Si el dímero ciclopentadienil nitrosilo de cobalto⁽⁸³⁾ ((C₅H₅)CoNO)₂ se trata con LiAlH₄ y AlCl₃ en THF a 20°, - ocurre la evolución de gas (H₂ ó N₂) y un cambio en color - verde oscuro a café en la solución indica la formación - de un compuesto (previa hidrólisis) de composición - - C₂₀H₂₄Co₄ soluble en pentano, benceno o éter en un 43% - de rendimiento⁽⁸⁴⁾.

Este complejo constituye el primer cúmulo organometálico con cuatro centros sin ligando carbonilo. La primera etapa en la formación es probablemente un ataque nucleofílico del hidruro sobre el nitrógeno del ligando nitrosilo de $(C_5H_5CoNO)_2$. El papel catalítico del cloruro de aluminio en la reacción redox probablemente consiste en una activación del ligando NO por interacción coordinada con el átomo de oxígeno. Análogas interacciones se han observado en complejos carbonílicos metálicos⁽⁸⁵⁾.

La figura 8 muestra la estructura de este complejo

Fig. 8



4.0 SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES HETERONUCLEARES

Existe en la actualidad un creciente interés hacia -- complejos polimetálicos heteronucleares especialmente -- aquellos que tienen 3 o más átomos metálicos.

Se han sintetizado cúmulos tales como (o-triars) $(MCo(CO)_4)^{(86)}$. $M = Cu, Ag; Ph_3PAuCo(CO)_4^{(87)}$ y $MCo_2(CO)_8$ $M=Sn, Zn, Cd, Hg^{(88, 89, 90)}$ por reacción de $NaCo(CO)_4$ y el haluro metálico apropiado.

En recientes años también se han descrito compuestos trimetálicos lineales $^{(91)}$ ó triangulares $^{(92, 93)}$ y un gran número de ellos conteniendo enlaces $Pt-Fe^{(94)}$, $Pt-Ru$ y $Pt-Os^{(93)}$.

Algunos de esos compuestos triangulares incorporan -- dos grupos carbonilo metálicos del tipo $M(CO)_n$ en posición trans al átomo de platino central formando un sistema trimetálico lineal $Co-Pt-Co^{(95-96)}$, $Mn-Pt-Mn^{(97)}$, $Mo-Pt-Mo^{(98)}$ También se han preparado cúmulos triangulares a partir de complejos de valencia cero $^{(99)}$,

La reacción de diclorobis (difenilfosfino) etano $Pt - (II)$ con el anión tetracarbonilcobaltato en THF produce -- dos nuevos complejos (en los cuales dos átomos de cobalto del grupo $Co_2(CO)_7$ están unidos en posición trans al átomo de platino) que tienen por fórmula general $Pt(L-L)Co_2(CO)_7$, $L-L = bis (difenilfosfino) etano = diphos$ ó $bis (difenilarsino) etano = diars^{(100)}$

Otros compuestos donde el grupo $Co_2(CO)_7$ está unido a

Sn⁽¹⁰¹⁾ Ge⁽¹⁰²⁾ y Os⁽¹⁰³⁾ se han descrito.

El microanálisis C e H, la titulación colorimétrica de Pt(II) y los estudios termogravimétricos de ambos compuestos con ligandos diphos y diars dieron la composición $(C_{26}H_{24}P_2)PtCo_2(CO)_7$ y $(C_{26}H_{24}As_2)PtCo_2(CO)_7$. Ambos se descomponen lentamente al aire y más rápidamente en solución, son solubles en THF y CH_2Cl_2 .

Los espectros en el infrarrojo para esos dos compuestos son muy similares, ya que muestran 4 frecuencias de -CO terminal alrededor de 2000 cm^{-1} y una banda a 1730 cm^{-1} asignada al grupo carbonilo puente.

Pt(diphos) ($Co_2(CO)_7$)	2 049 (s)	2 010 (s)	1 975 (vs)
	1 970 (sh)	1 729 (s)	cm^{-1}
Pt(diars) ($Co_2(CO)_7$)	2 050 (s)	2 010 (s)	1 980 (vs)
	1 970 (sh)	1 730 (s)	cm^{-1}

La desaparición de la frecuencia ν (Pt-Cl) a 310 cm^{-1} y las modificaciones hechas en los espectros de los ligandos diphos y diars sugieren la estructura mostrada en la fig. 9

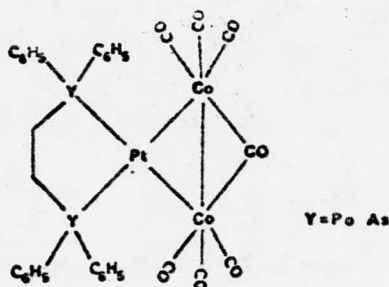


Fig. 9

De acuerdo con PATMORE & GRAHAM⁽⁹⁹⁾ se propuso para esos compuestos la existencia de un enlace Co-Co para pre

servar la regla de los 18 electrones para cada átomo de cobalto.

Esos compuestos constituyen los primeros ejemplos de cúmulos PtCo_2 cíclicos.

La banda asignada a CO puente que aparece a 100 cm^{-1} es menor que la banda correspondiente en compuestos de Sn, Ge y Os. (101-3)

Las bajas frecuencias longitudinales $\nu(\text{CO})$ indican que el grupo $(\text{Co}_2(\text{CO})_7)$ tiene carácter aniónico y que el grupo $(\text{Pt}(\text{L-L}))$ es un grupo donador. (104)

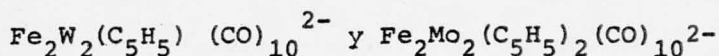
Aunque los ligandos diphos y diars en esos compuestos son equivalentes, también es de gran interés la preparación de compuestos análogos con ligandos bidentados de N donadores bajo condiciones similares que lleven a la formación de complejos con diferentes constituciones.

Un compuesto poco usual es $(\text{acac})_2\text{SnCo}_2(\text{CO})_7$ acac= acetilacetato preparado por reacción de $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ y $(\text{acac})_2\text{SnCl}_2$ (105).

La reacción de $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ con ligandos L da compuestos del tipo $\text{Hg}(\text{CCo}(\text{CO})_3\text{L})_2$ $\text{L} = \text{PR}_3, (\text{OCH}_3)_3, (\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ (106-7). Otros compuestos conteniendo ligandos fosfina con estructura $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2)$ $\text{R} = \text{Ph}, \text{OC}_6\text{H}_5$ se han preparado. (108)

Los métodos de síntesis para cúmulos tetranucleares pueden ser clasificados en:

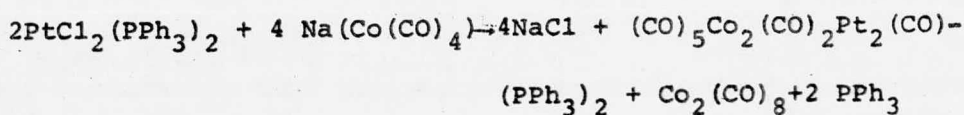
- 1) Reacciones del anión carbonilmetalato con un carbonylo metálico como en el caso (109) del cúmulo-



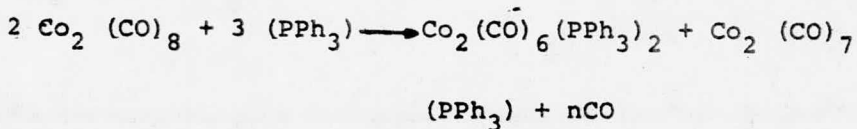
- 2) Reacciones de condensación de dos carbonilos metálicos para la preparación de cúmulos tipo - -
 $(n\text{-C}_5\text{H}_5)_5\text{Ni}_2(\text{PhC}=\text{C}=\text{CPh})\text{Fe}_2(\text{CO})_6^{(110)}$, $\text{H}_2\text{Ru}_2\text{Re}_2(\text{CO})_{16}^{(111)}$
 y $(n\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8^{(112)}$.
- 3) Extracción del haluro principal en cúmulos tetra metálicos tales como $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}$ y $\text{Rh}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}^{(113)}$.

Se ha llevado a cabo el estudio de las reacciones entre complejos cis ó trans cuadrados planos tales como - - $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ y el anión carbonil metalato tal como $(\text{Co}(\text{CO})_4)^-$ ó $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3$. El uso del ligando monodentado trifenilfosfina en lugar de ligandos bidentados⁽¹¹⁴⁾ no da los cúmulos triangulares respectivos.

La reacción de $\text{Na}(\text{Co}(\text{CO})_4)$ con cis ó trans $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ produce compuestos carbonílicos de cobalto de - - - fórmulas $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)$.⁽¹¹⁵⁾ El otro producto de reacción es un cúmulo tetrametálico con estructura $(\text{CO})_5\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{Pt}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ obtenido de acuerdo a la reacción:



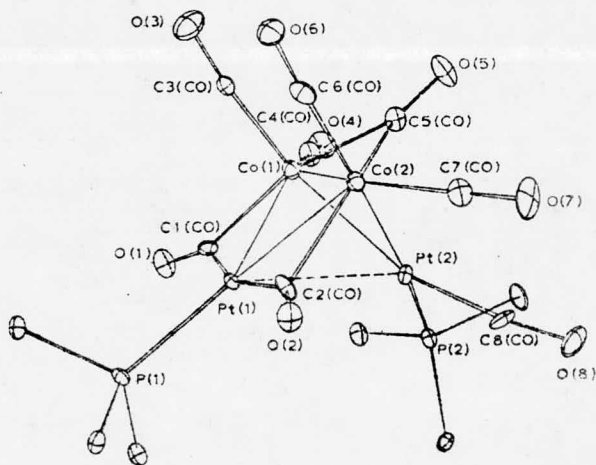
y simultáneamente con



El compuesto $(\text{CO})_5\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{Pt}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ es estable al aire, en el estado sólido pero no en solución. Todas las soluciones se descomponen lentamente aún en atmósfera de N_2 con pérdida de CO y formación de especies heteronucleares.

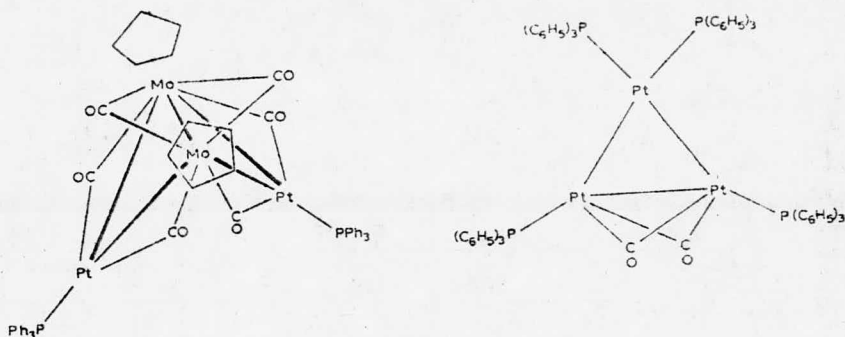
La figura 10 muestra la estructura molecular de $(\text{CO})_5\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{Pt}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, ésta consta de cuatro átomos metálicos formando un tetraedro tipo mariposa.

Fig. 10



Dos productos se obtienen por reacción de $\text{PtCl}_2 (\text{PPh}_3)_2$ con $\text{Na}((n\text{-C}_5\text{H}_5) \text{Mo}(\text{CO})_3)$ en THF: el cúmulo polimetálico heteronuclear $(n\text{-C}_5\text{H}_5)_2 (\text{CO})_2 \text{Mo}_2 (\text{CO})_4 \text{Pt}_2 (\text{PPh}_3)_2$ y el homonuclear $\text{Pt}_3 (\text{CO})_2 (\text{PPh}_3)_4$.

Fig. 11



Estructura Molecular de $(n\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{Pt}_2$
 $(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{Pt}_3(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_4$

La síntesis de $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{CO})_2\text{Pt}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ parte de una solución de $\text{Na}(\text{Co}(\text{CO})_4)$ (preparada a partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ por reproducción con amalgama de sodio) en tetrahidrofurano, la cual se adiciona a una suspensión de $\text{cis-PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ a 0° (115).

En forma similar a la síntesis anterior⁽¹¹⁵⁾ se preparan los cúmulos $(n\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{Pt}_3(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_4$.

5.0 SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES DE COBRE NEOBIO Y TANTALO.

5.1. CUMULOS DE COBRE.

El interés sobre cúmulos cúbicos de Cu(I) con el ligando⁽¹¹⁶⁾ 1,1 dicarboetoxi-2,2etilenditiolato en la síntesis de oxocarbonos de azufre hizo posible la síntesis - del cúmulo tetrakis (tetrafenilfosfonio)hexakis 1,2 ditioes cuarato octacuprato I⁽¹¹⁷⁾.

Por otra parte, la formación de cúmulos polinucleares con elementos del Gpo IB tales como $(\text{CuI}(\text{AsMe}_3))^{(118)}$, $(\text{HCu}(\text{PPh}_3))_6^{(119)}$, $(\text{Cu}(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4))_8^{(120)}$ y $\text{Au}_{11}(\text{SCN})_3(\text{PPh}_3)_7^{(121)}$ sugirió que las reacciones entre acetiluros de ese grupo y complejos de metales de transición con coordinación no saturada son una fuente excelente para la preparación del cúmulo heteroatómico $\text{Cu}_4\text{Ir}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_8$.

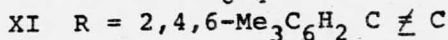
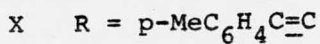
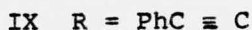
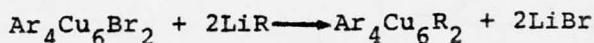
Este se prepara por reacción de $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ y fenilacetiluro de cobre a reflujo de benceno⁽¹²²⁾.

CUMULOS DE COBRE HEXANUCLEARES DEL TIPO $\text{Ar}_4\text{R}_2\text{Cu}_6$.

La especie polimérica 2-(dimetilamino)fenil cobre -- (123) $(\text{ArCu})_n$ $\text{Ar} = \text{o-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ forma por interacción con CuBr un complejo del tipo $\text{Ar}_4\text{Cu}_6\text{Br}_2$ soluble en hidrocarburos el cual de acuerdo a un estudio de rayos x posee estructura octaédrica con cuatro ligandos arilo puenteados un átomo de cobre ecuatorial y otro axial; y dos ligandos bromo puenteados dos átomos de cobre ecuatoriales (124).

Los complejos $\text{Ar}_4\text{Cu}_6\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$), se obtienen por interacción de $(\text{ArCu})_n$ con CuX y tienden a sufrir un intercambio de halógeno con retención del cúmulo hexanuclear - teniendo como evidencia el aislamiento de $\text{Ar}_4\text{Cu}_6\text{I}_2$ al tratar (123) $\text{Ar}_4\text{Cu}_6\text{Cl}_2$ con dos moles de yoduro de litio en exceso y benceno. (123)

En presencia de arilacetiluros de litio (1:2 molar) - ocurre la sustitución cuantitativa del ligando de acuerdo a la reacción:



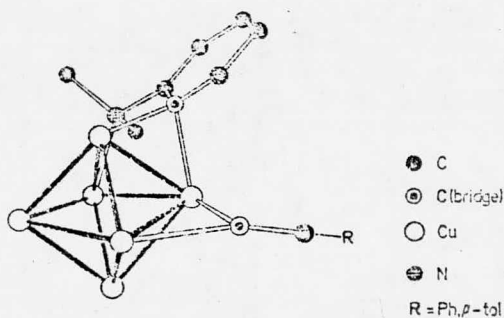
Los productos X-XI son aislados analíticamente puros y constituyen los primeros ejemplos de compuestos organocobre mixtos polinucleares.

Por crioscopia se observó que IX-XI existen en benceno como unidades $\text{Ar}_4\text{R}_2\text{Cu}_6$. La comparación de frecuencias $\text{C} \equiv \text{C}$ para IX-XI y otros arilacetiluros de cobre revelan --

que cada ligando arilacetiluro está unido por la densidad π a dos átomos de cobre ecuatoriales y que las interacciones ocurren en $(\text{PhC}\equiv\text{CCu})_n$ (125).

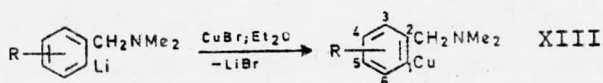
Una estructura parcial de $\text{Ar}_4\text{Cu}_6\text{R}_2$ se muestra en la figura 12.

Fig. 12



La termólisis de $\text{Ar}_4\text{R}_2\text{Cu}_6$ (en benceno, a 80°) da ArR sin traza del biarilo ArAr ó el diacetileno. Como no hay ArH ó RH se puede sugerir que ArR se forma por una reacción intramolecular y que no procede vía radicales libres, pero si incluye una ruptura homolítica Cu-C y la formación de un enlace C-C .

Los compuestos arilo de cobre que contienen un grupo 2 dimetil amino metilo se obtienen de acuerdo a la reacción correspondiente de compuestos organolitio con bromuro cuproso (126); en un 40 a 60% de rendimiento y se recristalizan de éter, benceno ó una mezcla benceno-pentano.



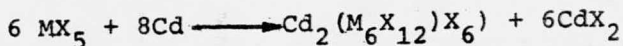
A; R = H, b; R = 3-Cl
 c; R = 4-OMe, d; R = 5-Me
 e; R = 5-OMe, f; R = 5-Cl

Los compuestos de organocobre así como sus complejos con sales metálicas por ejemplo RCu.CuBr , RCuSnBr_2 , son útiles como intermediarios (en síntesis orgánica) en la reacción de XIIIa con cloruro de 4 nitrobenzoilo y bromuro de alilo produciendo 2(dimetilamino)metil)4' nitrobenzofenona (75%) y 2(dimetilamino)metilalilbenceno (95%) respectivamente.

5.2. HALUROS DE CUMULOS DE NEOBIO Y TANTALO HEXANUCLEARES HIDRATADOS TIPO $\text{M}_6\text{X}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Los haluros de cúmulos metálicos hexanucleares hidratados del tipo $\text{M}_6\text{X}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ contienen enlaces M-M en estructura octaédrica y tienen unidades de cúmulo tipo $(\text{M}_6\text{X}_{12})^{n+}$ con cationes centrales, a partir de esta unidad se han podido sintetizar complejos negativos, neutros y positivos en varios estados de oxidación. Estas síntesis implican reacciones a alta temperatura y dan productos con cationes $(\text{M}_6\text{X}_{12})^{2+}$ y, de soluciones acuosas se precipitan los hidratos con HX acuoso concentrado.

El método de Harned⁽¹²⁷⁾ se basa en la reducción de NbX_5 ó TaX_5 con Cd^0 como metal con la formación de $\text{Cd}_2(\text{M}_6\text{X}_{12})\text{X}_6$ de acuerdo a la reacción



En el método de Fleming⁽¹²⁷⁾ se usa un haluro de litio o de potasio como medio de reacción para reducir NbX_5 con Cd ó aluminio metálico.

Esta variación de la sal fundida provee altos rendimientos y requiere temperaturas bajas.

El método de Mc-Carley⁽¹²⁸⁾ incluye temperaturas altas con desproporción de Nb_3X_8 en presencia de un haluro alcalino, esta desproporción se puede reemplazar por una reducción de Nb_3X_8 -y Nb^0 .

Broll, Juza & Schafer⁽¹²⁹⁾ amplían este procedimiento a la preparación de $(Ta_6X_{12})^{2+}$ pero tiene como desventaja el utilizar un haluro débil tipo M_3X_8 por lo cual se -- parte del pentahaluro.

Una tercera ruta es la coproporción de Nb ó Ta° con un pentahaluro en presencia de un haluro alcalino.

También Mc-Carley usa Nb^0 , $NbCl_5$ y un exceso de cloruro de potasio ó cloruro de litio obteniendo productos tipo $K_4(Nb_6Cl_{12})Cl_6$ pero tiene como desventaja un alto tiempo de reacción 4-6 días y bajos rendimientos debido a la reducción incompleta y al hecho de trabajar en tubos de -- neobio sellados.

Los experimentos muestran que los cúmulos moleculares de haluros metálicos se sintetizan fácilmente en recipientes de vidrio y en rendimientos cuantitativamente mayores con coproporción de Nb ó Ta metálico a altas temperaturas con pentacloruro ó pentabromuro en presencia de un haluro alcalino.

La síntesis del cúmulo $(M_6X_{12})^{2+}$ a altas temperaturas se logra previa estabilización del cúmulo con un anión tipo $(M_6X_{18})^{4-}$. Otro factor que influye en la síntesis es seleccionar un haluro alcalino, es decir seleccionar el metal adecuado.

Las consideraciones sobre estabilización hechas para cloruros de neobio alcalinos terciarios hacen posible llevar a cabo la reacción en tubos Vycor sin interferencia de SiO_2 .

La síntesis de $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se hace por reacción de pentacloruro de neobio y NaCl en tubos Vycor con un exceso de Nb° al vacío y a una temperatura de 850° (130).

Condiciones similares permiten obtener $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nb}_6\text{Br}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ta}_6\text{Br}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. (130)

Desde 1955 Fischer a través de una serie de reacciones de Friedel y Crafts y de reducción ha desarrollado -- una serie de síntesis de compuestos bisarénicos de Cr (131), Mo (132), W (133), Tc (134), Re (135), Fe (136), Ru (137), Co (138) y Rh (138) por reacción de los haluros metálicos -- apropiados con hidrocarburos aromáticos en AlCl_3 anhidro y Al° como agente reductor.

Posteriormente se prepararon una serie de compuestos de Nb y Ta derivados de hexametilbenceno (139), tales como $(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{M}_3\text{Cl}_6\text{Cl}$, $(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Nb}_3\text{Br}_6\text{Br}$, $\text{Me}_6\text{C}_6\text{TaBr}_2$ -- $(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{M}_3\text{Cl}_6$ $(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6)_4)$ y se hicieron oxidaciones de los mismos con nitrato cerato IV de amonio en Me-OH y con yodo en diclorometano obteniéndose los cúmulos respectivos.

6.0 SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES DE MOLIBDENO TUNGSTENO Y RENIO.

6.1 CUMULOS DE MOLIBDENO Y TUNGSTENO.

Los cúmulos metálicos con estructura $(M_6X_8)^+$ tienen un átomo de halógeno X situado sobre cada una de las ocho caras del octaedro mientras que en $(M_6X_{12})^+$ están situados sobre sus aristas ⁽¹⁴⁰⁾.

Los cúmulos con estructura $(M_6X_8)^+$ presentan la característica de tener un número grande de electrones disponibles para la unión M-M.

La longitud del enlace M-M en esos cúmulos parece ser insensible al metal (Mo ó W), al número de electrones disponibles y a la naturaleza del ligando ⁽¹⁴¹⁾.

Se han preparado muy pocos cúmulos moleculares para Mo y W.

La preparación de los cúmulos $(W_6Cl_{12})Cl_6$ y $(Mo_6Cl_{12})_5$ se basa en hacer reaccionar dicloruro de tungsteno ó de molibdeno con octacloro ciclopenteno a 270°. ⁽¹⁴²⁾

Similarmente la síntesis de $(Et_4N)_3(M_6Cl_{12})_8$, M = Mo ó W parte de Mo_6Cl_{15} ó W_6Cl_{15} en etanol saturado de cloro por vía seca y tratamiento posterior con tetrametilamnio ⁽¹⁴²⁾.

Otros cúmulos con estructura $(H_3O)_2(M_6X_8)(X_6 \cdot 6H_2O)_4$ -
 $M=Mo$ ó W , $X=Cl, Br$ se han sintetizado ⁽¹⁴³⁾.

6.20 CUMULOS DE RENIO.

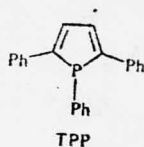
Los estudios estructurales realizados sobre haluros de renio (III) muestran que éstos constan de unidades - - Re_3X_9 ($X = Cl, Br$) en base a ello hay un considerable interés en el enlace y en las reacciones de esos haluros ⁽¹⁴⁴⁾.

Es bien conocido por ejemplo que cada Re en Re_3 es capaz de coordinarse con ligandos tales como O_2, N_2, P_2, As , - bases de azufre y formar complejos del tipo $Re_3X_9L_3$.

También se han hecho estudios ⁽¹⁴⁵⁾ sobre las propiedades de coordinación que tienen algunos derivados fosfole sobre cloruro de renio (III).

Dichos estudios concluyeron que la reacción de cloruro de renio (III) en diclorometano seco a reflujo con - los ligandos 1,2,5 trifenilfosfole (TPP), óxido de TPP, - seleniuro de TPP y 5 fenil 5-H dibenzofosfole dan un gran número de complejos formulados como $Re_3Cl_9L_2-CH_2Cl_2$.

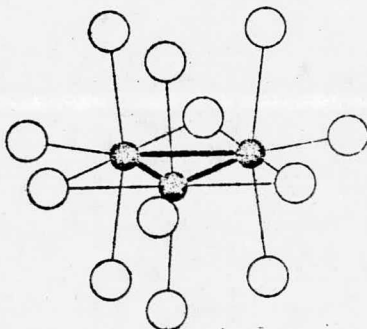
También se ha observado que si la reacción de - - Re_3Cl_9-TPP se lleva a cabo a temperatura ambiente en lugar de reflujo, se obtienen complejos tales como - - - $Re_3Cl_9-TPP(CH_2Cl_2)_n$ $n=1-2$.



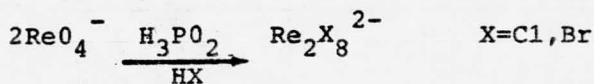
La disolución de tricloruro de renio en HCl con diversos reactivos produce sales tales como $\text{Cs}_3(\text{Re}_3\text{Cl}_9)\text{Cl}_3^-$ y $(\text{Ph}_4\text{As})_2((\text{Re}_3\text{Cl}_9)\text{Cl}_2)^{146}$ ó $(\text{Ph}_4\text{As})_2(\text{Re}_3\text{Cl}_9)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})^-$ ⁽¹⁴⁷⁾. La figura 13 muestra la estructura molecular de $(\text{Re}_3\text{Cl}_9)\text{Cl}_3^{3-}$.

