

REVISTA
DE LA
ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICO-QUIMICAS Y NATURALES
DE
ZARAGOZA

SERIE 2.^a

TOMO XXVII

Núm. 1



1972

INDICE DE MATERIAS

J. CASAS y J. PORTA. — <i>Sobre la influencia del rayo sagital en la esfericidad de la onda emergente en un sistema óptico</i>	5
A. LAGUNA, P. ROYO y R. USÓN. — <i>Perfluoro organoderivados de oro (III)</i>	19
P. LAHUERTA PEÑA y R. USÓN. — <i>Preparación y estudio de compuestos organometálicos de titanio (IV)</i>	75
A. MESQUIDA. — <i>Aportación al estudio de los carbohidratos por espectroscopia infrarroja</i>	121

SOBRE LA INFLUENCIA DEL RAYO SAGITAL EN LA ESFERICIDAD DE LA ONDA EMERGENTE EN UN SISTEMA OPTICO

P O R

J. CASAS y J. APORTA

Departamento de Física Fundamental. Cátedra de Optica.
Universidad de Zaragoza. (España)

Abstract

The extrameridian light patterns (spot-diagram) is studied for on optical system (ocular M-II-3).

A correction method (for primary aberration) is intending by minimizing the height difference between the principal ray and the marginal sagtial ray spots on the plane (comatic plane) passing through the intersection of the upper and lower meridian rays.

By using this new optimization method on the previous optical system it is shown that the aberrations are reduced and their values are in the tolerance range. The spot diagram shown good symmetry around the principal ray.

By studying the field aberration it is shown that there could be a new method to reduce also these aberrations the tolerance range.

Introducción

El proyecto de los sistemas ópticos y la corrección de sus aberraciones constituyen un problema que cada autor ataca a su modo. Esta variada multiplicidad de métodos es claro indicador de que ninguno es definitivo.

Entre la literatura que poseemos actualmente refiriéndose a estos problemas podemos citar las obras de A. E. Conrady (1); F. F. Sliusarev (2); H. Chretien (3) y J. Burcher (4) En todas ellas se intenta la corrección de los sistemas ópticos basándose en una teoría algebraica de las aberraciones en plano meridiano, tratándose tan sólo las cinco aberraciones clásicas de Seidel; pero cualquier calculador experimentado sabe hoy que un sistema puede alcanzar un excelente grado de corrección en plano meridiano y producir una imagen deplorable debido al comportamiento de la luz extrameridiana.

Se hace, por tanto, necesario investigar el comportamiento de los sistemas ópticos respecto a la luz extrameridiana.

Estos estudios fueron comenzados por C. Oñate (5) en su memoria doctoral en la que pensando en mejorar la esfericidad de la onda emergente, se sentó la tesis de que si además del coma en plano meridiano se corregía el astigmatismo del rayo principal y de los rayos superior e inferior de pupila, el sistema tendría una amplia zona en el área de la pupila para la cual toda la luz debería ser a la salida normal a una esfera.

Esta idea de que la superficie de onda emergente correspondiente a un haz de rayos sea esférica, es idea que ha presidido siempre al calculador, y así vemos como antigua-

mente, cuando se intentaba corregir un sistema, lo primero que se hacía como algo inexcusable era corregir la aberración esférica, lo que aseguraba en el haz de eje onda emergente esférica y se esperaba confiadamente en que esta esfericidad se extendiera a los haces de campo.

A la vista de los resultados obtenidos por C. Oñate se pensó, y en esto consiste este trabajo, en la posibilidad de obligar a un sistema a que diese una onda esférica emergente para un haz de campo, exigiéndole simplemente que los impactos del rayo principal y el del borde de pupila del haz sagtial (que entran por *pupila de entrada* (PE) a la misma altura) sobre el plano comático (PC) estén a la misma altura. Entendiendo por (PC) al plano perpendicular al eje del sistema que pasa por el punto de corte de los rayos superior e inferior.

I. Marcha de rayos cruzados

De todos los métodos que distintos autores se han ideado para simplificar al máximo la marcha de rayos cruzados, nosotros hemos elegido el propuesto por Morais (6), sustancialmente modificado para adaptarlo mejor a nuestro estudio.

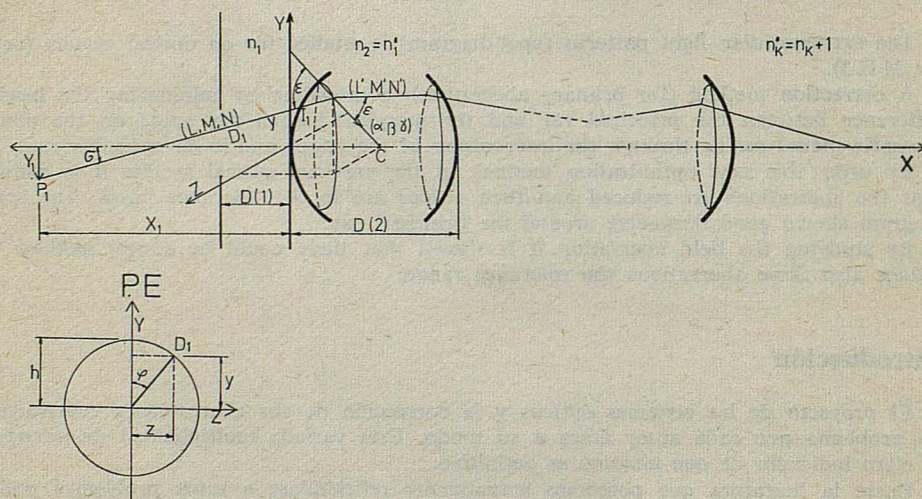


FIG. 1

Sean

$$\begin{cases} y = ax + b \\ z = cx + d \end{cases} \quad (1,1)$$

las ecuaciones que definen el rayo incidente $\overline{P_1 I_1}$ que pasa por el punto objeto $P_1(x, y, 0)$ y por el punto $P_1(x = D_1, h \cos \varphi, h \sin \varphi)$ donde el rayo incidente corta a la PE.

Sustituyendo en (1,1) las coordenadas de P_1 y D_1 se obtiene

$$\begin{cases} y = ax_1 + b \\ z = cx_1 + d \end{cases} \quad y \quad \begin{cases} h \cos \varphi = a(x_1 - D_1) + b \\ h \sin \varphi = c(x_1 - D_1) + d \end{cases} \quad (1,2)$$

sistemas que permiten calcular los parámetros del rayo incidente

$$\begin{aligned} a &= \frac{Y_1 - h_1 \cos \varphi}{X_1 + D_1} & b &= \frac{Y_1 D_1 - h_1 X_1 \cos \varphi}{X_1 + D_1} \\ c &= -\frac{h_1 \sin \varphi}{X_1 + D_1} & d &= \frac{h_1 X_1 \sin \varphi}{X_1 + D_1} \end{aligned} \quad (1.3)$$

Conocidos los parámetros del rayo incidente, puede calcularse la intersección de dicho rayo con la primera superficie, sin más que resolver el sistema formado por:

- ecuación del rayo
- ecuación de la superficie

$$\begin{cases} Y = ax + b & (1, 4a) \\ Z = cx + d & (1, 4b) \\ O = x^2 + y^2 + z^2 - 2RX & (1, 4c) \end{cases}$$

Sustituyendo (1,4 a) y (1,4 b) en (1,4 c) se obtiene

$$x^2 (1 + a^2 + c^2) + 2X \cdot (ab + cd - R) + b^2 + d^2 = 0$$

donde x toma los valores

$$x = \frac{(R - ab - cd) \pm \sqrt{(R - ab - cd)^2 - (1 + a^2 + c^2)(b^2 + d^2)}}{1 + a^2 + c^2} \quad (1.5)$$

cuando

$$(R - ab - cd) = 0, \quad x \text{ es imaginario.}$$

Si $(R - ab - cd) < 0$, se tiene para la x la solución

$$x = \frac{(R - ab - cd) + \sqrt{(R - ab - cd)^2 - (1 + a^2 + c^2)(b^2 + d^2)}}{1 + a^2 + c^2} \quad (1.6)$$

y para $(R - ab - cd) > 0$.

$$x = \frac{(R - ab - cd) - \sqrt{(R - ab - cd)^2 - (1 + a^2 + c^2)(b^2 + d^2)}}{1 + a^2 + c^2}$$

Para calcular y , basta sustituir el valor de x en las ecuaciones (1,4 a, b).

Por simplicidad en el cálculo se expresan los coeficientes a , b , c , y d en función de en función de los cosenos directores (L , M , N) obteniéndose

$$a = \frac{M}{L} \quad y \quad c = \frac{N}{L}$$

y si en vez de pasar el rayo por el origen, pasa por el punto $(-D, b, d)$, se tiene

$$\begin{cases} Y = a(X - D) + b \\ Z = c(X - D) + d \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} b = a(D - X) + Y \\ d = c(D - X) + Z \end{cases} \quad (1.9)$$

El ángulo que forma el rayo con el eje x se puede calcular de la forma

$$M^2 + L^2 + N^2 = 1 = L^2 a^2 + L^2 + L^2 c^2 = L^2 (1 + a^2 + c^2)$$

donde

$$L = \frac{1}{\sqrt{1 + a^2 + c^2}}$$

Si se expresa los coesenos directores del rayo refractado, en función de los del incidente, se puede obtener la marcha del rayo a través de las distintas superficies.

Aplicando las fórmulas de Descartes y Biot-Mosotti se obtienen siendo α , β y γ los cosenos directores del vector unitario en la dirección del radio de la primera superficie

$$\begin{cases} \alpha = 1 - \frac{Z}{R} \\ \beta = -\frac{Y}{R} \\ \gamma = -\frac{Z}{R} \end{cases} \quad (1,11)$$

El ángulo de incidencia es el formado por el radio y por el rayo incidente, y su coseno puede expresarse en función de los cosenos directores

$$\cos \varepsilon = L \cdot \alpha + M \cdot \beta + N \cdot \gamma \quad (1,12)$$

teniendo presente la ley de refracción de Snelius

$$n \sin \varepsilon = n' \sin \varepsilon'$$

que expresada en función de $\cos$ queda

$$\cos \varepsilon' = \frac{\sqrt{n'^2 - n^2 + n^2 \cos \varepsilon}}{n'} = \sqrt{1 - \frac{n^2}{n'^2} + \frac{n^2}{n'^2} \cos^2 \varepsilon} \quad (1,13)$$

con

$$n'^2 - n^2 + n^2 \cos \varepsilon > 0$$

pues en caso contrario habría reflexión total.

Si $\vec{r}$ y $\vec{a}$ son los vectores unitarios en las direcciones del rayo y del radio respectivamente puede ponerse

$$n' (\vec{r}' \wedge \vec{a}) = n (\vec{r} \wedge \vec{a}) \quad (1,14)$$

y multiplicando vectorialmente por $\vec{a}$ se obtiene

$$n' \vec{r}' - n \vec{r} = (n' \cos \varepsilon' - n \cos \varepsilon) \vec{a}$$

ecuación vectorial que nos da tres ecuaciones

$$n' L' - n L = (n' \cos \varepsilon' - n \cos \varepsilon) \alpha \quad (1,15 a)$$

$$n' M' - n M = (n' \cos \varepsilon' - n \cos \varepsilon) \beta \quad (1,15 b)$$

$$n' N' - n N = (n' \cos \varepsilon' - n \cos \varepsilon) \gamma \quad (1,15 c)$$

que permiten calcular los cosenos director del rayo después de la refracción.

De (1,15 a) se obtiene

$$L' = \left(\cos \varepsilon' - \frac{n}{n'} \cos \varepsilon \right) \alpha - \frac{n}{n'} L$$

Sustituyendo el valor de $\cos \varepsilon'$ y $\alpha = (1 - cx)$ queda

$$L' = \left(\sqrt{1 - \frac{n^2}{n'^2} + \frac{n^2}{n'^2} \cos \varepsilon} - \frac{n}{n'} \cos \varepsilon \right) (1 - cx) + \frac{n}{n'} L$$

Haciendo $\sqrt{1 - \frac{n^2}{n'^2} + \frac{n^2}{n'^2} \cos \varepsilon} - \frac{n}{n'} \cos \varepsilon = K$ y sustituyendo x por su valor dado por la fórmula (1,5) se obtiene

$$L' = K \left(1 - \left(1 - \frac{ab + cd}{R} \right) L^2 \pm \sqrt{\left(1 - \frac{ab + cd}{R} \right)^2 L^4 - \frac{b^2 + d^2}{R^2} L} \right) + \frac{n}{n'} L \quad (1,16)$$

De (1,15 b) se deduce que

$$M' = \left(\cos \varepsilon' - \frac{n}{n'} \cos \varepsilon \right) \beta + \frac{n}{n'} M$$

Sustituyendo los valores de $\cos \varepsilon'$ y de β queda

$$M' = - \left(\sqrt{1 - \frac{n^2}{n'^2} + \frac{n^2}{n'^2} \cos^2 \varepsilon} - \frac{n}{n'} \cos \varepsilon \right) \frac{Y}{R}$$

y poniendo y en función de x y sustituyendo M por $a \cdot L$ se tiene

$$M' = -K \frac{ax + b}{R} + \frac{n}{n'} a \cdot L \quad (1,17)$$

Análogamente de (1,15 c) se obtiene para N' la expresión

$$N' = -K \frac{cx + d}{R} + \frac{n}{n'} a \cdot L \quad (1,18)$$

Los parámetros del rayo refractado serán de (1,9)

$$\begin{cases} a' = \frac{M'}{L'} \\ c' = \frac{N'}{L'} \end{cases} \quad (1,8')$$

$$\begin{cases} b' = (D - x) a' + y \\ d' = (D - x) c' + z \end{cases} \quad (1,9')$$

y la ecuación del rayo refractado será pues

$$\begin{cases} y = a' x + b' \\ z = c' x + d' \end{cases} \quad (1,1')$$

Repitiendo este proceso para cada superficie puede hacerse la marcha de dicho rayo a través de los n superficies que componen el sistema objeto problema.

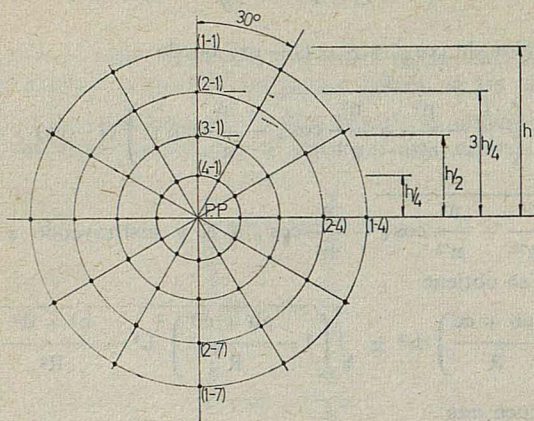


FIG. 2

Por otra parte, variando el punto (D_1) de incidencia del rayo sobre la PE, podemos trazar un determinado número de rayos que barra toda la pupila de entrada (ver figura 2) (será suficiente restringirse a la mitad derecha de la PE, pues la simetría del sistema ahorra el tener que considerar la otra mitad). Este barrido de pupila puede hacerse fácilmente variando los valores de φ y de h (radio de la PE); variando φ de $\pi/6$ en $\pi/6$ grados, con lo cual para un mismo valor de h tenemos 7 rayos. Si se hace variar h de la forma $h_i = n_i \frac{h}{4}$; ($n = 0, 1, \dots, 4$) obtenemos 29 rayos distintos que barren la mitad derecha de la pupila.

Repitiendo para cada uno de ellos la marcha expuesta anteriormente a través de todas las superficies del sistema, puede estudiarse el comportamiento de la luz extraméridiana que entra en el sistema, analizando los impactos de estos rayos en distintos planos $\perp$ al eje del sistema.

Como el rayo a la salida del sistema está expresado por una ecuación del tipo

$$\begin{cases} y = ax + b \\ z = cx + d \end{cases}$$

se puede calcular su intersección con cualquier plano perpendicular al eje del sistema, sin más que sustituir en la ecuación del rayo la coordenada x por la distancia del plano a la última superficie del sistema.

En este trabajo se han calculado los impactos en los planos: paraxial, comático, sagital y tangencial.

Todos los cálculos de este trabajo se han realizado, mediante la programación en Fortran IV, con la ayuda de un ordenador IBM 360.

II. Resultados

Para este trabajo se ha escogido como sistema problema el ocular M-II-3, cuyos datos originales con espesor de aire mínimo habían sido obtenidos por J. Lacasta (7), mediante el estudio del sistema para rayos meridianos.

$r_1 = 620,10$		$n_1 = 1$ (aire)
$r_2 = 110,12$	$d_2 = 15$	$n_2 = 1,72722$
$r_3 = -110,12$	$d_3 = 30$	$n_3 = 1,62291$
$r_4 = 157,31$	$d_4 = 0,2$	$n_4 = 1$ (aire)
$r_5 = -157,31$	$d_5 = 30$	$n_5 = 1,62291$
$r_6 = -638,10$	$d_6 = 15$	$n_6 = 1,72722$
		$n_7 = 1$ (aire)

En principio, se sitúa la PE a una distancia de la primera superficie de $d_1 = 80$ mm. y con un radio de 12,5 mm; y se realiza el estudio para semiángulos de campo de 15° y 21° .

Como es habitual, se realizan los cálculos para focal de 100 mm, con lo que la apertura relativa es $1/4$.

Con estos datos originales, se ha calculado la distribución de luz en los planos anteriormente indicados. Las figuras 3, 4 y 5 muestran el diagrama de impactos de los rayos en los distintos planos.

Los puntos que se encuentran unidos por una línea corresponden a los rayos que entran por la PE sobre la misma circunferencia estas líneas quedan designadas con un 1 si corresponden a los rayos que han entrado por PE sobre una circunferencia de radio $R = h$, y por 2, 3, 4 si $R = 3h/4, h/2, h/4$, respectivamente, un rayo quedará determinado por dos números (a, b) que especifican el punto de incidencia en la PE.

Sabido es que la calidad de las imágenes influye, principalmente, la simetría y el área que ocupa la distribución de luz; influyendo en algunos casos más una condición que la otra. Generalmente se considera que «si el 80 % de luz se encuentra en un 10 % de la superficie imagen, la calidad de ésta es buena y será tanto mejor, cuanto más difundida se encuentre el 20 % de luz restante» (8). Este será el criterio adoptado para valorar la calidad de las imágenes.

a) Ocular M2-III original para $\sigma = 21^\circ$

Según se observa en la fig. 3, el coma y los astigmatismos aunque no son muy grandes, sí son lo suficiente como para que se note su influjo en la calidad de la imagen en los distintos planos, de tal forma que en ninguno de ellos puede decirse que la imagen sea buena.

Los astigmatismos de los rayos meridianos interiores (para una altura de $h_{\max}/2$), toman valores intermedios entre los de borde altura máxima y el valor del astigmatismo del rayo principal.

Según se observa en la fig. 3' que el sistema no es bueno tampoco en la sección meridiana. Su mejor comportamiento en sección meridiana, se obtiene en los planos paraxial y comático.

A medida que la diferencia de alturas de los rayos principal y (14) en plano comático se va haciendo más pequeña, se observa una notable disminución en todas las aberraciones de punto y la imagen adquiere una gran simetría alrededor del impacto del rayo principal en los distintos planos.

La fig. 4 muestra las imágenes en los distintos planos, cuando la diferencia de alturas de los rayos (14) y principal en plano comático es de 0.0086, como se ve, existe una gran simetría en las imágenes en plano paraxial, sagital y comático y estas imágenes

OCULAR M - 2 - III. ORIGINAL. $\sigma = 21^\circ$. Dif. = 0.1193

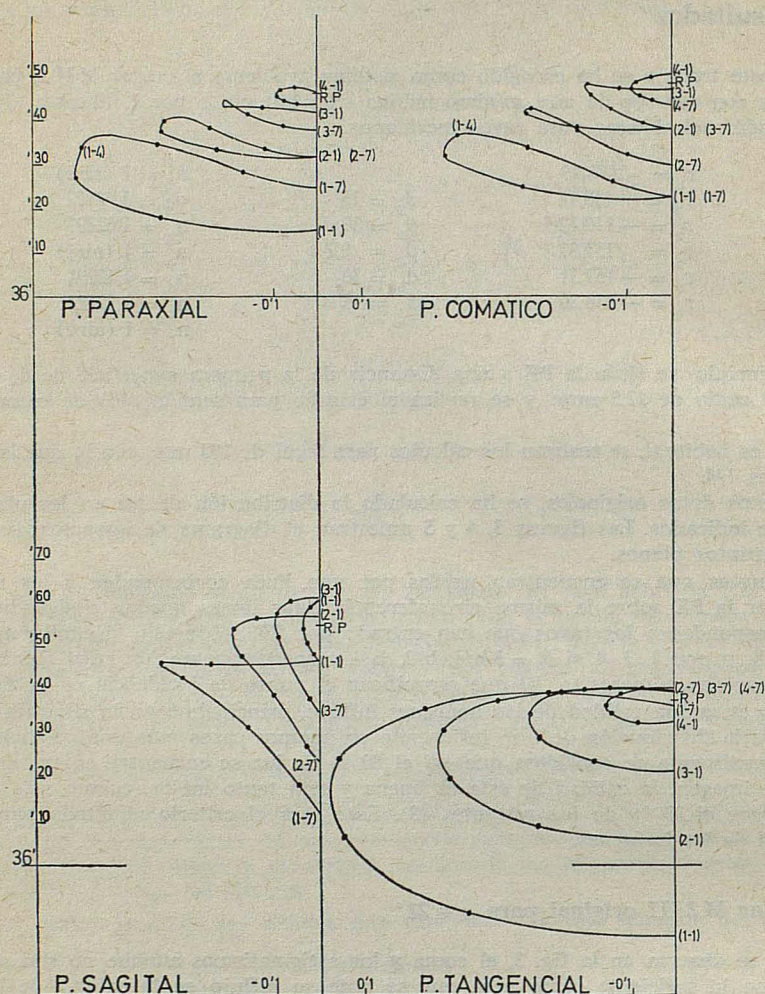


FIG. 3

MARCA DE RAYOS MERIDIANOS $\sigma = 21^\circ$. Dif = 0.1193

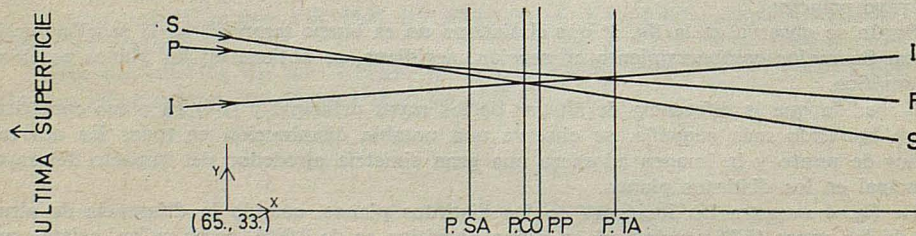


FIG. 3'

OCULAR M - 2 - III. $\sigma = 21^\circ$. Dif = 0.0086

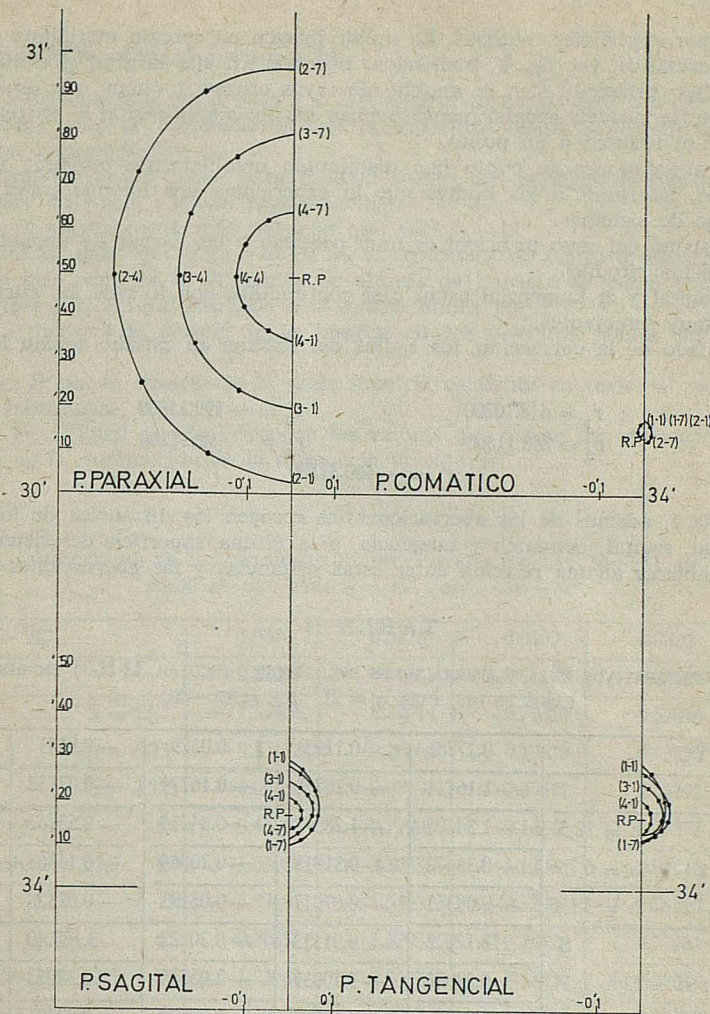


FIG. 4

MARCA DE RAYOS MERIDIANOS. $\sigma = 21^\circ$. Dif = 0.0086

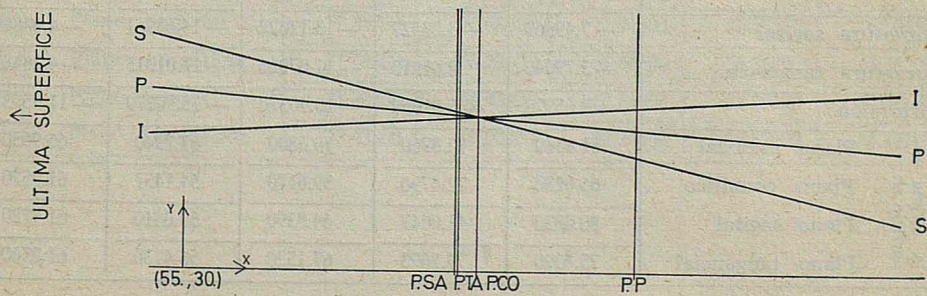


FIG. 4

tienden a ocupar superficies mínimas. La mejor imagen en sección meridiana se encuentra en plano comático, ver fig. 4', pudiéndose observar en ella la gran simetría existente en torno al rayo principal. Con la marcha de rayos cruzados vemos que esto es cierto y que también se pueden aceptar como buenas las de plano sagital y tangencial, pues prácticamente se reducen a un punto.

Todas las aberraciones de punto han disminuido notablemente tomando valores, algunas de ellas, inferiores a los límites que la experiencia nos impone como tolerables para esta clase de sistemas.

El astigmatismo del rayo principal es muy pequeño y las curvas de impacto se aproximan a la forma circular.

El plano sagital y el tangencial están casi confundidos con lo cual las curvaturas toman valores muy semejantes.

En este estado de la corrección, los radios del sistema en estudio toman los siguientes valores:

$$\begin{aligned} r_1 &= 418.10200 & r_3 &= -199.11800 \\ r_2 &= 268.11800 & r_4 &= 92.31100 \\ & & r_5 &= -463.31100 \end{aligned}$$

En la Tabla I, además de las aberraciones, se recogen las distancias de los distintos planos paraxial, sagital, comático y tangencial, a la última superficie del sistema, con el objeto de establecer alguna relación entre estas distancias y las aberraciones de campo.

TABLA 1

VALORES COMPARATIVOS DE LAS ABERRACIONES DEL SISTEMA (OCULAR M-II-3) EN DISTINTOS PASOS DE DIF, PARA $\sigma = 21^\circ$ DIF = YP — YC

DIF = YP — YC		0.2778	0.1193	0.0379	— 0.0141	— 0.0086
Coma		— 1.16474	— 0.26788	— 0.16774	— 0.07133	0.01210
Esférica	h = 12,5	— 1.34408	— 1.28572	— 0.84014	— 0.53763	— 0.45354
	h = 6,75	— 0.33472	— 0.31919	— 0.20864	— 0.13368	— 0.11297
	h = 3,125	— 0.08361	— 0.07971	— 0.05193	— 0.03328	— 0.02815
S		18.12023	0.91113	— 0.30223	3.167.40	0.35261
Astigmatismo h = 12,5	P	6.29076	— 3.70037	— 2.05550	2.32053	— 0.04254
	I	0.04076	— 4.30004	— 1.65570	2.82401	— 1.16708
S		11.59526	— 1.861242	— 1.45028	2.58674	— 0.03300
Astigmatismo h = 6,25	P	6.29076	— 3.70037	— 2.05550	2.32053	— 0.04254
	I	2.38506	— 4.520946	— 2.12240	2.39471	0.35154
Curvatura sagital		— 7.49963	— 3.08527	— 13.12622	— 14.68961	— 4.04898
Curvatura tangencial		— 3.79042	0.61510	— 11.07066	— 17.01015	— 4.26489
Distorsión		— 9.65970	— 5.01060	— 10.40370	— 15.90179	— 11.95931
Distancia desde la última superficie al:	Plano paraxial	81.8580	72.8960	70.6800	67.7940	66.9650
	Plano comático	66.0280	72.4790	59.6170	54.1457	61.9570
	Plano sagital	80.0830	41.0647	64.8390	59.0410	61.4720
	Plano tangencial	75.4390	74.7693	67.1520	56.4130	61.2560

b) Ocular M2-III original para $\sigma = 15^\circ$

Todo lo anteriormente dicho para $\sigma = 21^\circ$, podría repetirse para $\sigma = 15^\circ$ con algunas consideraciones; con la diferencia de que la superficie ocupada por los diagramas de impactos son más pequeñas.

Los astigmatismos de borde para $h_{\max}/2$ suelen ser también intermedios entre los de borde para $h_{\max}$ y el del rayo principal.

El coma es normalmente más pequeño que para $\sigma = 21^\circ$.

En general, al igual que para $\sigma = 21$, las aberraciones de punto disminuyen a medida que se hace más pequeña la diferencia de alturas de impacto en plano comático de los rayos principal y (1-4), que entraron a la misma altura por PE.

La fig. 5 muestra la forma de la imagen en los distintos planos cuando DIF es -0.0149 .

En la fig. 5' puede observarse la gran simetría existente en torno al rayo principal, en sección meridiana.

La tabla II, al igual que la I recogen los valores que toman las aberraciones en sucesivos pasos de la minimación de la diferencia de alturas.

TABLA 2

VALORES COMPARATIVOS DE LAS ABERRACIONES DEL SISTEMA (OCULAR M-II-3) EN DISTINTOS PASOS DE DIF, PARA $\sigma = 15^\circ$. DIF YP — YC

DIF = YP — YC		0.0860	0.0178	0.0109	-0.0220	-0.0149
Coma		-0.23807	-0.09081	-0.06161	0.00526	0.04010
Esférica	h = 12,5	-1.34408	-0.84014	-0.77373	0.52846	-0.54354
	h = 6,75	-0.33472	-0.20864	-0.19228	0.13155	-0.11297
	h = 3,125	-0.08361	-0.05193	-0.04811	0.03297	-0.02815
Astigmatismo h = 12,5	S	3.43289	-0.77995	0.18261	2.79372	0.29045
	P	-1.53968	-2.30331	-1.12800	2.09036	-0.02588
	I	-1.59195	-1.54130	-0.52966	2.78799	1.33974
Astigmatismo h = 6,25	S	0.30852	-1.82959	-0.78521	2.27281	-0.07098
	P	-1.53968	-2.30331	-1.12800	2.09036	-0.02588
	I	-2.15970	-2.20540	-1.15495	2.25588	0.44183
Curvatura sagital		-1.61168	-11.05537	-11.36636	-12.90149	-2.07768
Curvatura tangencial		-0.07199	-8.75200	-10.12883	-14.99185	-2.05179
Distorsión		-2.39740	-5.81526	-6.22130	-9.77490	-5.75590
Distancia desde la última superficie al:	Plano paraxial	72.89000	70.68000	71.94500	68.77500	66.96500
	Plano comático	71.58500	60.29600	61.66800	56.38900	64.48200
	Plano sagital	71.89200	66.43800	67.86600	62.10300	64.37600
	Plano tangencial	73.43300	69.00300	92.24400	59.77000	64.40100

OCULAR M - 2 - III. $\sigma = 15^\circ$. Dif = 0.0149

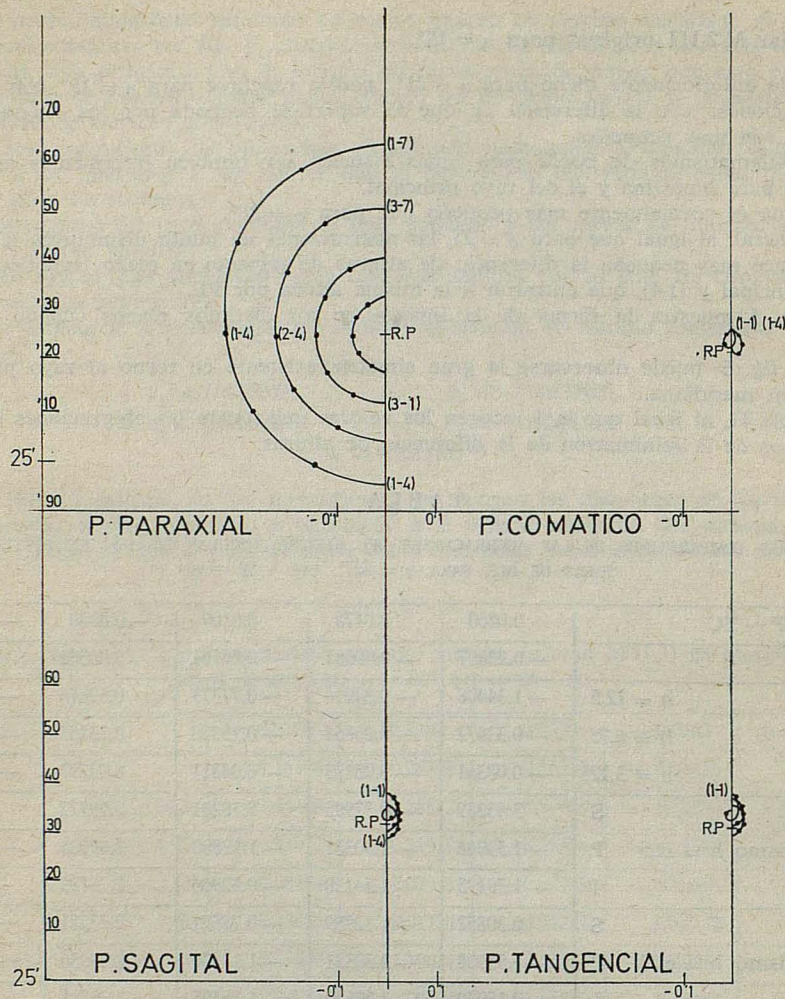


FIG. 5

MARCHA DE RAYOS MERIDIANOS. $\sigma = 15^\circ$. Dif = 0.0149

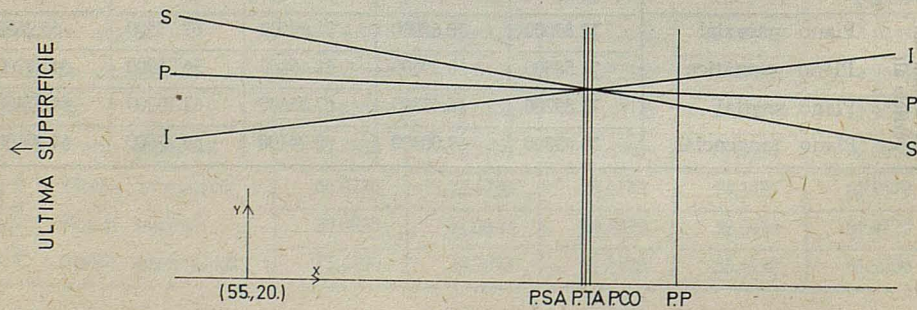


FIG. 5'

III. Conclusiones

A la vista de los resultados y discusiones precedentes pueden sentarse los siguientes puntos:

Que cuando la diferencia de alturas en plano comático de los rayos principal y (1,4) que entran por el centro y borde sagital de la pupila de entrada respectivamente y que designamos por DIF es muy pequeña, se observa una gran simetría en los diagramas de impactos para los distintos planos.

Así mismo, se observa que la igualación de alturas en plano comático de los rayos principal y (1,4) lleva consigo la igualación de las alturas de estos rayos en los otros planos.

Respecto a las aberraciones de punto, podemos afirmar que todas ellas disminuyen con DIF; no obstante se ha observado, que en ciertos pasos de la minimación, disminuyendo DIF ha aumentado algunas de las aberraciones de punto, lo que induce a pensar la necesidad de introducir alguna otra condición para la corrección del sistema. Sin embargo, aun en estos casos las aberraciones siempre se han mantenido en valores inferiores a los límites de tolerancia. Una condición, que al parecer, puede favorecer la corrección del sistema es minimizar también la coordenada Z del rayo (1,4); ya que entonces, además de la simetría, quedaría asegurada una superficie mínima para el diagrama de impactos. Por otro lado, de la casi total confluencia de los tres rayos: superior, inferior y (1,4) en torno al impacto del rayo principal puede esperarse una gran esfericidad de la onda emergente.

Aun cuando las aberraciones de campo no han sido objeto de estudio en este trabajo, sus valores se han calculado y se recogen, a diferentes pasos de los valores de DIF, con el propósito de inferir algunas conclusiones respecto a ellas:

En el sistema particular estudiado se observan que los planos sagital y tangencial son casi coincidentes, con lo que las curvaturas son prácticamente iguales y además toman valores muy pequeños cuando el plano comático no se encuentra muy separado del plano paraxial.

La distorsión, como es lógico, es pequeña si los planos paraxial, comático están poco separados. Lo cual, junto con lo anterior, induce a pensar que llevando a una casi coincidencia del plano paraxial con el comático —si es que esto es posible— conseguiríamos que tomasen valores aceptables no sólo las aberraciones de punto sino también las de campo, con lo cual llevaríamos el sistema de una forma elegante y rápida, a un estado de corrección aceptable.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al C. S. I. C. por su ayuda económica.

BIBLIOGRAFIA

- (1) A. E. CONRADY, *Applied Optics and Optical Design*, Dover Publications (1957).
- (2) G. G. Sliusarev, *Traducción italiana Litografía Filipine*, Florencia (1937).
- (3) H. CHRETIEN, *Calcul des Combinaisons Optiques*, Librairie du Bac, París (1959).
- (4) J. BURCHER, *Les combinaisons Optiques*, Editicus, Rev. D'Opt. (1967).
- (5) C. OÑATE, *Tesis doctoral*, Zaragoza (1966). Sin publicar.
- (6) C. MORAIS, *An. R. Soc. Fís. y Quím. (A)*, 44, 567 (1948).
- (7) J. LACASTA, *Rev. Ac. Cien. Zaragoza*, 13, 129 (1958).
- (8) J. CASAS, *Forma y valoración de la imagen óptica*, Rev. Acad. Ciencias, Zaragoza, 2, 195 (1966).

PERFLUORO ORGANODERIVADOS DE ORO (III)

P O R

A. LAGUNA, P. ROYO, R. USÓN

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Zaragoza

Summary

The present paper deals with the study of some perfluoro-organometal complexes of gold (III) of the general formula $(C_6F_5)_2 Au XL$. The compounds were prepared by two different methods.

The complexes in which $L = PPh_3$; $X = Br, I, NO_3, CH_3 \cdot COO$ and $L = AsPh_3$, $X = Br, I$ were obtained by substitution reactions, by treating the chlorine complex with different inorganic salts.

The complexes in which $L = PPh_3$; $X = Br, I$ and $L = AsPh_3$; $X = Cl$ were prepared by the oxidation of the gold (I) derivatives $XAuL$, making use of $(C_6F_5)_2 Tl Br$ as an oxidant.

Finally $(C_6F_5)_2 Cl_2 Au PPh_3$ was prepared by the oxidation of $(C_6F_5)_2 Au PPh_3$ with $Tl Cl_3$.

The theoretic aspects of the observations, realized during the reactions, are discussed and a structural study of the new derivatives has been accomplished by infra-red spectroscopy.

Introducción

El estudio de los complejos organometálicos de los elementos de transición ha constituido una de las áreas de mayor expansión a lo largo de los diez últimos años. Desde la preparación en 1959 (1) del primer complejo conteniendo un radical perfluorado han sido utilizados diferentes radicales de este tipo y hoy día son conocidos derivados de casi todos los elementos de transición. Uno de los radicales que ha recibido especial atención es el pentafluorofenilo. Una de las razones del interés por la preparación de estas sustancias se centra en la comprobación de su comportamiento químico marcadamente diferente del que ya era conocido para otros radicales hidrogenados. Así, mientras que los fenil-derivados son en general sustancias térmicamente inestables que se descomponen a temperaturas poco superiores a la ambiente y son sustancias reactivas fácilmente atacadas por el agua, los correspondientes pentafluorofenil derivados tienen en muchos casos estabilidad suficiente como para fundir sin descomposición y son prácticamente inalterados por el agua, tanto en estado sólido como en disolución.

Por lo que respecta a los derivados de oro son ya conocidos desde antiguo numerosos alquillos simples y complejos en estados de oxidación (I) y (III) (2). Sin embargo,

son prácticamente desconocidos los fenilcomplejos a excepción de PhAuCl_2 (3) que tienen una estabilidad muy precaria.

En este sentido era por tanto de interés conseguir la preparación de complejos del radical pentafluorofenilo, lo cual constituye el tema del presente trabajo.

El primer pentafluorofenil-derivado de oro es el cloro bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) preparado (4) por oxidación del ClAuPPh_3 con $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TiBr}$.

La reducción con hidracina de este complejo conduce a la formación de $\text{C}_6\text{F}_5\text{AuPPh}_3$, compuesto que también puede ser obtenido mediante uso del reactivo de Grignard (5).

Dichas reacciones de Grignard sobre cloruro de oro (III) conducen a la preparación de disoluciones que contienen $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Au}$ (6) que es aislado en forma de su aducto con trifenilfosfina.

Finalmente la oxidación del pentafluorofenil complejo de oro (I) con bromo (5) ha permitido el aislamiento de $\text{Br}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$.

El presente trabajo representa la iniciación de un estudio en el que pretendemos abordar la preparación sistemática de pentafluorofenil complejos de Au (I) y (III) tanto neutros como catiónicos, con diferentes aniones y ligandos sustituyentes.

En este sentido pretendemos confirmar la viabilidad de reacciones de sustitución u oxidación sobre complejos que ya contienen el grupo C_6F_5 y la posibilidad de utilizar la acción oxidante del bromo bis-pentafluorofenil talio (III) como agente de arilación que permita introducir dicho grupo en complejos que no lo contienen. Un extracto de parte de este trabajo ha sido previamente publicado (32).

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

COMPLEJOS NEUTROS

Reacciones de sustitución

A. A partir de cloro bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III)

Todas las reacciones de sustitución que se describen a continuación han sido realizadas sobre el *cis*-cloro bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) (4) utilizando diferentes sales con el fin de conseguir la sustitución de cloro por el anión correspondiente.

1. Sustitución por bromo

Utilizando acetona como disolvente a la que se añaden algunas gotas de agua (0,5 %) con el fin de aumentar la solubilidad de la sal empleada: se llevaron a cabo reacciones del derivado clorado con bromuro potásico y bromuro de litio. La cantidad de disolvente utilizada fue la requerida en cada caso para tener disoluciones transparentes y siempre se utilizó la sal en exceso.

La adición de cualquiera de dichas sales produce ya a temperatura ambiente la aparición de turbidez, lo cual es indicio de que la sustitución tiene lugar con precipitación de cloruro potásico o cloruro de litio que son mucho menos solubles que los bromuros empleados.



Sin embargo no se logra nunca una sustitución completa a temperatura ambiente, sino que para conseguirla es necesario calentar a reflujo con agitación durante un tiempo controlado, puesto que, como veremos, el calentamiento prolongado produce la descomposición del complejo obtenido.

Al cabo de 3 y media horas de reflujo resulta un precipitado y una disolución que al decantar aparece de color ligeramente amarillo.

El sólido separado por filtración se analiza como cloruro potásico según se describe en la parte experimental (pág. 45).

La disolución se evapora a sequedad dando un sólido en el que están contenidos el bromuro potásico en exceso y algo de cloruro potásico que estaban disueltos en el disolvente. La separación de estas sales del complejo que deseamos preparar se consigue por extracción del sólido con éter etílico en el que dichas sales son prácticamente insolubles.

La disolución etérea se evapora de nuevo a sequedad y el residuo se recrystaliza de etanol, del que se obtienen por evaporación agujas incoloras que una vez filtradas y lavadas con un poco de etanol se secan a vacío.

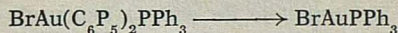
Mediante análisis cualitativo se comprueba la ausencia de cloro en el sólido cristalino obtenido.

La composición obtenida por análisis cuantitativo coincide con la del bromo bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III)

	C	H	Br	Au
Teórico	41,26	1,72	9,15	22,55
Encontrado	41,22	1,92	9,20	22,66

Cuando esta misma reacción se lleva a cabo prolongando el tiempo de calentamiento por encima de las 4 horas se observa que el precipitado obtenido no es en su totalidad soluble en agua. La fracción soluble resulta ser cloruro potásico como en el caso anterior. La fracción insoluble resultó ser bromo trifenilfosfina oro (I) de acuerdo con los datos analíticos y por comparación del punto de fusión (241°C) y del espectro I. R. con los correspondientes a una muestra original de la mencionada sustancia.

Es evidente por tanto que un tratamiento suficientemente prolongado produce la transformación parcial del complejo de oro (III) inicialmente formado en el complejo de oro (I) con pérdida de ambos grupos pentafluorofenilo



Como factores responsables de dicha transformación pueden considerarse la temperatura a través de una descomposición térmica y la presencia de los propios reactivos utilizados. La incidencia del primero de ellos puede descartarse puesto que el bromo bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) resultó ser térmicamente estable en estado sólido aunque funde con descomposición a 124-125°C, y sus disoluciones se pueden hervir a reflujo casi sin alteración aunque depositan lentamente algo de oro metálico.

Para confirmar la intervención de la sal empleada en la sustitución se realizaron las experiencias que describimos a continuación.

Suprimiendo el exceso de bromuro potásico y utilizando cantidades estequiométricas (mol a mol) no se observó descomposición alguna, pero aún después de un tratamiento muy prolongado no se consiguió nunca la sustitución total de cloro por bromo.

Interesa por tanto saber lo que sucede cuando se utilizan distintas proporciones de reactivos en disoluciones de distinta concentración.

Por este motivo se utilizó bromuro de litio que dada su mayor solubilidad en acetona permitía ampliar las posibilidades.

Cuando se emplean disoluciones de bromuro de litio en acetona en un exceso del 50 % con concentraciones crecientes se observa que la formación de bromo trifenilfosfina oro (I) es tanto mayor cuanto más concentradas son las disoluciones y tanto más largo el tiempo de tratamiento. En todos los casos se obtiene también el complejo de oro (III) pero con rendimientos cada vez más bajos.

Una última comprobación fue realizada hirviendo a reflujo una mezcla de bromo bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) y bromuro de litio en acetona. Aunque la

transformación es lenta se observa la aparición de un sólido blanco poco soluble que una vez aislado se reconoció como bromo trifenilfosfina oro (I).

Como veremos más adelante, una transformación similar y mucho más acentuada tiene lugar en el caso del iodo-complejo, mientras que como hemos podido comprobar, el tratamiento del cloro-complejo con cloruro de litio durante ocho horas a la temperatura de reflujo en acetona, lo deja prácticamente inalterado, no habiendo sido posible aislar nada de cloro trifenilfosfina oro (I), en la disolución resultante.

2. Sustitución por iodo

Cuando se añade un exceso de ioduro potásico sobre una disolución de cloro bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) en acetona se observa la intensificación inmediata del color amarillo de la disolución y la aparición simultánea de un precipitado que es blanco cuando se deja decantar.

En este caso, a diferencia de lo que sucedía con bromuro potásico, no se puede calentar la disolución, puesto que se produce la descomposición del producto con formación de oro metálico. Todas las operaciones se realizan por este motivo a temperatura ambiente.

Al cabo de 8 horas de agitación se filtra el precipitado obtenido resultando una disolución de color amarillo.

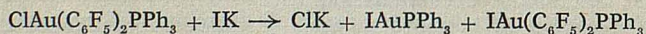
El precipitado blanco resultó ser una mezcla de cloruro potásico que puede eliminarse por sucesivos lavados con agua y un residuo en este caso abundante, que una vez recristalizado se analizó como iodo trifenilfosfina oro (I).

La disolución amarilla precipita por evaporación más sólido blanco que se identifica con el complejo citado. Una vez evaporada a sequedad se elimina el exceso de haluro alcalino por extracción del residuo con éter de petróleo en el que es insoluble. La disolución etérea se cristaliza por evaporación del disolvente obteniendo una mezcla de cristales blancos y amarillos. Esta mezcla de cristales puede ser resuelta por sucesivas recristalizaciones en éter de petróleo en el que los cristales amarillos son mucho más solubles que los blancos.

Después de cuatro recristalizaciones se obtiene una pequeña fracción de cristales incoloros que resultan ser del complejo de partida inalterado y otra de cristales amarillos que significa un 6 %. Este último producto se identifica como iodo bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) de acuerdo con datos analíticos obtenidos.

	C	H	Au
Teórico	39,15	1,64	21,40
Encontrado	39,80	1,95	22,03

La transformación puede expresarse como:



Cuando se utiliza ioduro sódico con el que pueden emplearse disoluciones más concentradas por su mayor solubilidad, se observa el mismo transcurso de reacción, pero en este caso aún en tratamientos más cortos la transformación es total y no se puede aislar nada del complejo de oro (III).

En esencia pues, tanto el bromo como el iodo bis-penta-fluorofenil trifenilfosfina oro (III) son afectados por la presencia de haluros alcalinos y mientras que en el primero la transformación es lenta, en el segundo es tan rápida que las reacciones de sustitución como las indicadas no permiten rendimientos adecuados, no habiéndose logrado más de un 6 % de la cantidad teóricamente calculada del complejo de oro (III). Por esta razón se aprovechó la reacción del ioduro para llevar a cabo observaciones que permitiesen dilucidar el mecanismo mediante el cual transcurre la transformación que estamos considerando.

Se observó que las disoluciones obtenidas en el tratamiento de $\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AuPPh}_3$ con yoduro sódico no contenían iodo libre, resultado que es evidente a simple vista en el caso del derivado bromado por la falta de coloración de dichas disoluciones. De otro lado el pH de la disolución permanece inalterado a lo largo del tratamiento.

La disolución obtenida se concentró por destilación del disolvente en columna de rectificación y finalmente se liberó del sólido precipitado por filtración. Esta disolución concentrada fue sometida a cromatografía en fase gaseosa (fig. 1) habiéndose podido de

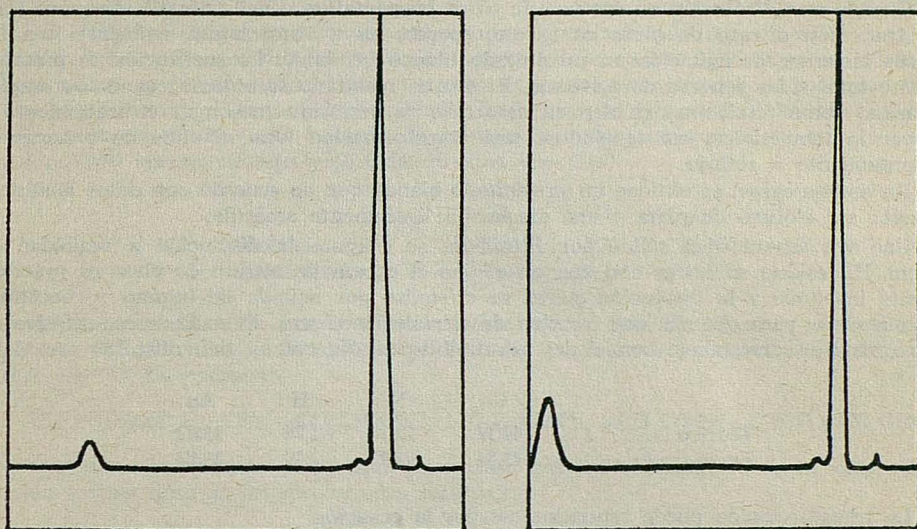


FIG. 1. — Cromatografía de la disolución acetónica de la reacción de cloro bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) con yoduros alcalinos. A) disolución problema. B) disolución problema + decafluorobifenilo).

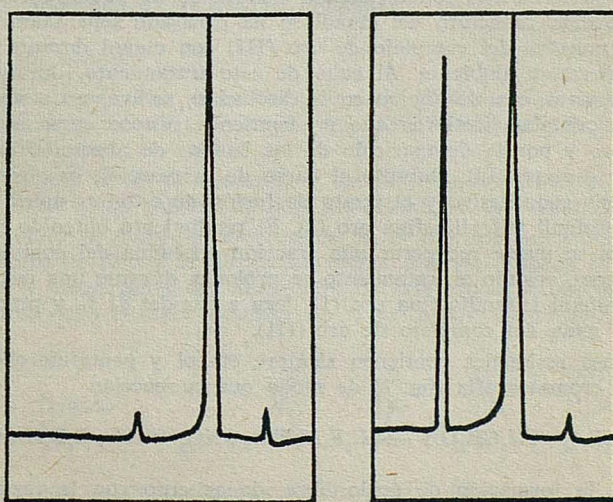
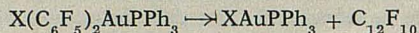


FIG. 2. — Cromatografía de la disolución etanólica de la reacción de nitrato bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) con etanol. A) disolución problema. B) disolución problema + pentafluorobenceno

este modo confirmar la presencia en la disolución de decafluorobifenilo y la ausencia de pentafluorobenceno, cloropentafluorobenceno e iodopentafluorobenceno, lo que confirma que el transcurso del proceso es el del siguiente esquema



3. Sustitución por nitrato

Cuando una disolución en acetona de cloro bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) se trata con nitrato de plata en exceso, aparece ya a temperatura ambiente y a los pocos instantes de agitación un precipitado blanco insoluble. La sustitución es prácticamente total a las 4 horas de agitación. El mismo resultado se obtiene cuando se emplea benceno como disolvente, si bien en este caso es necesario prolongar el tratamiento y elevar la temperatura consiguiéndose una transformación total al cabo de 6 horas de calentamiento a reflujo.

En ambos casos, se obtiene un precipitado blanco que de acuerdo con datos analíticos resulta ser cloruro de plata y una disolución ligeramente amarilla.

Una vez separado el sólido por filtración, se evapora la disolución a sequedad en vacío. El residuo se extrae con éter en el que el exceso de nitrato de plata es prácticamente insoluble y la disolución etérea se cristaliza por adición de hexano y concentración a vacío, para obtener una fracción de cristales incoloros. El análisis cuantitativo de esos cristales corresponde con el del nitrato bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III).

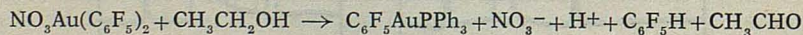
	C	N	H	Au
Teórico	42,12	1,63	1,76	23,02
Encontrado ...	43,84	0,69	2,39	23,17

La transformación puede representarse por la ecuación



La recrystalización de esta sustancia no puede hacerse de etanol puesto que en este caso se observa su reducción con formación finalmente de pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I). La acción reductora del etanol se ha ensayado separadamente tratando directamente una muestra del complejo de oro (III) con etanol durante media hora con agitación a temperatura ambiente. Al cabo de este tratamiento, durante el que no se observa a simple vista, cambio alguno en la disolución, se evapora a vacío para obtener una fracción de cristales incoloros que no contienen nitrato como se comprueba por análisis cualitativo y por la desaparición de las bandas de absorción asignables al grupo nitrato en su espectro I.R. Durante el curso de la reacción se observa un descenso del pH. El análisis cuantitativo y el punto de fusión de estos cristales corresponde con los del pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I). El rendimiento obtenido es del 40 % y de las aguas madres se puede recuperar una fracción cristalina del complejo de oro (III) inicial. Sin embargo, cuando el tratamiento se prolonga durante una noche el rendimiento en pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I) llega a ser del 82 % y prácticamente no se puede recuperar nada del complejo de oro (III).

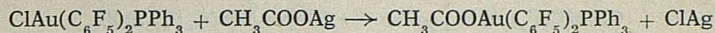
Las disoluciones residuales contienen siempre etanol y pentafluorobenceno como se comprobará por cromatografía (fig. 2) de modo que la reacción



debe conducir a la formación de ácido libre, de acuerdo con la variación de pH señalada.

4. Sustitución por acetato

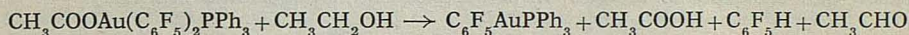
Del mismo modo que en la reacción anterior con nitrato, la adición de acetato de plata al cloro-complejo inicial de oro (III) disuelto en acetona o benceno produce la deposición de cloruro de plata que es completa después de 4 horas de agitación a la temperatura de reflujo



El cloruro de plata se reconoce como tal una vez separado por filtración y la disolución ligeramente amarilla se evapora a sequedad en vacío. El residuo se extrae con éter etílico en el que es insoluble el exceso de acetato de plata y la disolución etérea una vez filtrada se cristaliza por adición de hexano y evaporación del disolvente. De este modo se obtiene una fracción de cristales incoloros cuyo análisis coincide con el del acetato bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III).

	C	H	Au
Teórico	45,02	2,12	23,10
Encontrado	43,97	2,73	23,25

Tampoco en este caso puede utilizarse etanol como disolvente para la recrystalización puesto que como con el nitrato, se produce la reducción a pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I). La reacción



es paralela a la descrita en el caso del nitrato habiéndose comprobado la presencia de ácido acético libre en las disoluciones residuales.

B. A partir de cloro bis-pentafluorofenil trifenilarsina oro (III)

Análogas reacciones de sustitución fueron realizadas sobre el complejo indicado. A continuación se describen los resultados obtenidos.

1. Sustitución por bromo

Al añadir bromuro de litio en exceso a una disolución en acetona del cloro bis-pentafluorofenil trifenilarsina oro (III) se observa casi inmediatamente la aparición de una turbidez de color blanco.

Después de cuatro horas de agitación a temperatura ambiente se filtra el precipitado que es analizado como cloruro de litio. La disolución es evaporada a sequedad.

El residuo sólido se trata con éter etílico en el que son prácticamente insolubles el cloruro y bromuro de litio y la disolución etérea una vez filtrada se cristaliza por adición de hexano y evaporación del disolvente. De este modo se obtiene una fracción de cristales incoloros cuyo análisis coincide con el del bromo bis-pentafluorofenil trifenilarsina oro (III)

	C	H	Br	Au
Teórico	38,85	1,63	8,71	21,24
Encontrado	38,72	2,80	8,76	21,61

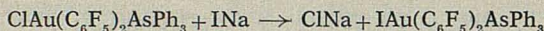
La transformación puede expresarse como:



2. Sustitución por iodo

La adición de ioduro sódico a una disolución en acetona del cloro bis-pentafluorofenil trifenilarsina oro (III) produce inmediatamente la intensificación de su color amarillo y la precipitación de un sólido blanco.

La reacción que nos proponemos es



Después de 13 horas de agitación a la temperatura ambiente se filtra el precipitado que se analiza como cloruro sódico. La disolución amarilla se evapora a sequedad.

El residuo sólido que contiene una pequeña cantidad de oro metálico parece estar constituido por dos sustancias distintas además del ioduro sódico en exceso. Así, la extracción con volúmenes pequeños de éter etílico permite disolver una fracción de cristales al tiempo que queda un residuo cristalino de color amarillo mucho más tenue. Este último puede llegar a disolverse por completo si se utilizan volúmenes mayores del mismo disolvente en caliente o si se utiliza cloroformo.

En cualquier caso la extracción con éter etílico permite eliminar el exceso de ioduro sódico y obtener dos disoluciones que se evaporan por separado. Después de sucesivas recrystalizaciones en mezclas, etanol-éter etílico, la fracción más soluble da cristales de color amarillo intenso, mientras que la fracción menos soluble da recrystalizada en cloroformo etanol, cristales de color amarillo pálido sensiblemente diferentes.

Como hemos podido comprobar ambas fracciones cristalinas tienen la misma composición que corresponde al iodo bis-pentafluorofenil trifenilarsina oro (III)

	C	H	Au
Teórico	37,37	1,56	20,43
Encontrado	36,73	1,55	21,15

Sin embargo difieren en su punto de fusión, lo que nos lleva a pensar en una mezcla de isómeros cis-trans, como discutiremos en el estudio estructural (pág. 42).

Reacciones de oxidación

Recientemente (4) ha sido descrita la preparación de cloro bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) mediante oxidación en benceno de cloro trifenilfosfina oro (I) con bromo bis-pentafluorofenil talio (III). La reacción transcurre con precipitación de bromuro talioso y transferencia de ambos grupos pentafluorofenilo al metal de transición aumentando su estado de oxidación y su índice de coordinación en dos unidades.

Reacciones semejantes pueden ser utilizadas en nuestro caso, como un método alternativo para la preparación de los mismos complejos que hemos obtenido ya por sustitución, confirmando de este modo su aislamiento y en algunos casos como veremos, para la preparación de derivados que no pudieron ser obtenidos por sustitución.

En todas las reacciones que comentaremos se empleó como oxidante el bromo-pentafluorofenil talio (III) o en los casos particulares que se citan se utilizaron otros derivados de talio (III) con un anión diferente del bromuro.