Otros cúmulos similares a los anteriores se obtienen por adición de ligandos neutros monodentados ⁽¹⁴⁸⁾.

Fig. 13



Entre los cúmulos binucleares de renio las especies mejor estudiadas son los iones $\text{Re}_2\text{X}_8^{2-}$, (Fig. 14) preparados por reducción de perrhenato en presencia de X^- :



El aspecto más interesante de esos compuestos es su estructura, la cual posee dos rasgos poco usuales. El pri

mero es la distancia Re-Re extremadamente corta (2.24Å) - comparada con la distancia promedio Re-Re (2.75Å) y el segundo es la configuración eclipsada de los átomos de cloro.

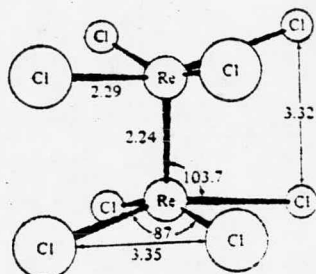


Fig. 14

Estructura

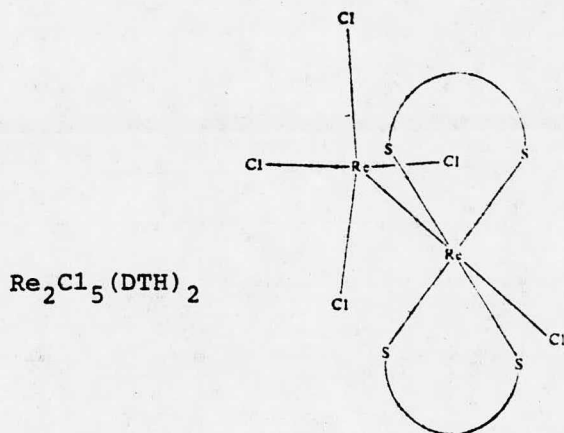
Molecular de $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$

$\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ reacciona con fosfinas terciarias formando $\text{LCl}_3\text{Re}=\text{ReCl}_3\text{L}$ con retención de un enlace cuádruple (149-150).

En forma semejante $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ reacciona con ácidos carboxílicos dando $\text{Re}_2(\text{RCOO})_4\text{X}_2$, $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Bz}, \text{Ph}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$, donde los ocho átomos de cloro son reemplazados por cuatro grupos carboxilato bidentados. (151-152)

La reducción de $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ y $\text{Re}_2(\text{NCS})_8^{2-}$ da especies $\text{Re}_2\text{X}_8^{3-}$ y $\text{Re}_2\text{X}_8^{4-}$ (153).

$\text{Re}_2\text{X}_8^{3-}$ a su vez reacciona con ditiahexano (DTH) formando especies reducidas $\text{Re}_2\text{Cl}_5(\text{DTH})_2$ y $\text{ReBr}_2(\text{DTH})_n$ (154).



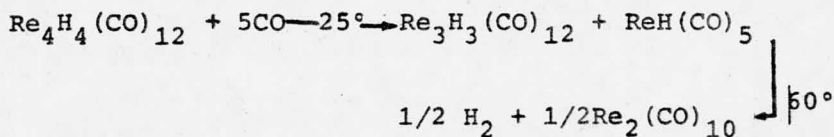
Finalmente la oxidación de $\text{Re}_2\text{X}_8^{2-}$ con Cl_2 ó Br_2 --
 forma las especies paramagnéticas $\text{Re}_2^{\text{IV}}\text{X}_9^-$ y $\text{Re}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{IV}}\text{X}_9^{2-}$
 (155).

7.0 SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES DE RUTENIO

7.1 CUMULOS DE RUTENIO, CON ESTRUCTURA $M_4H_4(\delta D_4)(CO)_{12}$ A PARTIR DE CARBONILOS METALICOS E HIDROGENO.

ANTECEDENTE.

El tratamiento de carbonilos metálicos con H_2 (δD_2) a presión atmosférica y a temperaturas elevadas se usa en un gran número de síntesis⁽¹⁵⁶⁾ de cúmulos tipo hidruro ó deuterio derivados de compuestos carbonílicos metálicos.- Esta reacción se hizo en base a observaciones realizadas sobre la química de $Re_4H_4(CO)_{12}$ ⁽¹⁵⁷⁾. Este complejo se transforma en otros carbonilos superiores al contacto con CO a presión atmosférica, como lo indica la secuencia de la reacción.



A altas temperaturas se observó la evolución de hidrógeno, lo que sugiere la reacción reversible burbujean-do hidrógeno en una solución de $Re_2(CO)_{10}$ en hidrocarburos a 150° y a presión atmosférica.

RUTENIO. El tratamiento de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con H_2 da --
 $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ en alto rendimiento y pureza. Se obtienen --
 excelentes datos analíticos para este producto, el cual --
 exhibe 5 máximos en la región CO longitudinal de su espec--
 tro en el infrarrojo en acuerdo a los resultados obteni--
 dos por Piacenti ⁽¹⁵⁸⁾ en una reacción autoclave de --
 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con H_2 a 110° y 150 atm.

Los cristales adecuados para la determinación es--
 tructural de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ⁽¹⁵⁹⁾ se obtienen de una solución --
 que contenga $\alpha\text{-Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$.

FIERRO-RUTENIO. El tratamiento de H_2 con $\text{Ru}_4\text{H}_2(\text{CO})_{13}$
 permitió obtener el derivado metálico mixto $\text{FeRu}_3\text{H}_2(\text{CO})_{13}$ ⁽¹⁶⁰⁾
 por este mismo tratamiento.

Otros ensayos se hicieron para obtener derivados me--
 tállicos mixtos a partir de $\text{FeRu}_2(\text{CO})_{12}$ ⁽¹⁶⁰⁾. En forma si--
 milar el tratamiento de $(\text{Me}_3\text{SiRu}(\text{CO})_4)_2$ ⁽¹⁶¹⁾ con hidróge--
 no dió el derivado tetrahidruro tetrametálico.

Las síntesis de $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_4\text{D}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_4\text{H}_2\text{D}_2$ --
 $(\text{CO})_{12}$, $\text{FeRu}_3\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ ⁽¹⁶²⁾ facilitan el estudio de cúmu--
 los metálicos tipo hidruro (como por ejemplo el tautome--
 rismo en $((\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As})(\text{Ru}_4\text{H}_3(\text{CO})_{12})$ ⁽¹⁶³⁾ tales como --
 $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12-x}\text{L}_x$, $\text{L}=\text{P}(\text{O}_3\text{Me}_3)$, $x=1-4$ ⁽¹⁶⁴⁾ y en la investiga--
 ción de complejos olefinicos ⁽¹⁶⁵⁾.

Posterior al reporte inicial de Braye ⁽¹⁶⁴⁾ acerca --
 de la síntesis de $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ vino la preparación de --
 $\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}$ ⁽¹⁶⁵⁾, $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$ ^(166, 167) y $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{14}$ --

areno (166, 168). Recientemente se ha identificado el anion de rodio (169) $\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}^{2-}$ por rayos X y una ruta sintética improvisada para $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ se ha reportado (170). La naturaleza neutra de $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$ (171) sugirió que este cúmulo tiene como fuente de átomos de carbono un grupo carbonilo mientras que en el sistema Rh_6C aparentemente viene de CHCl_3 (169).

La síntesis de $\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ y $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$ se logra por reacción de $\alpha\text{-H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ con etileno (10-12 atm) a 130° durante 1 hr. Ambos se separan por cromatografía en columna sobre sílice usando hexano como eluyente.

Similarmente $\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ se puede obtener por pirólisis (171) de $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$.

7.2 CUMULOS u_3 -TRIMETILSILILIMIDO DE RUTENIO.

Los nitrenos se han propuesto como intermediarios en una variedad de reacciones, particularmente en aquellas que incluyen organoazidas (172). Los carbonilos de fierro catalizan la descomposición de compuestos azido en condiciones adecuadas dando una variedad de sistemas trimetálicos donde el átomo de nitrógeno actúa como un grupo donador de 4 electrones (173-4). También se han reportado los sistemas u_3 -alkilimido de nickel (175-6).

El trimetilsililnitreno se forma a partir de trimetilsililazida por eliminación de nitrógeno y se obtiene como u_3 -trimetilsililimido (deca carbonil trifierro) (177). El

sistema rutenio puede aplicarse también para Co y Rh, - - donde el grupo nitreno mixto actúa como un grupo donador de cuatro electrones.

La reacción de trimetilsililazida con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ produce a reflujo de hexano u_3 -trimetilsililimido (deca-carbonilrutenio) (XIV) (6 hr), éste se separa por cromatografía y se recrystaliza de hexano.

XIV es análogo a el complejo de fierro⁽¹⁷⁷⁾ y a - - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{NPh}$ ⁽¹⁷⁸⁾ el cual se forma por reacción de nitro-benceno ó anilina con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

El cúmulo u_3 -trimetilsililimido- u_3 -carbonil tris -- (ciclopentadienilcobalto) (XV) se prepara por reacción de trimetilsililazida Me_3SiN_3 con $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ en solución de benceno a 100° durante 1 día, y se recrystaliza de hexano.

Similarmente se obtiene el análogo de rodio u_3 -trimetilsililimido- u_3 carbonil tris (ciclopentadienilrodio)-XVI por reacción de $(\text{RhC}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_2$ con Me_3SiN_3 en tubo Carius y THF a 120° (60 hr), la recrystalización se hace de una mezcla hexano/tolueno.

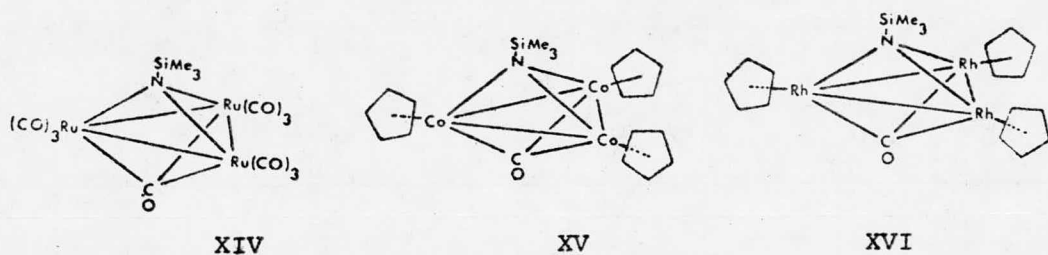


Fig. 16

7.3 CUMULOS DERIVADOS DE LA UNIDAD Ccloso-Ru₄C₂

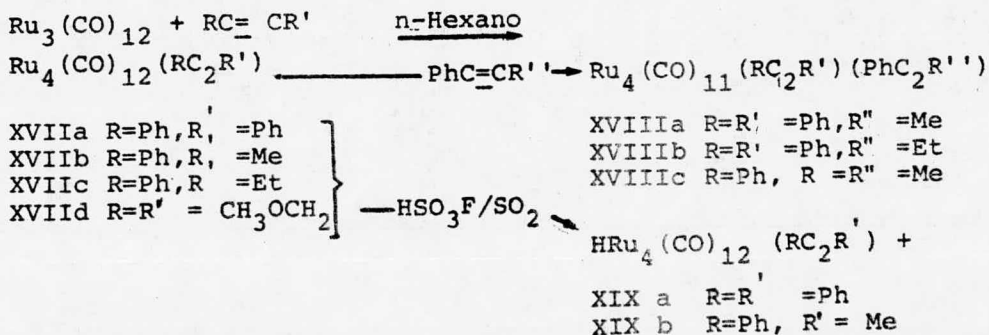
Recientemente se ha reportado en la literatura (179-180) la producción de compuestos organometálicos basados - en unidades Ccloso-Ru₄C₂ por reacción de H₄Ru₄(CO)₁₂ y olefinas cíclicas.

Otro ejemplo aparte de rutenio es Co₄(CO)₁₀C₂R₂⁽¹⁸¹⁾ y en el caso de Ru₄(CO)₁₁C₈H₁₀⁽¹⁸²⁾ se ha mostrado que la estructura Ru₄C₂ es igual a la estructura Co₄C₂ encontrada en Co₄(CO)₁₀C₂Et₂⁽¹⁸¹⁾.

La preparación de compuestos basados en unidades ---closo Ru₄-C₂ se logra por reacción de Ru₃(CO)₁₂ con alquinos RC=CR' (R=Ph, R' =Ph, Me ó Et; R=R' =CH₃OCH₂).

Los compuestos XVIIa-d se preparan por reacción del apropiado alquino con Ru₃(CO)₁₂ en reflujo de n-hexano y -- atmósfera de argón (ver esquema 1). El espectro en el in--

Esquema 1



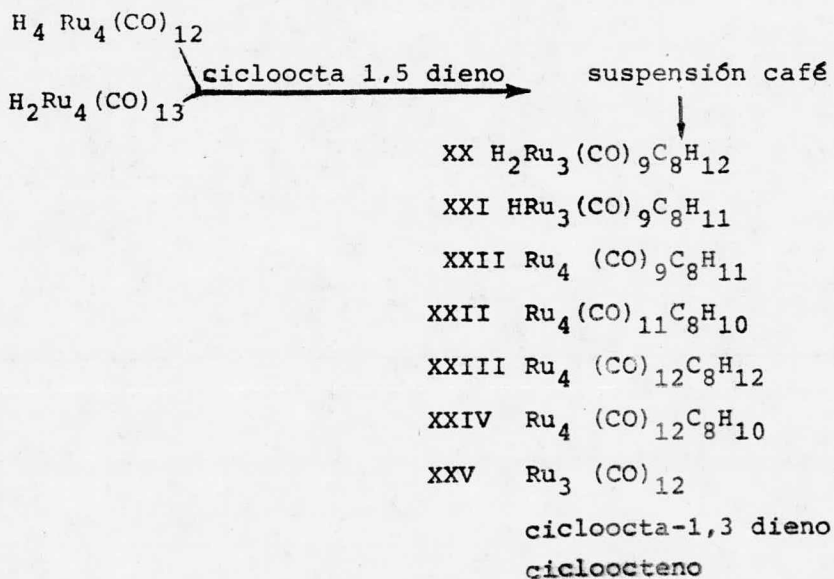
infrarrojo de los complejos XVIIa-d es similar al de $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{C}_8\text{H}_{10}$ y $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{C}_8\text{H}_{12}$ ⁽¹⁸⁰⁾. No muestran parecido a esos de hierro trinucleares $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{RC}=\text{CR}')$ ⁽¹⁸²⁾.

La formulación de los cúmulos basados en Ru_4 es poco usual en virtud de previos trabajos con $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ⁽¹⁸³⁾ y $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ⁽¹⁸⁴⁾.

La reacción de $\alpha\text{-H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ con un exceso de 1,5-ciclooctadieno en ciclohexano a reflujo produce seis productos mostrados en el esquema 2.

XX también se puede obtener por reacción de carbonilos trimetálicos con cicloocteno, ó por deshidrogenación de XXI

Esquema 2



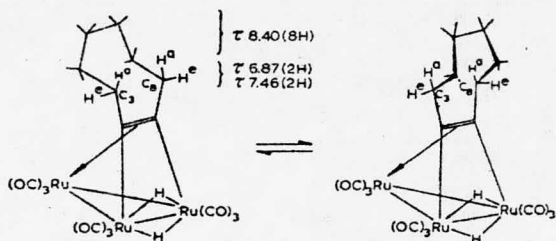
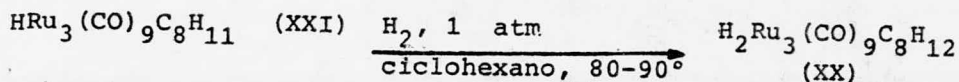
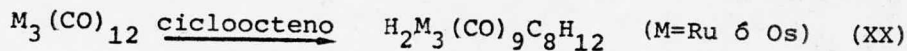
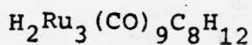


Fig. 17

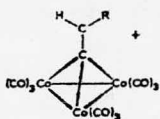


Cetini ha reportado la formación de trimeros Ru_3 y dimeros de la reacción de $Ru_3(CO)_{12}$ y difenilacetileno te trafenilciclopentadienona (185).

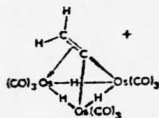
7.4 IONES CARBONIO DERIVADOS DE TRIRUTENIO.

La reactividad de olefinas coordinadas impulsó a investigar la protonación de algunos derivados olefínicos -- trimetálicos. Previamente Seyferth (186-7) ha reportado la preparación de las sales de iones carbonio de cobalto -- (XXVI).

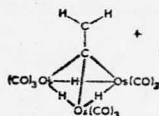
El ión carbonio de osmio ($\text{H}_3\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C-CH}_2$)⁺ (XXVII) A presenta un tipo de enlace alternado en el fragmento C=CH_2 como la muestra su estructura.



XXVI



XXVIIA

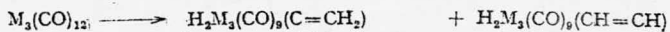


XXVIIIB

La reacción de etileno con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ produce XXVIII y XXIX por transferencia de 2 átomos de etileno al cúmulo con formación de 2 enlaces M-C.

El complejo XXIX está relacionado al complejo $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{C}_8\text{H}_{12}$ reportado como uno de los productos de reacción de $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ ó $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con ciclo-octadieno (188-9)

En medio ácido XXVIII sufre una protonación para dar el derivado catiónico XXVII

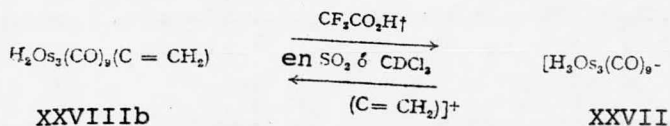


M = Ru ó Os

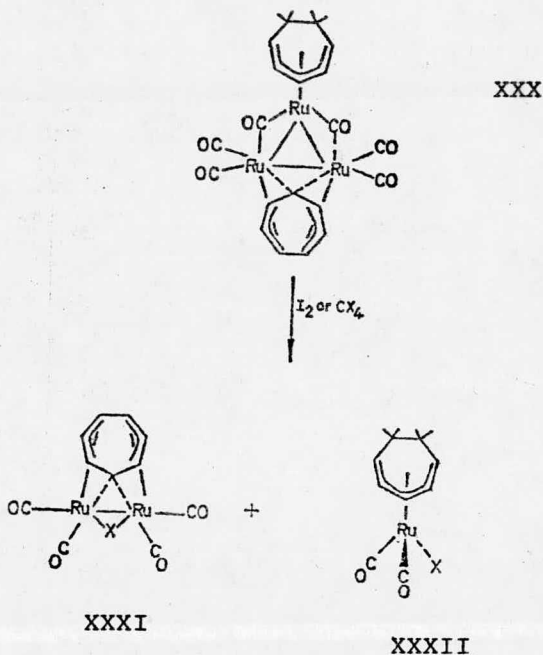
XXVIIIa M = Ru

XXIX M=Ru

XXVIIIb M = Os



Esquema 3



7.5 CUMULOS PENTALENO DE CICLO-OCTATRIENOS.

Los complejos de metales de transición de pentaleno-derivados de hidrocarburos inestables se preparan del - - anión⁽¹⁹¹⁾ $\text{C}_8\text{H}_6^{2-}$ y por reacciones entre dihidropentalenos-(192) o el dímero⁽¹⁹³⁾ pentaleno con enneacarbonyl difierro. Esa síntesis dependen de compuestos orgánicos que contienen anillos bicíclicos C_8 de pentaleno. También se pueden obtener complejos pentaleno de rutenio por deshidrogenación del anillo transanular de ciclo-octatetraenos usando compuestos carbonílicos de rutenio⁽¹⁹⁴⁻⁵⁾.

Un intento para aplicar este método a ciclo-octatrie-

no⁽¹⁹⁶⁾ en condiciones similares, fracasó sin embargo se encontró que los ciclo octa 1,3,6 trienos también forman complejos tipo pentaleno.

El 5,8 -Bis (trimetilsilil) ciclo-octa-1,3,6 trieno-
(197) XXXIII reacciona con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ó $(\text{Ru}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})_4)_2$ en heptano a reflujo para dar $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_8\text{H}_4(\text{SiMe}_3)_2)$ (XXXIV) con estructura mostrada en la fig. 19

Los complejos $\text{Ru}_3(\text{CO})_8$ de pentalenos no simétricos - monosustituídos de XXXIV son no fluxionales, sin embargo el cúmulo $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_8\text{H}_4(\text{SiMe}_3)_3)$ (XXXV) de pentaleno tri-sustituído se obtiene por deshidrogenación del anillo de XXXVI (fluxional) asumiendo un proceso oscilatorio similar al encontrado en el espectro de resonancia magnética nuclear de $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_8\text{H}_6)$ ⁽¹⁹⁵⁾.

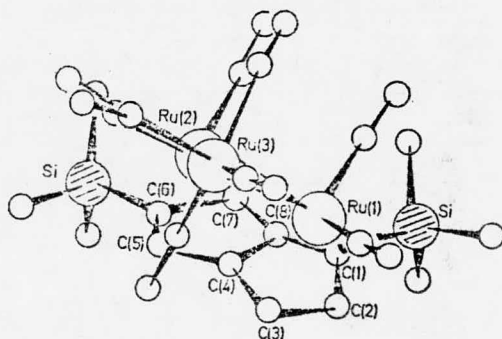
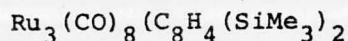


Fig. 19

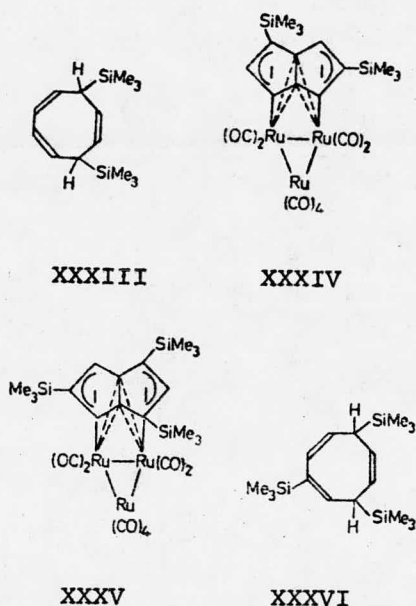


Fig. 20

7.6 CUMULOS PENTALENO POR REACCION DE $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ Y CICLOOCTATETRAENOS.

Recientemente se han descrito⁽¹⁹⁸⁾ complejos carbonílicos de metales de transición de pentaleno inestables formados a través de la deshidrogenación del anillo de ciclooctatetraeno inducido por $(\text{Ru}(\text{GeMe}_3)_2(\text{CO})_4)_2$. Posteriormente se encontró que las reacciones de ciclo-octatetraenos - RC_8H_7 ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$) con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ dan también especies pentaleno con estructura $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{R}-\text{C}_8\text{H}_5)$.

La reacción entre $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y ciclo-octatetraeno da- en adición a varios complejos previamente caracterizados- (199, 200) , dos nuevos productos en bajos rendimientos, - uno (201) de fórmula $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_8\text{H}_6)$, con estructura mos- trada en la figura 21 .

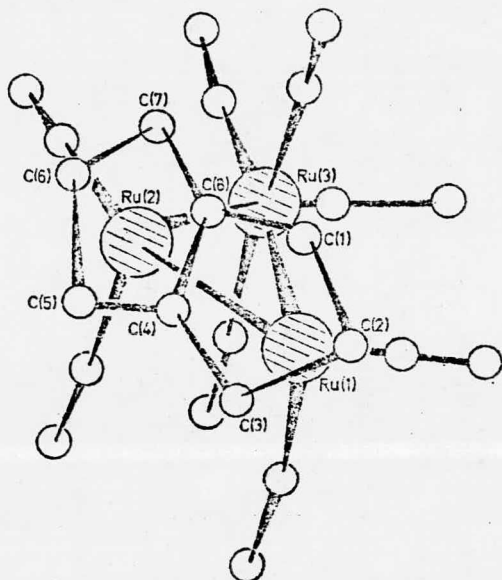


Fig. 21

$\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_8\text{H}_6)$ se obtiene también por reacción de ciclooctatetraeno y $(\text{Ru}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})_4)_2$. (202)

7.7 REACCION DE $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ CON NITROBENCENO Y ANILINA.

La reducción de nitrobenzeno a anilina previamente reportada⁽²⁰³⁾ por Calderazzo con hidrógeno a altas presiones en presencia de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ provocó cierta inquietud en hacer reaccionar dicho carbonilo trinuclear con nitroderivados y aminas.

Previamente se sintetizaron derivados carbonílicos de hierro con ligandos nitreno⁽²⁰⁴⁾. En particular Decker y Stanghellini⁽²⁰⁵⁾ tratando $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ con CH_3NO_2 ó CH_3N_3 , y dodecacarboniltrifierro con nitrobenzeno obtuvo respectivamente $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{NCH}_3)_2$ y $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$.

Finalmente Baikie y Mills obtuvieron compuestos con estequiometría $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{HN.NCR}_2)_2$ ⁽²⁰⁶⁾ y $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N.NCR}_2)_2$, R= H, Ar⁽²⁰⁷⁾.

Como parte de estudios sobre la reactividad de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ propuesta por Deeming & Underhill⁽²⁰⁸⁾ y en base al conocimiento de la capacidad de algunos carbonilos trinucleares para extraer un hidrógeno de moléculas H_2X , X=C ó S y de actuar como grupo donador de 4 electrones; se hizo reaccionar dodecacarbonil trirutenio con nitrobenzeno y anilina, dando cuatro productos: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{NPh}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{NPh})_2$, $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}\text{HNPh}$ y $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9$ bajo ciertas condiciones (atmósfera de N_2 a reflujo y con agitación magnética usando benceno como disolvente).

7.8 SINTESIS DE $((C_6H_5)_4As)(Ru_4H_3(CO)_{12})$

Visto que, la sustitución de CO predomina en el tratamiento de cúmulos tipo hidruro con fosfinas ó fosfitos (209, 210) y que los reactivos de alta basicidad y baja nucleofilicidad pueden conducir a una desprotonación, (210) se encontró que la reacción de $Ru_4H_4(CO)_{12}$ con KOH alc. a 55° durante 0.5 hr, seguido de adición inmediata de cloruro de tetrafenilarsonium Ph_4AsCl da un compuesto (211) cristalino-rojo identificado como Tetrafenilarsonium Tri-u-hidruro - de dodecacarboniltetrarutenato de fórmula $((C_6H_5)_4As)(Ru_4H_3(CO)_{12})$.

8.0 SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES DE OSMIO.

8.1 DERIVADOS ACETILENICOS DE CARBONILOS METALICOS. CICLOTRIMERIZACION DE DIFENILACETILENO (DPA) CON DODECACARBONIL TRIOSMIO⁽²¹²⁾.

La formación de complejos por reacción de alquinos - con carbonilos metálicos se lleva a cabo vía la trimerización cíclica de alquinos a derivados bencénicos⁽²¹³⁾. Se han estudiado complejos carbonílicos de níquel con sustitución de fosfina del tipo octacarbonildicobalto y los de tipo acétilénico $RC_2R'Co_2(CO)_5$ y $RC_2R'Co_4(CO)_{10}$ ⁽²¹³⁾.

Dos de los complejos dodecacarboniltriosmio tratados aquí se usan como catalizadores en la preparación de hexa**fenil**benceno (HPB) a partir de DPA⁽²¹⁴⁾.

Los complejos con estructura $L_2Os_3(CO)_8$ ($L=(\emptyset)_2C_2$, - $(p-C_6H_4)_2C_2$, $(p-CH_3C_6H_4)_2C_2$) reaccionan con un exceso de ligando para dar compuestos de fórmula general $L_2Os_3(CO)_7$. En base a datos físicoquímicos la estructura indica que - dos moléculas de ligando están muy próximas.

El $(C_6H_5)_2C_2Os_3(CO)_6$ ⁽²¹⁵⁾ reacciona con DPA en heptano a reflujo y atmósfera de N_2 para dar HPB. En el curso de esta reacción de ciclotrimerización se puede aislar el compuesto $(C_6H_5)_2C_2)_3Os_3(CO)_6$ como intermediario estable;

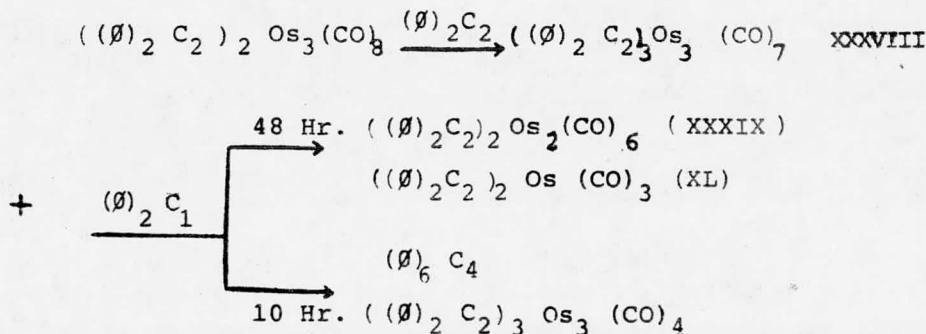
y por reacción con CO a 750 mm Hg y 90° se obtiene DPA y el análogo de fórmula $(\emptyset)_2C_2Os_2(CO)_6$ ⁽²¹⁵⁾.

El HPB también se puede obtener en excelente rendimiento por descomposición térmica a 100° en tubo sellado.

La reacción entre DPA y dodecacarbonil triosmio da un complejo de fórmula $((\emptyset)_2C_2)_2Os_3(CO)_8$ ^(212,216) ₈ (XXXVII) donde dos moléculas de ligando están asociadas para formar el anillo osmaciclopentadieno. El tratamiento de XXXVII con diversos ligandos da un complejo de fórmula $((\emptyset)_2C_2)_3Os_3(CO)_7$ (XXXVIII) el cual por reacción con un exceso de DPA forma HPB en un 22%, $((\emptyset)_2C_2)_2Os_2(CO)_6$ ⁽²¹⁷⁾ (XXXIX) y $((\emptyset)_2C_2)_2Os(CO)_3$ (XL). (Ver esquema 4).

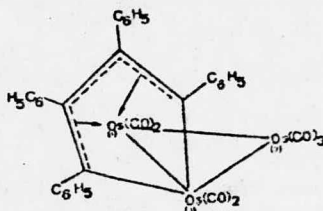
La descomposición térmica de XXXVII da XXXIX. La presencia del anillo osmaciclopentadieno en XXXIX sugiere que en XXXVII las dos moléculas de ligando están muy próximas en el anillo.

Esquema 4



La figura 22 muestra el esqueleto de XXXVIII sin la tercera molécula de DPA.

Fig. 22



La regla número atómico efectivo en XXXVIII se satisface si los grupos carbonilo están distribuidos como lo muestra la figura.

8.2 CUMULOS BENCINA DE OSMIO DERIVADOS DE DIMETILFENILFOSFINA O DIMETILFENILARSINA.

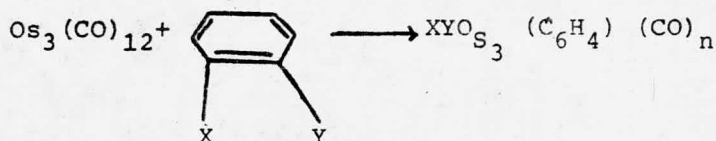
En recientes estudios nueve productos se forman en la reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ con PPh_3 (218-220). Tres de esos productos son simples complejos de sustitución con estructura $(\text{Os}_3(\text{CO})_{12-x}(\text{PPh}_3)_x)$ ($x=1, 2$ ó 3) pero los otros son de tipo novedoso como lo muestra su análisis de rayos x (218-219). Su formación ocurre vía rompimiento de los enlaces C-H y C-P y formación de un enlace C-C.

Hay varias interacciones interesantes tales como metal-ligando, grupo fenilo puentado por dos átomos de os--

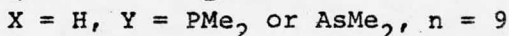
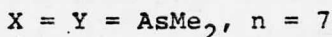
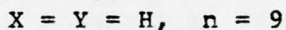
mio y un grupo benzina (o-fenileno)puenteado por tres átomos de osmio. Se ha observado un comportamiento similar en cuanto a reactividad en complejos de rutenio. (221)

Previamente se han descrito los resultados de un estudio acerca del comportamiento fluxional de algunos complejos derivados de C_6H_4 . (222)

En base a dichos estudios se han preparado complejos basados en C_6H_4 a partir de triosmio y tres tipos diferentes de compuestos arilo, dimetil fenilfosfina ó arsina, o-fenilenbis(dimetil-arsina) (diars) (223) y benceno (224), de acuerdo a la reacción:



donde:



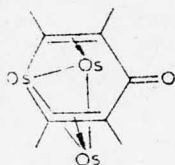
La preparación de productos de sustitución se hace a partir de $Os_3(CO)_{12}$ calentado en reflujo de tolueno con PMe_2Ph ó $AsMe_2Ph$ (3 moles equiv. por Os_3) durante 5 hr. (225)

Otras reacciones de sustitución similares, parten del complejo sustituido calentado a reflujo en octano ó nonano. (225).

8.3 CUMULOS TRINUCLEARES ISOMERICOS CONTENIENDO UN FRAGMENTO CICLOOSMAHEXADIENONA.

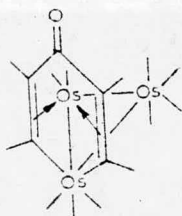
El creciente interés en reacciones entre carbonilos de osmio y acetilenos⁽²²⁵⁻⁷⁾, hizo posible el aislamiento de varios complejos con estequiometría $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{RC}_2\text{R}')$ - XLI cuya estructura se muestra en la figura 23.

Fig. 23



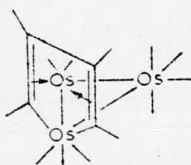
En base a datos espectroscópicos ($\nu(\text{CO})$ a 1640 cm^{-1} - debida a cetona cíclica conjugada) se obtuvo una posible alternativa en la formulación de XLI (ver fig. 24) la cual parece

Fig. 24



estar relacionada⁽²²⁸⁾ al complejo XLII ($\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{RC}_2\text{R}')$) - de la fig. 25.

Fig. 25



El uso de un reactivo de cambio $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ⁽²²⁹⁾ en resonancia magnética nuclear confirmó la presencia de un -- grupo cetona simétricamente insertado.

La formación de XLI a partir de $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ requiere una etapa de deshidrogenación efectuada por un exceso de acetileno, el rendimiento de XLI y otros productos monoacetilénicos ⁽²³⁰⁾ es independiente del tiempo de reacción y de la concentración de acetileno. Esto impidió obtener una ruta conveniente para sintetizar derivados acetilénicos mixtos de XLI similares a los encontrados para hierro dinuclear ⁽²³¹⁾.

Es notable que en tanto que los complejos acetilénicos monosustituídos tipo $\text{RC}=\text{CH}$ ($\text{R}=\text{Me}$, Et , isoBut , fenilo) dan rendimientos de 20-50% de XLI, los acetilenos disustituídos $\text{RC}=\text{CR}'$ ($\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{Me}$, Et) dan un rendimiento menor al 3%. Sorprendentemente $\text{RC}=\text{CR}$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{OCH}_3$ dió un 90% de XLI.

XLI se transforma rápidamente a reflujo en octano -- (10 min) en $\text{Os}_3(\text{CO})_8(\text{PhC}_2\text{H})_2$ XLIII, $\text{Os}_2(\text{CO})_6(\text{PhC}_2\text{H}_2)$ XLIV y un producto no identificado.

(XLII) por calentamiento sufre una o-metalación con pérdida de CO para dar XLIII, esta reacción puede ser invertida con CO, pero el rompimiento de XLIII a 20° produce XLIV ⁽²²⁶⁻²²⁸⁾.

Se conocen compuestos análogos a XLII para Fe ⁽²³²⁾, Ru ⁽²³³⁾ y Os ^(226, 228, 234).

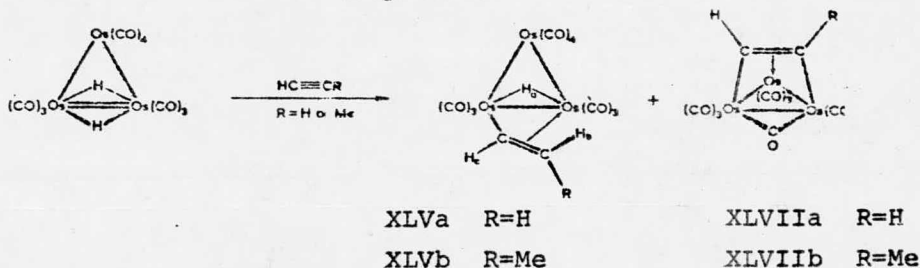
8.4 INSERCIÓN DEL GRUPO C≡C SOBRE EL ENLACE OS-H EN CUMULOS MOLECULARES.

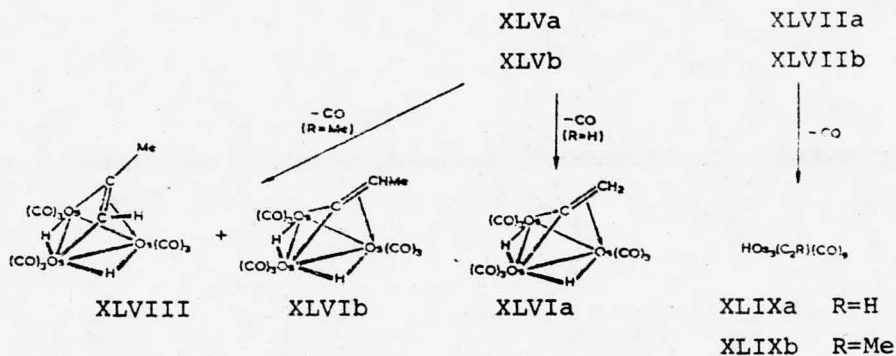
El compuesto $H_2Os_3(CO)_{10}$ reacciona con acetileno (1-atm) en hexano a temperatura ambiente durante 24 hr. para dar $HOs_3(CH=CH_2)(CO)_{10}$ (235-236) XLV en excelente rendimiento, el cual es un intermediario útil en la doble adición oxidativa de etileno a $Os_3(CO)_{12}$ (a reflujo en octano) para dar $H_2Os_3(CCH_2)(CO)_9$ (XLVI)

La reacción de XLV con acetileno o acetilenos metil-sustituídos a reflujo en hexano da $Os_3(C_2H_2)(CO)_{10}$ (LXVIIa) Esta reacción ocurre más rápidamente con acetilenos metil sustituidos. La reacción de propino con $H_2Os_3(CO)_{10}$ a -- temperatura ambiente da XLVb y XLVIIb mientras que el 2-butino da XLVIIc. El complejo XLVb pierde un grupo CO a reflujo en octano para dar XLVIb y XLVIII.

Los complejos XLVIIa y XLVIIc son excepcionales para osmio, ya que tienen grupos CO puentes y absorben a 1850 cm^{-1} . Esto y la naturaleza simétrica para XLVIIa y XLVII suponen la estructura mostrada en el esquema 5.

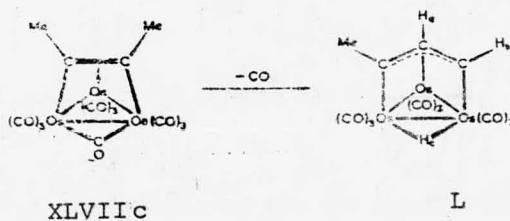
Esquema 5





Los complejos XLVIIa y XLVIIb (derivados de acetilenos terminales) pierden CO en reflujo de hidrocarburos dando especies acetiluro $\text{HOs}_3(\text{C}_2\text{R})(\text{CO})_9$. También se conocen complejos XLIXa y XLIXb para rutenio⁽²³⁷⁾ y su estructura se ha establecido⁽²³⁸⁾. El derivado 2-butino de XLVIIc tiene un comportamiento diferente ya que se transforma rápido al monohidruro $\text{HOs}_3(\text{C}_4\text{H}_5)(\text{CO})_9$ en reflujo de heptano (ver esquema 6).

Esquema 6



9.0 SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES DE RODIO ESTAÑO E IRIDIO.

9.1 CUMULOS DE RODIO

Previos trabajos de laboratorio muestran que el anión $\text{Co}_6(\text{CO})_{15}$ se sintetiza fácilmente y que es más estable que $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ (239-41). Considerando la alta estabilidad de $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ fue factible la síntesis del anión $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}^-$, la reducción de éste con metales alcalinos en tetrahydrofurano ó hidróxidos alcalinos en alcohol acuoso y CO produce el anión $\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}^{3-}$. También se ha sintetizado (242) el anión hexanuclear homólogo de iridio.

Un método más conveniente en la síntesis del anión $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}^{2-}$ consiste en transformar $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ ó $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ en aniones carboalcoxi $(\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(\text{COOR})^-)$, $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$ (243) -- los cuales por tratamiento con NaOH ó KOH metanólico dan $\text{Na}_2(\text{Rh}_6(\text{CO})_{15})$ ó $\text{K}_2(\text{Rh}_6(\text{CO})_{15})$.

La reacción del anión $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}^{2-}$ con CO a -70° produce una mezcla de $\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}^{2-}$ y $\text{Rh}(\text{CO})_4^-$ (244-5). En base al espectro en el infrarrojo de $\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}^{2-}$ y a su diamagnetismo es posible transformar éste a especies $\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}^{2-}$.

En forma similar se transforman $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ y $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ en especies $\text{M}_6(\text{CO})_{16}$

((246-247); y $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ en especies $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$ (245-248)

La reacción de agentes electrofílicos con $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}^-$ produce aniones monosustituídos (243) y especies hidruro (249).

La síntesis de $(\text{NBu}_4)_2(\text{Rh}_6(\text{CO})_{15})$ se hace a partir de $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ (preparado de acuerdo a los métodos establecidos en la literatura (250-1), en etanol anhidro, atmósfera de CO y en presencia de $\text{Na}_2(\text{CO})_3$. (252)

$(\text{NBu}_4)_2(\text{Rh}_6(\text{CO})_{15})$ se prepara (252) similarmente por reacción de $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ en $\text{Na}_2(\text{CO})_3$ y etanol anhidro a 50°- y $(\text{NBu}_4)_2(\text{Rh}_2(\text{CO})_{15})$ a partir de $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ en potasa metanólica.

En forma análoga la reacción con $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}^{2-}$ y $\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}^{3-}$ produce $(\text{NBu}_4)_2(\text{Rh}_6(\text{CO})_{15})\text{CO}$, $(\text{NMe}_3\text{Benzil})_3(\text{Rh}_7(\text{CO})_{16})\text{CO}$ (252) y $(\text{NMe}_3\text{Benzil})_2\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}$ caracterizados en el infrarrojo.

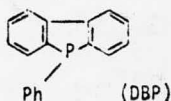
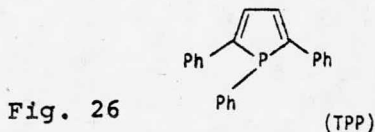
Por otra parte, también se han sintetizado complejos de rodio con ligandos 1, 2, 5 trifenilfosfole (TPP), óxido de TPP, sulfuro y seleniuro (253-4).

La coordinación de estos ligandos ocurre a través de átomos donadores de electrones en todos los casos, excepto para complejos tipo óxido de rodio(I) donde se incluye el sistema π -dieno del ligando.

La síntesis de $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{DBP})_4$ (DBP = 9 fenil, 9 fosfluoreno) parte de una mezcla $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ y TPP (preparados de acuerdo a métodos previamente establecidos) (255) -- 1:3 en metanol y por calentamiento a reflujo durante 1 hr.

Posteriormente se filtra y los cristales rojos se lavan con una mezcla metanol-éter.

Un procedimiento similar se usa en la síntesis de $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{TPP})_4$ (TPP= 1,2,5 trifenil fosfole)



También se han preparado compuestos de rodio en estado formal de cero y II+ tales como $(\text{CH}_3)_3\text{SnRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ (256), $(\text{Ph}_2\text{MeAs})_3\text{Cl}_2\text{RhHgX}$ X=Cl (257-8) y $(\text{Ph}_2\text{MeAs})_3\text{Cl}_2\text{RhHgX}$ (por una ruta diferente) (258).

La oxidación de $\text{K}_2(\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{C})$ (250) (LI) con agua y alumbre férrico en atmósfera de CO produce una solución - café cuyo tratamiento posterior con tolueno ó diclorometano da $\text{Rh}_8(\text{CO})_{12}\text{C}$. (LII)

El tratamiento de LII en acetonitrilo a temperatura ambiente produce LI y LIII de acuerdo a la reacción:

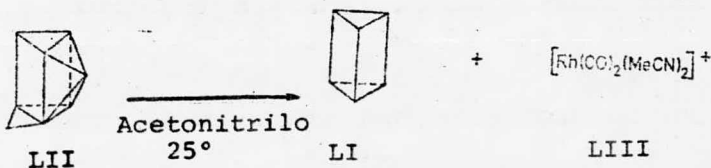
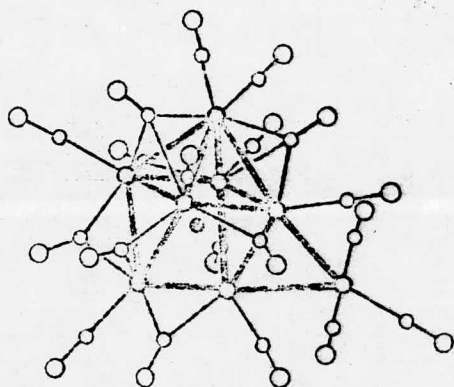


Fig. 27

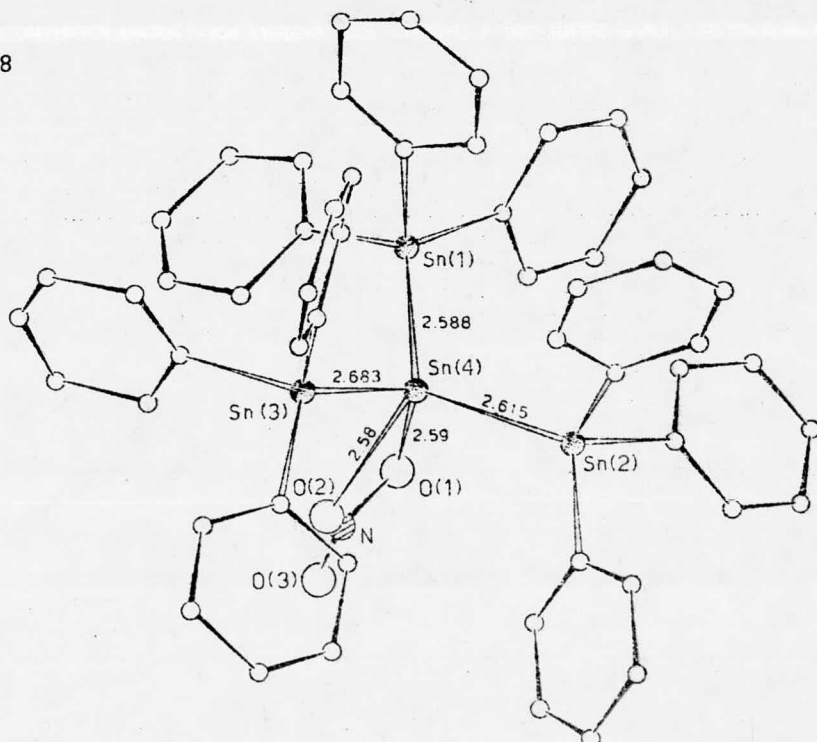
Estructura Molecular de $\text{Rh}_8(\text{CO})_{19}\text{C}$

9.2 CUMULOS DE ESTAÑO.

Se han preparado una gran variedad de derivados organoestaño con el grupo nitrato como ligando ⁽²⁶⁰⁾ pero de todos ellos fue de máximo interés la preparación del cúmulo molecular:

Nitrato tris (trifenilestañoil) estaño IV (Sn^{IV} (NO) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}^{\text{IV}}$)₃ (cuyas propiedades químicas y estructurales se han descrito ⁽²⁶¹⁾), por reacción de tris (dimetilsulfóxido) nitrato de difenil estaño (IV) nitrato con trifeni--larsina, una proyección estructural a lo largo del eje -- (001) se muestra en la fig. 28.

Fig. 28



La reacción de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con KCN y $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ produce un cúmulo mixto caracterizado como $\text{K}_6((\text{CN})_5\text{CoSnCl}_2\text{Co}(\text{CN})_5)$ (262).

También se observó que el tratamiento de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en ácido clorhídrico y $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ produce $(\text{Me}_4\text{N})_4(\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{SnCl}_3)_4)$ previa precipitación con $(\text{Me}_4\text{N})\text{Cl}$ (263).

Otros cúmulos con enlaces Sn-Rh y Sn-Ir se han preparado (263-5).

9.3 DERIVADOS ESTEREOQUÍMICAMENTE NO RÍGIDOS DE DODECÁCARBONIL TETRAIRIDIO.

El complejo $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ (preparado por una modificación de Malatesta (266) fue considerado poco reactivo, pero recientemente se ha encontrado que éste reacciona con bases (267-8), y en condiciones vigorosas con fosfinas terciarias y fosfitos (269-71). La adición de trifenilfosfina a los aniones carbonílicos $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{H}^-$ e $\text{Ir}_8(\text{CO})_{20}^{2-}$ produce $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2$ y $(\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_2)$ respectivamente. También se ha mostrado (272) en esos complejos, que el cúmulo Ir_4 tetraédrico es retenido por grupos carbonilo puentes y enlaces M-M. Lo que está en contraste a la estructura de $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ en la cual el cúmulo Ir_4 es retenido solamente por enlaces M-M (273).

Los cúmulos de iridio se pueden preparar por los tratamientos previamente vistos en la síntesis de cúmulos de Co y Rh.

10.0 SINTESIS DE CUMULOS MOLECULARES DE PLATINO ORO Y BISMUTO.

10.1 CUMULOS DE PLATINO.

Se conocen muchos compuestos organometálicos con enlaces M-M⁽²⁷⁴⁻²⁷⁵⁾. Principalmente de aquellos que contienen iones de metales de transición⁽²⁷⁶⁻⁷⁾ con configuración d^8 y que tienen como sustrato los complejos trans PtL_2Cl_2 ó trans PdL_2Cl_2 .

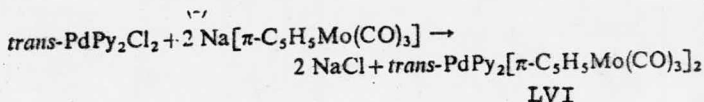
Recientemente se ha descrito⁽²⁷⁷⁾ la preparación y propiedades de compuestos con enlaces Pt-Co y Pt-Mn.

Preparación de trans- $PtPy_2Cl(\eta^5-C_5H_5Mo(CO)_3)$ y trans $PtPy_2(\eta^5-C_5H_5Mo(CO)_3)_2$. Py = piridina.

Una solución de $Na(\eta^5-C_5H_5Mo(CO)_3)$ - - (preparada por reducción de una solución de $(\eta^5-C_5H_5Mo(CO)_3)_2$ con Hg/Na⁽²⁷⁸⁾ en THF) se adiciona a trans- $PtPy_2Cl_2$ (preparado por el método de Kauffman⁽²⁷⁹⁾ & Brodkorb (280), - se calienta a reflujo durante 30 hr. y se recristaliza de una mezcla diclorometano-pentano obteniéndose trans-cloro (η^5 -ciclopentadieniltricarbonilmolibdato) bis (piridina) Pt(II) y trans-bis (η^5 -ciclo pentadieniltricarbonil molibdato) bis (piridina) Pt(II).⁽²⁸¹⁾

Similarmente se obtienen Trans- $PdPy_2(\eta^5-C_5H_5Mo(CO)_3)_2$

a -30° en THF (281) de acuerdo a las reacciones:
 $2 \text{ trans-PtPy}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{ Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3] \rightarrow$
 $3 \text{ NaCl} + \text{ trans-PtPy}_2\text{Cl}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3] + \text{ trans-PtPy}_2[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3]_2$
 LIV LV



Los cúmulos moleculares de platino⁽²⁸²⁾ $(\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2)_3$ y $(\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4)$, rojos o cafés se forman por eliminación -- del grupo trifenilfosfino y están basados en cúmulos metálicos triangulares ó tetraédricos⁽²⁸³⁻⁴⁾.