1. Oxidación de bromo trifenilfosfina oro (I)

Cuando se comienza el calentamiento a reflujo de una mezcla equimolecular de bromo trifenilfosfina oro (I) (7) con bromo bis-pentafluorofenil talio (III) en benceno (8) se produce inmediatamente la aparición de un precipitado blanco grisáceo. La reacción es completa al cabo de 2 horas de tratamiento a dicha temperatura.

El precipitado que se separa por filtración se analiza como bromuro talioso y la disolución una vez evaporada a sequedad se recrystaliza de una mezcla de acetona-hexano, obteniendo cristales incoloros, que una vez filtrados, lavados con hexano y secados a vacío, se analizan como el bromo bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III). La identidad de esta sustancia con la obtenida en las reacciones de sustitución ya indicadas ha sido además comprobada por la coincidencia de sus puntos de fusión y espectro I.R.

	C	H	Br	Au
Teórico	41,26	1,72	9,15	22,55
Calculado	39,44	2,43	9,33	22,84

Esta misma sustancia es también el resultado de la oxidación con el mencionado complejo de talio (III) del iodo trifenilfosfina oro (I) (7). En efecto en un tratamiento similar, al cabo de 3 horas de ebullición a reflujo, se separa por filtración un precipitado insoluble de color amarillo que resulta ser una mezcla de bromuro e ioduro taliosos. De la disolución se obtiene una mezcla de bromo e iodo bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) que se pueden separar mediante sucesivas recrystalizaciones en éter de petróleo en el que el derivado iodado es bastante más soluble.

Es evidente por tanto que la oxidación que en principio transcurre con precipitación de bromuro talioso como un sólido blanco, es simultaneada por una reacción de sustitución debida a la menor solubilidad del ioduro talioso, lo que queda confirmado por el cambio de color del precipitado que cambia de blanco a amarillo. Sin embargo, aún después de un tratamiento muy prolongado la sustitución no llega a ser completa, y este método no resulta adecuado para la preparación del complejo de bromo en estado de pureza, como lo es la oxidación del derivado bromado.

2. Oxidación de iodo trifenilfosfina oro (I)

Como acabamos de ver en la reacción anterior la oxidación con el bromo-derivado de talio (III) no conduce nunca a la preparación de muestras puras del iodo-complejo de oro (III), debido a la incidencia de la discutida reacción de sustitución.

Por esta razón, hemos preferido utilizar en este caso iodo bis-pentafluorofenil talio (III) como agente oxidante. Como es conocido (9) este complejo es mucho menos estable y más reactivo que el correspondiente derivado de bromo y esta es la primera vez que se ensaya su acción oxidante.

La adición de iodo bis-pentafluorofenil talio (III) sobre iodo trifenilfosfina oro (I) en benceno produce la aparición inmediata de un precipitado amarillo y la reacción es completa al cabo de una hora de agitación a 40-50°C. De este modo puede afirmarse que el complejo de iodo es todavía más efectivo que el de bromo como agente de oxidación, lo que posiblemente permitirá ampliar la preparación de nuevos derivados organometálicos de elementos de transición, en casos en que la acción del $\text{BrTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ no resulta efectiva.

Una vez filtrado el precipitado amarillo que resulta ser ioduro talioso, según los datos analíticos obtenidos, la disolución se evapora a sequedad y el residuo sólido amarillo que queda, se recrystaliza de éter de petróleo. Se obtienen cristales amarillos cuya composición coincide con la del iodo bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III).

	C	H	Au
Teórico	39,15	1,64	21,40
Encontrado	39,71	1,94	22,00

3. Oxidación de cloro trifenilarsina oro (I)

Cuando se hierven en benceno cantidades estequiométricas del complejo indicado con bromo bis-pentafluorofenil talio (III) se observa la precipitación de un sólido blanco que una vez separado por filtración se reconoce como bromuro talioso.

La disolución ligeramente amarilla que resulta después de cuatro horas de agitación a reflujo una vez filtrada, se evapora a sequedad y el residuo se recrystaliza de una mezcla de cloroformo-etanol. De este modo se obtiene una fracción de cristales blancos cuya composición corresponde al cloro bis-pentafluorofenil trifenilarsina oro (III)

	C	H	Au	Br
Teórico	41,28	1,73	22,57	4,06
Encontrado ...	41,74	1,78	22,90	4,07

4. Preparación de dicloro pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III)

En el transcurso de las reacciones estudiadas y con el fin de aclarar algunos extremos sobre el mecanismo de las reacciones de descomposición observadas en algunas de las sustituciones con haluros alcalinos, nos resultaba necesario disponer del complejo citado.

El correspondiente derivado dibromado se encuentra descrito y fue preparado por L. G. Vaughan y W. A. Sheppard mediante bromación de pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I). Según se ha comprobado un tratamiento directo con cloro en condiciones similares conduce a la desaparición de los grupos pentafluorofenilo y por tanto a la total destrucción del derivado organometálico deseado con formación de $\text{Cl}_3\text{AuPPh}_3$.

Por esta razón hemos seguido un método diferente que consiste en la oxidación del pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I) con un agente de oxidación mucho más suave como es el cloruro de talio (III).

La adición de cloruro de talio (III) a una disolución de dicho complejo en cloroformo produce la aparición de un precipitado blanco y la reacción resulta ser completa al cabo de dos horas y media de agitación a la temperatura de reflujo.

El precipitado se separa por filtración y se analiza como cloruro talioso. La disolución de color amarillo pálido se evapora a sequedad y el residuo se recrystaliza en una mezcla de cloroformo-hexano obteniendo un sólido incoloro de aspecto cristalino, cuya composición coincide con el dicloro pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III).

	C	H	Cl	Au
Teórico	41,34	2,16	10,16	28,25
Encontrado ...	42,72	2,56	9,94	28,75

Propiedades y comportamiento químico

Todos los complejos neutros que se describen son sustancias sólidas estables al aire a temperatura ambiente durante tiempo indefinido. También en disolución permanecen prácticamente inalterados a temperatura ambiente durante tiempos relativamente cortos, pero descomponen lentamente en caliente con deposición de oro metálico.

En la siguiente tabla se recogen datos sobre su color y puntos de fusión.

TABLA I

Compuesto	Color	Punto de fusión °C
$\text{BrAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$	incoloro	125 desc.
$\text{IAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$	amarillo	127 (descom. a 170)
$\text{NO}_3\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$	incoloro	141 desc.
$\text{CH}_3\text{COOAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$	incoloro	152 desc.
$\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AsPh}_3$	incoloro	141 desc.
$\text{BrAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AsPh}_3$	incoloro	159 desc.
$\text{IAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AsPh}_3$	amarillo	163 desc.
$\text{Cl}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$	incoloro	196 desc.

Todas estas sustancias son muy solubles en acetona, éter etílico, benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono y nitrometano. Son en general poco solubles en alcoholes como metanol y etanol, muchas de ellas son reducidas por estos disolventes como se ha discutido en la parte experimental. La mayoría son prácticamente insolubles en éter de petróleo y hexano si bien el derivado de iodo es lo suficientemente soluble como para ser recrystalizado de éter de petróleo. Son insolubles en agua frente a la cual permanecen inalterados.

En la adjunta tabla se dan los valores de sus puntos de fusión. Generalmente todos ellos muestran signos de descomposición antes de alcanzar su punto de fusión, depositándose en todos los casos un residuo de oro metálico.

Descomposición térmica

Cuando se calienta una muestra del cloro bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) en un tubo de ensayo de unos 30 cm. de longitud, se observa que poco después de fundir esta sustancia se deposita en la parte superior del tubo unas gotas de líquido cuyo análisis cualitativo y espectro I.R. corresponden con el cloro pentafluoro benceno. Al seguir calentando se deposita una fracción de cristales incoloros que se identifican con decafluorobifenilo y trifenilfosfina. Finalmente queda como residuo oro metálico.

No existe desprendimiento de cloro pues un papel humedecido con disolución alcohólica de fluoresceína y bromuro potásico colocado a la salida del tubo no se colorea de rosa.

El mismo tipo de descomposición se observa en el bromo e iodo complejos. Ahora se obtiene en primer lugar un líquido que es analizado como bromo o iodo pentafluoro benceno. También ahora se obtiene una fracción de cristales de decafluorobifenilo y oro metálico como residuo.

También se observa el mismo tipo de descomposición en los complejos con trifenilar-sina, obteniéndose primero un líquido que es analizado como el halopentafluorobenceno correspondiente y unos cristales de decafluorobifenilo. En ningún caso se observa el desprendimiento de halógeno y el residuo está formado por oro metálico.

Cuando se calienta una muestra del nitrato complejo se observa que en la parte superior del tubo se deposita una fracción de cristales cuyo espectro IR y punto de fusión corresponden con el del decafluorobifenilo. El residuo aparece como un espejo de oro en las paredes del tubo.

Ni en la fracción de cristales ni en el residuo sólido resultante se observa la presencia de nitrato.

Los gases desprendidos que tienen color marrón colorean de rojo un papel indicador humedecido con agua.

El mismo tipo de descomposición se observa en el caso del acetato complejo. También ahora se obtienen una fracción de cristales de decafluorobifenilo y un espejo de oro metálico como residuo. Además se percibe un intenso olor a anhídrido acético y estos vapores colorean de rojo un papel indicador humedecido.

Cuando se calienta el dicloro pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) se observa que poco después de fundir condensa en la parte superior del tubo un líquido cuyo análisis cualitativo y espectro IR corresponde con el cloropentafluorobenceno. Además un papel humedecido con disolución de fluoresceína y bromuro potásico se colorea de rosa.

Reacciones con hidracina

Sobre una disolución de cada uno de los complejos de oro (III) con trifenilfosfina (cloruro, bromuro o ioduro), en etanol se deja gotear con agitación un ligero exceso de una disolución acuosa de hidrato de hidracina al 80 %. Ya desde la primera adición se observa un ligero desprendimiento de nitrógeno. Estas reacciones no pueden ser conducidas en caliente puesto que entonces tiene lugar la reducción total con deposición de oro metálico. Lo mismo sucede si la adición se efectúa de una vez o con un gran exceso de hidracina.

Una vez terminada la adición, la disolución incolora y transparente que se obtiene se cristaliza por evaporación a vacío. De este modo se obtiene una fracción de cristales incoloros que en todos los casos resulta ser del mismo compuesto, pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I).

Así pues cualquiera que sea el anión presente la acción reductora de la hidracina conduce a la eliminación de dicho anión y uno sólo de los dos grupos pentafluorofenilo ligados al átomo central.

Por el contrario, el tratamiento con hidracina de los correspondientes complejos con trifenilarsina no produce transformación alguna cuando la reacción se conduce a temperatura ordinaria o inferior, pero transcurre con reducción total a oro metálico cuando se calienta. En este tratamiento no fue nunca posible aislar complejo alguno de oro (I).

CONSIDERACIONES TEÓRICAS

El átomo de oro con una configuración electrónica más externa $5d^{10} 6s^1$ es el que sigue inmediatamente a los elementos de la tercera serie de transición. Se trata de un átomo voluminoso no sólo en comparación con elementos más ligeros sino incluso dentro de los elementos de su mismo período, con un radio covalente de 1,50 Å.

En su estado de oxidación (I) con una configuración electrónica d^{10} y por lo que respecta a aspectos que nos interesan en el marco del tratamiento teórico que vamos a plantear, tiene una gran tendencia a la formación de complejos lineales. Una posible aunque no única explicación de esta tendencia puede encontrarse en la pequeña diferencia de energía entre el estado fundamental $d^{10} s^0$ y el primer estado excitado $d^9 s^1$. Es de entre todos los iones d^{10} que dan complejos lineales el que posee la mínima separación (1.9 ev) entre dichos estados. De este modo, la aproximación de dos ligandos a lo largo de una dirección dada, eje z, que debe producir una distorsión de la nube electrónica d^{10} concentrándola en el plano xy y dificultando así la aproximación de otros ligandos, puede quedar favorecida haciendo uso de una hibridación ds (10):

En su estado de oxidación (III) con una configuración electrónica d^8 da lugar a la formación de complejos planocuadrados para los que la estabilización producida por el campo de los ligandos es máxima, tanto más cuanto más intenso es el campo. De hecho todos los complejos tetracoordinados conocidos de oro (III) son plano-cuadrados. Una situación como esta significa que la mayor parte de la densidad electrónica d se encuen-

tra acumulada por encima y por debajo del plano. La sustancia que constituye la base de partida del presente trabajo es el cis-cloro bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) (4). Dicha sustancia ha sido estudiada a rayos X (11) confirmando que la distribución de enlaces se aparta muy poco de un entorno plano cuadrado regular. Datos sobre su estructura se recogen en la figura 3. Las longitudes de enlace valen:

Au — Cl	$2,38 \pm 0,02$ Å
Au — P	$2,37 \pm 0,03$ Å
Au — C ₆ F ₅	$2,12 \pm 0,09$ y $2,18 \pm 0,10$ (trans a PPh ₃) Å

y los ángulos:

C ₆ F ₅ — Au — PPh ₃	90 ± 2	C ₆ F ₅ — Au — Cl	88 ± 3
C ₆ F ₅ — Au — C ₆ F ₅	91 ± 3	Cl — Au — PPh ₃	91 ± 1

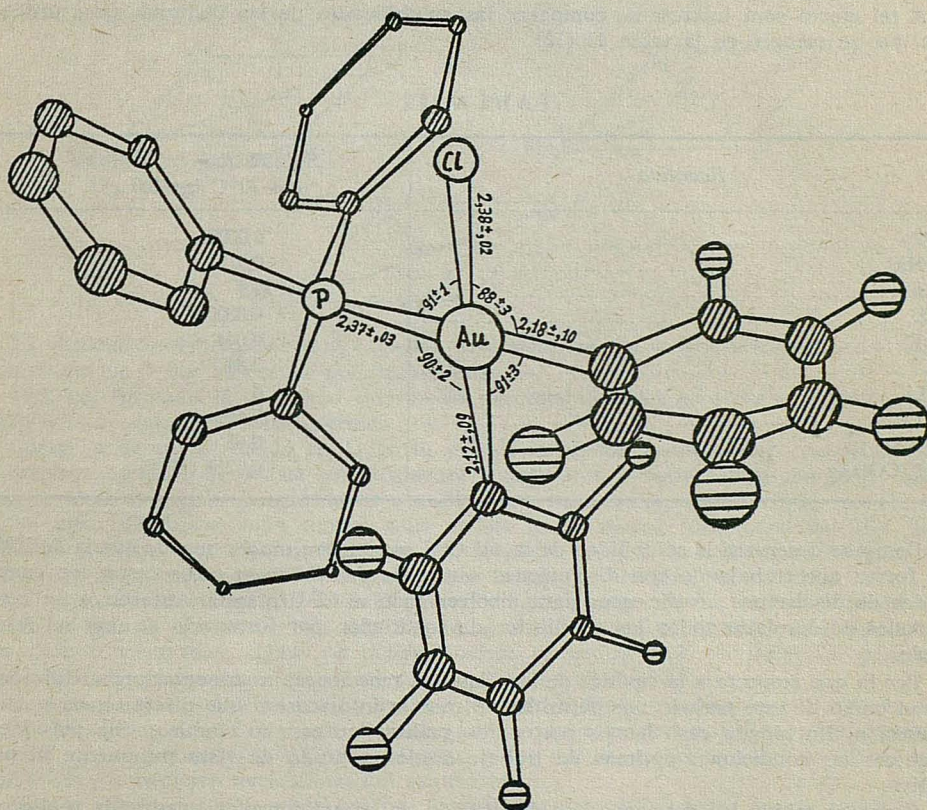
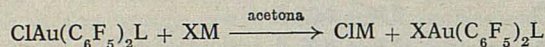


FIG. 3. — Estructura cristalina del ClAu(C₆F₅)₂PPh₃ (cis)

Reacciones de sustitución

Las reacciones de sustitución que abordamos pueden representarse de una forma general por la ecuación:



de forma que el tratamiento del complejo de oro (III) con una sal produce la sustitución con eliminación del cloruro correspondiente.

El primer aspecto a considerar en tales reacciones se refiere a la situación del equilibrio. Desde un punto de vista preparativo interesa desplazar el equilibrio hacia la derecha y por ello hacemos uso en general de reacciones en las que el desplazamiento que favorecido por la insolubilidad de alguno de los productos de la reacción, que es siempre el cloruro metálico.

A tal efecto será interesante comparar las solubilidades de las distintas sales utilizadas que se recogen en la tabla II (12)

TABLA II

Reactivo	Solubilidad en acetona a ~ 20°C (gr/100 gr)
ClNa	0,00003
BrNa	0,0122
INa	39,9
ClK	0,000087
BrK	0,044
IK	2,84
CLi	4
BrLi	17,67;
NO ₃ Ag	0,63
CH ₃ -COOAg	0,0213 (30 %)

Como se observará la solubilidad de la sal CIM es siempre mucho menor que la de XM, de forma que trabajando con disoluciones saturadas de XM o en otros casos con cantidades de disolventes insuficientes para disolver todo el CIM formado, estaremos en condiciones de desplazar todos los equilibrios de sustitución por formación de una sal insoluble.

Por lo que respecta a la cinética de las distintas reacciones, las observaciones realizadas en el curso de este trabajo nos permiten obtener la información que discutiremos a continuación. En ningún caso hemos pretendido realizar un estudio cinético, sino más bien plantear las condiciones óptimas de trabajo desde un punto de vista puramente preparativo.

Como es sabido las reacciones de sustitución en complejos planocuadrados se llevan a cabo por un mecanismo asociativo S_N2, a través de la formación de un complejo intermedio pentacoordinado.

En un mecanismo como éste el disolvente puede desempeñar un papel importante si actúa como reactivo nucleofílico de ataque, lo cual dependerá de su capacidad coordinativa. Por varias razones, entre ellas la solubilidad de las sustancias que manejamos, hemos elegido como disolvente en nuestras reacciones la acetona. Se trata de un disolvente cuya capacidad coordinativa es relativamente baja (13) y por tanto su intervención

puede considerarse despreciable en nuestras condiciones de trabajo frente a reactivos de acción nucleofílica más marcada.

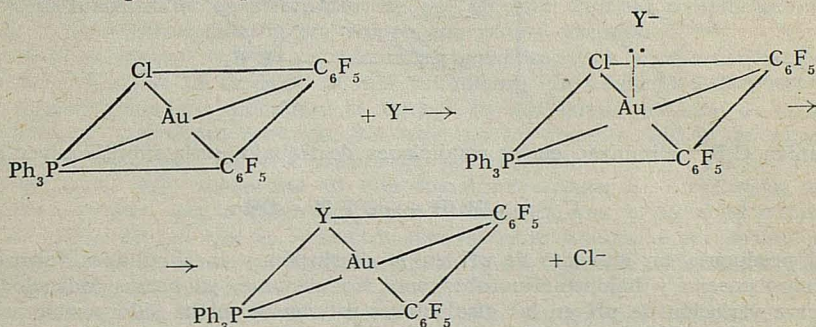
De hecho se ha observado (14) que en la ley de velocidad de sustitución en complejos de oro (III) en disolución acuosa que puede expresarse de una forma general por

$$k_{\text{observ.}} = k_s + k_y (y)$$

k_s es prácticamente despreciable como sería de esperar teniendo en cuenta el elevado estado de oxidación (III) del oro. Esto equivale a descartar la intervención del disolvente.

Podemos por tanto aceptar que un disolvente poco donador como la acetona, no participa en el proceso de sustitución.

En estas condiciones podemos postular que las reacciones de sustitución deben transcurrir gracias a la acción nucleofílica del sustituyente a través de la formación de un complejo activado pentacoordinado (pirámide cuadrangular o bipirámide trigonal), como se indica en el siguiente esquema:



La sustitución deberá por tanto quedar favorecida por la mayor nucleofilia del reactivo de ataque y por su mayor polarizabilidad.

Una vez formado el complejo intermedio, su estabilización se alcanza mediante eliminación de uno de los sustituyentes.

Como ya hemos discutido en la parte experimental, las sustituciones con INa o IK se pueden conducir de forma prácticamente cuantitativa a temperatura ambiente. Además se observó que la sustitución es sensiblemente más rápida con INa que con IK.

La única diferencia entre ambas sales radica en la mayor solubilidad del INa que permite trabajar con disoluciones más concentradas en I^- . Es evidente por tanto la influencia de la concentración del sustituyente sobre la velocidad de reacción.

Las sustituciones con BrK o BrLi son más lentas que con los ioduros, siendo de nuevo el BrLi el que actúa con más rapidez por ser el que permite emplear disoluciones más concentradas. Como se indicó, cuando se utiliza BrK es necesario calentar para obtener sustituciones cuantitativas en tiempos razonables.

De todo lo anterior se deduce, por tanto, que los ioduros reaccionan más rápidamente que los bromuros, lo cual está de acuerdo con el orden de nucleofilia y polarizabilidad de ambos aniones y justifica la afirmación de que la reacción debe ser favorecida por el mayor carácter nucleofílico del sustituyente.

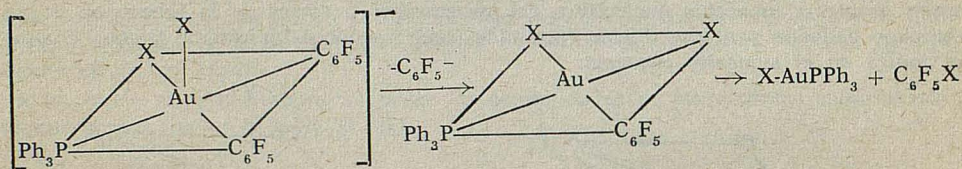
Hemos citado que en ambos haluros la utilización de disoluciones concentradas o la prolongación del tiempo de tratamiento produce la reducción del complejo de oro (III), con formación de bromo o iodo trifenilfosfina oro (I). Hemos comprobado además que dicha reducción es tanto mayor cuanto mayor es la concentración del mismo y el tiempo de tratamiento, siendo en cualquier caso más rápida con iodo que con bromuro, hasta el punto que el iodo-complejo de oro (III) no se puede obtener por sustitución con un rendimiento razonable. Es evidente pues la intervención del ión haluro en el proceso de reducción.

Esto nos permite proponer que el primer paso en dicha transformación debe ser la propia reacción de sustitución seguida del ataque nucleofílico por parte del ión haluro, para dar una especie pentacoordinada, como la hemos postulado antes.

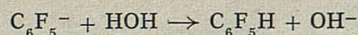
Dicha especie puede evolucionar de las formas siguientes:

A) Eliminación de uno de los sustituyentes

El exceso de densidad electrónica sobre el átomo metálico central puede suprimirse por ruptura heterolítica de uno de los grupos pentafluorofenilo presentes con eliminación del anión correspondiente y posterior descomposición del complejo di-halogenado que se obtiene.



El anión C_6F_5^- eliminado en las condiciones de trabajo, sería inmediatamente hidrolizado,

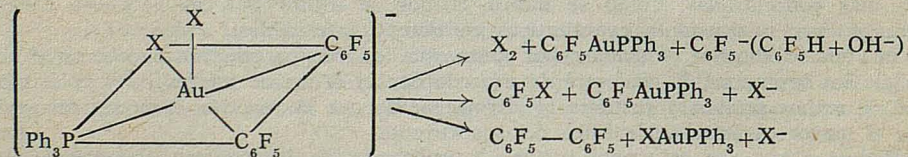


lo cual produciría un aumento de pH en la disolución y la simultánea formación de pentafluorobenceno y halopentafluorobenceno. No obstante, ya hemos indicado que no se observa variación de pH en las disoluciones estudiadas, ni ha sido posible reconocer la presencia de $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ ni $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ en las disoluciones residuales estudiadas por cromatografía (fig. 1).

B) Reducción

Descartada por tanto dicha posibilidad, cabe esperar que el aumento de densidad electrónica determine la reducción del átomo central, de forma que el complejo activado pentacoordinado se estabilice mediante ruptura homolítica de dos de sus sustituyentes, que se eliminan en su forma oxidada con posterior eliminación del anión residual para pasar de la especie tricoordinada al complejo lineal más estable.

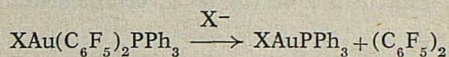
Tres sustancias distintas podrían resultar de dicha eliminación como son X_2 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ y $\text{C}_6\text{F}_5-\text{C}_6\text{F}_5$.



Como ya hemos indicado no se observa la presencia de halógeno libre en las disoluciones residuales. De otro lado, el estudio cromatográfico de las mismas revela la presencia de $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ y la ausencia de cualquier otro producto de reacción. Finalmente, la sustancia aislada de dichas disoluciones es el halo-complejo de oro (I).

Por todo ello, se debe concluir que es sólo la tercera de las reacciones indicadas la responsable de la reducción que estamos estudiando.

De todo lo anterior se deduce por tanto, que el exceso de haluro actúa como catalizador del proceso de reducción



a través de su ataque nucleofílico al átomo metálico central.

De acuerdo con esto es de esperar que su acción catalítica sea tanto más efectiva cuanto mayor sea su carácter nucleofílico. De hecho se observa que la reducción es completa con I^- sólo parcial con Br^- y prácticamente nula con Cl^- , que es precisamente el orden decreciente de nucleofilia de dichos aniones.

Tampoco nitrato ni acetato son afectados por un exceso de la sal, como era de esperar, puesto que dentro de esta tendencia general, ambos aniones son incluso menos nucleofílicos que cloruro.

Finalmente en las sustituciones con haluros alcalinos de los complejos con trifenilarsina es necesario destacar la observación de que en este caso no se han encontrado indicios de la reducción catalizada por haluro que hemos discutido.

Varios factores pueden tenerse en cuenta para explicar este comportamiento.

De un lado, el átomo de arsénico es más voluminoso que el de fósforo y por tanto el menor espacio disponible dificultará la entrada de una quinta posición de coordinación del reactivo nucleofílico atacante. Sin embargo no creemos que la diferencia de tamaño sea suficiente para dar una explicación satisfactoria.

Un factor quizá más interesante es que comparativamente la trifenilarsina es un ligando menos aceptor que la trifenilfosfina. Esto significa que la densidad electrónica en torno al átomo central que se encuentra esencialmente localizado por encima y por debajo (dirección z) del plano de coordinación, debe ser más alta dificultando por tanto la incorporación del nucleófilo.

No hemos hecho uso en lo anterior del efecto trans puesto que desconociendo el valor que puede tener para el grupo pentafluorofenilo, no resulta fácil deducir conclusiones razonables en la explicación de unos hechos que no exigían su empleo.

No obstante puede constituir un aspecto digno de interés en lo que respecta a muchas de las cuestiones planteadas y desde luego en lo referente a datos estructurales de los complejos obtenidos.

De acuerdo con los criterios anteriores la presencia de la trifenilfosfina dificulta la aproximación del reactivo de ataque, pero aún suponiendo a este último incorporado a la esfera de coordinación del átomo central, no hay que olvidar que el paso siguiente exige la ruptura de enlaces y la clase de éstos que sean afectados dependerá del efecto trans a que se encuentren sometidos. Dado que era la trifenilfosfina el ligando de efecto trans más importante, será el grupo C_6F_5 en posición trans el primero en liberarse, lo cual encaja bien con el comportamiento observado.

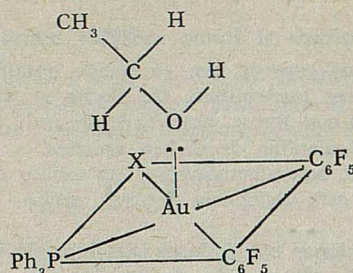
La falta de reactividad de los compuestos con trifenilarsina puede por tanto constituir una prueba más en apoyo del menor efecto trans de la arsina o lo que sería lo mismo, de su menor capacidad de aceptación de densidad electrónica.

Un último comportamiento observado en el curso de estas reacciones de sustitución ha sido la acción reductora del alcohol etílico frente a algunos de los complejos obtenidos, tales como el nitrato y acetato.

Es conocido que el potencial redox de un ión-complejo queda profundamente modificado por la naturaleza de los ligandos presentes, de forma que de los valores numéricos correspondientes se pueden deducir conclusiones acerca de su estabilidad relativa, que disminuirá en el mismo sentido en que aumente su potencial normal de reducción.

Aún a falta de valores numéricos, las observaciones realizadas nos permiten predecir que los complejos con nitrato y acetato son más oxidantes y por tanto menos estables que los halo-complejos correspondientes, sin que podamos precisar nada acerca del fluoruro, puesto que no se ha podido comprobar su poder oxidante. Los dos primeros son reducidos por alcohol etílico mientras que los últimos resultan inalterados.

Dentro del marco de la discusión planteada anteriormente y teniendo presente que el alcohol etílico es un disolvente con buenas propiedades donoras, no es aventurado suponer que la reacción transcurra a través de la coordinación al átomo central de la molécula del reductor.



La cesión total al átomo central del par de electrones con liberación de dos protones del alcohol y su transformación en aldehído, será tanto más favorable cuanto mayor sea la electronegatividad del sustituyente X, de acuerdo con lo observado.

Simultáneamente el ataque electrofílico del protón liberado sobre el enlace $\text{Au}-\text{C}_6\text{F}_5$ determinará la formación de $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, y la eliminación del anión conducirá al complejo de oro (I) finalmente aislado.

En consonancia con este transcurso de reacción se observa el aumento de pH de la disolución, que contiene pentafluorobenceno, como se ha podido comprobar por cromatografía (fig. 2).

Reacciones de oxidación

El bromo bis-pentafluorofenil talio (III) que se utiliza como oxidante en las reacciones que vamos a discutir es una sustancia que se encuentra posiblemente dimerizada en estado sólido (18) y las determinaciones de peso molecular señalan que en benceno (15) el complejo existe en gran parte en forma de su dímero. Esto no es más que una consecuencia de la tendencia del ión talio (III) a aumentar su índice de coordinación hasta cuatro o incluso mayor en condiciones adecuadas.

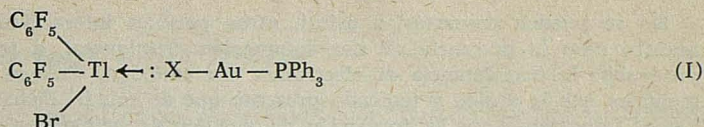
Dos esquemas generales de reacción se utilizan frecuentemente para explicar el transcurso de las reacciones de óxido-reducción: a) de esfera externa y b) de esfera interna.

En el proceso de esfera externa cada ión metálico mantiene inalterada su esfera de coordinación, mientras que en el proceso de esfera interna, la esfera de coordinación de al menos uno de los iones varía mediante compartición de algunos de los sustituyentes.

Por este motivo, el mecanismo de esfera externa se presenta generalmente entre iones que se encuentran coordinativamente saturados y en los que la fortaleza de los enlaces metal-ligando exigiría para su ruptura una elevada energía de activación.

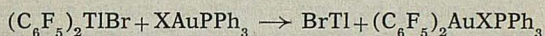
Sin embargo, nuestras reacciones tienen lugar entre dos iones metálicos Au (I) lineal y Tl (III) tricoordinado posiblemente piramidal con hibridación sp^3 que se encuentran coordinativamente no saturados y pueden por tanto aumentar fácilmente su índice de coordinación, en el Tl (III) de forma espontánea y en Au (I) mediante oxidación.

Así pues, nos inclinamos a aceptar la presencia de un mecanismo de esfera interna, que puede transcurrir a través de la formación de un complejo activado binuclear con puente de halógeno sencillo (I) o doble (II).



Desde luego, la formación del complejo con doble puente de halógeno debe resultar favorecido gracias a la disminución de densidad electrónica que debe producir en el átomo de oro la cesión de un par de electrones por parte del ión haluro al que se encuentra ligado.

En cualquier caso, este complejo activado evoluciona con ruptura homolítica de ambos grupos pentafluorofenilo y simultánea ruptura del puente de halógeno y transferencia de los grupos orgánicos al átomo de oro, aumentando en dos unidades su índice de coordinación y su estado de oxidación. De este modo, los productos de la reacción finalmente aislados son BrTi y halo bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III)



En apoyo de esta formulación deben tenerse presentes las siguientes consideraciones.

Puesto que de los dos átomos metálicos Ti (III) es, por su mayor estado de oxidación, el que tiene más tendencia a aceptar dicha densidad electrónica, la naturaleza del anión en el complejo de oro (I) es decisiva en la consecución de la reacción.

En efecto, el orden de velocidad de reacción observado $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ coincide con el orden de efectividad de dichos aniones para la formación de puentes de halógeno (16).

De otro lado, cuando X sea un ligando incapaz de formar puentes la reacción de oxidación o no debe ser observada o debe ser comparativamente mucho más lenta. De acuerdo con esto se observa la ausencia de reacción cuando se utiliza pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I). No obstante, este complejo puede ser oxidado por Cl_3Ti , lo cual nos ha permitido preparar dicloro pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III). Sin embargo la situación es diferente, puesto que Cl_3Ti descompone térmicamente con desprendimiento de cloro a temperatura poco superior a la ambiente y por tanto en las condiciones de temperatura empleadas, el transcurso de la reacción puede ser esencialmente distinto.

La utilización de otros sustituyentes tales como nitrato de acetato conduce a reacciones más complejas en las que además de que no se consigue el aislamiento del complejo de oro (III), la deposición de BrTi dista mucho de ser cuantitativa.

Estas reacciones están siendo objeto de estudio experimental, pero aún a falta de datos definitivos podemos concluir que la falta de oxidabilidad de dichos complejos está en línea con la menor tendencia de nitrato y acetato a la formación de puente entre dos átomos metálicos. En efecto la alta electronegatividad de estos aniones determina su baja capacidad coordinativa en lo que se refiere a la actuación como ligandos monodentados. Todavía es inferior, por supuesto, su tendencia a la cesión de un segundo par de electrones, de forma que su actuación como ligandos bidentados se encuentra muy limitada.

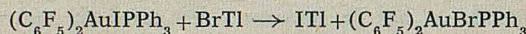
Por lo que respecta a la oxidación de complejos con trifenilarsina no disponemos todavía de un estudio comparativo, pero que puede decirse que, las observaciones realizadas encajan bien dentro del esquema que hemos discutido hasta aquí.

No se pueden descartar, a priori, otras posibles interacciones, como podría ser en nuestro caso la presencia de una interacción metal-metal, a través de la cual pudiera producirse la transferencia de electrones. Sin embargo, dada la falta de pruebas experimentales que la avalen y teniendo presente que de existir, dicha interacción sería mucho menos importante que la formación de puentes de halógeno ya discutida, optamos por descartar su consideración.

Además del comportamiento general señalado, la oxidación del iodo-complejo de oro (I) transcurre de forma algo diferente, puesto que se observa la precipitación de ITl. La reacción de oxidación



tiene lugar con más rapidez que en el caso de los otros halocomplejos permitiendo el aislamiento del iodo-derivado de oro (III). Sin embargo, simultáneamente aunque con más lentitud se verifica la reacción de sustitución



dada la menor solubilidad del ITl.

De este modo, se obtienen siempre mezclas de los complejos de bromo y de iodo con un rendimiento tanto mayor en el primero cuanto más prolongado sea el tratamiento, aunque no puede nunca llegarse a la sustitución completa.

Por este motivo se utilizó en este caso iodo bis-pentafluorofenil talio (III) como agente de oxidación. Nada nuevo hay que señalar en cuanto a su comportamiento que encaja dentro del esquema que ya hemos discutido. Conviene sin embargo señalar que su acción oxidativa es todavía más acusada que con el derivado bromado, de modo que permite llevar a cabo reacciones de oxidación a temperatura ambiente. Esta observación puede ser de gran interés desde un punto de vista preparativo aunque no ha sido posteriormente utilizada en el presente trabajo.

Otra sustancia cuya acción oxidante ha sido ensayada es el cloruro de talio (III), al que ya nos hemos referido. Las posibilidades preparativas que se deducen de su utilización están siendo objeto de estudio experimental.

ESTUDIO ESTRUCTURAL

El estudio estructural de las sustancias preparadas en el presente trabajo ha sido realizado mediante aplicación de diversas técnicas, cuyos resultados se discuten a continuación.

Espectroscopia I. R.

Los espectros infrarrojos han sido tomados entre 4.000 y 250 cm^{-1} , mediante la técnica del Nujol utilizando ventanas de ICs protegidas por una lámina de polietileno. En algunos casos se tomaron también espectros en pastillas de BrK.

Todos los complejos estudiados poseen grupos pentafluorofenilo y trifenilfosfina además del anión variable de unas sustancias a otras. Sin tratar de hacer una asignación completa de todas las bandas observadas, lo cual exigiría un estudio espectral mucho más detallado, asignaremos de una forma cualitativa las distintas absorciones a los distintos grupos presentes, considerando especialmente las bandas debidas al anión que tengan alguna significación desde un punto de vista estructural.

Región comprendida entre 4000 y 500 cm^{-1}

Las bandas características del grupo pentafluorofenilo (17) se presentan en 1630-1635, 1495-1503 vs, 1420-1485 vs, 1355-1375 vs, 1060-1070, 995-1020, 950-960 vs, 785-810 y 610 cm^{-1} . Las bandas características de la trifenilfosfina se presentan en 1475-1445 vs, 1385, 1095 vs, 740-745 vs, 685-695 vs y 490-530 vs. La asignación de muchas de estas bandas es incierta. En efecto, en la región comprendida entre 1420-1485 y 1355-1385 cm^{-1} se superponen las bandas de absorción debidas al grupo pentafluorofenilo con las debidas a la trifenilfosfina resultando bandas de absorción anchas e intensas; de otro lado en estas mismas regiones se producen también absorciones debidas al Nujol y a las láminas de polietileno. Es por tanto impracticable poder distinguir y asignar las distintas bandas.

En todos los espectros aparece una intensa banda de absorción entre 700 y 720 cm^{-1} debida a las láminas de polietileno. No obstante en esta región las bandas se encuentran mucho más resueltas y pueden distinguirse con facilidad los picos situados en 740-745 y 685-695 cm^{-1} debidas a la trifenilfosfina, de aquéllos situados en 785-810 cm^{-1} debidos al grupo pentafluorofenilo.

Existen sin embargo, picos característicos de absorción que permiten asegurar la presencia de los distintos grupos y que nos han guiado en la consecución de nuestras reacciones. Así, los picos de referencia tomados para el grupo pentafluorofenilo son los situados a 1500 y a 950-960 cm^{-1} y los considerados para la trifenilfosfina fueron los situados en 1095 y en 490-530 cm^{-1} ; éstos últimos son generalmente tres picos situados en 490, 500 y 530 cm^{-1} , para el tipo de complejos plano-cuadrados que estamos estudiando.

En cuanto a las bandas de absorción debidas al anión éstas son en muchos casos de interés estructural. Por lo que respecta a los complejos de bromo e iodo, las vibraciones halógeno-oro (18) se presentan a números de onda inferiores a 200 cm^{-1} y por consiguiente no podrán ser observadas en los espectros estudiados. La desaparición de la banda de absorción situada a 315 cm^{-1} en el complejo de cloro que es debida al enlace Cl-Au es ya un criterio que avala la sustitución de Cl por Br o I, pero de ningún modo puede considerarse como prueba inequívoca de que la sustitución haya sido total, puesto que pequeñas pero importantes cantidades de cloro presentes en la muestra pasarían inadvertidas en el espectro I.R.

En el nitrato bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) la observación del espectro I.R. puede proporcionar información sobre la naturaleza del enlace entre el oro y el grupo nitrato (19). Así, en compuestos iónicos, el ión nitrato NO_3^- que pertenece al grupo de simetría D_{3h} posee cuatro frecuencias de vibración fundamentales de las que sólo tres son activas en el infrarrojo. Por el contrario, el grupo nitrato ONO_2 actuando como ligando monodentado desciende su simetría hasta la correspondiente al grupo C_{2v} por lo que debe presentar seis bandas de absorción todas ellas activas en el I.R. La diferencia más significativa en nuestro caso la centramos en el hecho de que las frecuencias de elongación simétrica y asimétrica que se encuentran degeneradas en el ión NO_3^- libre, experimentan un desdoblamiento en el grupo ONO_2 covalentemente enlazado siendo tanto mayor el desdoblamiento cuanto mayor es el carácter covalente. Esto hace aparecer una banda en la región comprendida entre 1486 y 1710 cm^{-1} que está ausente en los compuestos iónicos.

En efecto, el espectro correspondiente al complejo con nitrato muestra una banda de absorción localizada en 1530 cm^{-1} que debe corresponder a la elongación asimétrica del grupo NO_2 y otra en 1265 cm^{-1} que debe asignarse a la elongación simétrica de dicho grupo. Una tercera vibración de elongación N-O debe dar una banda que es más difícil de asignar, porque se encuentra muy próxima a la banda ya citada en 950-960 cm^{-1} característica del grupo pentafluorofenilo. De hecho, el espectro muestra en esta región una banda con dos picos de absorción situados uno en 950 y otro en 960 cm^{-1} . Esto constituye una garantía de la presencia del grupo ONO_2 pero no tenemos pruebas su-

ficientes para hacer una asignación definitiva, aunque por comparación con otros espectros nos atrevemos a postular que el pico de 950 cm^{-1} corresponde al ONO_2 , mientras que el pico en 960 cm^{-1} corresponde al grupo pentafluorofenilo.

Una cuarta vibración es tentativamente identificada con la banda situada en 810 cm^{-1} . Las dos últimas $650\text{-}720$ y $540\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ que están ausentes en la mayor parte de los espectros de sustancias que contienen el grupo ONO_2 covalentemente unido al átomo central, no pueden ser identificadas puesto que de encontrarse presentes quedarían solapadas por otras absorciones intensas en dichas regiones.

En resumen, el espectro corresponde a la presencia de un enlace covalente Au-ONO_2 con las siguientes bandas de absorción y su asignación:

1530 cm^{-1} (s)	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$
1265 cm^{-1} (s)	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$
950 cm^{-1} (s)	$\nu(\text{NO})$
815 cm^{-1} (m)	$\delta(\text{NO}_3)$

Una discusión similar puede plantearse en el caso del complejo con acetato. La determinación experimental de más significación estructural se centra en la separación que existe entre las bandas debidas a las elongaciones simétricas y asimétricas del grupo COO . Dicha separación es sensiblemente mayor para el grupo O-C-O monodentado que para el anión libre o para otras posibles estructuras conteniendo el anión bidentado o puente. En efecto, la mono-coordinación hace ambos enlaces C-O diferentes aumentando la frecuencia de la elongación asimétrica y disminuyendo la de la simétrica. La separación entre ambos depende profundamente de la carga, radio y naturaleza del ión central (20).

En el espectro que presentamos, además de las bandas ya discutidas, se puede observar una nueva banda de absorción localizada en 1290 cm^{-1} que debe asignarse a la elongación simétrica COO y una segunda banda en 1630 cm^{-1} que debe corresponder a la elongación asimétrica de dicho grupo. Esta última coincide con una de las bandas características del grupo pentafluorofenilo, pero se observará por comparación con otros espectros, que en el caso del acetato dicha banda es comparativamente más intensa.

Así pues la diferencia $\nu_{\text{asim}} - \nu_{\text{sim}}$ en el presente complejo de 340 cm^{-1} que es un valor relativamente elevado que permite proponer que el acetato actúa como ligando monodentado. Tal diferencia permite deducir una considerable distinción entre ambos enlaces C-O , como sería de esperar si se considera la alta carga del catión central. Diferencias algo menores (322 cm^{-1}) se observan en $\text{CH}_3\text{COOAuPPh}_3$ (21) e incluso mayores (hasta de 390 cm^{-1}) han sido observadas en acetatos complejos de mercurio.

Una secuencia similar se presenta en los espectros I.R. de los complejos con trifenilarsina. Los tres halogenuros presentan las bandas características del grupo pentafluorofenilo y de la trifenilarsina, estas últimas localizadas en $1475\text{-}1480\text{ vs}$, 1375 s , $1180\text{-}1150\text{ m}$, 1068 m , $1020\text{-}982\text{ m}$, $735\text{-}685\text{ vs}$, cm^{-1} .

Región comprendida entre 500 y 250 cm^{-1}

Es esta una región difícil de estudiar por la poca intensidad de las absorciones presentes y la posible coexistencia de bandas de combinación, pero tiene interés su consideración puesto que en ella deben presentarse las vibraciones de enlace metal-halógeno, metal-oxígeno, metal-fósforo (o arsénico) y metal-carbono. La vibración Cl-Au se encuentra en 320 cm^{-1} en el cloro-complejo con trifenilfosfina. Sin embargo en el correspondiente complejo con trifenilarsina no puede ser observada pues en esta misma región existe una banda en 310 cm^{-1} debida a la trifenilarsina.

El dicloro pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) presenta un espectro en el que además de lo que ya hemos comentado sólo cabe señalar que la banda debida al enlace Au-Cl aparece en 315 (m) cm^{-1} .

De otro lado según hemos indicado anteriormente la vibración Au-Br debe presentarse por debajo de 250 cm^{-1} (5,18) y todavía inferior debe ser la correspondiente a Au-I, por lo que estas últimas no se observan en nuestros espectros.

Los complejos que contienen oxianiones tales como nitrato y acetato presentan una banda de absorción a 350 cm^{-1} que tentativamente podría asignarse al enlace Au-O (21).

Las frecuencias correspondientes a vibraciones de enlace Au-P deben corresponder con bandas débiles de absorción localizadas entre 400 y 450 cm^{-1} (22). Sin embargo no resulta fácil precisar dicha asignación puesto que en dicha región se observan en general dos picos de absorción correspondientes a la trifenilfosfina y también alguno de los modos de vibración de enlace Au-C debe presentarse en la misma. Por esta razón situamos en esta región ambas vibraciones sin poder precisar su asignación.

Cualquiera que sea dicha asignación, se observa un desplazamiento de la banda correspondiente al enlace Au-P a frecuencias más bajas que en los correspondientes complejos de oro (I), como sería de esperar atendiendo al estado de oxidación del ión central y su capacidad de retrodonación de densidad electrónica.

Conductividad

Todas las medidas de conductividad se llevaron a cabo utilizando nitrometano como disolvente. Todos los complejos neutros preparados muestran una conductividad lo suficientemente baja como para poder afirmar que se comportan como no electrolitos en dicho disolvente.

TABLA III

Complejo	Concentración ($\cdot 10^{-4}$ moles/litro)	Conductividad ($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
$\text{BrAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3 \dots \dots \dots$	4,82	2,36
$\text{IAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3 \dots \dots \dots$	5,52	3,31
$\text{NO}_3\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3 \dots \dots \dots$	5,30	8,42
$\text{CH}_3\text{COOAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3 \dots \dots \dots$	4,66	4,82
$\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AsPh}_3 \dots \dots \dots$	5,02	2,80
$\text{BrAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AsPh}_3 \dots \dots \dots$	4,62	2,98
$\text{IAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AsPh}_3 \dots \dots \dots$	4,77	3,98
$\text{Cl}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3 \dots \dots \dots$	5,98	4,88

Peso molecular

Las determinaciones de pesos moleculares se realizaron utilizando benceno como disolvente. Los valores encontrados se recogen en la siguiente tabla junto con la concentración de las disoluciones utilizadas.

TABLA IV

Complejo	Concentración (%)	Peso molecular	
		Encontrado	Teórico
BrAu(C ₆ F ₅) ₂ PPh ₃	0,26	866,9	873,31
	0,86	870,5	
IAu(C ₆ F ₅) ₂ PPh ₃	0,27	906,1	920,30
	0,84	940,8	
NO ₃ Au(C ₆ F ₅) ₂ PPh ₃	0,26	867,7	855,40
	0,84	856,0	
CH ₃ -COOAu(C ₆ F ₅) ₂ PPh ₃	0,25	866,8	852,44
	0,80	861,4	
ClAu(C ₆ F ₅) ₂ AsPh ₃	0,26	852,2	872,78
	0,87	871,15	
BrAu(C ₆ F ₅) ₂ AsPh ₃	0,31	949,1	927,26
	0,65	905,0	
IAu(C ₆ F ₅) ₂ AsPh ₃	0,36	969,2	964,20
	0,93	975,3	
Cl ₂ Au(C ₆ F ₅)PPh ₃	0,23	697,2	697,2

Como se observará, el peso molecular es prácticamente independiente de la concentración puesto que las diferencias se encuentran en la mayor parte de los casos dentro del error experimental.

Todos los complejos que se describen se comportan como monómeros en el disolvente mencionado.

Susceptibilidad magnética

Como debe corresponder a un ión d⁸ en un entorno planocuadrado todos los complejos estudiados son diamagnéticos.

Estructura

Una asignación estructural completa de los complejos preparados exige considerar en primer lugar su geometría.

Todos los complejos que se describen en el presente trabajo son tetracoordinados. Así, la falta de conductividad y su existencia en disolución como especies monómeras confirman la tetracoordinación, teniendo en cuenta su estequiometría.

De las geometrías más frecuentes en que pueden encontrarse los complejos tetracoordinados, ya hemos indicado que oro (III) es un ión d⁸ que se encuentra especialmente estabilizado en entornos plano-cuadrados. Además de considerar la mayor estabilización producida por el campo para iones de dicha configuración electrónica, en relación con un entorno tetraédrico, es necesario tener presente que se trata en este caso de un ión de la tercera serie de transición. En efecto al pasar de la primera a la tercera serie de transición se produce un aumento de volumen atómico y un aumento del desdoblamiento producido por el campo. El primero se encarga de reducir la repulsión electrostática entre los sustituyentes, que es uno de los factores que deciden la adopción de una estructura tetraédrica; tal es el caso de oxianiones MO₄ en los que la repulsión entre aniones dinegativos es importante.

El segundo factor se encarga de aumentar la energía de estabilización producida por el campo de los complejos plano-cuadrados en relación con los tetraédricos.

De hecho la disposición tetraédrica está prácticamente ausente entre los compuestos de coordinación de iones de la segunda y tercera series de transición.

La estructura plano-cuadrada queda avalada en el caso de los complejos que estudiamos por la ausencia de comportamiento paramagnético, como corresponde a una distribución electrónica que deja desocupado el orbital $d_{x^2-y^2}$, que es precisamente el que dirige sus lóbulos hacia los ligandos.

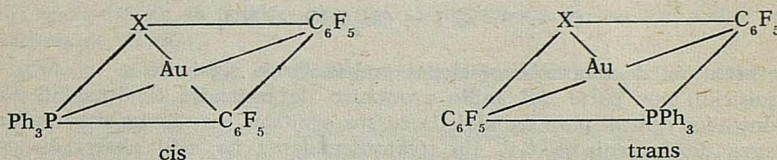
Admitida la geometría, es necesario ahora considerar la distribución de los ligandos en lo que respecta a la isomería cis-trans de los complejos.

Una característica bastante generalizada de los complejos planocuatros es que las reacciones de sustitución se verifiquen con retención de la configuración. Con frecuencia se utiliza este comportamiento como una ilustración que apoya la validez de un mecanismo asociativo frente a uno disociativo en este tipo de complejos.

Conocida por rayos X la estructura cis de la sustancia de partida y haciendo uso de dicha generalización podemos afirmar que todos los complejos preparados a partir de cloro bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) por reacciones de sustitución son isómeros cis.

Realmente son pocos los datos estructurales que hemos podido reunir en apoyo de tal afirmación.

La diferencia más significativa entre ambos isómeros cis y trans debe buscarse en ambos grupos pentafluorofenilo.



Es conocido y ampliamente utilizado el efecto trans en complejos plano-cuadrados, que puede afectar sensiblemente la naturaleza del enlace con los sustituyentes. En el complejo cis ambos grupos pentafluorofenilo deben estar sometidos a un efecto trans diferente, mientras que en el complejo trans, ambos deben ser absolutamente idénticos. Las diferencias entre ambos grupos C₆F₅ en el complejo cis serán tanto mayores cuanto mayor sea la diferencia de efecto trans entre PPh₃ y el anión X.

El interés por la preparación de derivados organometálicos del radical C₆F₅ radica en la especial estabilidad de los mismos y una de las razones aducidas con frecuencia es la naturaleza del enlace M-C₆F₅. Existen datos estructurales de rayos X que confirman que la distancia de enlace M-C es menor en derivados del C₆F₅ que en sus homólogos de C₆H₅. Esta disminución de distancia puede interpretarse admitiendo la presencia de un enlace π por retrodonación de densidad electrónica del ión central a los orbitales π antienlazantes del anillo aromático.

Siendo así, es de esperar que dicha retrodonación sea tanto menos acusada cuanto mayor sea la capacidad aceptora π del ligando situado en posición trans. La primera consecuencia sería por tanto la diferencia de longitudes de enlace M-C en ambos grupos C₆F₅ en el complejo cis. Sin embargo en el único complejo de este tipo que ha sido estudiado por rayos X, dicha diferencia es tan pequeña (0,06 Å) que cae dentro del error experimental (0,09 Å) por lo que no puede deducirse conclusión alguna.

De otro lado, la asignación en el espectro I.R. de la banda Au-C es muy insegura por hallarse en una región (400-500 cm⁻¹) en la que se presentan otras muchas absorciones como ya hemos discutido y por tanto tampoco el espectro I.R. nos da en esta región información suficiente.

Una información decisiva podría obtenerse mediante estudio de los espectros NMR, puesto que la naturaleza de los enlaces Au-C afecta al desplazamiento químico de la

resonancia producida por los átomos de F en posiciones orto respecto del sustituyente y amplio uso de esta técnica ha sido hecho en similares estudios estructurales (23). La falta de equipo necesario nos impide abordar dicha tarea.

Sin embargo, la observación detallada de los espectros IR nos ha permitido disponer de información al menos cualitativa que puede ser de utilidad en algunos casos.

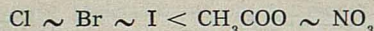
Una de las bandas características del grupo pentafluorofenilo es la situada en $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ que ha sido asignada como una resonancia Fermi en la que intervienen dos componentes: uno es la vibración de elongación C-F y otro es una banda de combinación (17).

Se observa en todos los espectros de los complejos preparados conteniendo dos grupos C_6F_5 que dicha banda aparece como una banda ancha de absorción teniendo en muchos casos dos picos más o menos separados.

Por el contrario aquellos complejos tales como pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I) y dicloro pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) que sólo contienen un grupo C_6F_5 presentan una banda mucho más estrecha y con un solo pico de absorción.

Puesto que uno de los componentes de dicha banda es la vibración de elongación C-F esto parece indicar que existen dos clases distintas de enlaces C-F en aquellos complejos. Otras vibraciones de elongación C-F que igualmente deben ser afectadas son más difíciles de estudiar porque se presentan en una región menos limpia del espectro ($1000\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$) en la que se superponen varias absorciones.

Cuando se considera la separación entre los dos picos de absorción se obtiene la siguiente secuencia para los distintos aniones sustituyentes.



La interpretación de estas observaciones podría ser la siguiente.

La adquisición por parte del anillo aromático de parte de la densidad electrónica del ión metálico central para ser alojada en sus orbitales π antienlazantes puede modificar la fuerza de los enlaces C-F. Un efecto semejante ha sido observado por F. A. Cotton en derivados de radicales perfluoroalquilo (24).

La existencia de dos tipos de enlace C-F puede por tanto estar asociada con la presencia de dos sustituyentes diferentes en posiciones trans respecto a ambos grupos C_6F_5 . Esto demostraría la estructura cis para el complejo.

Puesto que uno de ellos es siempre trans a trifenil fosfina la separación entre los dos picos de absorción observados será tanto mayor cuanto mayor sea la diferencia de efecto trans del otro sustituyente respecto de la trifenilfosfina.

En efecto, se observa que ligandos tales como Cl, Br y I producen separaciones lo suficientemente pequeñas como para no hacer distinguibles los dos picos de absorción, dando bandas anchas. Se trata en todos los casos de ligandos cuyo efecto trans no difiere mucho de la trifenilfosfina. Incluso en algunos casos no podríamos asegurar que no se tratase del isomero trans, puesto que no hacemos más que una apreciación cualitativa de la anchura de la banda.

Téngase además presente que aunque la diferencia indicada de efecto trans fuere intrínsecamente importante el efecto producido sobre los enlaces C-F es pequeño, puesto que se induce en el anillo aromático y se comparte por los cinco enlaces C-F del anillo. Así, cuando hablamos de pequeñas diferencias de efecto trans, nos referimos al efecto inducido en los enlaces C-F y su aparición en el espectro I.R.

Además el orden de sustituyentes señalado coincide aceptablemente bien con el orden de los mismos por su efecto trans.

Una consideración semejante se podría hacer en los complejos con trifenilarsina, si bien en el caso del iodo-complejo, la diferencia en los puntos de fusión de los dos productos aislados, permite suponer que se traten de los dos isómeros cis y trans si bien sus espectros I.R. son casi idénticos. Este hecho está siendo objeto de estudio en la actualidad.

Así pues podemos concluir que careciendo de evidencia que permita una asignación

segura de la isomería de los complejos preparados, no hemos encontrado ningún dato que se oponga a la generalización de que todos los complejos son isómeros *cis*, al menos en lo referente a los complejos con trifenilfosfina, manteniéndose por tanto la configuración de la sustancia de partida. Por el contrario hemos podido recoger datos que al menos de una forma cualitativa avalan la isomería *cis*.

Puesto que de otro lado, los mismos complejos preparados por oxidación son absolutamente idénticos a los anteriores tanto en su comportamiento, como en sus propiedades, puntos de fusión, espectros I.R., etc., debe concluirse que adoptan el mismo tipo de isomería.

Por lo que respecta al dicloro pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) podríamos hacer un estudio similar.

PARTE EXPERIMENTAL

Análisis

a) Análisis cualitativo

Para el análisis cualitativo de halógenos se ha seguido la técnica descrita en (25) realizándose las siguientes operaciones:

1. Si el producto no es soluble en agua se realiza una fusión con sodio de una pequeña cantidad de sólido.

2. El producto de la fusión se disuelve en agua y a continuación se filtra separando distintas fracciones de la disolución.

3. Para el análisis de iodo se trata una pequeña fracción de la disolución con un poco de nitrito sódico, unas gotas de ácido sulfúrico y a continuación se añade una gota de cloroformo. La aparición de un color violeta en la capa orgánica indica la presencia de iodo. Si en esta disolución se quiere investigar otro halógeno y el ensayo de iodo ha sido positivo, éste se elimina por ebullición con nitrito sódico y ácido sulfúrico.

4. El análisis de bromo se realiza acidulando la disolución con ácido acético y añadiendo a continuación un poco de óxido de plomo. Se calienta el tubo de ensayo colocando en la parte superior del mismo un papel de filtro con unas gotas de disolución alcohólica de fluoresceína. La aparición de un color rosa indica la presencia de bromo. Si deseamos investigar la presencia de cloro y este ensayo ha sido positivo, el bromo se elimina evaporando a sequedad dos veces con óxido de plomo y ácido acético.

5. Para el análisis de cloro, se calienta la disolución con unas gotas de ácido sulfúrico y unos cristales de permanganato potásico, colocando en la parte superior del tubo de ensayo un papel de filtro con unas gotas de fluoresceína y bromuro potásico. La aparición de un color rosa indica la presencia de cloro.

6. El análisis de nitrógeno se realiza siguiendo el ensayo de Lasegne que consiste en añadir unos cristallitos de sulfato ferroso sobre una pequeña fracción del filtrado de la fusión con sodio, calentando a continuación suavemente. Si al acidular con ácido sulfúrico diluido aparece un precipitado de color azul, el ensayo de nitrógeno ha sido positivo.

7. Para comprobar la presencia de oro se disuelve una pequeña muestra del producto en benceno en un tubo de ensayo y a continuación se calienta a ebullición con un exceso de hidracina. Si el ensayo ha sido positivo aparece en las paredes del tubo un espejo de oro.

b) Análisis cuantitativo

Para el análisis cuantitativo de cloro y bromo se ha seguido el método descrito por D. C. White (26) por valoración con nitrato mercurico utilizando difenilcarbazona como indicador.

Para el análisis de oro se toma una muestra que contenga aproximadamente 10 miligramos de oro a la que se añaden unas gotas de ácido sulfúrico y se calcina en una mufla a 800°C durante dos horas, pesando, una vez enfriado, el residuo de oro metálico.

Este residuo se disuelve en 1 ml. de NO_3H + 1 ml. de ClH y se evapora casi hasta sequedad para eliminar el exceso de agua regia. A continuación se diluye con agua destilada hasta completar un volumen de 25 mls. A continuación se valora colorimétricamente (27).

El calibrado se ha realizado utilizando todos los productos de calidad Merck (fig. 4).

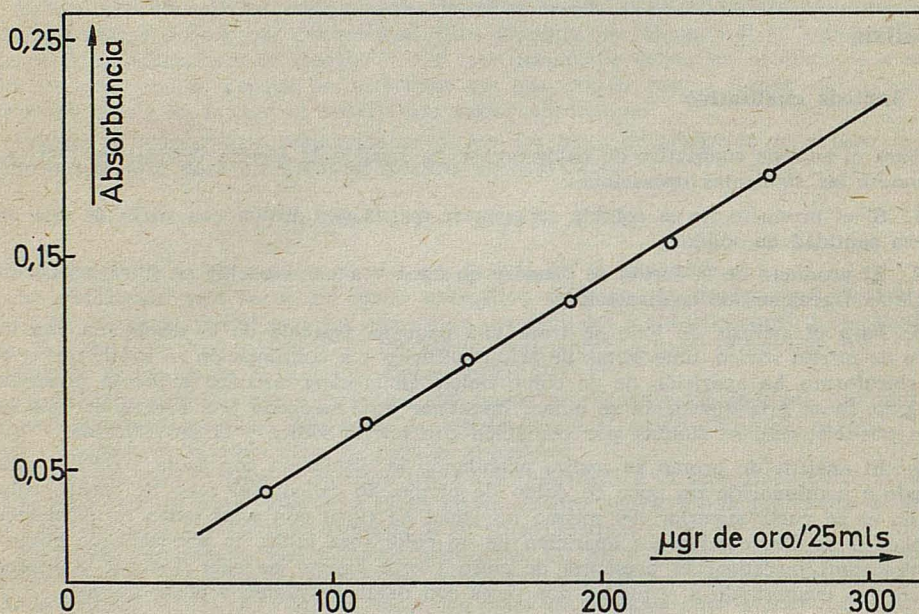


FIG. 4. — Curva de calibrado para el análisis cuantitativo de oro.