La fragmentación en el espectro de masas⁽²⁸⁵⁾ de complejos PtR_2L_2 (R= alquilo ó arilo, L= fosfina ó $\text{L}_2 = (\text{Ph}_2\text{P})(\text{CH}_2)_n$, $n = 1, 2$) produce iones que contienen platino, -- excepto para $\text{L} = \text{PPh}_3$ y $\text{R} = \text{Ph}$, m ó $p\text{-FC}_6\text{H}_4$.

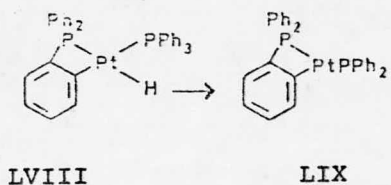
La pirólisis de esos complejos al vacío da sólidos -- cafés, naranjas y rojos formulados como $(\text{PtP}_2\text{Ph}_4\text{C}_6\text{H}_4)$ -- (los pesos moleculares osmométricos corresponden a $n=2$ y 3 para $\text{R} = m\text{-FC}_6\text{H}_4$).

En condiciones más extremas se obtiene el dímero y -- el tetrámero para $\text{R} = \text{Ph}$ ó $p\text{-FC}_6\text{H}_4$ junto con benceno, bifenilos y productos volátiles detectables. La similitud de esas pirólisis, a la descomposición de $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ -- (LVII)⁽²⁸³⁾ produce $(\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2)_3$.

También se observó que pasando N_2 a través de una solución de LV en o-xileno a 25° durante 24 hr. resulta la pérdida de etileno y benceno, con un 50% de probabilidad de pasar al dímero derivado de $\text{PtP}_2\text{Ph}_4\text{C}_6\text{H}_4$ (LVIII).

Los espectros en el infrarrojo de esos oligómeros --

muestran bandas características de complejos fenílicos --
--ortometalados. Esas reacciones de pirólisis proceden -
por una eliminación reductiva concertada del biarilo for-
mando $Pt(PPh_3)_2$, el cual por una o-metalación produce el-
hidruro correspondiente ⁽²⁸⁶⁾ (LIX).



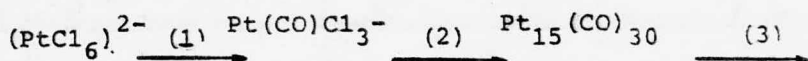
10.2 DIANIONES CARBONILICOS DE PLATINO.

$(Pt_3(CO)_3(u_2-CO)_3)_n^{2-}$ $n=2,3,4,5$. Una nueva serie-
de Oligómeros inorgánicos ⁽²⁸⁷⁾.

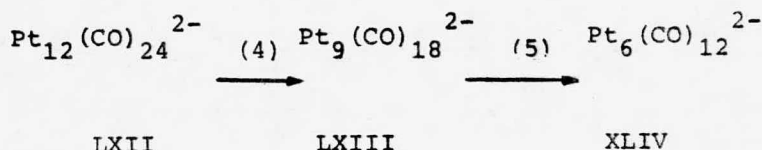
Esas especies son de particular interés, ya que no -
solamente dan nuevos tipos de geometrías de cúmulos mole-
culares sino que también presentan la síntesis del único-
cúmulo metálico tipo polímero unidimensional con propieda-
des conductoras.

Esos aniones se preparan por reducción de $Pt(CO)_2Cl_2$
con metales alcalinos en presencia de CO ó de la reduc- -
ción de hexacloroplatinato (IV) con CO y NaOH metanólico-
a presión atmosférica y temperatura ambiente. Este méto-
do de síntesis es análogo al usado ⁽²⁸⁸⁾ en la preparación

de complejos de rodio polinucleares, donde los productos de reacción dependen de la cantidad de NaOH adicionado.



La secuencia



muestra los dianiones aislados a medida que aumenta la concentración de agente reductor.

La etapa (2) de la reacción incluye la formación de varios intermediarios, entre ellos un polímero⁽²⁸⁹⁾ dicarbónico de platino insoluble y $\text{Pt}_3(\text{CO})_6^{2-}$ el cual está actualmente en investigación⁽²⁹⁰⁾.

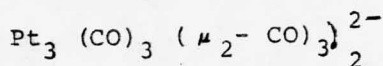
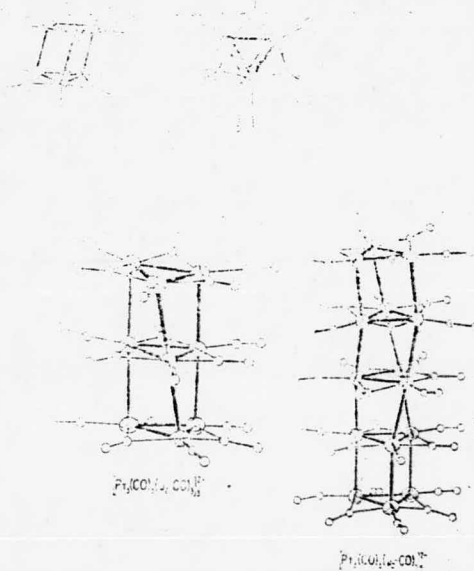


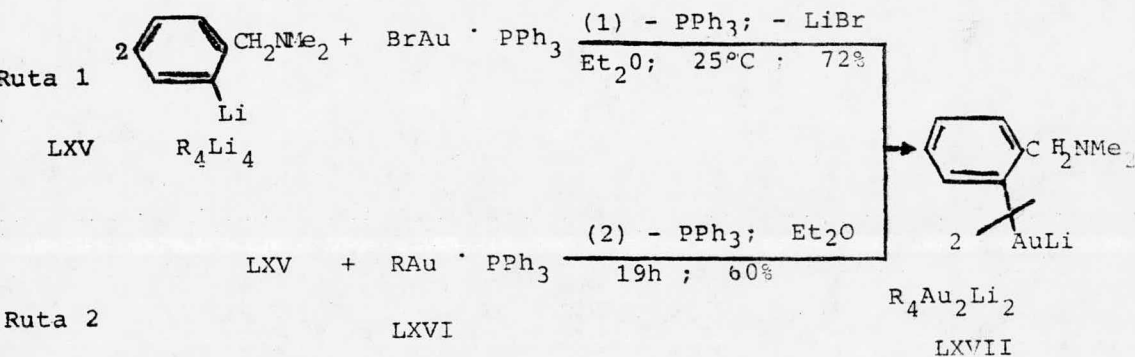
Fig. 29



0.3 CUMULOS DE ORO.

En base a investigaciones realizadas sobre la influencia de los ligandos sobre la estructura de compuestos organometálicos del Gpo. IB, se han preparado cúmulos mixtos -- con estructura Au_2-Li_2 y Au_2Cu_2 .

El bis(2-((dimetilamino)metil)fenil) oro litio LXVII-- se sintetiza por la ruta 1 ó la 2

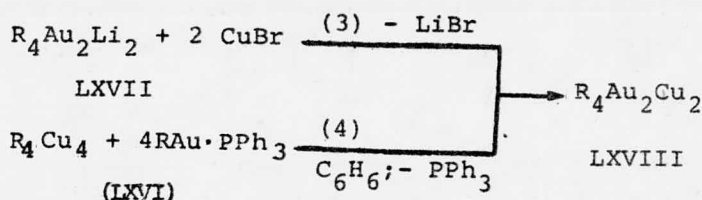


LXVII es soluble en éter y benceno, existe como dímero con estequiometría $R_4Au_2Li_2$ y puede ser comparado con el dimetil-bis (piridina) aurato (I) de litio⁽²⁹¹⁾. También se han -- preparado compuestos de cobre $R_4Cu_2Li_2$ ⁽²⁹²⁾ y plata $R_4Ag_2Li_2$ ⁽²⁹³⁾ ($R = 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$).

El bis (2,6 dimetoxifenil) oro-litio se prepara por el mismo método usado en la ruta 1.

Los compuestos del tipo LXVII tienen la ventaja de -- que aparte de ser intermediarios útiles para la síntesis de especies $(RAu)_n$ ⁽²⁹⁴⁾ se transforman rápidamente en -- otras especies metálicas mixtas polinucleares. Un ejemplo

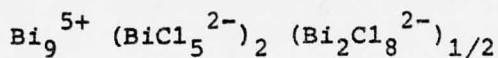
de ello es el aislamiento de bis (2-((dimetilamino) metil fenil) oro-cobre LXVIII de la reacción de CuBr con $R_4Au_2Li_2$ de acuerdo a la ruta 3:



Una particularidad del oro es dar cúmulos moleculares muy particulares ⁽²⁹⁵⁾. También se han preparado cúmulos - undeca ⁽²⁹⁶⁾ y ennea ⁽²⁹⁷⁾ de oro junto con nuevas especies- de baja complejidad molecular. ⁽²⁹⁸⁾

Otros cúmulos de oro con estructura $(OC)_3 MAuL$, M = Cr, Mo, W; L = PPh_3 , $P(C_6H_{11})_3$, $P(OPh)_3$ se han preparado - por reacciones de eliminación ⁽²⁹⁹⁻³⁰⁰⁾.

10.4 SINTESIS DEL CUMULO MOLECULAR DE BISMUTO.



La adición de pequeñas cantidades de KCl a Bi-BiCl₃ - incrementa el rendimiento de los cristales, mientras que a altas concentraciones de base la reducción no ocurre. Esas observaciones están en acuerdo con el efecto del ión común de las especies $BiCl_4^-$ y $BiCl_5^{2-}$ las cuales evidentemente-

se forman por adición de iones cloruro a BiCl_3 (301-2).

Las mejores condiciones de preparación de $\text{Bi}_9^{5+}(\text{BiCl}_5^{2-})_2$ ($\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-}$) $1/2$ consiste en cristalizar el fundido reducido KCl-BiCl_3 por adición de un 20-30% en mol de KCl sobre BiCl_3 con un exceso de metal por varias horas a 315° seguido de enfriamiento a 285° y filtración.

11.0 ESTUDIOS ESTRUCTURALES DE CUMULOS MOLECULARES DE METALES DE TRANSICION.

Los estudios estructurales de cúmulos moleculares de metales de transición durante la era moderna se hacen en base a:

A) DIFRACCION DE RAYOS X.

Medidas de intensidad mediante difractómetros

Reducción de datos por computadora

Resolución estructural por los métodos de Fourier & - Patterson y consideraciones de empaque intramolecular y simetría.

Refinamiento estructural usando las técnicas del átomo pesado ó Mínimos cuadrados.

B) ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO.

C) RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR C^{13} e H^1

D) ESPECTROMETRIA DE MASAS

E) ESPECTROSCOPIA MOESSBAUER

F) ESPECTROSCOPIA DE RAMAN

G) RESONANCIA DEL SPIN ELECTRONICO.

OBJETIVO. El objetivo principal de este capítulo es revisar los datos acerca de la estructura cristalina y molecular de los cúmulos moleculares más sobresalientes en la actualidad y dar una breve descripción de sus estructuras.

11.1 ESTUDIOS POR DIFRACCION DE RAYOS X.

ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR DEL $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

El esquema de desorden y la estructura molecular propuestos por Wei & Dahl⁽³⁰³⁾ en 1968 para dodecacarbonil - trifierro se han descrito previamente.⁽³⁰⁴⁾

Las dimensiones de la celda unitaria y los datos de colección se obtienen con un difractómetro Syntex P1 controlado por computadora y equipado con un monocromador -- con cristal de grafito.

La operación del difractómetro y los detalles en la colección de datos se han descrito previamente.⁽³⁰⁴⁾

La asimetría del sistema puente en dodecacarbonil -- trifierro se muestra en la Fig. 30.

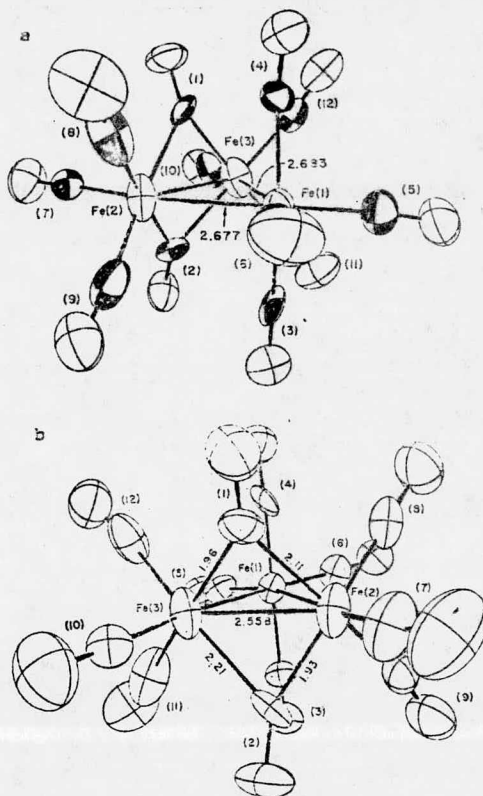


Fig. 30. Estructura Molecular de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

- a) Vista en la dirección de Fe(1)
- b) Una vista de el borde puentado mostrando los grados de asimetría de los 2 puentes.

La estructura consiste de un triángulo isóceles de átomos metálicos donde cada arista está puentada por dos carbonilos no simétricos. Los grupos carbonilo terminales restantes son lineales ($\text{Fe-C-O } 173^\circ$) con una distancia Fe-C de $1,82 \text{ \AA}$.

ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR DE TETRAMETIL AMONIO CARBURO HEXADECACARBONILHEXAFERRATO (2-) UN NOVEDOSO CUMULO - HEXANUCLEAR CON UN ATOMO DE CARBONO ENCAPSULADO.

Previamente se ha reportado el estudio de difracción - de rayos x de este cúmulo de fierro. (305)

Los datos de intensidad se colectan en un autodifractor Super-Pace Buenger automático y se corrigen por -- efectos de polarización.

Los datos se llevan estadísticamente a escala por el método de los mínimos cuadrados (306).

Los datos para la solución y refinamiento de la estructura se someten a una escala absoluta y los cálculos - subsecuentes se llevan a cabo por computadora.

La estructura finalmente se resuelve por consideraciones de empaque y simetría molecular.

El cúmulo de fierro hexanuclear cristaliza en el sistema ortorómbico centrosimétrico, grupo espacial Pnma con parámetros de celda $a = 10.098(15)$, $b = 18.788(20)$, $c = 36.712(36)$ Å y $Z = 8$.

La unidad asimétrica consiste de dos semianiones de $(\text{Fe}_6(\text{CO})_{16}\text{C})^{2-}$ (las dos mitades parecen ser generadas por planos en el espejo cristalográficos) y dos cationes $(\text{Me}_4\text{N})^+$.

El anión $(\text{Fe}_6(\text{CO})_{16}\text{C})^{2-}$ consta de trece ligandos carbonilo

terminales (dos por átomo de hierro), excepto para Fe(4) - que soporta tres y 3 semipuentes carbonilo, el enlace Fe-Fe (No puente) está en el intervalo 2.646 (10) - 2.743(10) Å, mientras que la distancia Fe-Fe (puente) es de 2.553 (10) - 2.632 (10) Å .

El átomo de carbono carburo encapsulado está octaédricamente coordinado a seis átomos de hierro con distancias Fe-C de 1.805 (38) - 1.968 (38) Å (ver figs. 31 y 32)

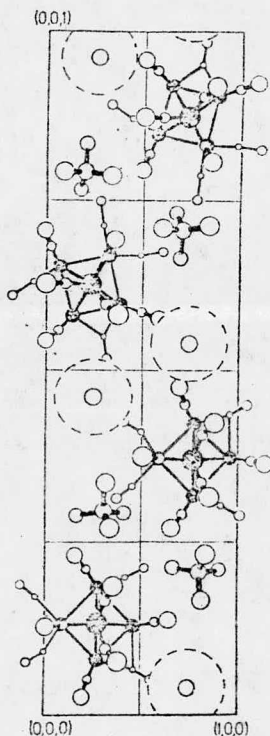


Fig. 31 Celda unitaria vista bajo b.

Los círculos punteados indican el radio aproximado de los iones - - $(\text{Me}_4\text{N})^+$.

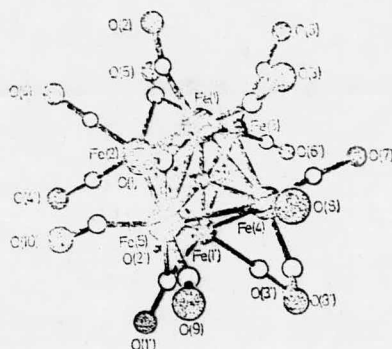


Fig. 32 Vista general del anión $(\text{Fe}_6(\text{CO})_{16}\text{C})^{2-}$
C(11) átomo de carbono carburo central.

ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR DEL DIMERO DE NITROSILO. $((\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{NO}))_2$

Los resultados analíticos de estudios de rayos x ⁽³⁰⁷⁾
para este dímero son:

Datos Cristalinos: cristales verdes oscuros, monoclin
nico, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$; $a = 7.8257(9) \text{ \AA}$, $b = 5.995$
 $(9) \text{ \AA}$, $c = 11.987(13) \text{ \AA}$ $\beta = 105.548(9)^\circ$, $Z = 2$ $D_n = 1.85$,
 $D_c = 1.848 \text{ g/cm}^3$.

La Fig. 33 muestra la estructura molecular del díme-
ro ciclopentadienil fierro nitrosilo, la cual consiste de
2 átomos de fierro pentahapto unidos a anillos ciclopenta
dienilo. La molécula de $\text{Fe}(\eta\text{-NO})_2\text{Fe}$ es coplanar y perpen
dicular a los ligandos ciclopentadienilo. Los ejes quin-

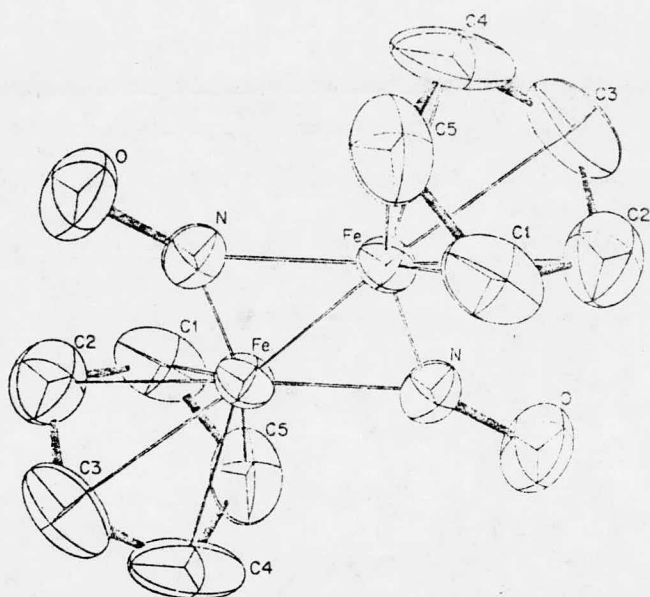


Fig. 33

tuples de los grupos ciclopentadienilo son colineales al - enlace Fe-Fe y perpendiculares a dos grupos nitrosilo puentes.

Si los anillos ciclopentadienilo están pentahapto unidos y los grupos nitrosilo puentes son donadores de 5 y 3-electrones los átomos de hierro adquieren una configuración de valencia llena formando un doble enlace Fe-Fe ($4 \bar{e}$).

ESTRUCTURA MOLECULAR DE $((C_5H_5)Cr(NO)_2)_2$.

En forma similar a $((C_5H_5)Fe(CO)_2)_2$ (308-9), el espectro de resonancia magnética nuclear del complejo isoelectrónico $((C_5H_5)Cr(NO)_2)_2$ (I) dió evidencia de cierto carácter fluxional. (310)

El espectro RMN de (I) en $CDCl_3$ (a 25°) consiste de dos singuletes a τ 5.0 y 5.20. La intensidad de la resonancia a alto campo se logra adicionando disolventes polares. Los singuletes a alto y bajo campo se asignan al equilibrio cis-trans.

El espectro IR de (I) en ciclohexano muestra absorciones a: (1667, 1518 y 1748 cm^{-1}) asignadas a nitrosilo puente y nitrosilos terminales asimétrico y simétrico del isómero cis.

Los resultados de estudios estructurales por difracción de rayos x proponen para (I) la estructura mostrada en la Fig. 34.

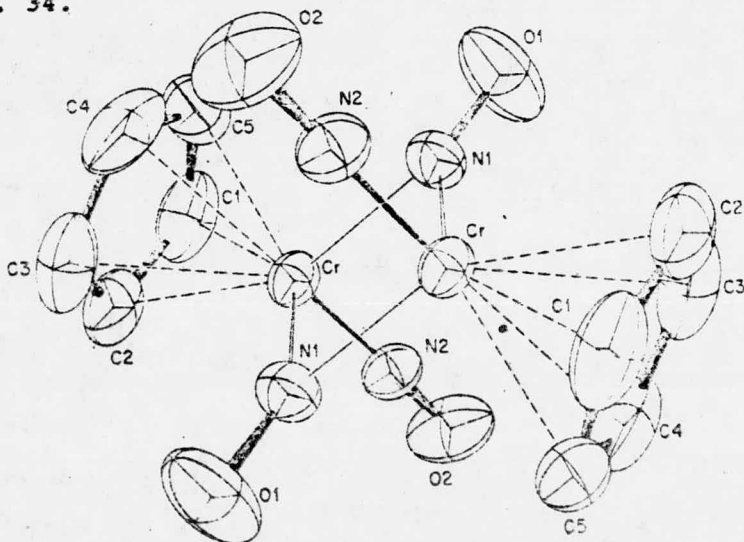


Fig. 34

La naturaleza estructural es dimérica con moléculas- $(C_5H_5)Cr(NO)_2$ en posición trans. Dos átomos de cromo están puenteados por dos grupos nitrosilo equivalentes cristalográficamente y a su vez cada átomo de cromo está pentahapto enlazado al anillo C_5H_5 .

También es de particular interés comparar las especies isoelectrónicas $Co_6(CO)_{16}^{(311-2)}$, $Co_6(CO)_{15}^{2-(313-4)}$, $(Co_6(CO)_{14})^{4-(315-6)}$ con la geometría molecular del anión $(Co_4Ni_2(CO)_{14})^{2-}$.

ESTRUCTURA MOLECULAR DEL ANION $Co_4Ni_2(CO)_{14}^{2-}$

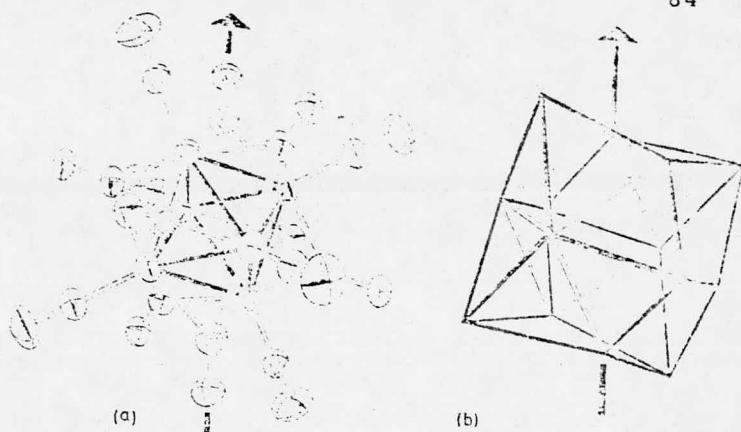
Las medidas de intensidad que determinan la geometría molecular de $Co_4Ni_2(CO)_{14}^{2-}$ se hicieron usando un difractómetro Pailred Lineal y el refinamiento se hizo por matrices de mínimos cuadrados.

Los 14 grupos carbonilo están dispuestos hacia los vértices de un polihedro (semejante a un dodecaedro rómico) con 24 caras triangulares (ver Fig. 35)

La fig.35(a) muestra un dibujo del anión $Co_4Ni_2(CO)_{14}^{2-}$ conteniendo elipsoides terminales con un 40% de probabilidad. 35(b) un polihedro, las líneas negras definen un dodecaedro si la concavidad de las caras se ignora.

En la familia de los cúmulos $M_4(CO)_{12}$ $M = Co, Rh, Ir$ existen dos tipos de estereoquímica de ligando alrededor del cúmulo tetraédrico. El de iridio posee ligandos terminales y simetría tetraédrica⁽³¹⁷⁾ mientras que los dos de cobalto y rodio tienen ligandos que forman puentes con simetría C_{3v} ⁽³¹⁸⁻⁹⁾.

Fig. 35



Esas diferencias son probablemente debidas a la basicidad del cúmulo, la cual depende de la naturaleza del metal y de la capacidad de enlace π de los ligandos. Las energías de atomización y potenciales de ionización indican que las propiedades de donación de los cúmulos de iridio son menores que las de Co y Rh.

Los grupos (CO) que forman puentes son preferidos -- cuando la basicidad del cúmulo es lo suficientemente fuerte para estabilizar el metal.

ESTRUCTURA MOLECULAR DE $\text{Co}_2 \text{Ir}_2 (\text{CO})_{12}$

El procedimiento experimental que determina la estructura cristalina y molecular de $\text{Co}_2 \text{Ir}_2 (\text{CO})_{12}$ es similar al -- usado en la determinación de la geometría molecular de -- $\text{Co}_4 \text{Ni}_2 (\text{CO})_{14}^{2-}$.

La Fig. 36 muestra la estructura de dos posibles isómeros de $\text{Co}_2 \text{Ir}_2 (\text{CO})_{12}$

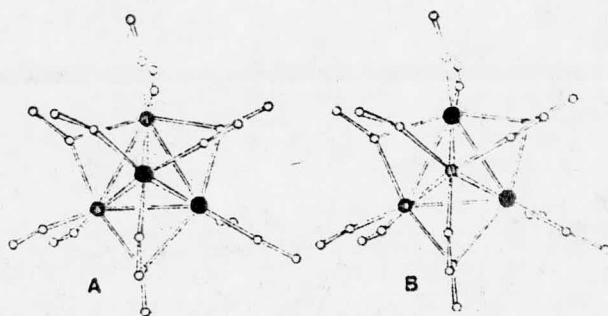


Fig. 36

La estructura de $\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}$ consiste de 9 carbonilos linealmente unidos y tres puentando las aristas de un tetraedro de átomos metálicos donde los átomos de cobalto e iridio están parcialmente distorsionados hacia los vértices de un tetraedro.