Técnicas estructurales

a) Espectros infrarrojos

Los espectros infrarrojos se han obtenido utilizando un espectrofotómetro Beckman IR 20A que cubre la región entre 4000 y 250 cm^{-1} .

Como medio de suspensión del sólido se emplea Nujol, aceite mineral cuyo espectro presenta, por orden de intensidad, las siguientes bandas de absorción: 2940 ; 1460 ; 1375 y 722 cm^{-1} . Se pulverizan unos mgrs. del sólido en un mortero de ágata y se mezclan en el mismo mortero con una o dos gotas de Nujol, colocándose una pequeña muestra entre dos láminas de polietileno cuyo espectro presenta además de las bandas señaladas anteriormente por el Nujol otras dos muy intensas a 728 y 718 cm^{-1} .

En otros casos en los que ha sido interesante eliminar del espectro infrarrojo las bandas de absorción debidas al Nujol y al polietileno se ha preparado una pastilla del producto mezclado con bromuro potásico en una concentración del 3,5 % aproximadamente. La pastilla se ha realizado por prensado a vacío de la mezcla.

b) Medida de la conductividad

Las medidas se realizan utilizando un puente de conductividades Metrohm AG. Herisau en nitrometano como disolvente y utilizando concentraciones del orden de $5 \cdot 10^{-4}$ M.

La constante de la célula es de $0,86 \text{ cm}^{-1}$.

c) Determinación del peso molecular

Estas determinaciones se han realizado utilizando la medida de presiones de vapor de equilibrio en un aparato Hitachi Perkin Elmer Modelo 115 utilizando en todos los casos benceno como disolvente.

d) Medidas magnéticas

Las medidas magnéticas se han realizado utilizando una balanza de susceptibilidades magnéticas, según el método de Faraday.

Estas medidas se han realizado a temperatura ambiente, comprobando en todos los casos que los productos que hemos preparado son diamagnéticos.

Reacciones de sustitución

ENSAYO 1. — Reacción del cloro bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) con bromuros alcalinos.

En un matraz de 100 mls. se coloca una mezcla de cloro bis(pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) preparado como se describe en (4) y un ligero exceso del bromuro alcalino. A continuación se añade acetona a la que se ha añadido previamente unas gotas de agua en la cantidad suficiente para disolver la mezcla.

Se mantiene ahora la reacción con agitación magnética durante el tiempo requerido en cada experiencia y a la temperatura deseada.

Se filtra el precipitado de color blanco aparecido y se conserva para su posterior estudio.

El filtrado, de ligero color amarillo es evaporado a sequedad y el residuo sólido tratado con éter anhidro. Se filtra el bromuro y el cloruro en exceso y sobre la disolución etérea se añade un poco de etanol evaporando a continuación la disolución hasta que aparecen unos cristales de color blanco en forma de agujas. Se deja reposar entonces en el frigorífico, se filtra a continuación y los cristales son lavados con pequeñas fracciones de etanol y finalmente secados a vacío.

El precipitado se trata con agua y el residuo sólido insoluble en agua se filtra. El filtrado da positivo el ensayo de los iones cloruro y el sólido, después de lavarlo con agua hasta que en ésta no se analizan cloruros, da positivos los ensayos de bromo, oro y trifenilfosfina.

El espectro IR de este último es idéntico al que muestra el bromo trifenilfosfina oro (I) y también coincide el punto de fusión con el descrito en la bibliografía (28) para este producto.

Experiencia 1

Tiempo de reacción: 3 horas a la temperatura ambiente. Reactivos empleados: 1,00 grs. (1,2 mmol) de cloro bis(pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,21 grs. (1,8 mmol) de bromuro potásico.

Disolvente: 20 mls. de acetona y 3 gotas de agua destilada.

El precipitado es totalmente soluble en agua y es analizado como cloruro sódico.

El sólido cristalino da reacciones positivas para el cloro, bromo y oro. El espectro IR muestra la presencia de los grupos pentafluorofenilo y trifenilfosfina.

Experiencia 2

Tiempo de reacción: 3 1/2 horas a la temperatura de reflujo. Reactivos empleados: 1,00 grs. (1,2 mmol) de cloro bis(pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,21 grs. (1,8 mmol) de bromuro potásico.

Disolvente: 21 mls. de acetona con unas gotas de agua destilada.

El precipitado es completamente soluble en agua.

Análisis del sólido cristalino: Por análisis cualitativo se comprueba únicamente la presencia de bromo y oro.

Bromo 0,01535 grs., muestra, 2,157 mls. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,00819 N corresponde a 9,20 %.

Oro, 0,04236 grs. muestra. Peso del residuo calcinado 0,00974 g. corresponde a 22,99 %.

Absorbancia: 0,133. Corresponde a 192 μ gr. y en los 50 mls. a 0,00960 grs. de oro. Esto supone el 22,66 %.

Carbono-Hidrógeno. — Los resultados obtenidos son los siguientes 41,22 % de carbono y 1,92 % de hidrógeno.

Rendimiento en bromo bis(pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) 78 %.

Experiencia 3

Tiempo de reacción: 6 horas a la temperatura de reflujo. Reactivos empleados: 1,00 gr. (1,2 mmol) de cloro bis(pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,21 grs. (1,8 mmol) de bromuro potásico.

Disolvente: 21 mls. de acetona con unas gotas de agua.

El precipitado de esta reacción no es totalmente soluble en agua, quedando una pequeña fracción de sólido sin disolver. El análisis de este sólido da reacciones positivas para bromo y oro. El espectro IR confirma la presencia de trifenilfosfina. Punto de fusión 242°C.

Las propiedades del sólido cristalino extraído a partir de la disolución acetónica coinciden con las del producto obtenido en la Experiencia 2.

Experiencia 4

Tiempo de reacción: 8 horas a la temperatura de reflujo. Reactivos empleados: 0,82 grs. (1 mmol) de cloro bis(pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,12 grs. (1 mmol) de bromuro potásico.

Disolvente: 14 mls. de acetona.

El precipitado es completamente soluble en agua.

El análisis elemental del sólido cristalino muestra la presencia de oro y bromo pero también la de cloro.

Experiencia 5

Tiempo de reacción: 3 1/2 horas a la temperatura de reflujo. Reactivos empleados: 1,00 grs. (1,2 mmol) de cloro bis(pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,17 grs. (2 mmol) de bromuro de litio.

Disolvente: 17 mls. de acetona.

El precipitado no es totalmente soluble en agua. El punto de fusión del sólido insoluble en agua es de 241°C.

Análisis del sólido cristalino: El sólido da reacciones positivas únicamente para bromo y oro.

Bromo, 0,01285 grs. muestra; 1,945 mls. de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,00819N; corresponde a 9,90 %.

Oro, 0,04317 grs. Peso del residuo calcinado 0,00987 grs. Corresponde a 22,86 %.

Absorbancia: 0,138. Corresponde a 196 μ grs. y en los 50 mls. a 0,00980 grs. de oro. Esto supone el 22,70 %.

Carbono-Hidrógeno. — Los resultados obtenidos son los siguientes 41,50 % de carbono y 1,91 % de hidrógeno.

Rendimiento en bromo bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) 45 %.

Experiencia 6

Tiempo de reacción: 5 horas a la temperatura de reflujo. Reactivos empleados: 0,82 grs. (1 mmol) de cloro bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,25 grs. (3 mmol) de bromuro de litio.

Disolvente: 16 mls. de acetona.

La cantidad de precipitado es ahora apreciablemente mayor que en la experiencia anterior.

El rendimiento en bromo bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) es ahora del 32 %.

ENSAYO 2. — Propiedades y estudio estructural del bromo bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III).

Solubilidad. — Los ensayos se realizan en tubo de ensayo agitando el tubo con el disolvente a la temperatura ordinaria. Este producto es muy soluble en acetona, benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono y éter etílico. Es poco soluble en metanol y etanol y prácticamente insoluble en éter de petróleo, hexano y agua.

Punto de fusión. — Funde con descomposición a 125°C.

Estabilidad térmica. — Para este estudio se coloca una pequeña muestra del producto en un tubo de ensayo suficientemente largo colocando en la parte superior del tubo un papel impregnado con unas gotas de disolución alcohólica de fluoresceína.

Se calienta a la llama directa del mechero. Inmediatamente de fundir el sólido se desprenden unos vapores que condensan en la parte superior del tubo. Este líquido a temperatura ambiente da positivo el ensayo de bromo y el espectro IR coincide con el del bromo pentafluorobenceno. Al seguir calentando se sigue desprendiendo un gas que al condensar solidifica formando agujas blancas. El espectro IR muestra que se trata del decafluorodifenilo y también de trifenilfosfina.

El residuo se identifica como oro metálico.

Coductividad. — 0,02106 grs. muestra se disuelven en 50 mls. de nitrometano ($4,82 \times 10^{-4}$ M). Resistencia de la disolución $2,20 \times 100$ K ohm. Conductividad específica: $1,14 \times 10^{-6}$ ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$. Conductividad molar: $2,36$ ohm $^{-1}$ cm 2 mol $^{-1}$.

Peso molecular. — 0,02080 grs. de muestra, 7,99740 grs. de benceno (0,26 %) ΔR 61 que corresponde a una concentración 3×10^{-3} m. Peso molecular 866,9.

0,06975 grs. de muestra, 8,05210 grs. de benceno (0,86 %) ΔR , 203 que corresponde a una concentración de $9,95 \times 10^{-3}$ m. Peso molecular 870,5.

Espectro infrarrojo. — Se toma el espectro en Nujol con polietileno (fig. 6).

ENSAYO 3. — Reacción del bromo bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) con bromuro de litio.

Una mezcla de bromo bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y bromuro de litio se disuelven en acetona manteniendo la reacción con agitación y calentando con un baño de agua.

Se filtra el sólido aparecido que da positivo el ensayo de bromo y oro y cuyo espectro IR no muestra la presencia del grupo pentafluorofenilo. Al seguir evaporando la disolución acetónica sigue precipitando un sólido de idénticas características del anterior por lo que se filtra nuevamente. El filtrado se evapora a sequedad y el residuo es tratado con éter, filtramos el bromuro de litio y sobre la disolución etérea añadimos un poco de etanol evaporando a continuación hasta que aparecen cristales.

Después de dejar reposar en el frigorífico, filtramos el sólido cristalino, lavamos con un poco de etanol y finalmente es secado a vacío. El análisis elemental confirma la presencia de bromo y las propiedades coinciden con las descritas para el bromo bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III).

Experiencia 7

Tiempo de reacción 3 1/2 horas. Temperatura: 50°C.

Reactivos empleados: 0,37 grs. (0,42 mmol) de bromo bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,12 grs. (1,4 mmol) de bromuro de litio.

Disolvente: 15 mls. de acetona.

Rendimiento aproximado: 47 % en bromo trifenilfosfina oro (I).

ENSAYO 4. — Reacción del cloro bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) con cloruro de litio.

Una mezcla de cloro bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y cloruro de litio se disuelven en acetona. Esta reacción se mantiene en agitación calentando a la temperatura de reflujo.

No se observa ninguna transformación en el seno de la reacción ni tampoco se observa ningún cambio al evaporar la disolución de acetona.

El sólido cristalino que se extrae de la disolución acetónica siguiendo una técnica similar a la descrita en los ensayos anteriores se identifica como el producto de partida.

Experiencia 8

Tiempo de reacción: 8 horas. Temperatura: de reflujo.

Reactivos empleados: 0,41 grs. (0,5 mmol) de cloro bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,042 gr. (1 mmol) de cloruro de litio.

Disolvente: 30 mls. de acetona.

ENSAYO 5. — Reacción del cloro bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) con ioduros alcalinos.

En un matraz se coloca una mezcla del cloro-complejo y un exceso de ioduro alcalino y se añade a continuación acetona como disolvente.

La reacción se mantiene en agitación a la temperatura ambiente durante el tiempo requerido en cada experiencia.

Se filtra el sólido que ha precipitado y se conserva para su posterior estudio. Se evapora a sequedad el filtrado y el residuo sólido se extrae con éter de petróleo, se filtra el exceso de ioduro alcalino y la disolución se evapora hasta que aparecen cristales. Esta mezcla de cristales blancos y amarillos se consigue separar al cabo de tres recrystalizaciones con éter de petróleo.

Los cristales blancos se identifican como el cloro complejo de partida. Los cristales amarillos dan positivo el ensayo de iodo pero no el de cloro y el espectro IR muestra las bandas características de los grupos pentafluorofenilo y trifenilfosfina.

El precipitado es lavado con agua en cuya disolución se analizan cloruros y el residuo sólido insoluble es recrystalizado en acetona. El producto cristalino obtenido da positivo el ensayo de iodo y oro.

El ensayo para comprobar la presencia de iodo libre en la disolución ha sido negativo.

Experiencia 9

Tiempo de reacción: 8 horas a temperatura ambiente. Reactivos empleados: 1,00 grs. (1,2 mmol) de cloro bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,52 gr. (3,14 mmol) de yoduro potásico.

Disolvente: 30 mls. de acetona.

Punto de fusión del sólido precipitado: 235°C.

Análisis de los cristales amarillos:

Carbono-Hidrógeno: los resultados obtenidos han sido los siguientes: 39,80 % de carbono y 1,75 % de hidrógeno.

Rendimiento en iodo bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III): 6 %.

Experiencia 10

Tiempo de reacción: 8 horas a temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 0,82 grs. (1 mmol) de cloro bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,29 grs. (2 mmol) de yoduro sódico.

Disolvente: 15 mls. de acetona.

En este caso no se consigue extraer nada más que iodo trifenilfosfina oro (I).

En el transcurso de esta experiencia no se ha observado ninguna variación en el pH.

Experiencia 11

Cromatografía de la disolución. — La disolución acetónica de la experiencia anterior se ha evaporado con una columna de rectificación hasta que solamente quedan unos 5 mls. de disolución. Se deja reposar entonces durante algún tiempo en el frigorífico y se filtra a continuación.

Esta disolución se sometió a cromatografía en fase gaseosa utilizando helio como gas portador en un cromatógrafo Aerograf. Modelo Autoprep. A700. Las condiciones de trabajo fueron:

Temperatura de la columna (SF-30): 180°C.

Temperatura del detector: 220°C.

Temperatura del inyector: 200°C.

Atenuación: 1:1.

Además del pico correspondiente a la acetona, únicamente apareció otro debido al decafluorobifenilo según se ha podido comprobar por el aumento de intensidad de este pico al añadir a la disolución problema una pequeña cantidad de decafluorobifenilo reactivo (Bristol Organics Limited) como puede observarse en la fig. 1.

ENSAYO 6. — Reacción del iodo bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) con yoduro sódico.

Se disuelve una mezcla del iodo complejo con yoduro sódico en acetona manteniéndose la reacción con agitación.

Se filtra el sólido. Al evaporar el filtrado aparece un sólido de las mismas características del anterior. En el transcurso de la reacción no se observa ninguna variación en el pH ni se comprueba el desprendimiento de iodo.

El análisis cualitativo del sólido blanco muestra la presencia de iodo y oro. Tanto el punto de fusión como el espectro IR coinciden con el del iodo trifenilfosfina oro (I) (28).

Experiencia 12

Tiempo de reacción: 5 horas a temperatura ambiente. Reactivos empleados: 0,46 grs. (0,5 mmol) de iodo bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,15 grs. (1 mmol) de yoduro sódico.

Disolvente: 10 mls. de acetona.

Experiencia 13

Cromatografía de la disolución. — Se ha realizado siguiendo la misma técnica que la descrita anteriormente (experiencia 11) y el resultado ha sido idéntico.

ENSAYO 7. — Reacción del cloro bis(pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) con nitrato de plata.

Sobre una disolución del cloro complejo en acetona o benceno se añade un exceso de nitrato de plata. En el caso de utilizar benceno como disolvente, como el nitrato de plata no se disuelve completamente, éste se mantiene en suspensión.

Se filtra el sólido que es analizado como cloruro de plata y el filtrado es evaporado a sequedad. El residuo sólido obtenido se trata con éter etílico anhidro, se filtra y sobre la disolución etérea se añade un poco de exano. Se evapora ahora esta disolución hasta que aparecen cristales que después de haberlos dejado reposar durante algún tiempo en el frigorífico, se filtran, se lavan con un poco de hexano y a continuación son secados a vacío.

Este sólido cristalino da negativo el ensayo de cloro pero si da positivo el ensayo de nitrógeno y oro. Si añadimos una pequeña cantidad de sólido a una disolución de brucina en ácido sulfúrico concentrado se observa una no muy intensa, pero perceptible coloración roja.

Experiencia 14

Tiempo de reacción: 4 horas a la temperatura ambiente. Reactivos empleados: 0,82 grs. (1 mmol) de cloro bis(pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,32 grs. (2 mmol) de nitrato de plata.

Disolvente: 50 mls. de acetona.

Se recrystaliza de etanol. El sólido cristalino obtenido da negativo los ensayos de cloro y de nitrógeno. El espectro IR tampoco muestra las bandas características del grupo nitrato (19) y es idéntico al que presenta el pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I). El punto de fusión es de 173°C.

Experiencia 15

Tiempo de reacción: 6 horas a la temperatura de reflujo. Reactivos empleados: 0,82 grs. (1 mmol) de cloro bis(pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,32 grs. (2 mmol) de nitrato de plata.

Disolvente: 75 mls. de benceno.

Se recrystaliza de éter-hexano.

Análisis. — Oro: 0,04200 grs. muestra. Peso del residuo calcinado 0,00987 grs. Corresponde a 23,45 %.

Absorbancia: 0,136. Corresponde a 175 μ gr. y en los 50 mls. a 0,00975 grs. de oro. Esto supone el 23,17 %.

Carbono-Hidrógeno-Nitrógeno. — Los resultados obtenidos han sido los siguientes: 43,84 % de carbono, 2,39 % de hidrógeno y 0,69 % de nitrógeno.

Experiencia 16

Tiempo de reacción: 6 horas a temperatura ambiente. Reactivos empleados: 0,41 grs. (0,5 mmol) de cloro bis(pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,16 grs. (1 mmol) de nitrato de plata.

Disolvente: 30 mls. de acetona.

Se recrystaliza de éter-hexano.

Las características y propiedades del sólido blanco cristalino coinciden con las del obtenido en la experiencia anterior.

ENSAYO 8. — Propiedades y estudio estructural del nitrato bis(pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III).

Solubilidad. — Es muy soluble en acetona, benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono y éter etílico. Prácticamente insoluble en éter de petróleo, hexano y agua.

Punto de fusión. — Funde a 141°C y al seguir calentando descompone.

Estabilidad térmica. — Este estudio se ha realizado de una manera similar a la que se describe en el Ensayo 2.

En las paredes del tubo condensan unas agujas cristalinas que se identifican como decafluorobifenilo y trifenilfosfina. Se desprenden también unos vapores que son de color ligeramente marrón al llegar a la parte superior del tubo. Un papel indicador humedecido con agua colocado a la salida del tubo de ensayo se colorea de rojo.

Conductividad. — 0,02267 grs. de muestra se disuelven en 50 cc. de nitrometano ($5,30 \times 10^{-4}$ M). Resistencia de la disolución $1,2 \times 100$ Kohm. **Conductividad específica.** $4,48 \times 10^{-6}$ ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$. Conductividad molar: 8,42 ohm $^{-1}$ cm 2 mol $^{-1}$.

Peso molecular: 0,02061 grs. de muestra, 7,91703 grs. de benceno (0,26 %), ΔR , 51 que corresponde a una concentración de 3×10^{-3} m. Peso molecular 867,72.

0,06844 grs. de muestra, 7,99432 grs. de benceno (0,84 %), ΔR , 170 que corresponde a una concentración de 1×10^{-2} m. Peso molecular 856,0.

Espectro infrarrojo. — Se toma el espectro en Nujol con polietileno (fig. 8).

ENSAYO 9. — Reacción del nitrato bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) con etanol.

Se disuelve una muestra del nitrato-complejo en etanol y esta disolución se mantiene en agitación durante el tiempo requerido en cada experiencia.

En el espectro IR de esta disolución se observa una banda a 1748 cm $^{-1}$ que debe de corresponder al acetaldehído.

Al evaporar la disolución precipita un sólido blanco cristalino que da negativo el ensayo de nitratos, lo cual viene también confirmado por la ausencia de las bandas del grupo nitrato en el espectro.

Una vez filtrado el sólido se realiza el espectro IR de la disolución, en el cual se observan las bandas correspondientes al grupo nitrato en forma iónica.

Esta disolución se continúa evaporando y se estudia el sólido obtenido.

Experiencia 17

Tiempo de reacción: 1/2 hora a la temperatura ambiente. Reactivos empleados: 0,21 grs. (0,25 mmol) de nitrato bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 25 mls. de etanol.

Punto de fusión del sólido cristalino: 172°C.

Rendimiento en pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I): 40 %.

El último residuo que se obtiene al evaporar la disolución alcohólica se identifica como el nitrato-complejo de partida.

Experiencia 18

Tiempo de reacción: una noche a temperatura ambiente. Reactivos empleados: 0,21 grs. (0,25 mmol) de nitrato bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 25 mls. de etanol.

Rendimiento en pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I): 82 %. Al seguir evaporando la disolución no se recupera nada del complejo de oro (III) inicial.

Experiencia 19

Cromatografía de la disolución. — La disolución etanólica de la experiencia anterior se destila recogiendo los tres primeros mls.

La cromatografía de este destilado se realizó bajo las siguientes condiciones:

Temperatura de la columna 90°C.

Temperatura del detector 230°C.

Temperatura del inyector 200°C.

Atenuación 1:1.

Como puede verse en la fig. 2, además del pico correspondiente al etanol aparece otro mucho menos intenso correspondiente al pentafluorobenceno según se ha comprobado por el aumento de la intensidad del pico al añadir a la disolución una gota de pentafluorobenceno reactivo (Bristol Organics Limited).

ENSAYO 10. — Reacción del cloro bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) con acetato de plata.

La reacción del cloro-complejo con acetato de plata se realiza de una forma idéntica a la ya descrita para el nitrato (Ensayo 7).

El sólido cristalino obtenido en la recrystalización con éter-hexano da negativo el ensayo de cloro y la presencia de acetato se confirma por espectroscopia infrarroja.

Experiencia 20

Tiempo de reacción: 5 horas. Temperatura de reflujo. Reactivos empleados: 0,82 grs. (1 mmol) de cloro bis(pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,34 grs. (2 mmol) de acetato de plata.

Disolvente: 60 mls. de benceno.

Se recrystaliza de etanol. El sólido obtenido da negativo el ensayo de cloro y tampoco contiene acetato como se comprueba por el espectro IR.

Punto de fusión: 170°C.

Rendimiento en pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III): 58 %.

Experiencia 21

Tiempo de reacción: 4 horas a la temperatura de reflujo. Reactivos empleados: 0,82 grs. (1 mmol) de cloro bis(pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,34 grs. (2 mmol) de acetato de plata.

Disolvente: 60 mls. de benceno.

Se recrystaliza en una mezcla de éter-hexano. Ahora el sólido obtenido muestra las bandas correspondientes al grupo acetato en el espectro IR. El ensayo de cloro es negativo. Rendimiento: 85 %.

Análisis. — Oro: 0,03741 grs. muestra. Peso del residuo calcinado 0,00886 grs. Corresponde a 23,68 %.

Absorbancia: 0,120. Corresponde a 174 μ grs. y en 50 mls. a 0,00870 grs. Esto supone 23,25 %.

Carbono-Hidrógeno. — Los resultados obtenidos han sido: 43,97 % de carbono y 2,73 % de hidrógeno.

Experiencia 22

Tiempo de reacción: 4 horas a temperatura ambiente. Reactivos empleados: 0,82 grs. (1 mmol) de cloro bis (pentafluorofenilo) trifenilfosfina oro (III) y 0,34 grs. (2 mmol) de acetato de plata.

Disolvente: 60 mls. de acetona.

Se recrystaliza con éter-hexano.

Las características y propiedades del sólido blanco cristalino coinciden con las del producto obtenido en la experiencia anterior.

ENSAYO 11. — Propiedades y estudio estructural del acetato bis(pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III).

Solubilidad. — Es muy soluble en acetona, benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono y éter etílico. Es prácticamente insoluble en éter de petróleo, hexano y agua.

Punto de fusión. — Funde con descomposición a 152°C.

Estabilidad térmica. — Este estudio se ha realizado de una forma similar a la descrita anteriormente (Ensayo 2).

Como productos de descomposición se identifican el decafluorodifenilo y trifenilfosfina. También se reconoce por su olor ácido acético.

Conductividad. — 0,01990 grs. de muestra se disuelven en 50 cc de nitrometano ($4,66 \times 10^{-4}$ M). Resistencia de la disolución: $1,8 \times 100$ Kohm.

Conductividad específica: $2,25 \times 10^{-6}$ ohm⁻¹ cm⁻¹. Conductividad molar: 4,82 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹.

Peso molecular: 0,02100 grs. de muestra, 8,35415 grs. de benceno (0,25 %) Δ R,49 que corresponde a una concentración de $2,9 \times 10^{-3}$ M.

Peso molecular: 866,8.

0,06531 grs. de muestra, 8,06542 grs. de benceno (0,80 %) Δ R, 159 que corresponde a una concentración de $9,4 \times 10^{-3}$ M.

Peso molecular: 861,44.

Espectro infrarrojo. — Se ha realizado en Nujol con polietileno y también haciendo una pastilla con bromuro potásico (fig. 9 y 10).

ENSAYO 12. — Reacción del cloro bis(pentafluorofenil) trifenil arsina oro (III) con bromuro de litio.

Se disuelve una mezcla del clorocomplejo obtenido como se describe posteriormente y bromuro de litio manteniéndose la reacción a la temperatura de reflujo.

Se filtra el sólido, se lava con acetona y se comprueba que es totalmente soluble en agua. Esta disolución acuosa da positivo el ensayo de cloruros.

El filtrado se evapora a sequedad y el residuo sólido se trata con éter etílico anhidro, se filtra y la disolución etérea se evapora nuevamente a sequedad. El residuo sólido se recrystalizó de etanol.

El análisis cualitativo muestra la presencia de oro y bromo, pero no la de cloro.

Experiencia 22

Tiempo de reacción: 4 horas. Temperatura: de reflujo.

Reactivos empleados: 0,87 grs. de cloro bis (pentafluorofenil) trifenilarsina oro (III) y 0,25 grs. (3mmol) de bromuro de litio.

Disolvente: 18 mls. de acetona.

Análisis del sólido:

Bromo. — 0,01553 grs. de muestra, 1,685 grs. Hg(NO₃)₂ 0,010279N corresponde a 8,76 %.

Carbono. — Hidrógeno: Los resultados obtenidos han sido los siguientes: 38,72 % de carbono y 2,80 % de hidrógeno.

Oro. — 0,04395 grs. de muestra. Peso del residuo calcinado: 0,00920. Corresponde a 20,93 %.

Absorbancia: 0,132. Corresponde a 190 μ grs. y en los 50 mls. a 0,00950 grs. Esto supone el 21,61 %.

Rendimiento: 86 %.

ENSAYO 13. — Propiedades y estudio estructural del bromo bis (pentafluorofenil) trifenilarsina oro (III).

Solubilidad. — Es muy soluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos. Poco soluble en metanol y etanol e insoluble en éter de petróleo, exano y agua.

Punto de fusión. — Comienza a descomponer a 159°C y funde a 177°C.

Estabilidad térmica. — Este estudio se realiza de forma idéntica a la ya descrita anteriormente para el bromo-complejo con trifenilfosfina (ensayo 2). Como productos de descomposición aparecen en primer lugar el bromopentafluorobenceno y posteriormente decafluorodifenilo y trifenilarsina quedando finalmente un residuo de oro metálico.

Conductividad. — 0,02143 grs. de muestra se disuelven en 50 mls. de nitrometano ($4,62 \times 10^{-4}M$). Resistencia de la disolución: $2,20 \times 100$ Kohm.

Conductividad específica: $1,38 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Conductividad molar: $2,98 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Peso molecular: 0,00312 grs. de muestra, 0,99764 grs. de benceno (0,31 %) $\Delta R,62$ que corresponde a una concentración de $3,2 \times 10^{-3}m$. Peso molecular: 949,13.

0,00718 grs. de muestra, 1,09242 grs. de benceno (0,65 %) $\Delta R,139$ que corresponde a una concentración de $7,2 \times 10^{-3} m$. Peso molecular: 905,06.

Espectro infrarrojo. — Se ha realizado en Nujol con láminas de polietileno (fig. 12).

ENSAYO 14. — Reacción del cloro bis (pentafluorofenil) trifenil arsina oro (III) con ioduro sódico.

Se disuelve una mezcla del cloro-complejo obtenido como se describe posteriormente (experiencia 28) y un exceso de ioduro sódico en acetona. La reacción se mantiene en agitación durante el tiempo requerido en cada experiencia.

El sólido aparecido se filtra y se lava con acetona. Es completamente soluble en agua, cuya disolución da positivo el ensayo de cloruros.

El filtrado es evaporado a sequedad y el residuo sólido se trata con éter etílico, se filtra, queda sin disolver el exceso de ioduro y se evapora nuevamente a sequedad.

El residuo obtenido se trata con una pequeña fracción de éter etílico quedando sin disolver un sólido de color amarillo suave. Sobre la disolución etérea añadimos un poco de hexano y se evapora a sequedad.

El sólido de color amarillo tenue que no se disolvió en éter etílico se disuelve en cloroformo, quedando también sin disolver una pequeña cantidad de oro metálico. Sobre la disolución de cloroformo se añade un poco de etanol evaporando a continuación hasta la formación de cristales.

Tanto el sólido obtenido en la recrystalización de éter-hexano como este último obtenido en la recrystalización de cloroformo-etanol da positivo el ensayo de iodo y oro pero no el de cloro.

Experiencia 23

Tiempo de reacción: 13 horas a temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 0,87 grs. (1 mmol) de cloro bis (pentafluorofenil) trifenilarsina oro (III) y 0,28 grs. (2 mmol) de ioduro sódico.

Disolvente: 30 mls. de acetona.

Análisis del sólido.

Carbono-Hidrógeno: Los resultados obtenidos han sido los siguientes: 36,73 % de carbono y 1,55 % de hidrógeno.

Oro. — 0,04183 grs. de muestra; peso del residuo calcinado: 0,00872 grs. Corresponde a 20,84 %.

Absorbancia: 0,122. Corresponde a 177μ grs. y en los 50 mls. a 0,00885 grs. Esto supone el 21,15 %.

Rendimiento total: 71 %.

Experiencia 24

Tiempo de reacción: 13 horas a temperatura ambiente y 5 horas a reflujo.

Reactivos empleados: 0,87 grs. (1 mmol) de cloro bis (pentafluorofenil) trifenilarsina oro (III) y 0,42 (3 mmol) de ioduro potásico.

Disolvente: 30 mls. de acetona.

El sólido se recrystaliza sin realizar la separación que mencionábamos al describir el anterior ensayo en una mezcla de cloroformo-etanol.

Punto de fusión del sólido: empieza a descomponer a $161^{\circ}C$ y funde a $192^{\circ}C$.

ENSAYO 15. — Propiedades y estudio estructural del iodo bis (pentafluorofenil) trifenilarsina oro (III).

Sólido amarillo fuerte.

Solubilidad. — Es muy soluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos excepto en etanol, metanol en los que es poco soluble. Es prácticamente insoluble en hexano y éter de petróleo.

Punto de fusión. — Empieza a descomponer a 163°C y funde a 185°C.

Estabilidad térmica. — Cuando la temperatura llega a 188°C se desprende un gas incoloro que condensa como líquido en la parte superior del tubo, este líquido se identifica como el iodopentafluorobenceno. Al seguir calentando condensa un sólido que es una mezcla de decafluorobifenilo y trifenilarsina.

Conductividad. — 0,02234 grs. de muestra se disuelven en 50 mls. de nitrómetano ($4,63 \times 10^{-4}$ M). Resistencia de la disolución: $1,90 \times 100$ Kohm.

Conductividad específica: $2,23 \times 10^{-6}$ ohm⁻¹ cm⁻¹. Conductividad molar: 4,81 ohm⁻¹ cm⁻² mol⁻¹.

Peso molecular: 0,00339 grs. de muestra; 0,91787 grs. de benceno (0,36 %) Δ R,72 que corresponde a una concentración de $3,81 \times 10^{-3}$ m. Peso molecular: 969.

0,00846 grs. de muestra; 0,89565 grs. de benceno (0,93 %) Δ R,186 que corresponde a una concentración de $9,68 \times 10^{-3}$ m. Peso molecular: 975,3.

Espectro infrarrojo. — Se ha realizado en Nujol con láminas de polietileno (fig. 13).

Sólido amarillo tenue.

Solubilidad. — Es aproximadamente menos soluble en los disolventes orgánicos que el producto anterior.

Punto de fusión. — Empieza a descomponer lentamente a 199°C y funde a 212°C.

Estabilidad térmica. — Al seguir calentando a 226°C se observa el desprendimiento de un gas que condensa en la parte superior del tubo dando unas gotitas de un líquido incoloro y unas agujas blancas. Por aparecer mezclados resulta difícil la identificación.

Conductividad. — 0,02303 grs. de muestra se disuelven en 50 mls. de nitrometano ($4,77 \times 10^{-4}$ M). Resistencia de la disolución: $2,05 \times 100$ Kohm.

Conductividad específica: $1,90 \times 10^{-6}$ ohm⁻¹ cm⁻¹. Conductividad molar: 3,98 ohm⁻¹ cm⁻² mol⁻¹.

Peso molecular: 0,00437 grs. de muestra; 0,92016 grs. de benceno (0,46 %) Δ R,95 que corresponde a una concentración de $4,99 \times 10^{-3}$. Peso molecular: 950,7.

Espectro infrarrojo. — Se ha realizado en Nujol con láminas de polietileno resultando ser idéntico al anterior (fig. 13).

Reacciones de oxidación

ENSAYO 16. — Reacción del bromo trifenilfosfina oro (I) con bromo bis (pentafluorofenil) talio (III).

Se disuelve una mezcla de bromo trifenilfosfina oro (I) (28) y bromo bis (pentafluorofenil) talio (III) (8) en cantidades equimoleculares en benceno.

La reacción se mantiene en agitación a la temperatura ambiente.

Se filtra el sólido que es lavado posteriormente con benceno. Este precipitado es analizado como bromuro talioso.

El filtrado se evapora a sequedad y el sólido resultante se recrystaliza de acetona-hexano. Los cristales se lavan con hexano y finalmente son secados a vacío.

Experiencia 25

Tiempo de reacción: 2 horas a la temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 2,47 grs. (4 mmol) de bromo bis (pentafluorofenil) talio (III) y 2,06 grs. (4 mmol) de bromo trifenilfosfina oro (I).

Disolvente: 60 mls. de benceno.

Análisis del sólido.

Bromo. — 0,01466 grs. de muestra; 2,091 mls. de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,00819 N, corresponde a 9,33 %.

Oro. — 0,04405 grs. de muestra. Peso del residuo calcinado: 0,01012 grs. Corresponde a 22,97 %.

Absorbancia: 0,140. Corresponde a 200 μ gr. y en los 50 mls. a 0,01000 grs. Esto supone el 22,70 %.

Carbono-Hidrógeno: los resultados obtenidos son los siguientes: 39,44 % de carbono y 2,43 % de hidrógeno.

Rendimiento: 72 %.

ENSAYO 17. — Propiedades y estudio estructural del bromo bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III).

Coinciden exactamente con las ya descritas para el mismo producto obtenido por sustitución (ensayo 2).

ENSAYO 18. — Reacción del iodo trifenilfosfina oro (I) con bromo bis (pentafluorofenil) talio (III).

Sobre una mezcla de iodo trifenilfosfina oro (I) (28) y bromo bis (pentafluorofenil) talio (III) en cantidades equimoleculares se disuelven en benceno.

La reacción se mantiene con agitación a la temperatura ambiente.

Se filtra el sólido, cuyo análisis cualitativo muestra la presencia de bromo, iodo y talio.

El filtrado se evapora a sequedad. Al cabo de tres recrystalizaciones con éter de petróleo se consiguen separar unos cristales blancos y otros amarillos.

El sólido blanco da positivo el ensayo de bromo y sus propiedades lo identifican como el bromo bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III).

Los cristales amarillos dan positivo el ensayo de iodo y oro y sus propiedades lo identifican como el iodo complejo de oro (III).

Experiencia 26

Tiempo de reacción: 3 horas a la temperatura de reflujo.

Reactivos empleados: 1,24 grs. (2,12 mmol) de iodo trifenilfosfina oro (I) y 1,85 grs. (2,12 mmol) de bromo bis (pentafluorofenil) talio (III).

Disolvente: 60 mls. de benceno.

ENSAYO 19. — Reacción del iodo trifenilfosfina oro (I) con iodo bis (pentafluorofenil) talio (III).

Una mezcla, en cantidades equimoleculares, de iodo trifenilfosfina oro (I) y iodo bis (pentafluorofenil) talio (III) (9) se disuelven en benceno.

La reacción se mantiene en agitación calentando suavemente con un baño de agua.

Se filtra el sólido amarillo. El precipitado es analizado como ioduro talioso.

El filtrado se evapora a sequedad y el residuo sólido resultante se recrystaliza con éter de petróleo. Después de filtrados los cristales amarillos se lavan con éter de petróleo y se secan a vacío.

Experiencia 27

Tiempo de reacción: 1 hora. Temperatura: 40-50°C.

Reactivos empleados: 0,66 grs. (1 mmol) de iodo bis (pentafluorofenil) talio (III) y 0,58 grs. (1 mmol) de iodo trifenilfosfina oro (I).

Disolvente: 20 mls. de benceno.

Análisis del sólido cristalino.

Oro. — 0,04135 grs. de muestra. Peso del residuo calcinado: 0,00926 grs. Corresponde a 22,39 %.

Absorbancia: 0,126. Corresponde a 182 μ gr. y en los 50 mls. a 0,00910 grs. Esto supone el 22,00 %.

Carbono-Hidrógeno: los resultados han sido los siguientes: 39,71 % de carbono y 1,94 % de hidrógeno.

Rendimiento: 65 %.

ENSAYO 20. — Propiedades y estudio estructural del iodo bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III).

Solubilidad. — Es muy soluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos. Es poco soluble en metanol, etanol y éter de petróleo.

Punto de fusión. — Funde sin descomposición a 127°C.

Estabilidad térmica. — Al seguir calentando a 205°C se observa el desprendimiento de un gas incoloro que condensa en la parte superior del tubo en forma de gotitas incoloras que dan positivo el ensayo de iodo, y cuyo espectro IR muestra también la presencia del grupo pentafluorofenilo. Simultáneamente se depositan unas agujas cristalinas de color blanco que se identifican como decafluorodifenilo y trifenilfosfina.

Conductividad. — 0,02541 grs. de muestra se disuelven en 50 mls. de nitrometano ($5,52 \times 10^{-4}$ M). Resistencia de la disolución: $2,22 \times 100$ Kohm. Conductividad específica: $1,83 \times 10^{-6}$ ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$. Conductividad molar: 3,315 ohm $^{-1}$ cm 2 mol $^{-1}$.

Peso molecular. — 0,02211 grs. de muestra; 7,99961 grs. de benceno (0,27 %) Δ R,62 que corresponde a una concentración $3,05 \times 10^{-3}$ m. Peso molecular: 906,19.

0,06339 grs. de muestra; 7,44479 grs. de benceno (0,84 %) Δ R,185 que corresponde a una concentración: $9,05 \times 10^{-3}$ m.

Peso molecular: 940,84.

Espectro infrarrojo: Se ha realizado en Nujol con láminas de polietileno (fig. 7).

ENSAYO 21. — Reacción del cloro trifenilarsina oro (I) con bromo bis (pentafluorofenil) talio (III).

Una mezcla en cantidades equimoleculares, de cloro trifenilarsina oro (I) y bromo bis (pentafluorofenil) talio (III) se disuelven en benceno. La reacción se mantiene con agitación a la temperatura de reflujo.

Se filtra el sólido que es analizado como bromuro talioso y el filtrado es evaporado a sequedad. El residuo sólido resultante se recrystaliza con etanol. Los cristales se lavan con un poco de etanol y se secan a vacío.

Este sólido da positivo el ensayo de cloro y oro.

Experiencia 28

Tiempo de reacción: 4 horas. Temperatura de reflujo.

Reactivos empleados: 2,47 grs. (4 mmol) de bromo bis (pentafluorofenil) talio (III) y 2,13 grs. (4 mmol) de cloro trifenilarsina oro (I) obtenido de una manera similar a la descrita por Levi Malvano para el cloro trifenilfosfina oro (I) (29).

Disolvente: 60 mls. de benceno.

Análisis del sólido cristalino:

Cloro: 0,02540 grs. de muestra; 3,556 mls. de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,00822N; corresponde a 4,07 %.

Oro: 0,04038 grs. de muestra. Peso del residuo calcinado: 0,00881 grs. Corresponde a 21,81 %.

Absorbancia: 0,129. Corresponde a 185 μ grs. y en 50 mls. a 0,00925 grs. Esto supone el 22,90 %.

Carbono-Hidrógeno: Los resultados obtenidos son los siguientes: 41,74 % de carbono y 1,78 % de hidrógeno.

Rendimiento: 77 %.

ENSAYO 22. — Propiedades y estudio estructural del cloro bis(pentafluorofenil) trifenil arsina oro (III).

Solubilidad. — Es muy soluble en acetona, benceno, cloroformo, éter etílico y tetracloruro de carbono. Poco soluble en metanol y etanol. Insoluble en éter de petróleo, hexano y agua.

Punto de fusión. — Comienza a descomponer a 141°C y funde a 149°C.

Estabilidad térmica. — Al calentar en un tubo de ensayo suficientemente largo, poco después de fundir se desprende un gas incoloro que condensa en forma de gotitas en la parte superior del tubo. Este líquido da positivo el ensayo de cloro y el espectro IR lo identifica como el cloro pentafluorobenceno.

Si seguimos calentando, en las paredes del tubo condensa un sólido cristalino en forma de agujas que se identifica como decafluorodifenilo y trifenilarsina.

Queda finalmente un residuo de oro metálico.

Conductividad. — 0,02195 grs. de muestra se disuelven en 50 mls. de nitrometano ($5,02 \times 10^{-4}$ M). Resistencia de la disolución: $2,98 \times 100$ Kohm. Conductividad específica: $1,41 \times 10^{-6}$ ohm⁻¹ cm⁻¹. Conductividad molar: 2,80 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹.

Peso molecular. — 0,02097 grs. de muestra; 8,10228 grs. de benceno (0,26 %) Δ R, 57 que corresponde a una concentración de $3,03 \times 10^{-3}$ m. Peso molecular: 852,20.

0,06972 grs. de muestra; 7,96178 grs. benceno (0,87 %) Δ R, 189 que corresponde a una concentración de $9,83 \times 10^{-3}$ m. Peso molecular: 871,15.

Espectro infrarrojo. — Se ha realizado en Nujol con láminas de polietileno (fig. 11).

ENSAYO 23. — Sobre una disolución de pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I) en cloroformo se hace pasar una suave corriente de cloro (30).

Al paso de la corriente de cloro, la disolución va tomando color amarillo.

Terminada la reacción la disolución se evapora a sequedad y el sólido amarillo resultante se recrystaliza en una mezcla de cloroformo-etanol obteniéndose un sólido cristalino de color amarillo.

Este producto da positivos los ensayos de cloro y oro. El espectro IR no muestra las bandas correspondientes al grupo pentafluorofenilo.

Experiencia 29

Tiempo de reacción: 1 hora a temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 0,62 grs. (1 mmol) de pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I) y suave corriente de cloro durante el tiempo que dura la experiencia.

Disolvente: 50 mls. de cloroformo.

Análisis:

Cloro: 0,00479 grs. de muestra; 2,565 mls. de Hg(NO₃)₂ 0,01014N. Corresponde a 19,25 %.

Oro: 0,03224 grs. de muestra. Peso del residuo calcinado: 0,01135 grs. Corresponde a 35,20 %.

Carbono-hidrógeno: Los resultados obtenidos son los siguientes: 37,04 % de carbono y 2,57 % de hidrógeno.

Las propiedades de este sólido coinciden con las descritas en las bibliografía para el tricloro trifenilfosfina oro (III) (31).

ENSAYO 24. — Reacción del pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I) con cloruro tálico.

El cloruro tálico utilizado en esta experiencia se ha desecado en un desecador a vacío con pentóxido de fósforo durante dos semanas.

La reacción se realiza mezclando en un matraz cantidades equimoleculares del pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I) (4) y cloruro tálico. Sobre la mezcla se añade cloroformo y se mantiene en agitación a la temperatura de reflujo.

El sólido filtrado da positivo el ensayo de cloro y talio.

El filtrado es evaporado a sequedad y el residuo sólido se recrystaliza con una mezcla de cloroformo y hexano. Una vez filtrado el sólido cristalino y lavado con hexano, se seca a vacío.

Experiencia 30

Tiempo de reacción: 2 1/2 horas a la temperatura de reflujo. Reactivos empleados: 0,62 grs. (1 mmol) de pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I) y 0,32 grs. (1 mmol) de cloruro tálico. Disolvente: 40 mls. de cloroformo.

Análisis del sólido. — Cloro: 0,01231 grs. muestra, 4,201 mls. de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 0,00822 N; corresponde 9,94 %.

Oro: 0,04458 grs. de muestra. Peso del residuo calcinado 0,01282 grs. Corresponde a 28,75 %.

Absorbancia: 0,175. Corresponde a 245 μ grs. y en 50 mls. a 0,01225 grs. Esto supone el 27,47 %.

Carbono-Hidrógeno: Los resultados obtenidos han sido los siguientes: 42,72 % y 2,56 % respectivamente.

ENSAYO 25. — Propiedades y estudio estructural del dicloro pentafluorofenil trifenil fosfina oro (III).

Solubilidad. — Es soluble en cloroformo. Poco soluble en acetona, benceno y éter e insoluble en etanol y agua.

Punto de fusión. — Comienza a descomponer a 188°C y funde a 205°C.

Estabilidad térmica. — Poco después de fundir se observa el desprendimiento de un gas que condensa en la parte superior del tubo. Este líquido da positivo el ensayo de cloro y el espectro IR es idéntico al del cloro-pentafluorobenceno. Poco después se observa el desprendimiento de cloro.

Conductividad. — 0,02085 grs. de muestra se disuelven en 50 mls. de nitrometano ($5,98 \times 10^{-4}$ M). — Resistencia de la disolución $1,65 \times 100$ K ohm. Conductividad específica $2,92 \times 10^{-6}$ ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$. Conductividad molar 4,88 ohm $^{-1}$ cm 2 mol $^{-1}$.

Peso molecular. — 0,00208 grs. de muestra, 0,90654 grs. de benceno (0,23 %) ΔR , 63 que corresponde a una concentración de $3,34 \times 10^{-3}$. Peso molecular 697,20.

Espectro infrarrojo. — Se ha realizado en Nujol con láminas de polietileno (fig. 14).

Reacciones de reducción

ENSAYO 26. — Reacciones de reducción con hidracina del bromo e iodo bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III).

Se utiliza hidrato de hidracina del 80 %.

Sobre una disolución del complejo de oro en etanol, se deja gotear el hidrato de hidracina.

Se comprueba el desprendimiento de nitrógeno. En el caso del iodo complejo, la disolución se decolora rápidamente.

La disolución es evaporada a vacío hasta que se observa la formación de cristales. Se deja entonces reposar en el frigorífico y una vez lavado el sólido con un poco de etanol se seca a vacío.

El ensayo de bromo o iodo es negativo.

Experiencia 31

Tiempo de reacción: 1/4 hora a temperatura ambiente. Reactivos empleados: 0,86 grs. (1 mmol) de bromo bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,75 mls. de hidrato de hidracina.

Disolvente: 50 mls. de etanol.

Punto de fusión del sólido: 161°C (desc.).

Rendimiento: 87 %.

Experiencia 32

Tiempo de reacción: 1/4 hora a temperatura ambiente. Reactivos empleados: 0,92 grs. (1 mmol) de iodo bis (pentafluorofenil) trifenilfosfina oro (III) y 0,75 mls. de hidrato de hidracina.

Disolvente: 50 mls. de etanol.

Punto de fusión del sólido: 163°C (desc.).

Rendimiento: 76 %.

Conclusiones

1) El tratamiento de cis-cloro bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) con sales inorgánicas en acetona o benceno ha permitido preparar por primera vez los complejos de estequiometría $\text{X-Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ siendo $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$ y CH_3COO .

2) Del mismo modo, el tratamiento de cloro bis-pentafluorofenil trifenilarsina oro (III) con haluros alcalinos en acetona ha conducido a la preparación por primera vez de los complejos $\text{XAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AsPh}_3$ siendo $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$.

3) El uso de un exceso de haluro alcalino en las reacciones de sustitución sobre los complejos con fosfina produce la reducción del complejo de oro (III) con formación de halo trifenilfosfina oro (I). El estudio cromatográfico de las disoluciones residuales revela la ausencia de $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ y $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ siendo $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ el único producto de reacción observado. Este comportamiento está de acuerdo con un mecanismo que debe proceder a través de la ruptura homolítica de ambos grupos C_6F_5 .

4) En condiciones similares los complejos con trifenilarsina no son afectados por la presencia de un exceso de haluro alcalino.

5) Los complejos acetato y nitrato de oro (III) con trifenilfosfina son reducidos por alcohol etílico con formación de pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I), posiblemente a través del ataque nucleofílico por parte del alcohol al átomo metálico y posterior reducción con eliminación del anión y un grupo C_6F_5 .

6) Los complejos $\text{XAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ han sido obtenidos también por oxidación en benceno del halo trifenilfosfina oro (I) con bromo o iodo bis-pentafluorofenil talio (III), siendo respectivamente BrTi o ITi los productos de su reducción. El complejo iodado resultó ser un agente oxidante más efectivo que el derivado bromado, lo que permite operar a temperatura más baja y en tiempos de reacción más cortos.

7) La oxidación del cloro trifenilarsina oro (I) con bromo bis-pentafluorofenil talio (III) conduce al aislamiento por primera vez del cloro bis-pentafluorofenil trifenilarsina oro (III).

8) La oxidación con cloro de pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I) produce la eliminación del grupo C_6F_5 y conduce a la formación de tricloro trifenilfosfina oro (III), mientras que la acción de cloruro de talio (III) resulta ser una reacción mucho más suave que permite aislar por primera vez el dicloro pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III).

9) Se realizan estudios estructurales de los nuevos derivados preparados mediante espectroscopia I.R. y medidas de conductividades, pesos moleculares y susceptibilidades magnéticas.

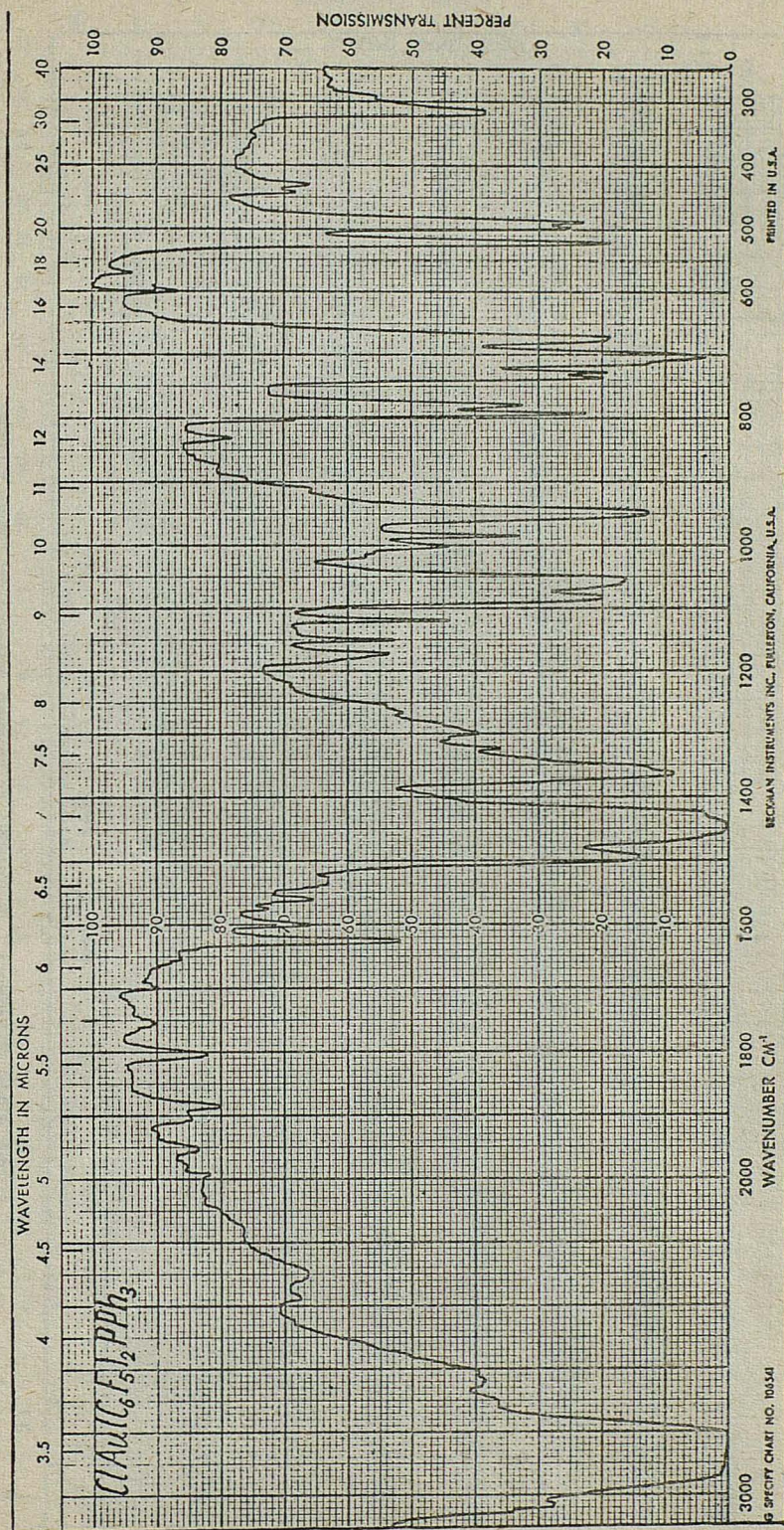


Fig. 5. — Espectro I. R. (en nujol con láminas de polietileno) del $\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$

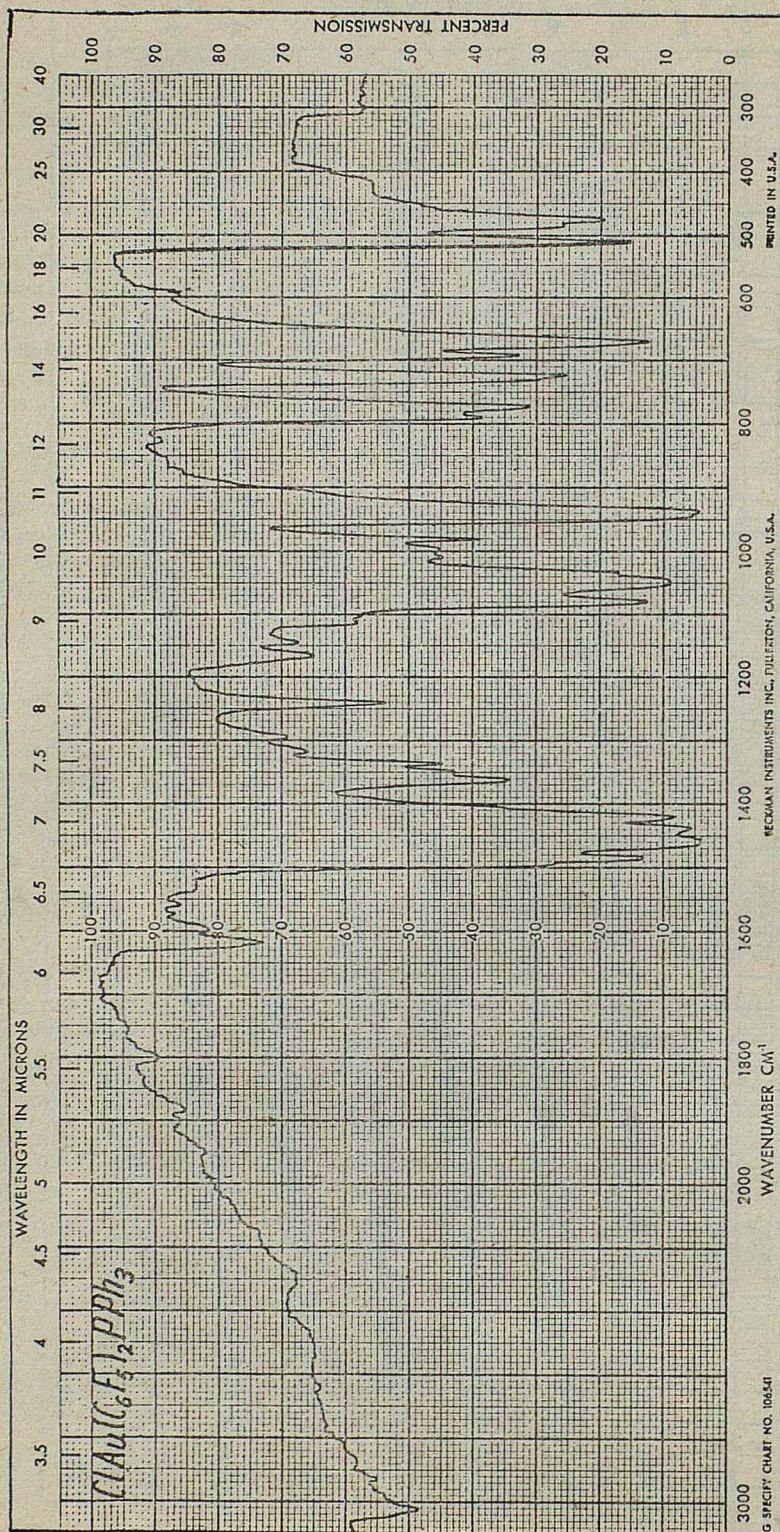


Fig. 5 bis. — Espectro I. R. (pastilla de bromuro potásico) del $\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$

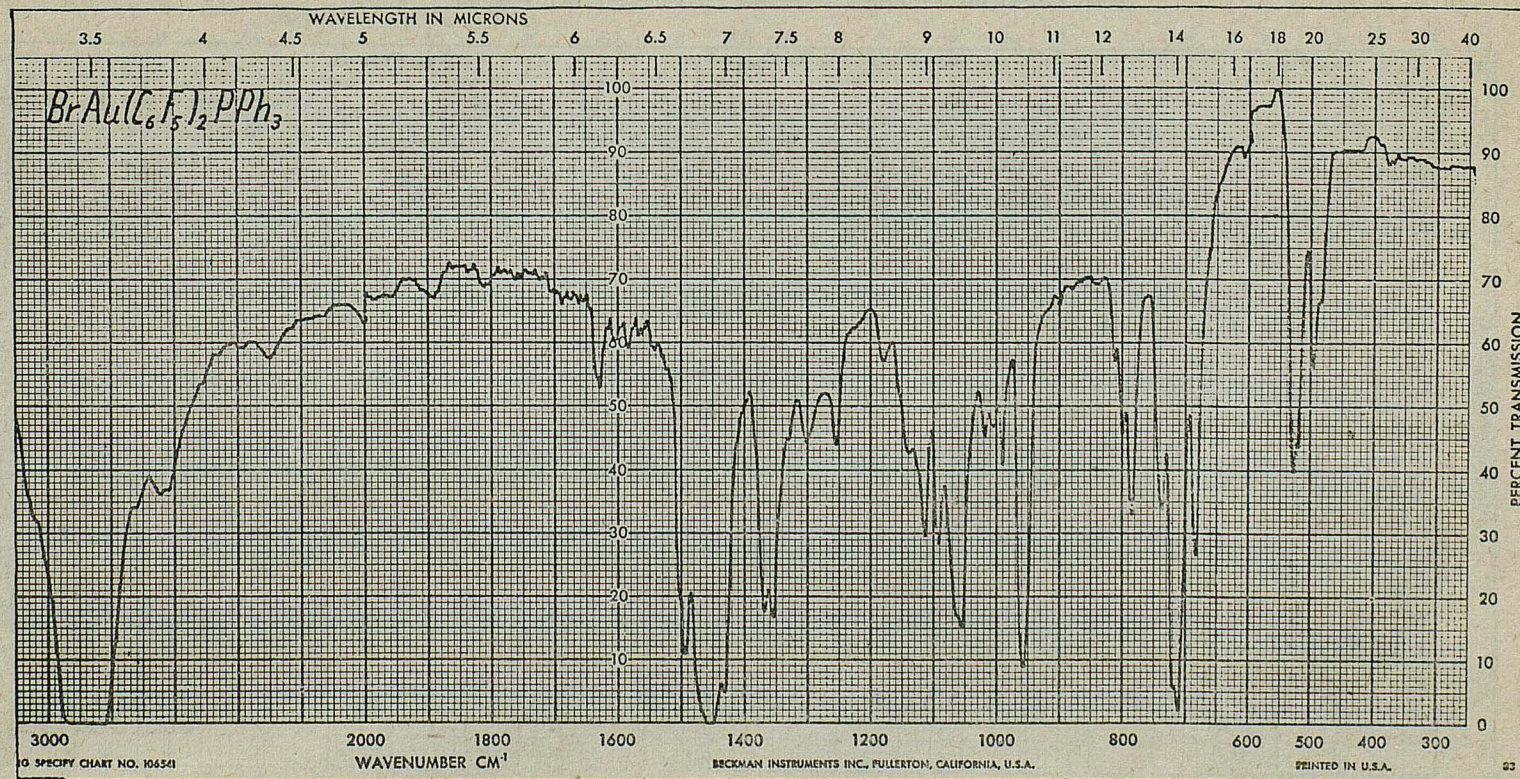


FIG. 6. — Espectro I. R. (en nujol con láminas de polietileno) del $\text{BrAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$