El rasgo de mayor interés en su estructura es la preferencia que tiene el átomo de iridio hacia la posición axial mostrando que la coordinación carbonílica más estable hacia el metal es lineal.

Estas deducciones están en acuerdo con su espectro en el infrarrojo en solución (320).

ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR DE ORTO Y META XILENOENNEACARBONIL TETRACOBALTO.

Datos Cristalinos.

Los datos fotográficos del cristal dan para ambos isómeros los grupos espaciales $P2_1/c$ y $R\bar{3}$.

Las dimensiones de los parámetros de celda son:

Para orto:

$a = 11.03(1)$, $b = 9.86(1)$, $c = 20.24(2)\text{Å}$

$B = 96.40(5)^\circ$ $V = 1991(1)\text{Å}^3$.

La reducción de los datos colectados se hace por computadora CD6400.

Los programas usados en la solución y refinamiento son FORDAP, REL por el método de Sayre^(321, 322) y SFSL - para refinamiento por mínimos cuadrados.

Los datos moleculares se obtienen con ayuda de la estructura de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ y del espectro en el infrarrojo de p-toluenoeneacarbonil tetracobalto⁽³²³⁾.

Fig. 37

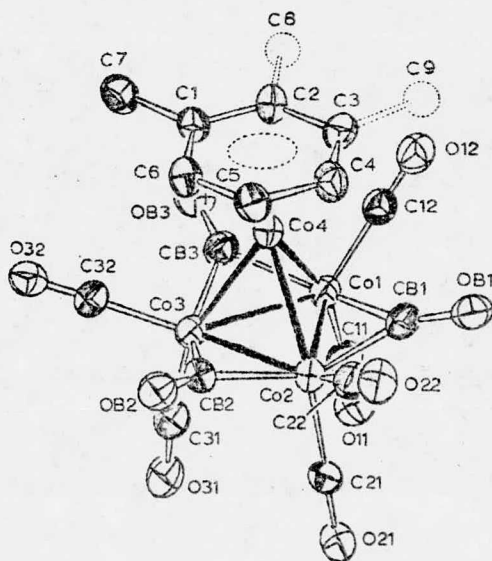
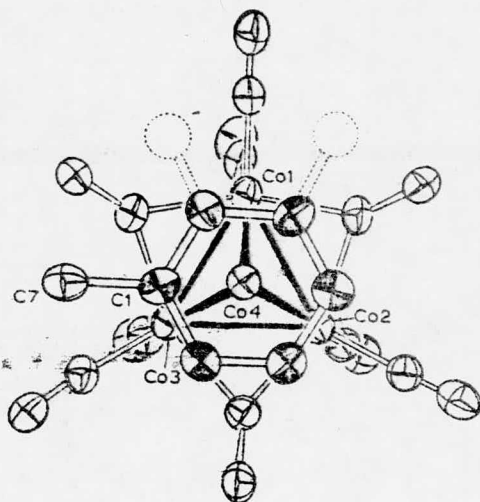


Fig. 38



Las Figuras 37 y 38 muestran la estructura molecular de xileno-enneacarbonil tetracobalto vista bajo el eje -- cristalográfico C y bajo el plano normal a los anillos -- aromáticos.

Ambas estructuras presentan cúmulos tetraédricos de átomos de cobalto donde un átomo de cobalto está unido a la molécula de areno, mientras que los otros tres átomos de cobalto están unidos a dos grupos carbonilo puentes y terminales. Los anillos aromáticos muestran una distorsión simétrica séxtuple.

ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR DE $(\text{Ph}_4\text{P})_4\text{Cu}_8\text{DTS}_6$

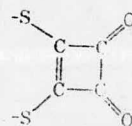
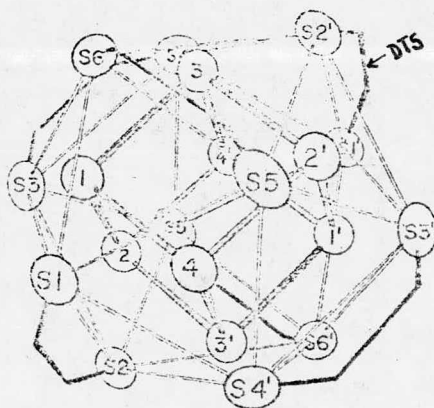
Es interesante observar la estructura molecular de -

$(\text{Ph}_4\text{P})_4\text{Cu}_8\text{DTS}_6$ (DTS = 1,2 ditioescuarato) ya que ésta consiste de un cubo de átomos de cobre (con ligandos DTS puen teando sus caras) localizado dentro de un icosaedro distor sionado (que tiene como centro el cúmulo Cu_8) definido por 12 átomos de azufre y cada azufre a dos átomos de cobre en una arista del cubo.

Los Datos Cristalinos para $(\text{Ph}_4\text{P})_4\text{Cu}_8\text{DTS}_6$ son:

Las dimensiones de la celda (determinadas por Mínimos Cuadrados) son: $a = 29.952(13)\text{Å}$, $b = 14.547\text{Å}$, $c = 28.003(13)\text{Å}$, $V = 106.87\text{Å}^3$, Grupo espacial C2/c , $D_c = 1.55\text{ g/cm}^3$

Los fenilos son refinados como grupos y los átomos -- restantes son refinados anisotrópicamente



Dianión 1,2 ditioescuarato.

Fig. 39. Estructura del centro Cu_8S_{12} del cúmulo -- $\text{Cu}_8\text{DTS}_6^{4-}$

ESTRUCTURA MOLECULAR DE $\text{Cu}_4\text{Ir}_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_8$,

El espectro en el infrarrojo de $\text{Cu}_4\text{Ir}_2(\text{PPh}_3)_2$ muestra bandas (2017 W , 2001 W y 1975 cm^{-1}) asignadas a $\text{C}\equiv\text{C}$.

El espectro RMN H^1 de complejos análogos al anterior que contienen como ligandos dimetilfosfinas muestran un triplete a $\tau 6.98$ para la resonancia de metilo, lo cual hace pensar que en el complejo de cobre los ligandos fosfina se encuentran en posición trans.

Estos datos de IR, RMN H^1 y de difracción de Rayos X proponen que la estructura de $\text{Cu}_4\text{Ir}_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_8$ está integrada por seis átomos de cobre con simetría octaédrica -- donde 2 moléculas PPh_3Ir están trans a sí mismas, cada átomo de iridio unido a 4 unidades $\text{C}\equiv\text{CPh}$ por un enlace σ y dos grupos $\text{C}\equiv\text{CPh}$ (uno de cada átomo de iridio) -- formando enlaces π con cada uno de los 4 átomos de cobre ecuatoriales.

La figura 40 muestra la estequiometría de $\text{Cu}_4\text{Ir}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_8$ donde el grupo fenilo del fenilacetiluro está σ unido a Ir(1) y π -unido a Cu(2).

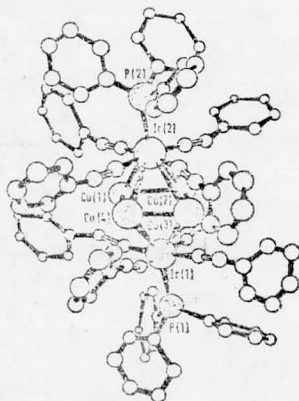


Fig. 40

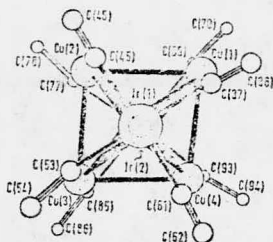


Fig. 41. Simetría aproximada D_4^-
del centro de la molécula
 $Cu_4Ir_2P_2 (C \equiv C)_8$.

ESTRUCTURA MOLECULAR DE $((Me_6C_6)_3 Nb_3Cl_6)Cl$

Los resultados de difracción de rayos x para $-- ((Me_6C_6)_3 Nb_3Cl_6)Cl$ revelan que el catión $(Me_6C_6)_3 Nb_3Cl_6^+$ -- está sujeto a un desorden binario (con el cúmulo adyacente al sitio de simetría C_{6h} como lo muestra la figura 42. La red cristalina consta de dos triángulos de Nb_3 definiendo una estrella de David mostrada en la figura 43.

Fig. 42

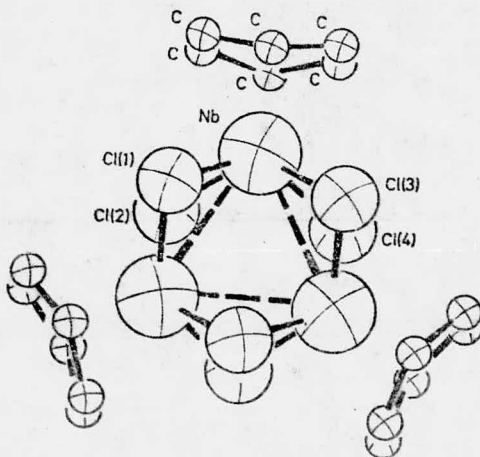
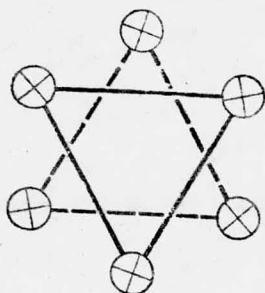


Fig. 43



ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR DE (PENTAHAPTO-CICLOPENTADIENIL). HIDRURO DE MOLIBDENO -u-DIMETIL-ALUMINIO-u-(METIL ALUMINIO- di- (u-PENTAHAPTO (MONOHAPTO)-CICLOPENTADIENIL) DIMETILALUMINIO)-(PENTAHAPTO CICLOPENTADIENIL) HIDRURO DE MOLIBDENO $((C_5H_5)(C_5H_4)MoH)_2Al_3(CH_3)_5$.

Recientes estudios (Storr & Thomas, 1971) en base a difracción de rayos x muestran que el cúmulo molecular multinuclear tiene cristales ortorómbicos. $a = 19.398 (4)$, $b = 14.438 (9)$, $c = 9.035 \text{ \AA}$. Grupo espacial $P2_1^2_12_1$.

La estructura se determina por el método de Fourier y se refina por matrices de mínimos cuadrados.

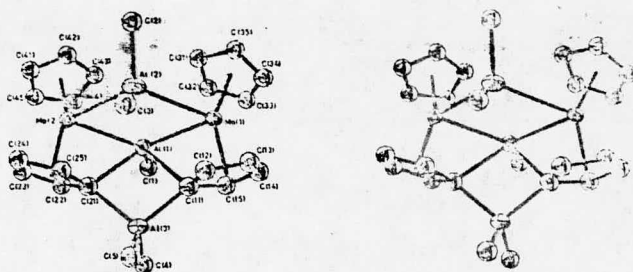
La estructura molecular exhibe varios rasgos poco usuales: grupos C_5H_4 pentahapto a los átomos de molibdeno-incluidos (vía el único átomo de carbono) en un enlace multientral a dos átomos de aluminio, uno como $AlMe_2$ y el otro como $AlMe$ los cuales están a su vez puenteando dos átomos de Molibdeno.

El tercer átomo de aluminio probablemente está incluido en la cadena $Mo-H-Al(Me)_2-HMo$. Las distancias de enlace principales son: $Mo-Al$, 2.659 y 2.974, $Al-C$ (terminal),

2.00, Al-C (puente), 2.05 y 2.33, Mo-C (ciclopentadienil), 2.285 y C-C (ciclopentadienil), 1.389 Å.

La Fig. 44 muestra una vista estereoscópica de la molécula $C_{25}H_{35}Al_3Mo_2$.

Fig. 44



También se han hecho estudios estructurales sobre cúmulos con estructuras: $(Rh_7(CO)_{16}I)^{2-}$ (324) Fig. 45, $Ru_3(CO)_6(C_8H_9)_2$ (325), $Au(P(p-MeC_6H_4)_3)_6(BPh_4)_2$ (326) y $Ph_6C_6Os_3(CO)_7$ (327).

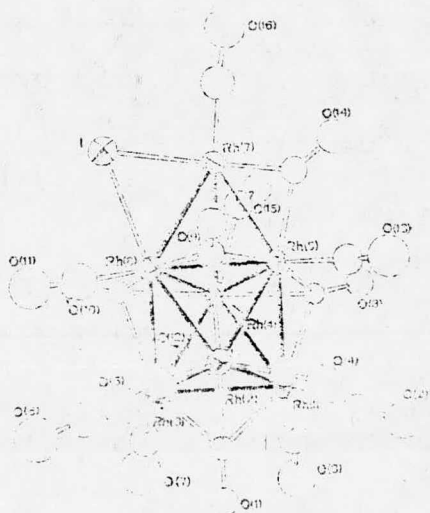


Fig. 45. Vista en perspectiva del anión $(Rh_7(CO)_{16}I)^{2-}$

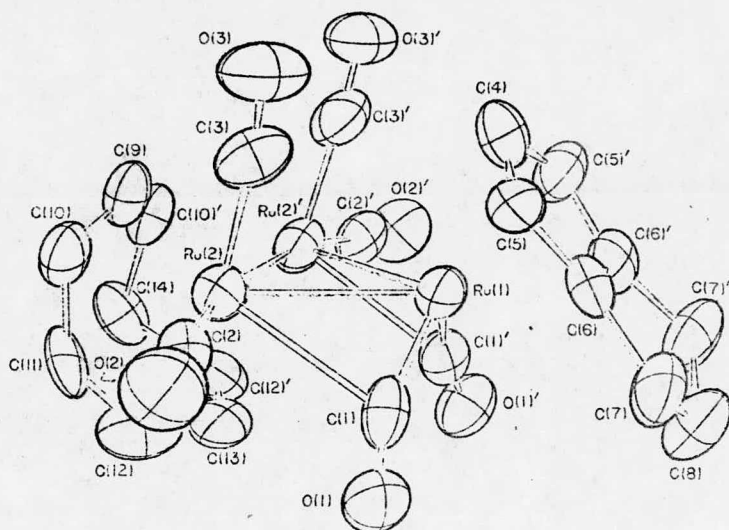


Fig. 46. Geometría Molecular de $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{C}_8\text{H}_9)_2$.
Los carbonos de metileno en la molécula
son C(7), C(8) C(7') y C(14).

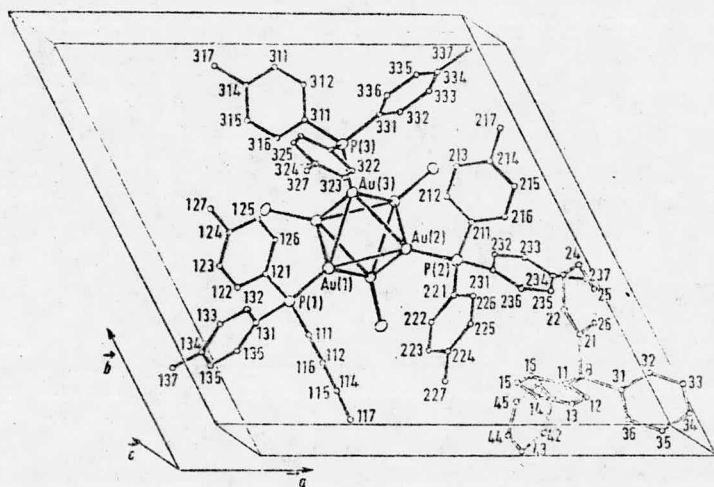


Fig. 47 $(\text{Au}(\text{P}(\text{p-MeC}_6\text{H}_4)_3)_6)(\text{BPh}_4)_2$

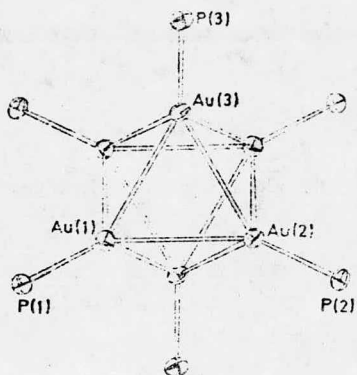


Fig.48 Vista de elipsoides en la molécula Au_6P_6

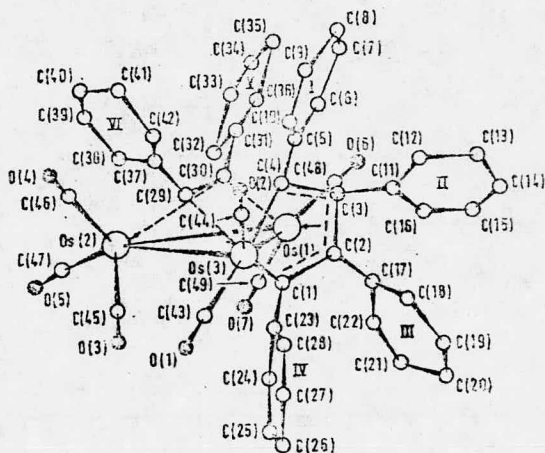


Fig. 49 Vista de una molécula de $\text{Ph}_6\text{C}_6\text{Os}_3(\text{CO})_7$ mostrando el sistema atómico.

11.20. ESTUDIOS POR TECNICAS ESPECTROSCOPICAS.

El desarrollo de espectroscopias de IR, RMN C^{13} , H^1 , MASAS, RAMAN Y RESONANCIA DEL SPIN ELECTRONICO han permitido muchos avances en la química inorgánica es tructural de cúmulos moleculares de metales de transición.

Los datos obtenidos por técnicas usadas en este tipo de espectroscopías pueden ser utilizados en un amplio rango de cúmulos para la determinación de átomos químicamente diferentes en la geometría molecular con el objeto de lograr una descripción más detallada de la distribución de los enlaces M-M.

En este capítulo presento los espectros de algunos cúmulos con el fin de estudiar su estructura y la unión M-M en este tipo de compuestos inorgánicos.

CARACTERIZACION DE ADUCTOS.

Un rasgo característico en la formación de aductos de carbonilos metálicos es el gran decrecimiento de la frecuencia del carbonilo puente en relación al ácido de Lewis MX_3 y un gran aumento para la frecuencia de CO para los carbonilos restantes. (328)

Esto se observó en todos los aductos tipo haluro del Grupo III mostrados en las tablas II y III.

TABLA II. FRECUENCIAS LONGITUDINALES DE CO DE CARBONILOS METALICOS DERIVADOS DE CICLOPENTADIENILO.

Compuesto	Acido Lewis	vCO (terminal)	(ν CO)	ν CO-M
cis- (η -C ₅ H ₅)Fe(CO) ₂ 2 ^c		1930 s	1765 s	
		1971 s	1797 sh	
	Al(C ₂ H ₅) ₃ ^d	1905 s	1828 m	1682 s
		1993		
	BCl ₃	2020 s	1845 s	1463 s
		2038 s		
	BBr ₃	1984 s, sh	1848 s	1438 s
		2006 s, sh		
		2020 s		
		2030 s		
(n-C ₅ H ₅)Fe(CO) ₄	BF ₃		1640 s ^e	
			1632 s, sh	1365 s
			1674 vs	
			1671, sh	
			1689 s	
			1694 s	
	BCl ₃		1671 vs ^f	1292' s
			1702 s ^f	
	BBr ₃		1672 vs ^f	1301 s
			1705 s ^f	1312 w, sh
(η-C ₅ H ₅)Fe(CO) ₄	AlBr ₃		1673 s ^g	1392 s
			1700 mw ^g	
	2BF ₃		1660 s, sh	1405 s
			1675 vs	1435 s
			1680 sh	
			1705 s	
	2BCl ₃		1703 vs ^h	1327 s
			1722 m ^h	1360 s
	2BBr ₃		1705 vs ^h	1320 s
			1722 m ^h	1365 s. sh
2AlBr ₃		1675 s ^g	1368 sh	
		1715 mw ^g	1395 vs	
			1415 s, sh	
3AlBr ₃		1755 vs	1439 vs	
			1470 sh	
4AlBr ₃			1473 vs	

^a Rasgos que forman parte de una amplia absorción se encuentran encerrados entre llaves. - ^b Los datos para espectros en IR se obtienen sobre nujol. ^c R.F. Bryan, D.-S. Field, and M. J. Newlands, Chem. Commun., 1477 (1969). ^d Solución de Heptano, ^e Solución CH_2Cl_2 ^f 1.0 mm NaCl, solución saturada en CH_2Cl_2 . ^g 1.0 mm NaCl, solución saturada en C_6H_6 . ^h 1.0 mm NaCl, exceso de ácido de Lewis en CH_2Cl_2 .

TABLA III. FRECUENCIAS LONGITUDINALES DE CO PARA DIVERSOS ADUCTOS DE CARBONILOS METALICOS.

Carbonilo	Ac. Lew.	vCO-t	>CO	>CO-M
Co ₂ (CO) ₇	AlBr ₃	2022 vs	1832 vs	
		2042 vs	1852 vs	
		2056 sh		
		2068 vs		
		2025 ms	1867 s	1600 s
		2040 ms		
		2062 s		
		2070 s		
		2082 sh		
		2095 ms		
		2105 ms		
		2138 ms		
		Fe ₃ (CO) ₁₂	AlBr ₃	1955 sh
2012 s, b	1852 sh			
2054 vs				
2008-2070s, b	1922 mw			1548 s
2081 ms				
Fe ₂ (CO) ₉	AlBr ₃	2124 mw		
		1986 sh	1828 s	
		2015 vs		
		2065 s		
		2000 vs	1830 w? ^c	1523 w
		2024 vs		1557 s
		2030 sh		
Ru ₃ (CO) ₁₂	AlBr ₃	2048 s		
		2060 s		
		2070 s		
		2080 s		
		2135 m		
		1978 s		
		1982 s		
		1987 vs		
		1988 vs		
		2017, s, b		
		2055 s		
		2062 s, b		
		1987 s		1535 s
		2000 s		
2024 vs, b				
2040 m				
2055 s, sh				
2062 vs				
2131 sh				

^a Rasgos debidos a amplias absorciones son indicados entre llaves. ^b Espectros obtenidos en nujol. ^c Rasgos a veces observados debido a Fe₂(CO)₉.

Los espectros en el infrarrojo de (A) $((C_5H_5)Fe(CO))_4 \cdot 2BCl_3$; (B) $((C_5H_5)Fe(CO))_4 \cdot 2BBr_3$; (C) $((C_5H_5)Fe(CO))_4 \cdot BBr_3$ se muestran en la fig. 50. Los picos de nujol se marcan -- con +. Las absorciones a 1800 y 1600 cm^{-1} son debidas a ν_{CO} de los ligandos CO no coordinados a oxígeno. Las posiciones son indicadas por líneas verticales.

También los aductos $((C_5H_5)Fe(CO)_2)_2 \cdot BCl_3$ y $\cdot BBr_3$ -- muestran un par de absorciones fuertes en la región ν_{CO} , y una absorción a baja frecuencia es atribuida a ν_{CO} de COM_3 .

El espectro RMN a temperatura variable de $((C_5H_5)Fe(CO)_2)_2 BF_3$ en tolueno d_8 revela un pico de campo alto asignado a el isómero cis y un rasgo menos intenso de bajo campo de bido al isómero trans en acuerdo con previas investigaciones. (328)

El intercambio cis-trans para el aducto es menor que para el complejo por si solo (sin el ácido de Lewis).

La fig. 51 muestra el espectro IR de $Co_2(CO)_8$ y $Co_2(CO)_8 \cdot AlBr_3$.

El espectro de Raman de $Co_2(CO)_8$ se resuelve mejor -- por IR ya que existen desplazamientos a alta frecuencia en el aducto (ver Fig. 52).

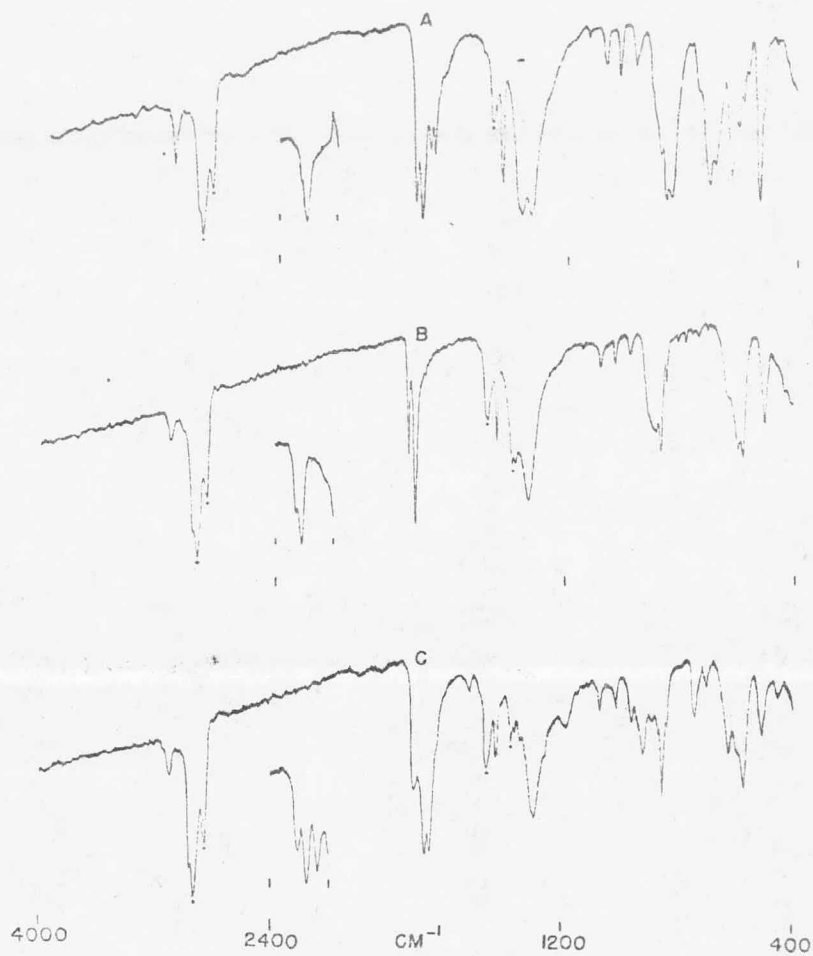


Fig. 50 Espectro IR de (A), (B), y (C).

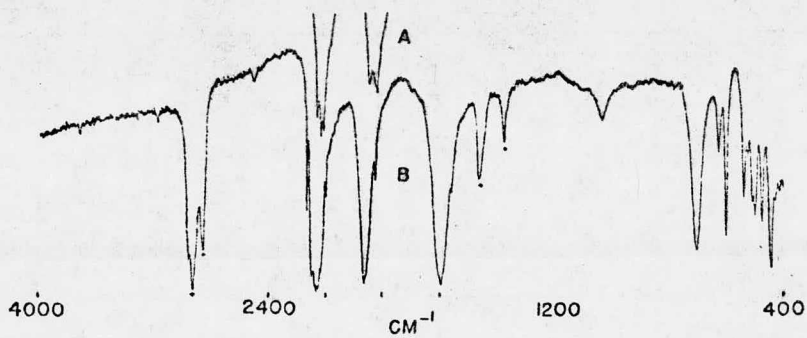


Fig. 51 . Espectro IR de $\text{Co}_2(\text{CO})_8^A$ y $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3^B$
 Los Picos de nujol son indicados por +.

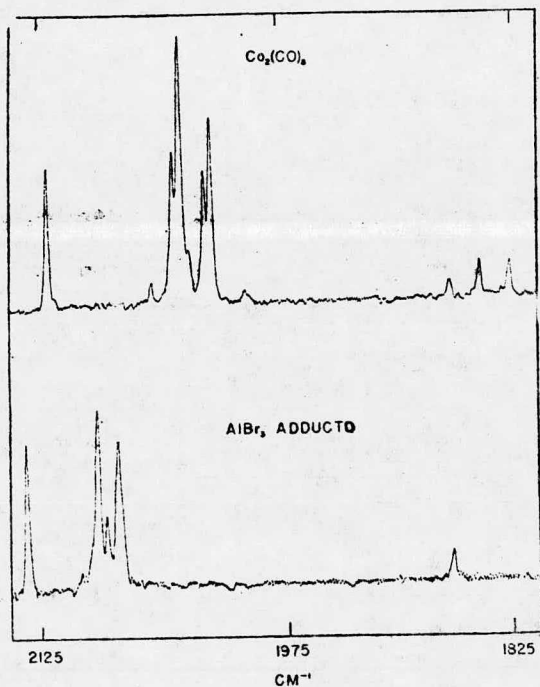


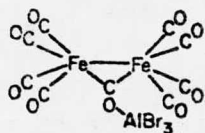
Fig. 52 Espectro de Raman de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$

El espectro IR de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9 \cdot \text{AlBr}_3$ mostrado en la figura 53 es interesante porque el desplazamiento de carbonilo observado en la región CO puente baja frecuencia constituye una característica del grupo >COAlBr_3 .

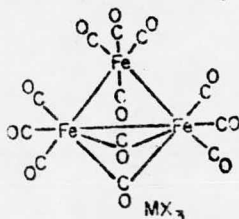
Todos los datos espectrales reportados para estos aductos indican que existe un rearrreglo CO en la formación del aducto $\text{Fe}_2(\text{CO})_7 \cdot \text{AlBr}_3$ en el cual la disposición de los ligandos es similar a la propuesta para $\text{Os}_2(\text{CO})_{12}$ ⁽³²⁹⁾. Tal estructura requiere la migración de dos carbonilos de sus posiciones de puente en $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ⁽³³⁰⁾ a las posiciones terminales en el aducto.

El espectro de Raman de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9 \cdot \text{AlBr}_3$ es muy complejo en la región carbonilo terminal ya que muestra 11 bandas a 2000 y 2135 cm^{-1} . No se detectan picos para CO - puente excepto para COAlBr_2 .

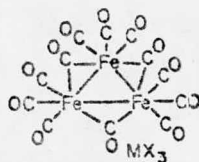
Es probable que el aducto $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12} \cdot \text{MX}_3$ tenga la estructura C ó D. Ambas estructuras dan absorciones a baja frecuencia tal como la observada a 1548 cm^{-1} para el grupo >COAl . C exhibe una señal >CO mientras que D exhibe dos.



$\text{Fe}_2(\text{CO})_7 \cdot \text{AlBr}_3$



C



D

La existencia de una banda distinta a 1922 cm^{-1} en el espectro IR de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (Fig. 54) podría favorecer la estructura C. La disposición para los carbonilos es la misma que para $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ en solución (331-2).

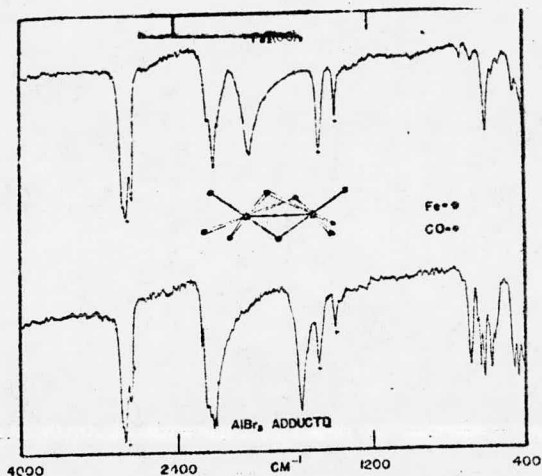


Fig. 53 Espectro IR de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y $\text{Fe}_2(\text{CO})_9 \cdot \text{AlBr}_3$
+ Picos de nujol

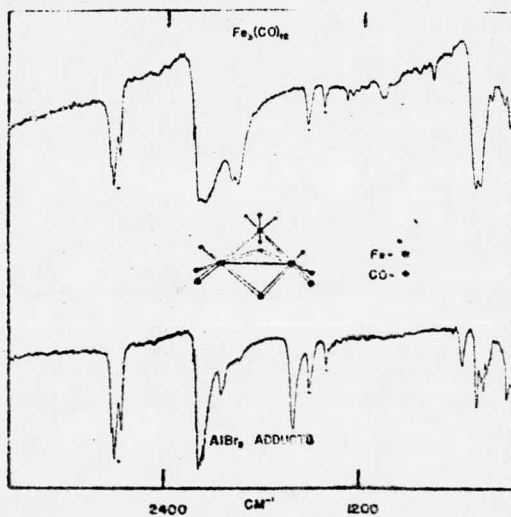


Fig.54 Espectro IR de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12} \cdot \text{AlBr}_3$.

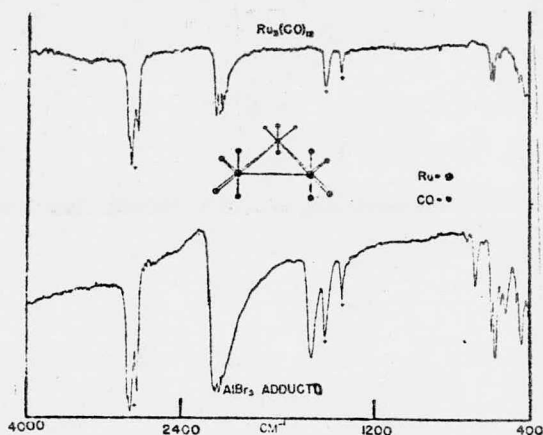


Fig. 55 Espectro IR de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} \cdot \text{AlBr}_3$

ESPECTROSCOPIA MOESSBAUER DE $((\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO}))_4$ Y $((\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO}))_4^+$

El uso de la espectroscopía Moessbauer permitió estudiar la estructura electrónica de este cúmulo y de su respectivo cation.

Previamente Greatrex & Greenwood⁽³³³⁾ han descrito -- experimentos de Moessbauer para este cúmulo a 77°K en campo magnético cero.

Las medidas se hacen con espectrómetro Moessbauer de aceleración constante y los campos se generan con un magneto superconductor de Nb_3Sn .

La Fig. 56 muestra el espectro Moessbauer operando en un campo magnético de 80 KOe a 4.20° K. Las líneas sólidas provienen de un espectro generado por computadora y del -- uso de valores de desdoblamiento cuádruple de 1.76 y 1.38-mm/seg. para la molécula neutra y el cation respectivamente.

La Fig. 57 muestra el campo total del núcleo Hn graficado como una función del campo magnético externo H_0 . - Los triángulos representan la molécula neutra y los círculos el catión.

Estos resultados proponen que el electron desapareado interactua con los sitios de fierro en el centro del cúmulo (enlace M-M) y que todos los sitios que ocupa el fierro son equivalentes. Además se encontró que electron desapareado para el catión ocupa un orbital molecular deslocalizado lo que está en acuerdo con el modelo propuesto por Dahl ⁽³³⁴⁾.

El espectro Moessbauer de $(Fe_4S_4(SCH_2\ \emptyset)_4)^{2-}$ a 77, 4.2 y 1.5°K en campo cero (Fig. 58a) se caracteriza por la presencia de un doblete cuádruple. El desplazamiento del isómero (relativo al metal Fe) es $\delta = + 0.36$ mm/seg. y el desdoblamiento cuádruple = 1.26 mm/seg.

Ambos componentes son de igual intensidad y amplitud a todas las temperaturas. El espectro se obtiene en un campo magnético externo H_0 de 90 KOe y 4.2° K y fue comparado con un espectro generado por computación electrónica (Fig. 58b).

Estos resultados dieron evidencia de cierta equivalencia estructural y electrónica para los sitios de Fe a temperaturas menores a 1.5° K.

El desplazamiento del isómero para $(Fe_4S_4(SCH_2\ \emptyset)_4)^{2-}$ está intermedio entre los valores dados por Reiff (335).

Fig. 56

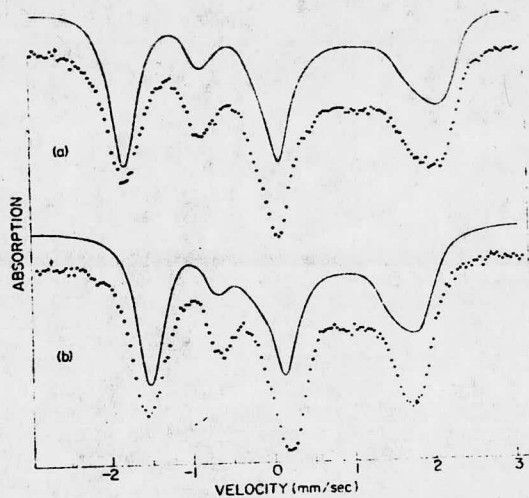


Fig. 57

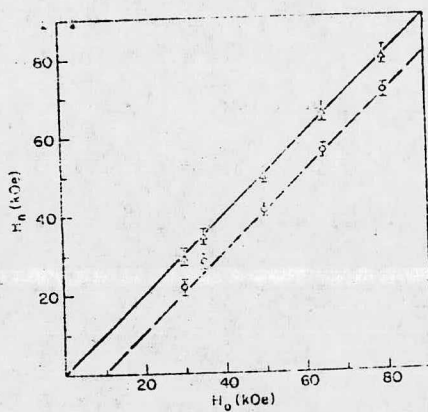
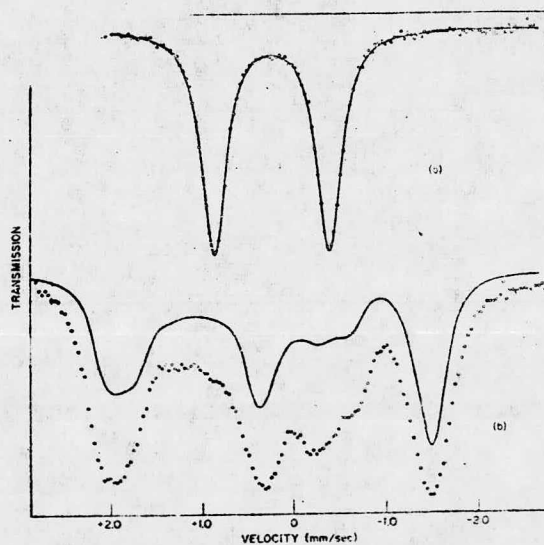


Fig. 58



ESPECTRO MOESSBAUER DE $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SCH}_2)_4)_4$

CARACTERIZACION DE SISTEMAS $M_4H_4(\delta D_4)(CO)_{12}$

M = Ru, Fe - Ru y OS.

Una considerable pérdida de H_2 sucede en la ionización y fragmentación en el espectro de masas de $Ru_4H_4(CO)_{12}$. Los picos observados y calculados para el ión molecular multiplete $Ru_4H_4(CO)_{12}$ están dados en la Fig. 59. También se observan los fragmentos correspondientes a la pérdida de 12-grupos carbonilo e hidrógeno junto con el fragmento Ru_4C^+ .

El espectro de masas de $Ru_4D_4(CO)_{12}$ en contraste con el de $Ru_4H_4(CO)_{12}$ muestra una alta retención de deuterio en los fragmentos de masas. Solamente se observan rasgos débiles para los diferentes tipos de hidrógeno puente. - Johnson y Lewis ⁽³³⁶⁾ muestran para $Ru_4H_4(CO)_{12}$ una banda amplia a 1284 cm^{-1} . Los diferentes tipos de hidrógeno -- son más prominentes en el espectro de Raman (Fig. 60). -- Los datos espectrales para ambos complejos se reúnen en la Tabla IV.

Los espectros de $RMNH^1$ de $FeRu_3H_2(CO)_{13}$ y $FeRu_3H_4(CO)_{12}$ a bajas temperaturas muestran resonancias a -120° en solución de dimetiléter y a -130° en tetrahidrofurano. Después de dos días los espectros exhibieron dos nuevas señales a T 27.

$FeRu_3H_4(CO)_{12}$ y uno de los productos de descomposición son especies extremadamente inestables. La inestabilidad térmica produce la desproporción de $Ru_4H_4(CO)_{12}$ y de otras especies no identificadas en el espectro de masas.

El espectro IR para $\text{FeRu}_3\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ y $\text{Ru}_4\text{D}_4(\text{CO})_{12}$ en la región νCO longitudinal se muestra en la Fig. 61.

La Tabla V y Fig. 62 muestran datos de absorción CO - en el IR y de RMN H^1 para diversos cúmulos de Ru, Fe-Ru y Osmio. Así como los picos observados y calculados para el ión molecular multiplete de $\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{12}$.

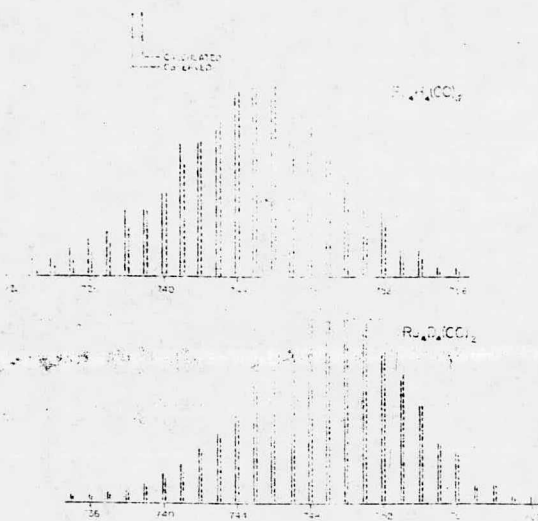


Fig. 59

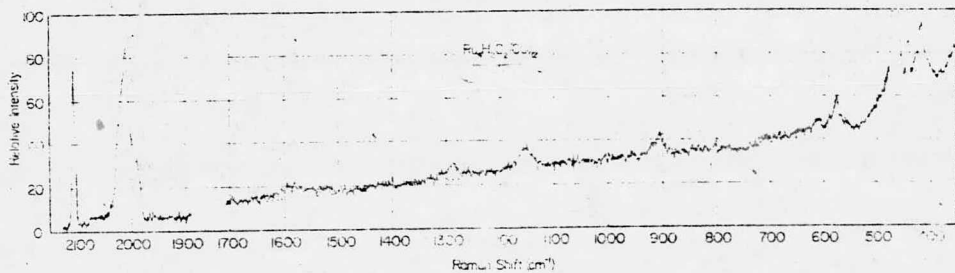


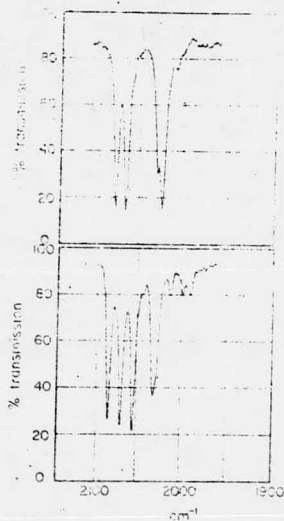
Fig. 60

TABLA IV

$\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$	$\text{Ru}_4\text{H}_2\text{D}_2(\text{CO})_{12}$	$\text{Ru}_4\text{D}_4(\text{CO})_{12}$
2109 s	2109 s	2109 s
2078 w		2075 w
2061 w		2061 w
2030 m	2029 sh	2029 m
2021 s	2019 sh	2020 m
2014 s	2015 s, br	2014 s
2020 s	2010 sh	2010 s
2002 m	1998 sh	2001 m
1990 m	1993 m	1991 m
1585 w, br	1587 w, br	
1290 w-m, br	1291 w, br	
	1156 w, br	1153 w-m, br
	909 w, br	909 w-m, br
617 w	613 w, br	595 w
592 w	580 w-m	578 w
577 w		
472 vs	469 vs	470 vs
444 m	444 m	443 w
432 m		420 w-m
420 m, br	422 m	354 w
365 w		
353 w	357 w	

Datos de espectroscopía de Raman (cm^{-1})

Fig. 61.



$\text{Ru}_4\text{D}_4(\text{CO})_{12}$
 solución de ciclo-
 hexano
 Beckman IR-4
 Prisma de LiF

$\text{FeRu}_3\text{H}_4(\text{CO})_{12}$
 solución de ciclo-
 hexano
 Beckman IR-4
 Prisma de LiF

TABLA V

Compuesto	Max. Cm^{-1}	Desplazamiento Químico.
$\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$	2081 (s), 2067 (vs), 2030 (m), 2024 (s), 2009 (w)	27.98 (CDCl_3)
$\text{Ru}_4\text{H}_2\text{D}_2(\text{CO})_{12}$	2080 (s), 2067 (s), 2029 (m), 2023 (s), 2008 (w)	28.07 (CDCl_3)
$\text{Ru}_4\text{D}_4(\text{CO})_{12}$	2079 (s), 2067 (s), 2029 (m), 2023 (s), 2008 (w)	
$\text{FeRu}_3\text{H}_4(\text{CO})_{12}$	2085 (s), 2070 (s), 2054 (s), 2044 (vw), 2031 (m br), 2012 (w), 1998 (w), 1990 (w)	29.35 (CH_2Cl_2)
$\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}$	2112 (vw), 2076 (s), 2063 (m), 2026 (s), 2011 (s), 1989 (w), 1973 (vw), 1957 (vw)	21.73 (CDCl_3)
$\text{Os}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$	2086 (m), 2068 (s), 2033 (s), 2000 (m)	

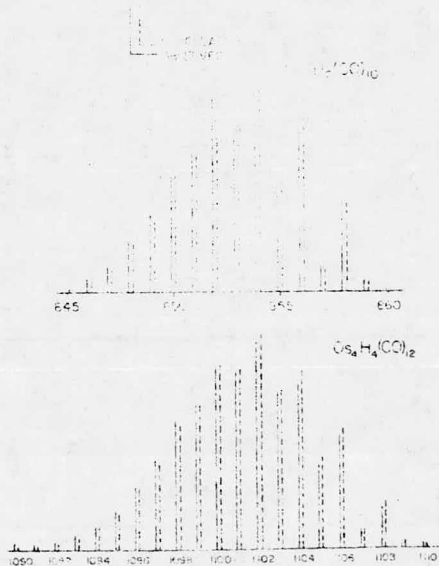


Fig. 62

El espectro IR de $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{P}_2$ en n-hexano registrado con calibración DC1 (337) consiste: (2 100.6 m, 2066.3 - vs, 2045.5 s, 2041.5 s, 2028.5 mw) cm^{-1} así como el del derivado trifenilfosfina $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ en n-hexano -- (2072.4s, 2027, 1s, 2020.5s, 2006.8w, 1984.2 m) muestran una completa analogía y alta resolución con el espectro de $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{As}_2$ (n-Hexano; 2093.4 m, 2058.5 vs, 2039 s, - 2033.5 s, 2021.4 mw cm^{-1}) y $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)\text{As}_2$ (339) (n-Hexano; 2066.7 s, 2021.9s, 2016.3 s, 1999.6 w, 1978.4 m) y respectivamente con los espectros de $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (acetileno) (338) y $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{PR}_3)$ (acetileno) (339).

En base a esas analogías se sugiere la estructura -- mostrada en la Fig. 63

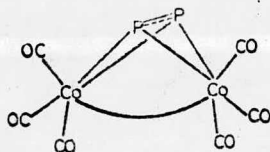


Fig. 63

El espectro de resonancia del spin electrónico (e.s.r) de $\text{YCo}_3(\text{CO})_9$ en 1,2 dimetoxietano a 25° muestra una estructura hiperfina de 22 líneas como lo muestra la Fig. - 64.

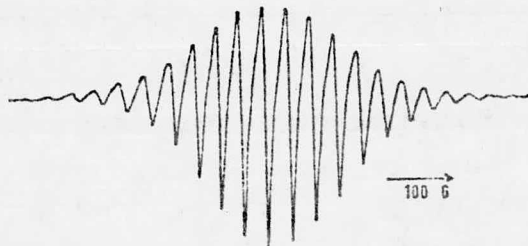


Fig. 64.

El valor de $g = 2.018 \pm 0.005$ se limita al valor del electrón libre. La estructura hiperfina da evidencia de una interacción entre el electrón desapareado y tres núcleos de cobalto equivalentes. La constante de acoplamiento $a_{co} = 36 + 0.56$, excepto cuando $Y = SiMe_3$ donde de crece a 34.56. Cuando $Y = F$, la interacción hiperfina -- con el átomo de fluor desdobra las 22 líneas.

Un incremento en a_{co} para $YCo_3(CO)_9^-$ (comparado con $Co_3(CO)_9Z$ $Z = S, Se, Te^{(340)}$, $a_{co} = 30.9 \pm 0.5 G$) corresponde a una densidad de spin desapareado del núcleo de cobalto.

La constante de acoplamiento para $Y = F$ es menor que la observada (64.3G) en $CH_2F^{(341)}$ pero comparable con la del radical aniónico 4 fluoronitrobenzono⁽³⁴²⁾. Esto indica que no hay una apreciable atracción de densidad del spin para el átomo de fluor y que el cúmulo Co_3C actúa como un grupo que jala electrones en acuerdo con datos fisicoquímicos.

RMN C^{13} DE CARBONILOS METALICOS TRINUCLEARES CON ESTRUCTURA $M_3(CO)_{12}$ $M = Ru, Fe, Os$.

Aunque las geometrías moleculares de $Fe_3(CO)_{12}^{(343)}$, $Ru_3(CO)_{12}$ y $Os_3(CO)_{12}^{(344-5)}$ en el estado cristalino se determinan con aproximación, en solución permanecen inciertas.

Gansow⁽³⁴⁶⁾ & Cotton^(345, 347) muestran que $Fe_3(CO)_{12}$ sufre un intercambio de carbonilo en solución. La estructura real en solución se obtiene por RMN C^{13} en un límite de intercambio lento.

Los estudios estructurales en el infrarrojo indican que el cúmulo $M_3(CO)_{12}$ $M = Ru$ y Os adopta la misma geometría en solución que al estado cristalino.

El espectro RMN C^{13} a 100° para $M_3(CO)_{12}$, $M = Os$ exhibe una banda de absorción aguda a $\tau 176.4$. Por enfriamiento, esta señal se ensancha y alcanza un punto de coalescencia a 70° .

A 10° , esta resonancia se resuelve en dos líneas - - ($\tau 182.3$ y 170.4) mostrando una simetría D_{3h} .

La baja solubilidad de estos carbonilos trinucleares no ha hecho posible registrar sus espectros a bajas temperaturas.

En base a espectroscopia en el IR en solución se asume que las moléculas $Fe_2Ru(CO)_{12}$ (348) y $Fe_3Mn(CO)_{12}^-$ (349) poseen una estructura similar a $Fe_3(CO)_{12}$.

Es razonable asumir que el intercambio de ligandos carbonilo (propuesto por Cotton (343)) sobre el esqueleto trinuclear metálico ocurre vía un intercambio de CO puente terminal.

El espectro IR de $((C_6H_5)_4As)(Ru_4H_3(CO)_{12})$, (ver fig. 65) en solución de acetona muestra la complejidad de los grupos carbonilo terminales y la existencia de especies de baja simetría.

La Tabla VI muestra las absorciones en el espectro - de IR y Raman de $((C_6H_5)_4As) (Ru_4H_3(CO)_{12})$ en la región-carbonilo en dos diferentes disolventes.

TABLA VI

En solución de Acetona.	Infrarrojo		Raman	
	En solución THF	KBr	Sólido	
2071w	2071 w	2071 vw	2070	
2040s	2037 vs			
2034 s	2032 sh	2033 s(br)		
2019 s	2019 s	2026 vs		
2004 s	2000 s	1990 s		
1978 m		1970 m (br)	1971 vs	
		1961 sh	1960 s	
		1957 m		
1950 w		1947 m	1947 w	
1932 w	1936 w (br)	1939 w		
			1922 vw	
		1911 w	1915 w	

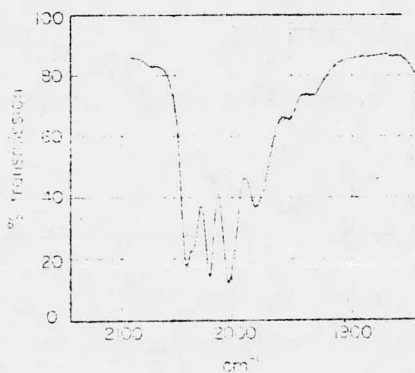


Fig. 65

El espectro de Raman (Fig. 66) muestra picos (*debidos al ión tetrafenil arsonium): 1581 m, 1442 w, 1189 w, -1167 w x, 1088 w x, 1024 m x, 1002 vs x, 672 m x, 617 w x, 484 vs, 429 cm^{-1} . La banda a 1442 cm^{-1} es debida al puente de hidrógeno entre los metales.