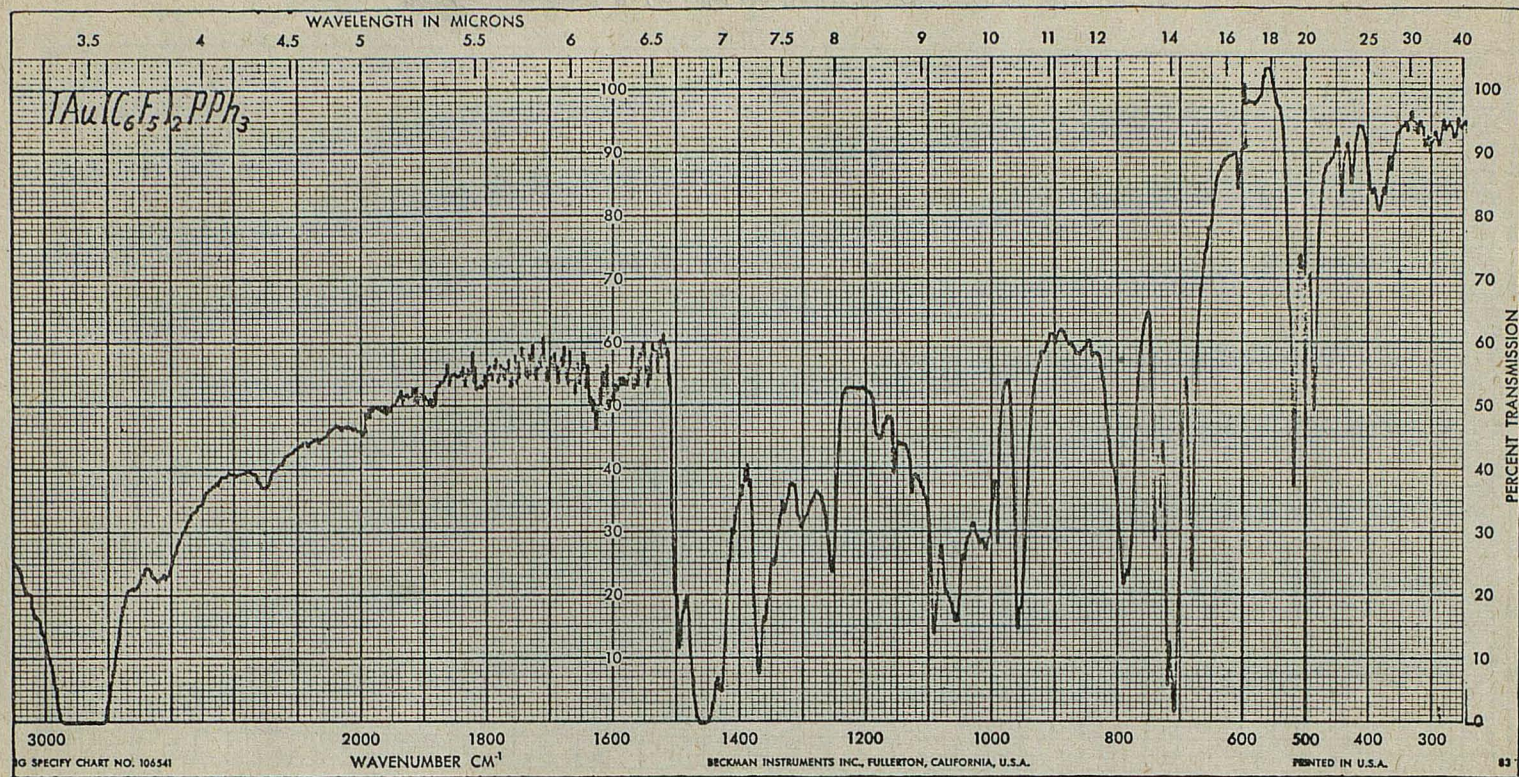


Fig. 7. — Espectro I. R. (en nujol con láminas de polietileno) del $\text{IAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$

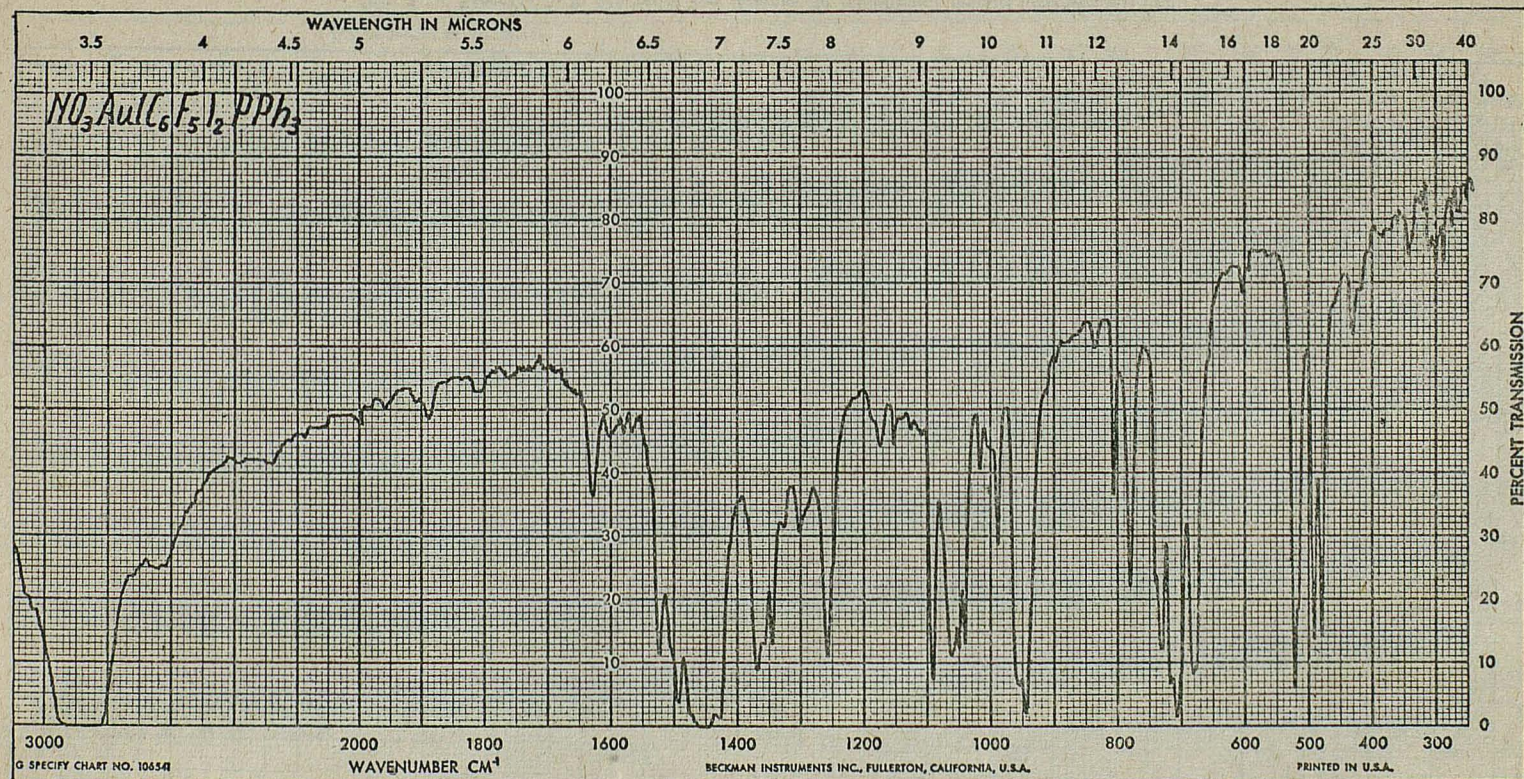


Fig. 8. — Espectro I. R. (en nujol con láminas de polietileno) del $\text{NO}_3\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$

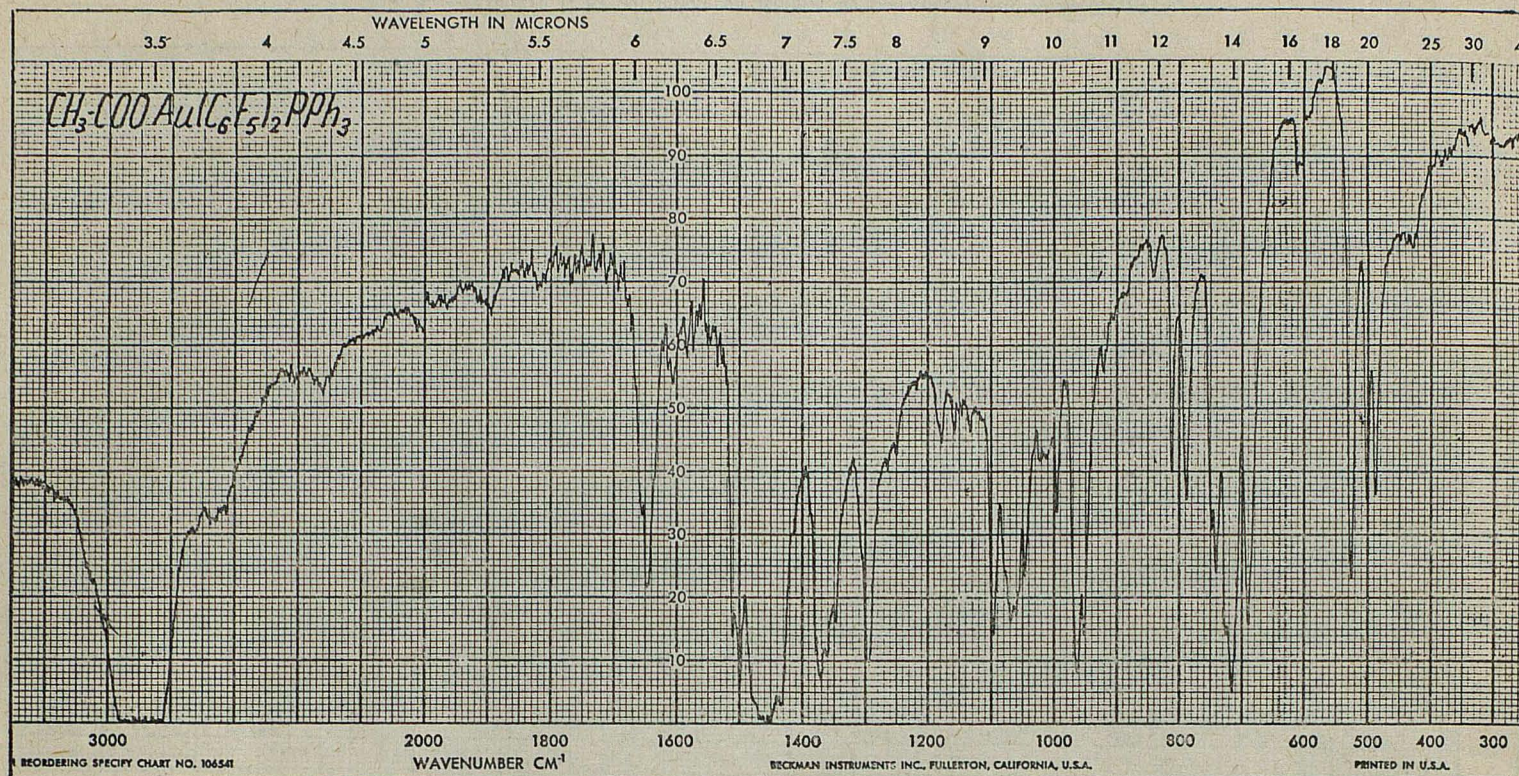


FIG. 9. — Espectro I. R. (en nujol con láminas de polietileno) del $\text{CH}_3\text{COO Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$

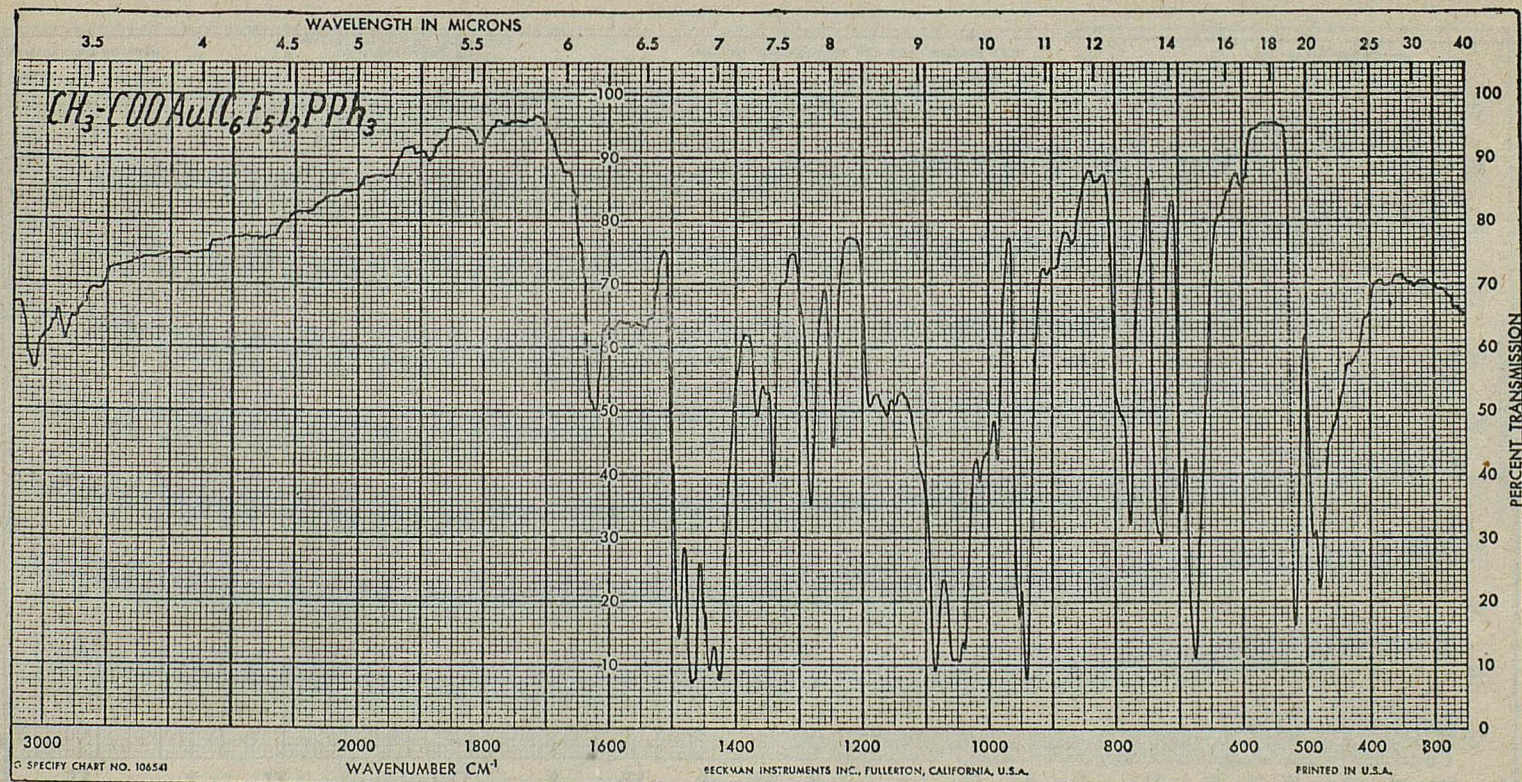


Fig. 10. — Espectro I. R. (pastillas de bromuro potásico) del $\text{CH}_3\text{COO-Au(C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$

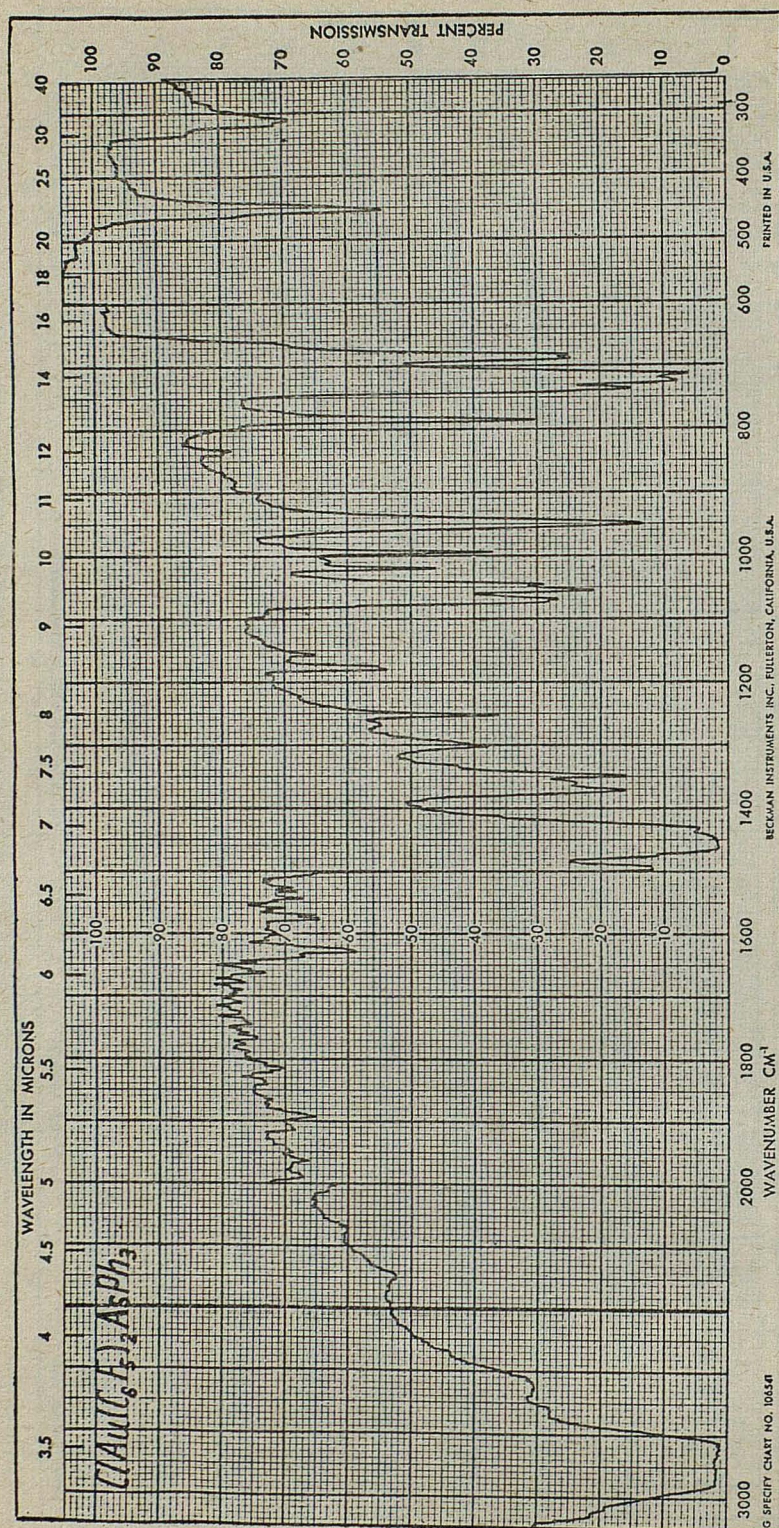


Fig. 11. — Espectro I. R. (en nujol con láminas de polietileno) del $\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AsPh}_3$

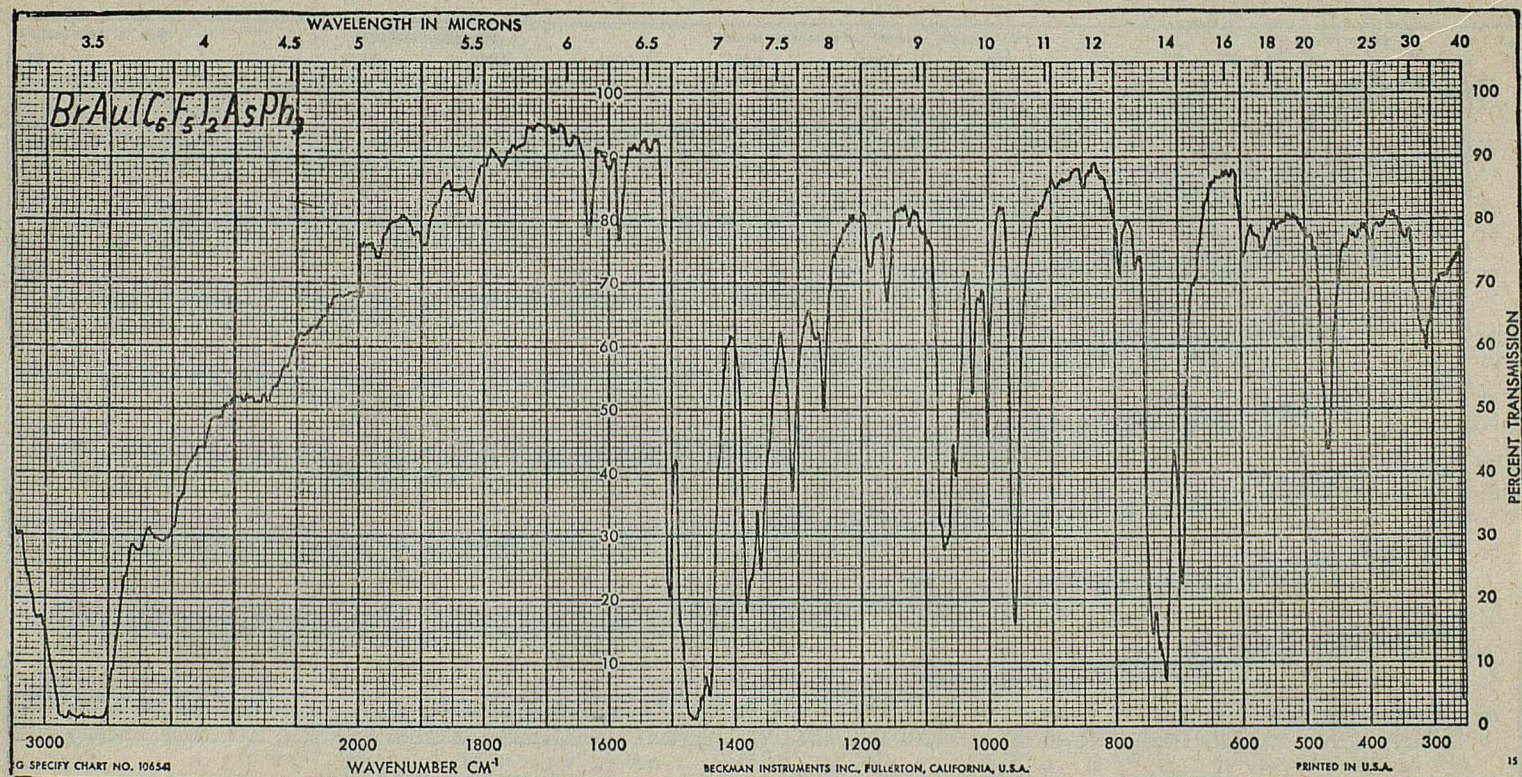


FIG. 12. — Espectro I. R. (en nujol con láminas de polietileno) del $\text{BrAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AsPh}_3$

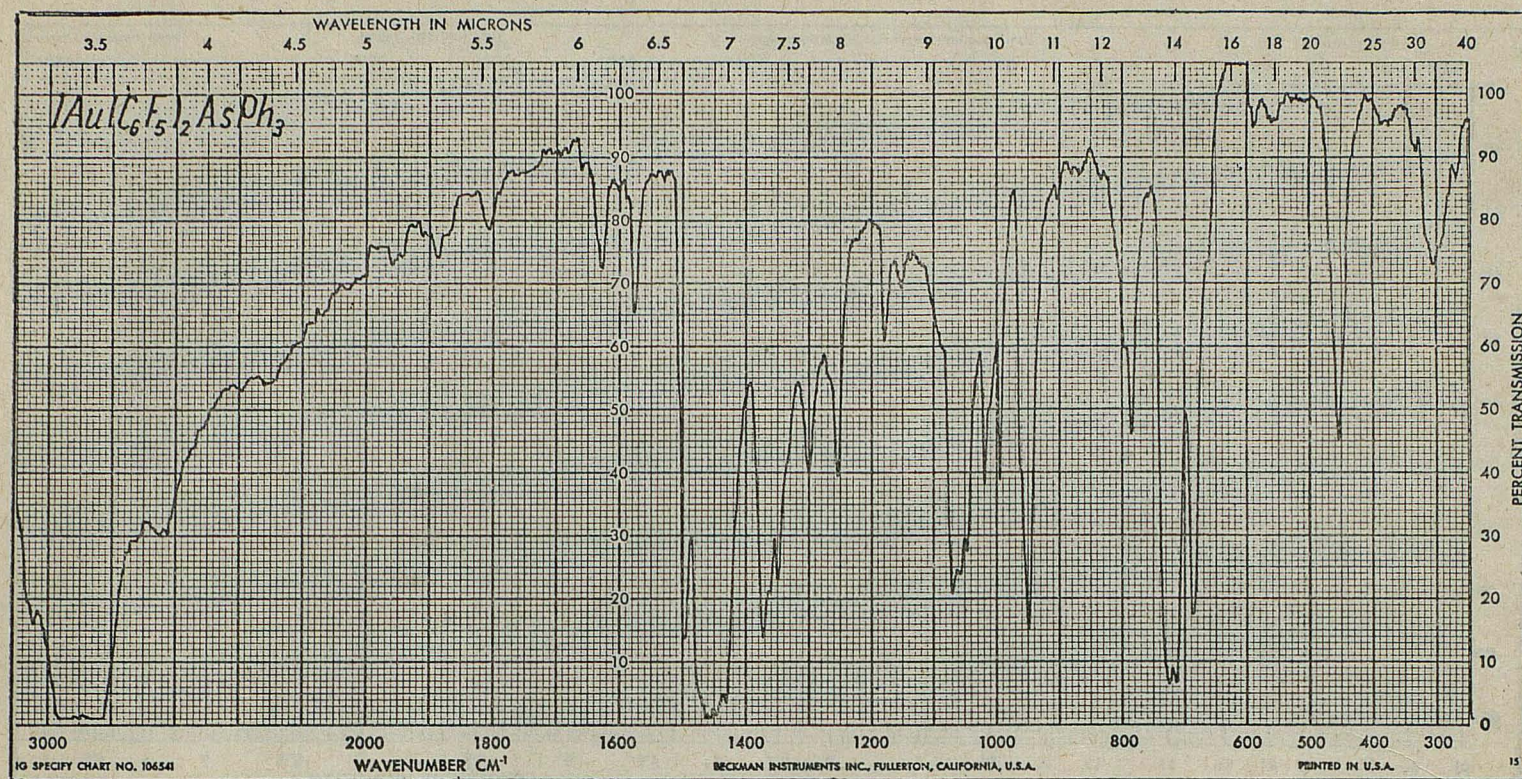


FIG. 13. — Espectro I. R. (en nujol con láminas de polietileno) del $\text{IAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AsPh}_3$

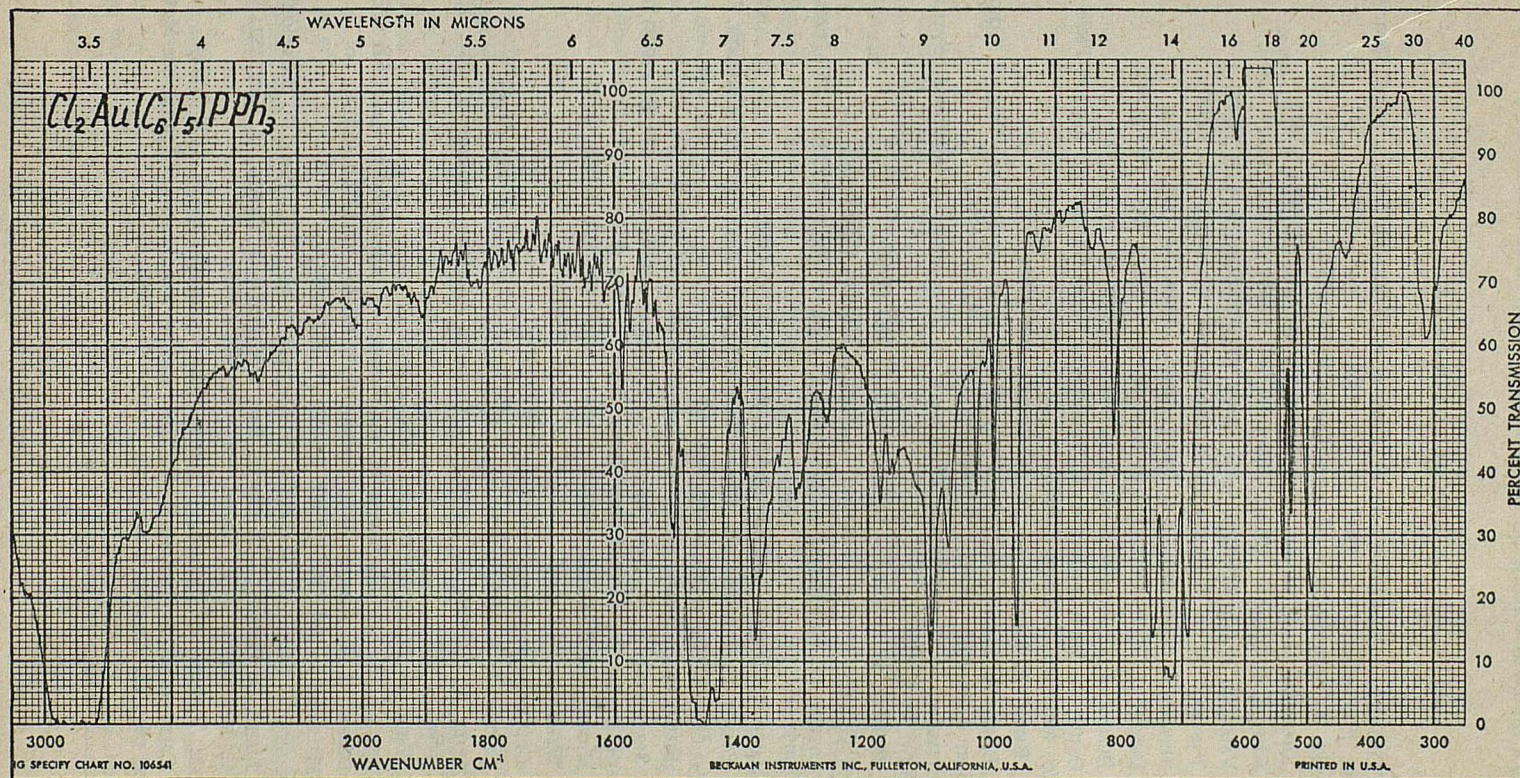


Fig. 14. — Espectro I. R. (en nujol con láminas de polietileno) del $\text{Cl}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3$

BIBLIOGRAFIA

1. T. H. COFFIELD, J. KOZIKOWSKI, R. D. CLOSSON. — Proc. 5th Intern. Conf. Coord. Chem. London, 1959. Chem. Soc. Publ. 13, 126 (1959).
2. B. ARMER H. SCHMIDBAUR. — Angew. Chem. 9, 101 (1970).
3. M. S. KHARASCH, H. S. ISBELL. — J. Amer. Chem. Soc. 53, 3053 (1931).
4. R. S. NYHOLM, P. ROYO. — Chem. Commun. 421 (1969).
5. L. G. VAUGHAN, W. A. SHEPPARD. — J. Amer. Chem. Soc. 91, 6151 (1969).
6. L. G. VAUGHAN, W. A. SHEPPARD. — J. Organomet. Chem. 22, 739 (1970).
7. J. M. MEYER, A. L. ALLRED. — J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1328 (1968).
8. G. B. DEACON, J. H. S. GREEN, R. S. NYHOLM. — J. Chem. Soc. 3411 (1965).
9. G. B. DEACON, J. C. PARROT. — J. Organomet. Chem. 15, 11 (1968).
10. L. E. ORGEL. — An Introduction to Transition Metal Chemistry: Ligand Field Theory. pág. 66, Methuen, Londres (1960).
11. R. W. BAKER, P. PAULING. — Chem. Comun. 745 (1969).
12. W. F. LINKE, A. SEIDELL. — Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds. American Chemical Society, Washington, 4th edition (1958).
13. V. GUTTMANN. — Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions, Springer-Verlag, New York (1968).
14. W. H. BADDLEY, F. BASOLO. — Inorg. Chem. 3, 1087 (1964).
15. FENTON, GILLIES, MASSEY, RANDALL. — Nature 201, 818 (1964).
16. F. A. COTTON, G. WILKINSON. — Advanced Inorganic Chemistry, pág. 182 Inters. Publ. New York (1966).
17. D. A. LONG, D. STEELE. — Spectrochim. Acta 19, 1955 (1963).
18. G. E. COATES, C. PARKIN. — J. Chem. Soc. 421 (1963). T. BOSCHI, B. CROCIANI, L. CATTALINI, G. MARANGONI. — J. Chem. Soc. (A) 2408 (1970).
19. B. O. FIELD, C. J. HARDY. — Quart. Rev. (London) 361 (1964).
20. T. N. SRIVASTAVA, S. N. BHATTACHARYA. — J. Indian Chem. Soc. 45, 764 (1968). Spectro. Prop. of Inorg. and Organomet. Comp. Vol. II, pág. 333.
21. D. J. NICHOLS, A. S. CHARLESTON. — J. Chem. Soc. (A) 2581 (1969).
22. A. D. WESTLAND. — Canad. J. Chem. 47, 4135 (1969).
23. M. I. BRUCE. — J. Chem. Soc. (A) 1459 (1968).
24. F. A. COTTON, J. A. MCCLEVERTY. — J. Organometl. Chem. 4, 490 (1965).
25. F. BURRIEL, F. LUCENA, S. ARRIBAS. — Química Analítica Cualitativa, pág. 470. Paraninfo. Madrid (1965).
26. D. C. WHITE. — Microchimica Acta 449 (1961).
27. A. S. ADIL, A. A. AYAZ, J. AHMAD, M. H. HASHMI. — Mikrochimica Acta, 606 (1970).
28. J. M. MEYER, A. L. ALLRED. — J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1328 (1968).
29. LEVI MALVANO. — Atti. Acad. naz. Lincei 17, 857 (1908).
30. G. BRAUER. — Química Inorgánica Preparativa, pág. 178-II. Reverté. Barcelona (1958).
31. F. G. MANN, D. PURDIE. — J. Chem. Soc. 1235 (1940). J. BOSCHI, B. CROCIANI, L. CATTALINI, G. MARANGONI. — J. Chem. Soc. (A) 2408 (1970).
32. R. USÓN, P. ROYO, A. LAGUNA. — Inorg. Nucl. Chem. Letters 4, 1037 (1971).
33. J. P. CANDLIN, K. A. TAYLOR, D. T. THOMPSON. — Reactions of Transition Metal Complexes, pág. 33. Elsevier Publishnig Company (1968).