El espectro RMN del protón de $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}(\text{Ru}_4\text{H}_3(\text{CO})_{12})$ (en solución de acetona d_6 , 100 MHz, -95°) en la región hidruro metálico muestra dos singuletes a τ 2.05 y 26.9. Por enfriamiento el segundo singulete cambia como lo muestra la Fig. 67.

La Fig. 68 muestra (en condiciones de resolución óptimas) 3 resonancias principales: un doblete a τ 25.95, - un singulete a τ 27.44 y un triplete a τ 29.05.

El pico a τ 2.05 debido al ión tetrafenil arsonium no cambió. La relación no integral del área bajo el pico central comparado con las áreas combinadas para los otros dos picos sugiere la presencia de dos especies en forma de isómeros siendo una más simétrica que la otra y diferenciando en polaridad.

Las resonancias, doblete y triplete tienen dos hidrógenos equivalentes acoplados al único hidrógeno ($J = 2.5$ -Hz) por lo cual se deducen estructuras con simetría C_2 ó C_{2v} como lo muestra la Fig. 69 y se asume que este isómero posee una estructura menos simétrica pero con átomos de hidrógeno que sufren un rápido intercambio intramolecular.



Fig. 66

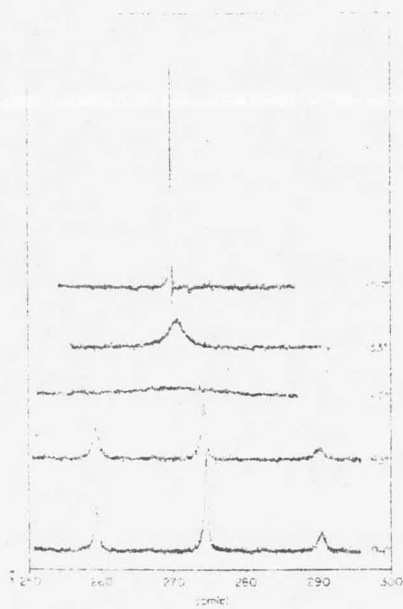


Fig. 67

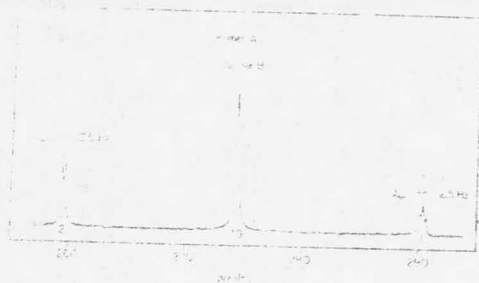


Fig. 68

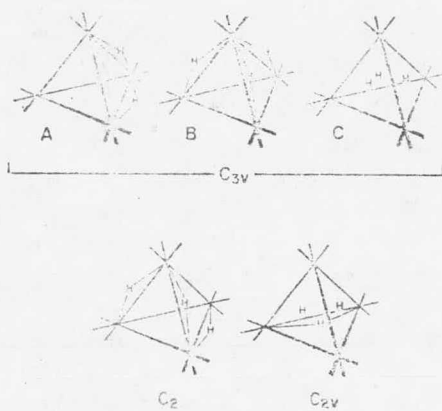


Fig. 69

El espectro IR de $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{C}_8\text{H}_9)_2$ exhibe bandas a: - (2012 μm , 1987 s, 1954 s, 1931 μm y 1830 w cm^{-1}).

Tomando ésto junto con datos analíticos y de resonancia magnética nuclear H^1 (τ 7.43 m (3H), 4.82 t (1H), -5.94 t (2H), 6.93t (2H), 7.46 m. (8H), 8.50 (H) y 8.75 m (H) sugieren la estructura dada en la Fig. 70.

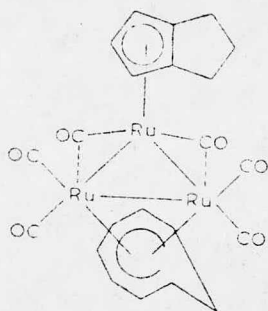


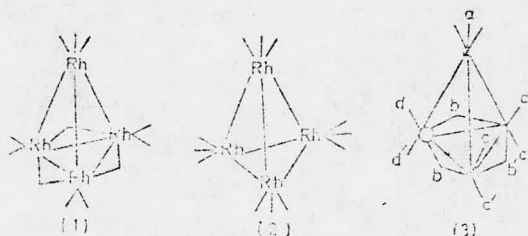
Fig. 70

Es razonable atribuir⁽³⁵⁰⁾ las señales a τ 4.73, -- 4.82 y 7.46 a el ligando tetrahidropentalenil (C_8H_9).

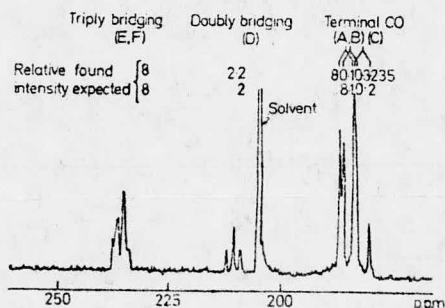
Las señales a τ 4.73, 5.94, 6.92, 7.46, 8.50 y 8.75- indican que un plano en el espejo bisecta dicho ligando, - lo cual no fué establecido por rayos x.

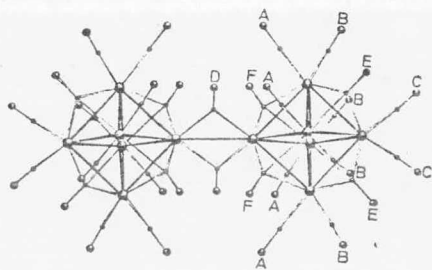
Hay cierta evidencia de que a -85° $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ posee en solución una simetría $\text{C}_{3v}(1)$ y que a altas temperaturas⁽³⁵¹⁾ hay un proceso de intercambio carbonilo (por un proceso único) vía un intermediario tetraédrico simétrico (2) en la forma propuesta por Cotton⁽³⁵²⁾.

El carbonilo metálico mixto $\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}$ (preparado por Chini⁽³⁵³⁾) posee dos procesos de intercambio carbonilo tipo puente terminal totalmente independientes (3).



El espectro RMN C^{13} de $(\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30})^{2-}$ (en solución -- perdeuterioacetona conteniendo $\text{Cr}(\text{acac})_3$ como agente relajante⁽³⁵⁴⁾ a -70° (Fig. 71) consiste de tres grupos carbonilos terminales (A, B, C) no equivalentes, de un tipo de doble grupo carbonílico puente (D) y un modelo complejo a bajo campo debido a dos grupos carbonilo no equivalentes de triple puente (E, F).



ESTRUCTURA DE RAYOS X DE $\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}^{2-}$ 

12.00 APLICACIONES.

Los cúmulos moleculares de metales de transición se aplican principalmente en catálisis homogénea, heterogénea y como intermediarios en síntesis orgánica.

También sirven como fuente para obtener otros cúmulos diferentes por reacciones de oxidación, reducción, intercambio de ligando y desproporción.

Recientes estudios sobre catálisis se han enfocado principalmente a sistemas bimetálicos. La estructura electrónica del metal y la actividad catalítica dependen de la composición de la fase. El grado de formación de la aleación ha sido investigado para la actividad de la reacción. Esas técnicas se aplican a sistemas bimetálicos donde la composición de la fase indica el grado de miscibilidad.

Sinfelt⁽³⁵⁵⁾ dió cierta evidencia basada en estudios de adsorción gaseosa y catalítica para la existencia de partículas bimetálicas en los sistemas Ru-Cu y Os-Cu.

Por otra parte Anderson, Conn y Brandenberger⁽³⁵⁶⁻⁷⁾ usando medidas de tamaño de partícula por difracción de rayos x concluyeron que en Rh-Ag, la composición de la partícula está en acuerdo con el comportamiento en volumen donde la miscibilidad es menor.

La Teoría de estabilización por efectos de tamaño de partícula pequeña está en desacuerdo con la Teoría de - -

Ollis⁽³⁵⁸⁾ sobre concentración por efectos de energía de superficie. Hoffmann⁽³⁵⁹⁾ ha tratado la Teoría de Ollis a un nivel cuantitativo y sugiere una posible estabilización cinética.

Se han hecho estudios sobre catalizadores bimetálicos dispersados incluyendo cúmulos (con el sistema usado por Sinfelt) como catalizadores.

En base a ello se propuso el uso de cúmulos bimetálicos moleculares (por ejemplo $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$) con dos metales en proporción y estereoquímica conocida en un arreglo tetraédrico u octaédrico como precursores específicos para la generación de catalizadores bimetálicos dispersados útiles (por ejemplo en la hidrogenólisis de metilciclopenteno usando un exceso de H_2 ⁽³⁶⁰⁾).

Durante el estudio de producción de radicales libres en sistemas tipo carbonílico organometálico⁽³⁶¹⁻⁷⁾ solamente se han hecho observaciones sobre derivados representativos del grupo VII de la tabla periódica⁽³⁶³⁾.

La cinética de formación de radicales se ha investigado usando un carbonilo de renio, dos derivados de PPh_3 : $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$; y CCl_4 como haluro para iniciar la polimerización de metacrilato de metilo⁽³⁶⁸⁾.

$\text{Re}_2(\text{CO})_{12}$ muestra un rasgo cinético muy similar al encontrado en $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (usado como catalizador en la polimerización de monoóxidos⁽³⁶⁹⁾ y diferentes carbonilos metálicos).

Decker * Knox⁽³⁷⁰⁾ a través de una serie de investigaciones descubrieron que los compuestos carbonílicos de hierro se usan como catalizadores para la transformación-

de compuestos azido en azobenceno y anilina.

Recientes investigaciones (371) en hidrogenación homogénea de etileno y acetileno con cúmulos de Platino muestran que el cloruro estanoso aumenta la actividad catalítica y que junto con el cúmulo evita que la reducción a Pt^0 ocurra, catalizando en consecuencia la reacción en la preparación de la sal de Zeise K $(PtCl_3 (C_2H_4)H_2O)$.

También, los compuestos con enlaces Pt-Sn, Pt-Si, Ge-Pb se usan como catalizadores (372-3) en la isomerización homogénea de 1-penteno, 1,5 ciclooctadieno y otros dienos por reacción de hidrogenación de etileno, acetileno, ciclohexeno, 1-hexeno, 1-penteno, poliolefinas y linoleato de metilo.

En general, los elementos del Gp. VI de la tabla periódica tienen gran actividad catalítica excepto estaño.

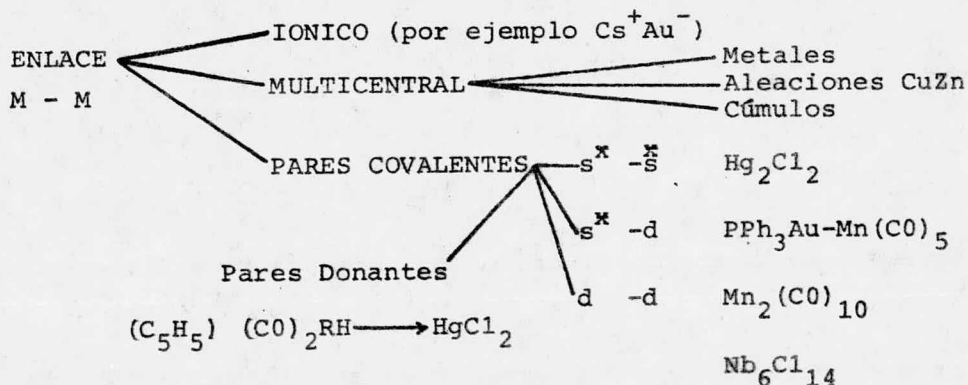
I

CONCLUSIONES

Las investigaciones hechas sobre cúmulos moleculares de metales de transición hasta la actualidad constituyen un avance científico durante la era moderna.

Los métodos de síntesis son muy variados y han permitido obtener nuevos compuestos en la naturaleza con esteoquímica que era desconocida dentro de la química orgánica e inorgánica.

En virtud del conocimiento previo sobre cúmulos moleculares, los enlaces metal-metal pueden ser clasificados en general como sigue:



* En general híbridos sp

La determinación estructural por medio de la cristalografía de rayos x es el método más exacto e importante que da evidencia del enlace M-M, metal-ligando y de la estereoquímica en general.

Las medidas de resonancia del spin electrónico fueron aplicables a moléculas o iones con uno o más electrones desapareados que colocados en un campo magnético dan información acerca de la estructura electrónica, grados de hibridación, unión M-L y densidad electrónica de los electrones desapareados en orbitales específicos o átomos específicos; en tanto que la espectroscopia de resonancia magnética nuclear del protón ha sido usada para la elucidación de la estructura de la parte orgánica y para el estudio de la unión M-H en cúmulos protonados.

En adición a los resultados analíticos y estructurales reportados, la resonancia magnética nuclear C^{13} e H^1 fue usada para el estudio de los movimientos de los grupos orgánicos unidos a átomos metálicos.

La espectroscopia de Moessbauer o absorción resonante de rayos gamma dió evidencia acerca de la simetría molecular.

También por espectroscopia en el infrarrojo el número e intensidades de las bandas C-O dió evidencia acerca de la estereoquímica, mientras que las frecuencias longitudinales de C-O indicaron el tipo de unión.

Las frecuencias longitudinales M-M para compuestos simétricos fueron resueltas por espectroscopia de Raman y para los asimétricos por infrarrojo.

Medidas de reflectancia difusa hechas en espectroscopia visible y U.V. se usan para identificar cúmulos, de series de compuestos relacionados.

Finalmente, por espectrometría de masas fue posible - comparar la estabilidad relativa del cúmulo con la de la-
unión M-L.

Los cúmulos moleculares de metales de transición preparados hasta la actualidad constituyen una fuente excelente para la preparación de otros cúmulos moleculares en el futuro que permitan desarrollar el campo de la catálisis--
u otros campos dentro de la química pura y aplicada.

14.0 BIBLIOGRAFIA.

- (1) H. Behrens and W. Haag., Chem. Ber. 94 (1961) 312.
- (2) Ibid. 94 (1961) 320.
- (3) R. G. Hayter., J. Amer. Chem. Soc. 88 (1966) 4376
- (4) U. Anders and W.A.G. Graham., Chem. Commun. 499 (1965)
- (5) R. G. Hayter., Inorg. Chem., 3, 711 (1964).
- (6) J. Chatt and D. T. Thompson, J. Chem. Soc. (1964) 1005
- (7) G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc. 76 (1954) 209.
- (8) V. Albano, P. Bellon and V. Scatturin, Chem. Commun.-730 (1967).
- (9) R. B. King and M. B. Bisnette, Inorg. Chem. 3 785 - - (1964).
- (10) Ibid. J. Amer. Chem. Soc., 85, 2527 (1963).
- (11) F. S. Piper and G. Wilkinson., J. Inorg. Nucl. Chem.-2, 38 (1956).
- (12) R. B. King and M. B. Bisnette., Inorg. Chem. 3 (6) - - 791 (1964).
- (13) G. O. Fischer and P. Kuzel., Z. Anor. allgren Chem., - 317, 226. 1962.
- (14) C. E. Coffey, J. Lewis and R. S. Nyholm., J. Chem.Soc. (1964) 1741.
- (15) R. J. Haines, R. S. Nyholm and M. H. B. Stiddard., J.-Chem. Soc. (A) (1967) 46.
- (16) E. W. Abel and B. C. Crosse., J. Chem. Soc. (A) (1966) 1141.

- (17) A. G. Osborne and F.G.A. Stone., J. Chem. Soc. (A) - (1966) 1143.
- (18) W. Hieber, W. Beck and G. Zeitler, Angew. Chem. 73 - (1961) 364.
- (19) R. B. King and M. B. Bisnette., Inorg. Chem., 3 (6)-791 (1964).
- (20) W. Hieber and H. Beutner., Z. Anorg. und allgem. - - Chem. 317 (1962) 63.
- (21) M. L. Ziegler, H. Haas., Chem. Res. (1964) 9454.
- (22) E. H. Braye, L. F. Dahl, W. Hubel and D. L. Wampler., J. Amer. Chem. Soc. 84 (1962) 4633.
- (23) R. P. Stewart, U. Anders and W. A. G. Graham., J. -- Organometal. Chem. 32 (1971)C49.
- (24) J. Knight, M. J. Mays, J. Wormald and M. R. Chur- - chill., J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 3073.
- (25) D. Seyferth and J. E. Hallgren., J. Organometal. - - Chem. 49 (1973) C41.
- (26) P. L. Hung and J. E. Hallgren., J. Organometal. Chem., 44 (1972)C55.
- (27) R. Dolby, T. W. Matheson, B. K. Nicholson, B. H. Robinson and J. Simpson., J. Organometal. Chem.43(1972) C13.
- (28) Clive G. Cooke and M. J. Mays., J. Organometal. - - Chem., 88 (1975) 231-236.
- (29) N. J. Nelson, N. E. Kime, and D. F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5173 (1969); (k) D. F. Shriver, Chem. Brit., 8, 419 (1972).
- (30) J. S. Kristoff and D. F. Shriver, Inorg, Chem., 12,-1788 (1973).
- (31) P. Chini and R. Ercolli, Gazz. Chim. Ital., 88, 1170 (1958).

- (32) R. B. King, *Inorg. Chem.*, 5, 2227 (1966).
- (33) D. F. Shriver, "Manipulation of Air Sensitive Compounds". Mc Graw-Hill, New York, N. Y., 1969.
- (34) J. S. Kristoff and D. F. Shriver, *Inorg. Chem.*, 13, 43) 499 (1974).
- (35) D. F. Hunt and John W. Russell., *J. Organometal. Chem.* 46 (1972) C22.
- (36) R. S. Gall, Cynthia Ying-Wah Chu, Lawrence F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96(12) 4019 (1974).
- (37) H. Brunner, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 173.
- (38) A. S. Foust, M. S. Fouster and L. F. Dahl., *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 5631.
- (39) *Ibid.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1969) 5633.
- (40) A. S. Foust and L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92- (1970) 7337.
- (41) W. R. Cullen, D. J. Patmore and J. R. Sams, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 867.
- (42) G. Bor. *Acta Chim. (Budapest)*, 34 (1962) 315.
- (43) J. E. Hallgren, C. S. Eschbach and D. Seyferth, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 2547 (1972).
- (44) D. Seyferth and A. T. Wehman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 5520 (1970).
- (45) D. Seyferth and G. H. Williams, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) C11.
- (46) D. Seyferth, P.L. K. Hung, and J. E. Hallgren, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) C55.
- (47) D. Seyferth, G. H. Williams and J. E. Hallgren, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 266 (1973).
- (48) Dietmar Seyferth, John E. Hallgren and C. Scott - - Eschbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96(6) 1730 (1974).
- (49) D. Seyferth, J. E. Hallgren and P.L.K. Hung, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 265.

- (50) J. E. Hallgren, C. S. Eschbach and D. Seyferth, J.-Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 2547.
- (51) D. Seyferth and G. H. Williams, J. Organometal. - - Chem., 38 (1972) C11.
- (52) D. Seyferth and A. T. Wehman, J. Amer. Chem. Soc., - 92 (1970) 5520.
- (53) D. Seyferth, G. H. Williams and J. E. Hallgren, J.-Amer. Chem. Soc. (95 (1973) 266.
- (54) D. N. Kurnasov and Z. N. Parnes, Russ. Chem. Rev., - 38 (1969) 812.
- (55) D. Seyferth, G. H. Williams, P. L. K. Hung and John E. Hallgren, J. Organometal. Chem., 71 (1974) 97- - 105.
- (56) M. L. H. Green in Organometallic Compounds Vol. 2, - 3rd. ed.
- (57) G. E. Coates and M. L. H. Green "Organometallic. -- Compounds Vol. 1, 2 ed, Methuen & Co., London 1968.
- (58) Ibid Chapter 7, pp. 209-217.
- (59) Ibid Chapter 7, pp. 206.
- (60) Part. X. D. Seyferth and J. E. Hallgren, J. Organo- metal. Chem., in press.
- (61) D. Seyferth and A. T. Wehman, J. Amer. Chem. Soc., -- 92, 337 (1970) (b) J. E. Hallgren, C. S. Eschbach -- and D. Seyferth, ibid 94, 2547 (1972).
- (62) G. Pályi, F. Piacenti, M. Bianchi, and E. Benedetti Acta. Chim. Sci. Hung., 66, 127 (1970).
- (63) Ibid. 62, 266 (1974).
- (64) G. Bor, L. Marko and B. Marko, Chem. Ber., 95 (1962) 333.
- (65) W. T. Dent, L. A. Duncanson, R. G. Guy, H.W.B. Reed- and B. L. Shaw, Proc, Chem. Soc. (1961) 169.

- (66) D. Seyferth and M. D. Millar, *J. Organometal. Chem.* 38(1972) 373.
- (67) R. Markby, I. Wender, R. A. Friedel, F. A. Cotton - and H. W. Sternberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958).
- (68) U. Krueker and W. Hubel, *Chem. Ind.*, (1960) 1264.
- (69) D. Seyferth, G. H. Williams and J. E. Hallgren, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 266.
- (70) D. Seyferth, G. H. Williams and D. D. Traficante *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 604.
- (71) D. Seyferth, J. E. Hallgren and P.L.K. Hung, *J. Organometal. Chem.* 50 (1973) 265.
- (72) D. Seyferth, C. Scott Eschbach, *J. Organometal. Chem.* 78 (1974)C13.
- (73) I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson and W. E. -- Watts, *Chem. Commun.* (1971) 36.
- (74) *Ibid.*, *J. Chem. Soc. Perkin*, 1 (1973) 975.
- (75) C. H. Wei, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2384.
- (76) P. H. Bird and A. R. Fraser, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 103.
- (77) W. Hieber and W. Freyer, *Chem Ber.*, 93 (1960) 462.
- (78) A. Sacco and M. Freni, *J. Inorg. and Nuclear Chem.*, 8 (1958) 566.
- (79) J. A. Mc Cleverty, A. Davidson and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* (1965) 3891.
- (80) W. Hieber, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 459.
- (81) J. Muller and H. Dorner, *Chem. Ber.* 106, 1122 (1973).
- (82) N. Flitcroft, *J. Organometal. Chem.*, 15, 254 (1968).
- (83) H. Brummer, *J. Organometal. Chem.*, 12, 517 (1968).
- (84) J. Muller and H. Dorner, *Angew. Chem.*, 85, 867 (1973).

- (85) D. F. Shriver and A. Alich., *Coord. Chem. Rev.* 8,15 (1972).
- (86) A. S. Kasenally, R. S. Nyholm and M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (A)* (1965) 5343.
- (87) C. E. Coffey, J. Lewis and R. S. Nyholm., *J. Chem. Soc.* (1964) 1741.
- (88) J. M. Burlitch, *J. Organometal. Chem.* 9 (1967) P. 9.
- (89) W. Hieber and R. Breu, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 1259, - 1270.
- (90) W. Hieber and U. Teller, *Z. Anorg. und allgem. Chem.*, 249 (1942) 43.
- (91) P. Braunstein and J. Dehand, *J. Organometal. Chem.*, - 81 (1974) 123.
- (92) M. I. Bruce, G. Shaw and F.G.A. Stone, *Chem. Commun.*, (1971) 1288.
- (93) *Ibid*, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1781.
- (94) *Ibid*. (1972) 1082.
- (95) E. G. Pearson et J. Dehand, *J. Organometal. Chem.*, - 16 (1969) 485.
- (96) D. Moras, J. Dehand et R. Weiss, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 267C (1968) 1471.
- (97) P. Braunstein, *These Strasbourg* (1971)-*Arch. CNRS AO* 6254.
- (98) P. Braunstein et J. Dehand, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 497.
- (99) D. J. Patmore et W.A.G. Graham, *J. Chem. Soc. Chem.-Commun.* (1967) 7.
- (100) J. Dehand and J. F. Neming, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 10, 875 (1974).
- (101) D. J. Patmore et W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 6 - - (1967) 1879.

- (102) S. A. Fieldhouse, B. H. Freeland et R. J. O'Brien, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1969) 1297.
- (103) J. R. Moss et W.A.G. Graham, J. Organometal. Chem., - 23 (1970) C23.
- (104) W.A.G. Graham, Inorg. Chem., 7 (1968) 315
- (105) D. J. Patmore and W. A. G. Graham, Inorg. Chem., 6 - (1967) 789.
- (106) G. Bor and L. Marko, Chem. and Ind. (London) (1963)- 912.
- (107) A. R. Nanning, J. Chem. Soc. (A) (1968) 1018.
- (108) H. Behrens and W. Aquila, Z. Anorg. und allgem. - - Chem. 356 (1967) 8.
- (109) A.T.T. Hsieh and M. J. Mays, J. Organometal. Chem., - 36 (1972) 157.
- (110) J. F. Tilney-Bassett, J. Chem. Soc., (1963) 4784.
- (111) J. Knight and M. J. Mays, J. Chem. Soc. Dalton - - (1972) 1022.
- (112) Ibid J. Chem. Soc. (A) (1970) 654.
- (113) J. Martinengo, P. Chini, V. B. Albano, F. Cariati, J. Organometal Chem., 59 (1973) 379.
- (114) J. Dehand and J. F. Nanning, Inorg, Nucl. Chem. Lett. 10 (1974) 875.
- (115) P. Braunstein, J. Dehand and J. F. Nanning, J. Organometal. Chem., 92 (1975) 117.
- (116) F. J. Hollander, M. L. Caffery and D. Coucouvanis, - Paper presented at the 167 th National Meeting of -- the Amer. Chem. Soc., April (1974). Manuscript in -- preparation for submittal to J. Amer. Chem. Soc.
- (117) F. J. Hollander, D. Coucouvanis, J. Amer. Chem. Soc. 96 (17) 5646 (1974).
- (118) A. F. Wells, Z. Krist, J. Amer. Chem. Soc. 94 (1936) 447.

- (119) S. A. Bezman, M. R. Churchill, J. A. Osborn and J. -
Wormald, J. Amer. Chem. Soc. (1971) 93, 2063.
- (120) A. Cairncross and W. A. Sheppard, J. Amer. Chem. Soc.
93 (1971) 247.
- (121) M. Mc. Partlin, R. Mason and L. Malatesta, Chem. - -
Commun., 1969, 334.
- (122) O. M. Abu Salah and M. I. Bruce, J. Chem. Soc. Chem.
Commun. 858 (1972).
- (123) G. Van Koten, A. I. Leusink, and J. G. Noltes, Inorg.
Nucl. Chem. Lett., 7 (1971) 227.
- (124) J. M. Guss, R. Masson, K. M. Thomas, G. Van Koten, -
and J. G. Noltes J. Organometal, Chem., 40 (1972) C79.
- (125) P. W. R. Corfield and H.M.M. Shearer, cited in G. E.
Coates, M. L. H. Green and K. Wade, eds, Organometal-
lic Compounds vol. 2; Transition metals, Methuen, -
London 1968, pp. 274 y 278; G. E. Coates and C. Par-
kin, Adv. Chem. Coordination Compounds (1961) 173.
- (126) K. P. Klein and C. R. Hauser, J. Organometal. Chem.,
32 (1967) 1479.
- (127) P. B. Fleming, Ph. D. Thesis, Iowa State University,
Ames, Iowa (1968).
- (128) P. B. Fleming, L. A. Mueller and R. E. Mac Carley, -
Inorg. Chem. 6, 1 (1967).
- (129) A. Broll, D. Juza and H. Schafer, Z. Anorg. Allg. --
Chem., 382, 69 (1971).
- (130) F. W. Koknat, J. A. Parsons and A. Vongvusharintra, -
Inorg. Chem., 13 (7) 1699 (1974).
- (131) E. O. Fischer and F. Hafner, Z. Naturforsch 13 (10)-
665 (1955).
- (132) E. O. Fischer, F. Scherer and H.O. Stahl, Chem. Ber.,
93, 2065 (1960).
- (133) E. O. Fischer and H. P. Kogler, Chem. Ber., 90, 250-
(1957).

- (134) C. Palm and E. O. Fischer, *Tetrahedron Lett.* 253 -- (1962).
- (135) E. O. Fischer, and M. W. Schdmit, *Chem. Ber.*, 99, - 2206 (1966).
- (136) (a) E. O. Fischer and R. Bottcher, *Chem. Ber.*, 89,- 2387 (1956).
(b) E. O. Fischer and F. Rohrscheld; *Z. Naturforsch*, B, 17, 483 (1962).
- (137) E. O. Fischer and C. Elschenbroich, *Chem. Ber.*, 103, 162 (1970).
- (138) E. O. Fischer and H. D. Lindner, *J. Organometal.* -- *Chem.* 1, 307(1964); 2, 222 (1964).
- (139) R. B. King, D. M. Braitsch and Pramesh N. Kapoor, *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1) 60 (1975).
- (140) D. L. Kepert "The Early Transition Metals" Academic Press, London (1972).
- (141) P. C. Healy, D. L. Kepert, D. Taylor and A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton* 646 (1973).
- (142) D. L. Kepert, Ross. E. Marshall and D. Taylor, *J. - Chem. Soc. Dalton* pág. 506.
- (143) W. C. Dorman and R. E. Mac Carley, *Inorg. Chem.*, 13 (2) 491 (1974).
- (144) R. A. Walton, *Prog. Inorg. Chem.*, 16, 1 (1972).
- (145) D. G. Holah, A. N. Hughes and B. C. hui, *Can. J. -- Chem.* 50, 3714 (1972).
- (146) B. H. Robinson and J. E. Ferguson, *J. Chem. Soc.* -- (1964) 5683.
- (147) M. J. Bennett, F. A. Cotton and B. M. Foxman, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1563.
- (148) D. L. Kepert and K. Vrieze, *Halogen Che mistry* Vol. 3 p-1 Ed V Gutman, Academic Press, London.
- (149) F. A. Cotton, N. F. Curtis and W. R. Robinson, - - *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1696.

- (150) F. A. Cotton and B. M. Foxman, *Inorg. Chem.*, 7 - - (1968) 2135.
- (151) F. A. Cotton, C. Oldham and W. R. Robinson, *Inorg.-Chem.*, 5 (1966) 1798.
- (152) M. J. Bennett, W. K. Bratton, F. A. Cotton and W. - R. Robinson, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1570.
- (153) F.A.C., W. R. Robinson and R. A. Walton, *Inorg. -- Chem.* 6 (1967) 214.
- (154) F. A. Cotton, C. Oldham and R. A. Walton, *Inorg, -- Chem.* 6 (1967) 214.
- (155) F. Bonati and F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 6 (1967)-1353.
- (156) Preliminary account. H. D. Kaesz, S.A.R. Knox, J. - W. Koepke and R. B. Safliant, *Chem. Commun.* 477 - - (1971).
- (157) R. Salliant, G. Barcelo and H. D. Kaesz, *J. Amer. - Chem., Soc.*, 92, 5739 (1970).
- (158) F. Piacenti, M. Bianchi, P. Frediani and E. Benedetti, *Inorg. Chem.* 10, 2759 (1971).
- (159) R. Mason and A.I.M. Rae, *J. Chem. Soc. A*, 778 (1968).
- (160) D.B.W. Yawney and F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*502- (1969).
- (161) S.A.R. Knox and F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A* 2559- (1969).
- (162) J. W. Koepke, J. R. Johnson, S.A.R. Knox and H. D.-Kaesz, see following paper.
- (163) S.A.R. Knox and H. D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 4594 (1971).
- (164) E. H. Braye, L. F. Dahl, W. Hubel and D. L. Wapler, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4633.

- (165) M. R. Churchill, J. Wormald, J. Knigth and M. J. -- Mays, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3073.
- (166) B.F.G. Johnson, J. Lewis and I. G. Williams, *J. - - Chem. Soc., A.* (1970) 901.
- (167) A. Sirigu, M. Bianchi and E. Benedetti, *Chem. - - Commun.* (1969) 596.
- (168) R. Mason and W. R. Robinson, *Chem. Commun.*, (1968)-468.
- (169) V. G. Albano, M. Sansoni, P. Chini and S. Martinengo, *J. Chem. Soc. Dalton* (1973) 651.
- (170) R. P. Stewart, U. Anders and W. A. G. Graham, *J. Or ganometal. Chem.* 32 (1971) C49.
- (171) C. R. Eady, B.F.G. Johnson and J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972)C39.
- (172) M. Kilner, *Adv. in Organometallic Chem.*, 10; 129 - (1972).
- (173) M. Dekner and G. R. Knox, *Chem. Commun.*, 1967, 1243.
- (174) H. Alper, *Inorg. Chem.*, 11, 976 (1972).
- (175) S. Otsuka, A. Nakamura and T. Yoshida, *Inorg. Chem.* 7, 261 (1968).
- (176) J. Muller, H. Dorner and F. H. Kohler, *Chem. Ber.*, -106, 1122 (1973).
- (177) E. Koerner Von Gustorf and R. Wagner, *Angew. Chem.-Internat. Edit.* 10,910 (1971).
- (178) E. Sappa and L. Milone, *J. Organometal. Chem.*, 61,-383 (1973).
- (179) A. J. Canty, B. F. G. Johnson and J. Lewis, *J. Orga nometal, Chem.*, 43 (1972)C35.
- (180) A. J. Canty, A.J.P. Domingos, B.F.G. Johnson and J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton* (1973) 2056.

- (181) L. F. Dahl and D. L. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* 84- (1962) 2450.
- (182) R. Mason and K. M. Thomas, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972)C39.
- (183) I. Wender and P. Pino *Organic Syntheses via Metal - carbonyl*, Interscience, 1967, p. 129.
- (184) W. A. Jackson, B.F.G. Johnson, J. Kelland, J. Lewis, J. Schorpp, *J. Organometal. Chem.*, 88 (1975)C17.
- (185) G. Cetini, G. Gambino, E. Sappa and M. Valle, *J. Organometal. Chem.* 17 (1969) 437.
- (186) B.F.G. Johnson and S. Bhaduri, *Chem. Commun.*, 1973, 650.
- (187) B. L. Haymore and J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, -- 1974, 96, 3325.
- (188) S. Cenini, R. Ugo, G. La Monica, and S. D. Robinson, *Inorg. Chim. Acta*, 1972, 6, 182.
- (189) J. Chatt and P. Chini, *J. Chem. Soc. (A)* 1970, 1538.
- (190) R. Bau, J. C. Burt, S. A.R. Knox, *Chem. Commun.* 726. (1973).
- (191) T. J. Katz, N. Acton, and J. Mc Ginnis *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 6205.
- (192) D. F. Hunt and J. W. Russell, *J. Amer. Chem. Soc.* - 1972, 94, 7198.
- (193) W. Weidemuller and K. Hafner, *Angew. Chem.*, 1973, - 12, 925.
- (194) A. Brookes, J. Howard, S.A.R. Knox, *Chem. Commun.* - (1973) 587.
- (195) J. Howard, S.A. R. Knox, and F.G.A. Stone, *Chem. - Commun.* 1974, 452.
- (196) A.C. Szary, S.A.R. Knox, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton* 1974, 662.

- (197) Prepared by Drs. J. M. Bellama and J. B. Davison, - Maryland University.
- (198) A. Brookes, J. Howard, S.A.R. Knox, G. Stone, Chem. Commun., 1973, 587.
- (199) F. A. Cotton, A. Davison, T. J. Marks and A. Musco, J. Am. Chem. Soc., (1969) 91, 6598.
- (200) M. I. Bruce, M. Cooke and M. Green, J. Organometal. Chem. 1968, 13, 227.
- (201) The other is currently the subject of an x ray - - diffraction study by Professor R. Bau.
- (202) S.A.R. Knox and F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A 1969, 2559.
- (203) F.L. 'Eplattenier, P. Matthys and F. Calderazzo, -- Inorg. Chem., 9 (1970) 342.
- (204) E. Koerner von Gustorf, M. C. Henry, R. E. Sacher - and C. Di Pietro, Z. Naturforsch B, 21 (1966) 1152.
- (205) P. L. Stanghellini and R. Rossetti, Atti Accad. - - Sci. Torino 105 (1970-1) 391.
- (206) M. M. Bagga, P.E. Baikie, O.S. Mills, Chem. Commun. (1967) 1106.
- (207) P.E. Baikie and O.S. Mills, Chem. Commun. (1967) -- 1228.
- (208) A. J. Deeming and M. Underhill, J. Organometal. - - Chem., 42 (1972)C60.
- (209) S.A.R. Knox and H.D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., 93,- 4594 (1971).
- (210) H.D. Kaesz, Chem. Brit., 9, 344 (1973).
- (211) J. W. Koepke, J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 97, - 3947 (1975).
- (212) R. P. Ferrari, G. A. Vaglio, O. Gambino, M. Valle, - J. Chem. Soc. Dalton 1998 (1972).
- (213) C. Hoogzand and W. Hubel "Organic Syntheses via metal carbonyls" Vol. 1 pp. 343-367.

- (214) M. Valle, G. Cetini, O. Gambino and E. Sappa Atti.-
Accad. Torino, 105, 913 (1969).
- (215) G. A. Vaglio, O. Gambino, R.P. Ferrari and G. Cetini,
Inorg. Chim. Acta 7, 193 (1973).
- (216) G. Ferraris and G. Fervasio, J. Chem. Soc., Dalton-
1057 (1972).
- (217) O. Gambino, G. A. Vaglio, R. P. Ferrari, J. Organometal.
Chem. 30, 381 (1971).
- (218) C. W. Bradford, R. S. Nyholm, Chem. Commun. 1972, -
87.
- (219) G. J. Gainsford, J. M. Guss, J. Organometal, Chem.-
1972, 40, C70.
- (220) C. W. Bradford and R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. Dal-
ton 1973, 529.
- (221) M.I. Bruce, G. Shaw and F.G.A. Stone, J. Chem. Soc.
Dalton 1972, 2094.
- (222) A. J. Deeming, R. S. Nyholm, Chem. Commun. 1972, --
224.
- (223) A. J. Deeming and R. E. Kimber, unpublished work.
- (224) A. J. Deeming and M. Underhill, J. Organometal. - -
Chem., 1972, 42 C60.
- (225) A. J. Deeming, R. E. Kimber and M. Underhill, J. --
Chem. Soc. Dalton 2589 (1973).
- (226) R. P. Ferrari, G. A. Vaglio, J. Chem. Soc. Dalton -
(1972) 1998.
- (227) A. J. Deeming, S. Hasso, Proc. XVth I.C.C.C. Dublin,
Ireland, 1974, p-435.
- (228) C. Gambino, G. A. Vaglio et al, J. Organometal. - -
Chem. 30 (1971) 381.
- (229) J.K.M. Sanders and D. H. Williams, Nature, 240 - -
(1972) 385

- (230) Results to be published.
- (231) C. Hoogzand and W. Hubel, Proc. VIIIth I.C.C.C. - - Vienna, Austria, 1964, p. 258.
- (232) A.A. Hock and O.S. Mills, Proc. Chem. Soc., (1958)-223.
- (233) G. Cetini, O. Gambino, E. Sappa, J. Organometal. -- Chem., 17 (1969) 437.
- (234) R. P. Dodge, O. S. Mills and V. Schomaker, Proc, -- Chem. Soc. (1963) 380.
- (235) A. J. Deeming and M. Underhill, J. Organometal. - - Chem. 42 (1972)C60.
- (236) Ibid. J. Chem. Soc. Dalton (1974) 1415.
- (237) E. Sappa, O. Gambino, L. Milone, J. Organometal. -- Chem. 39 (1972) 169.
- (238) G. Gervasio and G. Ferraris, Cryst, Structure Commun. (Parma Italy) 3, 1973, 447.
- (239) P. Chini and V. Albano, J. Organometal, Chem., 15. - 433 (1968).
- (240) Ibid. 16, 471 (1969).
- (241) P. Chini, Inorg. Chem., 8, 1206 (1969).
- (242) L. Malatesta, G. Caglio and M. Angoletta, Chem. - - Commun., 533 ((1970)).
- (243) P. Chini, S. Martinengo, Gazz Chim. Ital., 102, 330- (1972).
- (244) Ibid, Inorg. Chim. Acta. 3, 299 (1969).
- (245) Ibid. 3, 21 (1969).
- (246) P. Chini and S. Martinengo, Inorg, Chim. Acta 3, 315 (1969).
- (247) Ibid. to be published.
- (248) R. Whyman, Chem. Commun., 230 (1970).

- (249) P. Chini and S. Martinengo, to be published.
- (250) Ibid., *J. Organometal. Chem.* 27, 389 (1971).
- (251) J.A. Mc Cleverty and G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 8, 211 (1966).
- (252) S. Martinengo and P. Chini, *Gazzatta Chimica Italiana*, 102 344 (1972).
- (253) D. Budd, R. Chuchman, D. G. Holah, A. N. Hughes and B. C. Hui *Can. J. Chem.* 50, 1008 (1972).
- (254) D. G. Holah, A. N. Hughes and B. C. Hui., *Can. J. Chem.* 50, 2442 (1972).
- (255) R. Cramer, *Inorg. Chem.*, 1,722 (1962).
- (256) J. P. Collman, F. D. Vastine and W. R. Roper., *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 2282.
- (257) R. S. Nyholm and K. Vrieza., *Proc. Chem. Soc.*, - - (1963) 138.
- (258) Ibid *J. Chem. Soc.*, (1965) 5331.
- (259) V. G. Albano, M. Sansoni, P. Chini and S. Martinengo *J. Chem. Soc. Dalton* (1973) 651.
- (260) A. Mangia, C. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton.*, (1973) 2557.
- (261) L. Coghi, C. Pelizzi, *Gazz Chim. Ital.*, in press.
- (262) A. A. Vleek and F. Basolo, *Inorg., Chem.*, 5 (1966)-156.
- (263) J. F. Young, R. D. Gillard and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1964) 5176.
- (264) J. V. Kingston, *Inorg., Nucl. Chem. Lett.*, 4 (1968) 65.
- (265) J. Chatt, N. P. Johnson and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* (1967) 604.
- (266) L. Malatesta, G. Caglio and M. Angoletta, *Inorg. Syntheses*, 1972, 13, 95.

- (267) L. Malatesta and G. Caglio, *Chem. Commun.*, 1967, --
420, 564.
- (268) *Ibid* (1970) 532.
- (269) R. Whyman, *J. Organometal. Chem.*, 1970, 24, C35.
- (270) F. Zingales, F. Canziani, *Rend. Sci. A*, 1962, 96, -
771.
- (271) U. Sartorelli, S. Martinengo, VIIIth Internat. - -
Conf. Coordination Chemistry., 1970, 1,144.
- (272) V. Albano, P. L. Bellon and V. Scatturin, *Chem. - -*
Commun. 1967, 730.
- (273) C. H. Wei, G. R. Wilkes and L. F. Dahl, *J. Am. Chem.*
Soc. 1967, 89, 4792.
- (274) M. C. Baird. *Progress in Inorg. Chemistry* 9, (1968)
pág. 1.
- (275) N. S. Vyazankin, *Organometal. Chem. Rev. A*, 3 (1968)
323.
- (276) G. Dolcetti, M. Nicolini, *J. Chem. Soc. A* (1969) --
1387.
- (277) R. G. Pearson and J. Dehand, *J. Organometal. Chem.*,
16 (1969) 485.
- (278) R. G. Hayter, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1031.
- (279) G. B. Rauffman, *Inorg., Syntheses*, 7 (1963) 251.
- (280) F. Kraussand, F. Brodkorb, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, -
165 (1927) 76.
- (281) P. Braunstein and J. Dehand, *J. Organometal. Chem.*,
24 (1970) 497.
- (282) R. D. Gillard, R. Ugo, *Chem. Commun.*, 1966, 869.
- (283) R. Ugo, G. La Monica, F. Cariati, *Inorg., Chim. Ac*
ta, 1979 4,390.
- (284) C. A. Tolman, W. C. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972,
94, 2669.

- (285) F. Glockling, T. Mc Bride, *Inorg. Chim. Acta* in the press.
- (286) M. A. Bennett and D. L. Milner, *J. Am. Chem. Soc.*, - 1969, 91, 6983.
- (287) Present in part at the 165th National Meeting of the Am. Chem. Soc. Dallas, Texas, April 1973.
- (288) S. Martinengo and P. Chini, *Gazz. Chim. Ital.* 102, - 344 (1972).
- (289) G. Booth and J. Chatt, *J. Chem. Soc. A*, 2131 (1969).
- (290) With Na-K alloy as a reducing agent.
- (291) A. Tamaki and J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Dalton* - - (1973) 2620.
- (292) G. Van Koten and J. G. Noltes, *Chem. Commun.*, (1972) 940.
- (293) A. J. Leusink, G. Van Koten, *J. Organometal, Chem.* - 55 (1973) 419.
- (294) G. Van Koten and J. G. Noltes, *J. Organometal, Chem.* 80 (1974) C56.
- (295) L. Malatesta, L. Naldini, *Chem. Commun.*, 1965, 212.
- (296) M. Mc Partlin, R. Mason, *Chem. Commun.* 1969, 334.
- (297) P. L. Bellon, F. Cariati, *Chem. Commun.*, 1971, 1423.
- (298) L. Naldini, personal communication.
- (299) C. E. Coffey, J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1741.
- (300) R. J. Haines, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc. A* (1967) - 46.
- (301) C. C. Addison and W. D. Halstead, *J. Chem. Soc.* -- A1236 (1966).
- (302) L. E. Topol, S. W. Maver, *J. Phys. Chem.*, 64, 682 -- (196).

- (303) C.H. Wei and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1351 (1969).
- (304) F. A. Cotton, B. A. Frenz, *J. Organometal Chem.*, **50**, 227 (1973).
- (305) M. R. Churchill, J. Wormald, J. Knight, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, **93**, 3073.
- (306) M. R. Churchill and J. P. Fennessey, *Inorg. Chem.*, - **1968**, **7**, 1123.
- (307) C. W. Burnham., *Amer. Mineral*, **1966**, 51, 159.
- (308) A. D. Rae, *Acta Cryst.*, **1965**, 19, 683.
- (309) A.J.C. Wilson, *Nature.*, **1942**, 150, 152.
- (310) J. G. Bullit, F. A. Cotton and T. Marks, *J. Amer. -- Chem. Soc.*, **92** (1970) 2155.
- (311) P. Chini, *Inorg. Chem.*, **1969**, **8**, 1206.
- (312) V. G. Albano, P. Chini, *Chem. Commun.*, **1968**, 163.
- (313) P. Chini and V. G. Albano., *J. Organometal, Chem.*, - **1968**, 15 433.
- (314) *Ibid* **1968**, 15, 423
- (315) *Ibid* **1969**, 16, 471.
- (316) *Ibid* **1969**, 16, 461.
- (317) G. R. Wilkes, Ph. D. Thesis University of Wisconsin, Madison (1965).
- (318) C. H. Wei, G. R. Wilkes, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 4792.
- (319) *Ibid*, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 2384.
- (320) S. Martinengo, P. Chini, *J. Organometal. Chem*, **59** -- (1973) 379.
- (321) D. Sayre, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 93.
- (322) H. Hauptman and J. Karle *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 92

- (323) G. Bor, G. Sbrignadello and F. Cariatti, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 357.
- (324) S. Martinengo, P. Chini, *J. Organometal. Chem.*, 88 - (1975) 381.
- (325) R. Bau and Selby A. R. Knox, *J. Organometal. Chem.* - 82 (1974) C43.
- (326) Pierluigi Bellon, M. Martinengo and Mirella, *J. Chem. Soc. Dalton* 2423 (1973).
- (327) G. Ferraris, Giuliana Gervasio, *J. Chem. Soc. Dalton* 1933 (1973).
- (328) A. Alich, N. J. Nelson, D. Strobe, *J. Chem. Soc. Dalton* 11, 2976 (19-72).
- (329) J. R. Mossand, W. A. G. Graham, *Chem. Commun.*, 835 - (1970).
- (330) H. M. Powell and R.V.G. Ewens, *J. Chem. Soc.* 286 - - (1939).
- (331) C. H. Wei and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1351 (1969).
- (332) J. Knight and M. J. Mays, *Chem. Commun.*, 1006 (1970).
- (333) P. Greatex and N. N. Greenwood, *Discuss Faraday Soc.*, 47, 126 (1969).
- (334) Trinh-Toan, W. P. Felhammer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 3389 (1972).
- (335) W. M. Reiff, H. Steinfink and I. Grey, *J. Solid State Chem* in press. see too Greenwood, *J. Chem. Soc. A* -- (1967) 1908, A. Gerald, P. Inbert, *J. Phys. Chem.* - - Solids 32, 2091 (1971).
- (336) B.F.G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc.* A901 (1970).
- (337) *Ibid.*, *J. Organometal. Chem.* 60 (1973) C25 ref. 5.
- (338) G. Bor, *Chem. Ber* 96 (1963) 2644.
- (339) G. Varaldi, G. Pályi, unpublished results.

- (340) C. E. Strouse and L. F. Dahl, Discuss Faraday Soc. - 1969 (47) 93.
- (341) M. V. Merrit and R. W. Fessenden., J. Chem. Phys. - 1972, 56, 2353.
- (342) M. Kaplan, J. R. Bolton, J. Chem. Phys., 1965, 42, - 955.
- (343) F. A. Cotton and J. M. Troup, J. Amer. Chem. Soc., - 1974, 96, 4155.
- (344) R. Mason and A. J. M. Rae, J. Chem. Soc. A 1968, -- 778.
- (345) E. R. Corey and L. F. Dahl, Inorg., Chem. 1962, 1, - 521.
- (346) O. A. Gansow, A. R. Burke, J. Am. Chem. Soc., 1972, - 94, 2550.
- (347) F. A. Cotton and J. M. Troup Symposium on Metal carbonyl chemistry' Ettal, July, 1974.
- (348) D. B. W. Wawney and F.G.A. Stone, Chem. Comm., 1968, 619.
- (349) U. Anders and W.A.G. Graham, Chem. Comm., 1967, 186.
- (350) S.A.R. Knox, R.P. Phillips, J. Chem. Soc. Dalton - - (1974) 658.
- (351) J. Evans, B.F.G. Johnson, Chem. Comm., 1973, 807.
- (352) F. A. Cotton, Inorg. Chem., 1966, 5, 1083.
- (353) S. Martinengo, P. Chini, J. Organometal. Chem., 1973, 59, 379.
- (354) O. A. Gansow, A. R. Burke, Chem. Comm., 1972, 456.
- (355) Sinfelt, J. H., J. Catal. 29, 308 (1973).
- (356) Anderson, J. H. J., Conn, P. J., and Brandenberger, - S.G., J. Catal. 16, 404 (1970).
- (357) Ibid J. Catal. 16, 326 (1970).

- (358) Ollis, D. F., J, Catal. 23, 131 (1971).
- (359) Hoffman. D. W., J. Catal. 27, 374 (1972).
- (360) J. Catal. 35, 162-165 (1974).
- (361) Bamford and Finch, Proc. Roy. Soc. A, 1963, 268, 553.
- (362) Ibid Trans. Faraday Soc., 1963, 59, 118.
- (363) Ibid 1963, 59, 540.
- (364) Ibid 1963, 59, 548.
- (365) Ibid Z. Naturforsch, 1962, 17b, 500
- (366) Ibid 1962, 17b, 804
- (367) Bamford, Eastmond and Maltman, Trans. Faraday Soc., --
1964, 60, 1432.
- (368) C. D. Bamford, Trans. Faraday Soc., 61, 1965, 267.
- (369) W. Strohmeyer and P. Hartmann, Z. Naturforsch 20 b --
(1965) 513.
- (370) Decker and G. R. Knox, Chem. Comm., (1967) 1243.
- (371) R. D. Cramer, F. L. Jenner, R. V. Lindsey Jr., J. Am.-
Chem. Soc. 85 (1963) 1592.
- (372) H. A. Tayim and J. C. Bailar Jr. J. Am. Chem. Soc. 89-
(1967) 4330.
- (373) L. P. van't Hoff and B. F. Linsen, J. Cat. 7 (1967) -
295.