PREPARACION Y ESTUDIO DE COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE TITANIO (IV)*

P O R

P. LAHUERTA PEÑA y R. USÓN

Abstract

The present paper deals with the preparation of organotitanium compounds with Ti-C bonds, starting from $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ or TiCl_4 and Grignard compound $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ or $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$.

The reaction of $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ with BzMgCl ($\text{Bz} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) in a 1:4 molar relation in ether solution at -20°C leads to a tetraorgano compound of titanium. Even after 6 hours this reaction has never been completely accomplished.

Adducts $\text{Bz}_4\text{Ti} \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{NMe}_3$, 2,2' dipyridile) has been prepared. A remarkable stability of the organometal compound is observed with diamine.

The reaction of TiCl_4 with $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ in various molar relations in ether solution has been studied. The tetraorgano compound of titanium is obtained and isolated when working in a 1:4 molar relation.

The increase of the stability of $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ti}$ compared with that of $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ti}$ is discussed, taking into account the electronegativity of the radicals C_6F_5 and C_6H_5 .

Los compuestos organometálicos de titanio con enlaces σ Ti-C han sido objeto de abundante estudio durante las dos últimas décadas.

Estos compuestos forman parte de sistemas catalíticos del tipo Ziegler-Natta utilizados en la polimerización de α olefinas. Estos catalizadores organometálicos complejos se preparan generalmente a partir de dos componentes: un haluro de metal de transición (con mucha frecuencia cloruro de titanio (IV)) y un compuesto organometálico de un metal de los grupos IA, IIA o IIIB generalmente, litio, magnesio o aluminio. De esta forma se crean enlaces σ M-C ($\text{M} = \text{metal de transición}$) que son, según un criterio generalmente admitido, los enlaces que determinan la actividad catalítica del sistema (1).

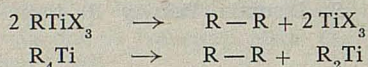
Se debe a este hecho significativo el que el estudio de compuestos organometálicos de metales de transición y en particular de titanio haya sido considerado de especial interés.

Los compuestos organometálicos de Ti (IV) son sustancias de una escasa estabilidad térmica y extraordinariamente sensibles al aire y la humedad. Esto explica el gran nú-

* Este trabajo forma parte de la tesis doctoral del doctor Pascual Lahuerta Peña, que se leyó el día 28 de febrero de 1972, en la Facultad de Ciencias de Zaragoza, obteniendo la calificación de «Sobresaliente cum laude».

mero de intentos fallidos que aparecen en la bibliografía de sintetizar compuestos con enlaces σ Ti-C en aceptable grado de pureza. Los caminos utilizados fueron muy diversos: reacción de cloruro de titanio (IV) con fenilmercurio (2), con derivados organolíticos (3), dietil zinc (4, 5), etc. Otros investigadores utilizaron alquil mercurio o haluros de alquil magnesio, también sin éxito (6, 7, 8).

Es decir, por estos procedimientos no se consiguió primeramente la preparación de un compuesto en el que hubiese un enlace σ Ti-C pero el hecho de que alguno de los procedimientos citados haya sido empleado posteriormente con éxito indica que, la metodología de trabajo empleada no era correcta. Posiblemente las condiciones de la reacción no eran adecuadas para mantener sin descomposición los compuestos con enlaces σ Ti-C que transitoriamente se formaban, pues los productos finales contenían siempre combinaciones con Ti (III) y Ti (II), además de hidrocarburos formados, por ejemplo, de acuerdo con los siguientes esquemas:



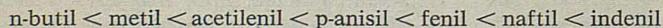
Aquilderivados:

La síntesis de un compuesto con un solo enlace σ Ti-C fue llevada a cabo por primera vez por Herman y Nelson (9). Prepararon triisopropoxifenil titanio (IV) con un 53 % de rendimiento al tratar tetraisopropoxititanio (IV) con fenilitio, seguido de la descomposición del complejo formado con cloruro de aluminio o cloruro de titanio (IV).

El compuesto así preparado se presenta como un sólido blanco cristalino, sensible al aire y humedad. No reacciona con CO_2 sólido a diferencia de los organoderivados de magnesio y litio y da positivo el ensayo con cetona de Michler (test de Gilman) si bien el desarrollo de color es lento. Todo lo anterior revela una actividad química para el enlace σ Ti-C, notablemente más baja que la que presentan los enlaces Mg-C y Li-C.

La estabilidad térmica del producto es limitada; a 10°C se mantiene sin alteración durante un año. A $100-120^\circ\text{C}$ se descompone con formación de titanio en grados inferiores de valencia (III o II) y formación de radicales libres fenilo. Corrobora este hecho la capacidad catalítica de PhTi(OR)_3 para la polimerización del estireno, comparable a la del peróxido de benzoilo. En la pirolisis del producto se observó la condensación de radicales libres con formación de difenilo, benceno e hidrocarburos saturados y no saturados de peso molecular superior.

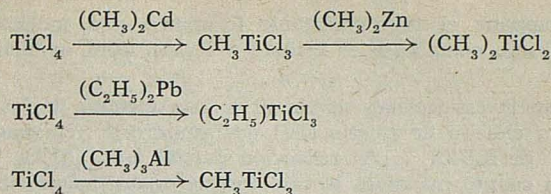
Estos mismos autores estudian la estabilidad del enlace carbono-titanio estableciendo algunos de los factores que influyen en la estabilidad de compuestos organometálicos de titanio en grado de oxidación (IV). Así compuestos del tipo $\text{R}_n\text{TiX}_{n-4}$ donde n varía de 1-4, disminuyen su estabilidad a medida que aumenta el valor de n . El aumento de electronegatividad del radical R aumenta la estabilidad del enlace. Se observa la serie creciente de estabilidad:



Por el contrario, la electronegatividad del grupo X disminuye la estabilidad del enlace σ Ti-C.

Más recientemente se ha publicado el aislamiento de ciertos aquilhalogenuros de titanio (IV). Dos patentes de Farbwerke Hoechst (10) describen la preparación de Tri-cloro alquil y dicloro dialquil derivados de titanio (IV) por reacción de cloruro de titanio (IV) con el organilito, organomagnesio, cinc, plomo o aluminio correspondiente, en atmósfera inerte.

PREPARACION Y ESTUDIO DE COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE TITANIO (IV)



El método de trabajo consiste en mezclar los reactivos en las proporciones adecuadas a baja temperatura y dejar calentar a temperatura ambiente. Por destilación en vacío a baja temperatura, se separan los alquilhalogenuros de titanio así preparados. Las últimas impurezas de triálquilaluminio que acompañan al triclorometiltitanio se pueden eliminar por adición de una pequeña cantidad de éter dibencílico o difenílico a baja temperatura, después de lo cual se deja calentar a temperatura ambiente y se destila de nuevo. Estos productos se presentan como cristales de color violeta o negros a baja temperatura que a temperatura ambiente funden.

Han sido publicadas diversas comunicaciones sobre preparación o propiedades de diferentes alquilhalogenuros de titanio (IV):

CH_3TiCl_3	(11)
$(\text{CH}_3)_2\text{TiCl}_2$	(11)
$(i\text{-But})\text{TiCl}_3$	(11)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	(12)
$(\text{CH}_3)_3\text{TiH}$	(25)

El primer derivado tetrasustituido que se preparó fue tetrametiltitanio. Se obtuvo como disolución etérea con un 50-70 % de rendimiento por reacción de metillitio o bromuro de metilmagnesio con disoluciones etéreas de TiCl_4 a $-50-80^\circ\text{C}$ (23) (24).

Posteriormente, por adición de hexano a las disoluciones etéreas mantenidas a -78°C se consiguió la separación de cristales brillantes de color amarillo de $(\text{CH}_3)_4\text{Ti}$ que son muy sensibles al aire y la humedad y poco estables térmicamente pues ya por encima de -78°C se descomponen con separación de titanio metálico (20).

Se han publicado otros trabajos no concordantes, referentes a la descomposición térmica de tetrametiltitanio (21) (22). Los productos de la descomposición de tetrametiltitanio catalizan su descomposición. De igual modo actúa el níquel Raney. A 0°C los productos de descomposición son CH_4 y $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Ti}$ donde $n = 2$ ó 3 . A $80-100^\circ\text{C}$ la reducción llega a Ti metálico. Los gases son de composición CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 y algo de C_{3-4} .

Arilderivados:

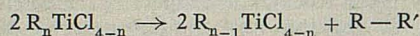
En la serie de los arilderivados de titanio tenemos descrita la preparación de triisopropoxifenil titanio (IV) con rendimiento cuantitativo, por reacción de $\text{TiCl}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ con fenil-litio (13). Asimismo, la preparación de triisopropoxi (p-tolil) titanio (IV), de triisopropoxi (metoxifenil) titanio (IV) (14) y de tributoxi (α -Naftil) titanio (IV) (15) por métodos similares.

La preparación de tetrafeniltitanio se llevó a cabo (16) por reacción de fenillitio con cloruro de titanio (IV) en relación molar 4:1, en éter y a -78°C . Si bien el producto no llegó a aislarse se comprueba su existencia por reacción de las disoluciones así obtenidas con Cl_2Hg formándose de modo cuantitativo PhHgCl y TiCl_4 . Por tratamiento con ciclopentadieno de estas disoluciones se consigue la sustitución de dos grupos fenil obteniéndose $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

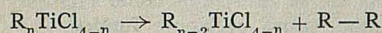
A -10°C se descompone el tetrafeniltitanio formando una molécula de difenilo y difeniltitanio. Este último compuesto es estable a temperatura ambiente pero inestable al aire y la humedad.

En 1967 se publican investigaciones donde se revisan algunos de los trabajos anteriores (34). La adición a cloruro de titanio (IV) de bromuro de fenilmagnesio en éter da lugar a la producción de $\text{R}_n\text{TiCl}_{4-n}$ con reducción parcial a $\text{R}_{n-1}\text{TiCl}_{4-n}$. Esta reducción es tanto más acusada cuanto mayor es la cantidad de organomagnesiano añadida.

Se establece que la descomposición tiene lugar a través de un proceso intermolecular:



si bien en pequeña proporción actúa el proceso intramolecular con reducción a titanio (II)

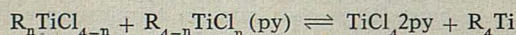


Los mismos autores después de un estudio sobre complejos de cloruro de titanio (IV) con piridina y piridinas sustituidas (35), someten complejos de cloruro de titanio (IV) con piridina, piperidina o quinoleína a reacciones con compuestos de Grignard, halogenuros de fenil, bencil y butil magnesio (36).

Los rendimientos encontrados en estas condiciones son superiores a los que conseguían realizando la reacción con el tetrahalogenuro sin ligando (34). El porcentaje de reducción de Ti (IV) a Ti (III) y Ti (II) es más bajo también con la particularidad de que dichos productos de reducción son insolubles en éter y pueden eliminarse por filtración casi en su totalidad.

Asimismo observan que el ligando, que inicialmente se encuentra unido al titanio, no aparece en disolución formando el complejo $\text{R}_4\text{Ti} \cdot 2\text{L}$ como era de suponer, sino que aparece en su totalidad en el precipitado posiblemente en forma de $\text{X}_2\text{Mg} \cdot 2\text{L}$.

Postulan el siguiente equilibrio:



y establecen que es más estable el derivado tetrasustituido que los derivados di y tri sustituidos de titanio, en los casos de los fenil y bencil derivados; esto está en contraposición con las observaciones anteriores de Herman y Nelson.

Posteriormente se ha publicado el aislamiento de tetrabenciltitanio obtenido por tratamiento de cloruro de bencil magnesio con cloruro de titanio (IV) en éter (37). Los autores establecen que la descomposición de tetrabenciltitanio conduce a productos de grado de oxidación inferior así como a tolueno. Esta última sustancia es inesperada si la descomposición produce radicales libres bencilo que deberían dimerizarse.

Perfluoderivados:

La sustitución de hidrógeno por fluor en un radical alquilo o arilo aumenta la electronegatividad del radical y por tanto la estabilidad del enlace σ Ti-C corresponde.

Ha sido publicada la preparación de un corto número de perfluorofenil derivados de titanio (IV) pero todos ellos conteniendo simultáneamente grupos $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$.

El camino seguro es el tratamiento del dicloro bis $(\pi\text{-ciclopentadienil})$ titanio (IV) con el correspondiente perfluoroderivado de magnesio o litio, en medio etéreo.

	Ref.
$(C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)_2$	(28) (33) (32)
$(C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)Cl$	(28) (29) (30)
$(C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)X$ X = F, OH	(28) (30)
$(C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)OC_2H_5$	(28)
$(C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)(C_2H_5)$	(32)
$(C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)_2$	(31)
$(C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)OCH_3$	(32)
$(C_5H_5)_2Ti(C \equiv CCF_3)_2$	(38)

La estabilidad de los enlaces σ Ti-C en radicales fluorocarbonados es mayor que con los radicales hidrocarbonados correspondientes.

Así $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$ se descompone rápidamente a 100°C y lentamente a 0°C. Es sensible al aire y la humedad.

El correspondiente perfluorofenil derivado, es estable al aire a temperatura ambiente. Se descompone al cabo de 24 horas de calentamiento a 150°C para dar entre otros productos de descomposición: $(C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)F$.

Influencia del disolvente: Repetidas veces se ha indicado la influencia que ejerce el disolvente en la estabilidad del enlace σ Ti-C.

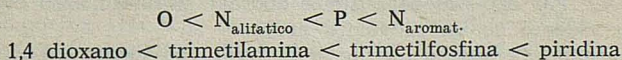
Todos los autores coinciden en adjudicar un notable poder estabilizante al dietiléter con respecto a otros solventes como hexano o benceno (9) (17). Este hecho se explica admitiendo que el átomo central coordina una o dos moléculas del disolvente formando $R_nTiX_{4-n} \cdot nOEt_2$. Estos pares electrónicos cedidos al átomo de titanio por el átomo de oxígeno o cualquier átomo donador completan los orbitales d del titanio. Esta ocupación de orbitales d vacíos se presenta como uno de los medios más efectivos para la estabilización de estos compuestos organometálicos.

En este camino se han preparado diferentes complejos de compuestos organometálicos con ligandos donores. Ha sido descrita la preparación y estabilidad de:

$MeTiCl_3 \cdot THF$	(11)
$MeTiCl_3 \cdot 2,2'$ dipiridilo	(26)
$MeTiBr_3 \cdot 2,2'$ dipiridilo	(26)
$Me_2TiBr_2 \cdot 2,2'$ dipiridilo	(26)

Así, tetrametiltitanio forma complejos rojo o rojo-amarillos a -20-40°C con ligandos donores y bidentados, cuyos átomos donores son O, N, P, en relación 1:2 y 1:1 (17) (18) (19) (20). Los complejos se presentan como más estables que el tetrametiltitanio, permaneciendo a 0°C durante varias horas sin descomposición los de 2,2' dipiridilo, tetrametiletildiamina, tetrametiletildifosfina. Estos compuestos son sin embargo sensibles al aire y la humedad.

Estos autores relacionan la electronegatividad del átomo donador de cada ligando L con la estabilidad térmica del complejo $(CH_3)_4Ti_2L$. La secuencia de estabilidad creciente es:



El aumento de estabilización por introducción de ligandos bidentados en lugar de monodentados es acusado.

Nos proponíamos iniciar un trabajo de preparación y estudio de compuestos organometálicos de titanio en grado de valencia (IV) donde se creasen enlaces σ Ti-C. Las anteriores notas bibliográficas revelan que debe contarse de antemano con dificultades derivadas de la previsible falta de estabilidad de muchas de estas sustancias. Como los

datos disponibles son fragmentarios y sólo en unos pocos casos se han conseguido preparaciones hasta ahora, decidimos extender nuestros ensayos explotatorios a varios posibles caminos de penetración aún a riesgo de que fuesen poco prometedores.

Para ello comenzamos ensayando las reacciones comunes de sustitución en diferentes compuestos de titanio, utilizando como agente de sustitución el correspondiente halogenuro de alquil o arilmagnesio.

Recientemente han aparecido diversas publicaciones referentes al tema de compuestos organometálicos de titanio (IV). Las más destacadas de ellas son las siguientes:

Kühlein y Claus (76) llevan a cabo trabajos de polimerización de etileno con CH_3TiCl_3 y CH_3TiCl_2 en diferentes condiciones con objeto de obtener información sobre los centros activos en procesos de polimerización de olefinas con catalizadores tipo Ziegler.

Zdunneck y Thiele (80) estudian la obtención de metil bencil organotitánicos por acción de tribencil boro con tetrametiltitanio. Obtienen una serie de compuestos de fórmula $\text{Bz}_{4-n}\text{Ti}(\text{CH}_3)_n$, llegando a aislar por este camino el aducto $\text{Bz}_4\text{Ti} \cdot 22'$ dipiridilo.

Razuaev y Latyaeva (81) estudian el proceso de descomposición de $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ti}$ en presencia de difenilacetileno.

A. Jacot Guillarmod y Tabacchi (82) preparan Bz_4Ti por acción de TiCl_4 con dibencilmagnesio en pentano-exano en presencia de pequeñas cantidades de éter.

Zuchini y Albizzati (83) sintetizan y estudian algunos bencil derivados de titanio, discutiendo sus reacciones con O_2 , CO_2 y olefinas.

Razuaev y Latyeva (84) sintetizan $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ti}$ por acción de cloruro de titanio (IV) con $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ a -70°C . Estudian su reacción con ClH , HgCl_2 así como su descomposición térmica.

Tabacchi y Guillarmod (85) estudian por N. M. R. una serie de compuestos R_4Ti donde $\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 y $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$.

Thiele y Zdunneck (86) utilizan dialquil y diaril cinc para la síntesis de compuestos monosustituídos de titanio.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

PARTE I. — Reacción de TiCl_4 y $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ con reactivos de Grignard

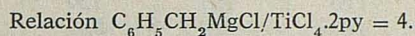
En esta parte de nuestro trabajo nos proponemos de un lado, revisar algunos de los trabajos recientemente aparecidos sobre la preparación de compuestos organometálicos de titanio tetrasustituídos R_4Ti , donde $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, por reacción de TiCl_4 y $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ con el correspondiente organomagnesiano (34) (36). En ninguno de estos trabajos se intenta el aislamiento de los compuestos de titanio; es decir se preparan solamente sus disoluciones etéreas. Por ello nos propusimos abordar su aislamiento con objeto de estudiar el comportamiento de los productos puros.

Supuesto conseguido el aislamiento de R_4Ti puro nos interesaba ensayar la preparación del homólogo $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ti}$ hasta el momento no descrito en la bibliografía para de este modo estudiar la variación de estabilidad del enlace σ Ti-C al utilizar ligandos más electronegativos como C_6F_5 .

También proyectamos el estudio de la reacción de algunos de estos derivados tetrasustituídos con ligandos donores mono y bidentados (trimetilamina, 22' dipiridilo) con objeto de confirmar el previsible aumento de estabilidad de los aductos formados respecto del derivado tetrasustituído.

Los primeros ensayos fueron encaminados a estudiar la reacción de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ con cloruro de bencilmagnesio, reproduciendo las condiciones experimentales dadas por Boustany y Bernauer (36). Según dichos autores haciendo reaccionar $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ con $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ en cualquier relación molar desde 1:4 a -16°C y en atmósfera de N_2 seco, se obtiene en todos los casos un residuo sólido y una disolución etérea que contiene $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$.

El modo de llevar a cabo la reacción influye en resultado. Según los autores citados (36) los mejores rendimientos se obtienen operando del modo siguiente:



Adición del aducto de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ suspendiendo en éter sobre la solución del organomagnesio, temperatura -16°C , atmósfera N_2 seco y tiempos de reacción de 150-180 minutos. En estas condiciones, se obtiene una solución etérea de R_4Ti , que sólo contiene muy pequeñas cantidades de Ti (III) y que está exenta de magnesio.

En todo caso, parecía preferible repetir y someter a control estas preparaciones en lugar de aceptarlas como base de partida sin discusión. Los ensayos siguientes dan cuenta de los resultados obtenidos.

Ensayo n.º 1. Reacción de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ con BzMgCl en éter ($\text{Bz} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$)

Sobre una solución etérea de BzMgCl se añadió una suspensión de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ en éter, operando a -20°C en atmósfera de N_2 seco (Exp. 1). La relación $\text{BzMgCl}/\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ fue 4. Al comenzar la adición se observa la aparición de una coloración roja intensa que va intensificándose conforme progresa la adición. Al cabo de dos horas de reacción se pasó una corriente de CO_2 gaseoso seco durante 30 minutos para destruir el exceso de BzMgCl que no hubiera reaccionado. Filtrando en atmósfera de N_2 seco, se separó una disolución roja oscura de un precipitado pardo-amarillento.

La disolución hidrolizada se analizó, y en el precipitado se determinó la cantidad de titanio existente.

Una segunda experiencia realizada en condiciones semejantes (Exp. 2) se condujo de igual modo. La composición de la disolución obtenida fue similar en ambas experiencias (tabla núm. 1).

TABLA NÚM. 1

COMPOSICIÓN DE LA DISOLUCIÓN ETÉREA PRODUCTO DE REACCIÓN

	Tiempo de reacción	Relación molar			Cl/Mg	Ti solución
		Ti	Cl	Mg		Ti total
Exp. 1	120'	1,00	1,85	1,46	1,26	0,30
Exp. 2	120'	1,00	1,50	1,18	1,30	0,36

En vista de los bajos rendimientos obtenidos se prepararon nuevas experiencias modificando los tiempos de reacción. En una siguiente experiencia (Exp. 3) se utilizaron volúmenes iguales de disoluciones más diluidas de organomagnesiano, son objeto de favorecer la puesta en suspensión del aducto reaccionante y de este modo su reacción. Además, se alargaron los tiempos de reacción. Los resultados obtenidos al analizar la disolución resultante se recogen en la tabla núm. 2.

Aumentando los tiempos de reacción, sustituyendo la agitación por paso de N_2 por otra agitación mecánica más efectiva y finalmente realizando una disgregación del aducto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ en éter previamente a la adición con objeto de aumentar su superficie, se llevaron a cabo las experiencias 4 y 5, cuyos resultados se recogen igualmente en la tabla núm. 2.

TABLA NÚM. 2

COMPOSICIÓN DE LA DISOLUCIÓN ETÉREA PRODUCTO DE REACCIÓN

	Tiempo de reacción	Relación molar			Cl/Mg	Ti solución Ti total
		Ti	Cl	Mg		
Exp. 3	180'	1,00	1,97	1,50	1,30	0,72
Exp. 4	350'	1,00	0,69	0,47	1,45	0,82
Exp. 5	240'	1,00	0,17	0,11	1,58	—

De todo lo anterior se deduce que la reacción resulta ser lenta, lo que no es sorprendente dada la heterogeneidad del sistema. Al no completarse la reacción quedan cantidades apreciables de organomagnesiano sin reaccionar en la disolución etérea filtrada, en forma de un aducto soluble de composición $\text{BzMgCl} \cdot \text{MgCl}_2$. Si bien el derivado organomagnesiano reacciona con CO_2 , la reacción no es total y por tanto no se consigue la destrucción completa del exceso de BzMgCl por paso de una corriente de CO_2 gas a través de la disolución.

Se observa un aumento creciente de la estabilidad térmica de las disoluciones etéreas de tetrabenciltitanio a medida que disminuye la proporción de impurezas que le acompañan.

En una nueva experiencia (exp. 6) se hizo reaccionar BzMgCl y $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ en relación molar 3:1. El resto de las condiciones de reacción se mantuvieron análogas a las utilizadas en la experiencia 4. En estas condiciones y según los trabajos de Boustany y Bernauer deberemos obtener disoluciones que contienen tetrabenciltitanio. Es decir, que se obtiene la tetrasustitución del átomo de titanio por grupos bencilo, sea cual sea la relación molar en que se mezclen los reactivos. En cada caso, el exceso de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ que no reacciona queda en el precipitado separándose por filtración.

Realizada la experiencia en las condiciones indicadas obtuvimos un comportamiento general análogo al ya descrito para experiencias anteriores, disolución roja, que separada por filtración de un precipitado, se analizó (tabla núm. 3). La disolución etérea antes de la filtración dio test de Gilman negativo.

TABLA NÚM. 3

COMPOSICIÓN DE LA DISOLUCIÓN ETÉREA PRODUCTO DE REACCIÓN

	Tiempo de reacción	Relación molar			Cl/Mg	Ti solución Ti total
		Ti	Cl	Mg		
Exp. 6	250'	1,00	0,77	0,26	2,9	0,75

El rendimiento se calculó tomando como 100 % aquel en el que se hubieran disuelto 1 mmol de aducto por cada 4 mmol de magnesiano puestos en reacción, es decir, suponiendo que la reacción transcurre hacia la tetrasustitución del átomo de titanio.

De los anteriores datos se deduce que la disolución etérea producto de la reacción contiene cantidades apreciables de Bz_3TiCl juntamente con Bz_4Ti , dado que la relación Cl/Mg es superior al valor 1,5 que correspondería a una muestra que sólo tuviera en disolución tetrabenciltitanio y el aducto soluble $\text{BzMgCl} \cdot \text{MgCl}_2$.

Por todo ello se dedujo que la reacción de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ con BzMgCl en las condiciones indicadas no nos conduce a tetrabenciltitanio como único producto de la reacción, sino

PREPARACION Y ESTUDIO DE COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE TITANIO (IV)

que aparece acompañado del aducto $\text{BzMgCl} \cdot \text{MgCl}_2$ o de este aducto juntamente con Bz_3TiCl según se trabaje con relaciones molares de los reaccionantes de 4:1 o de 3:1.

Las disoluciones obtenidas en el ensayo 1 están exentas de piridina. Esto se confirma por análisis de nitrógeno o espectroscopia de IR de dichas disoluciones debidamente hidrolizadas en presencia de ácido sulfúrico. Ambos análisis indicaron la ausencia de piridina en los productos de reacción.

Preparación del aducto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$

El aducto de cloruro de titanio (IV) y piridina utilizado en ensayo anterior se preparó por adición de los reactivos disueltos en heptano utilizando un ligero exceso del ligando sobre las cantidades estequiométricas. La reacción se lleva a cabo en medio muy diluido. El montaje utilizado es el que se muestra en la figura 1. Se trabajó en atmósfera de N_2 seco y con agitación magnética.

En el momento de la adición de TiCl_4 en disolución sobre el ligando aparece un precipitado amarillo voluminoso que se incrementa a medida que progresa la adición. Es importante, dada la insolubilidad del aducto, una adición lenta de los reactivos así como una efectiva agitación para obtener un producto homogéneo. Finalizada la adición se mantuvo la agitación durante sesenta minutos separando el sólido por filtración en atmósfera de nitrógeno seco. Una vez lavado con éter etílico se secó en corriente de N_2 y finalmente en vacío.

Análisis del sólido. — El producto dejado al aire sufre una lenta hidrólisis quedando un sólido blanco higroscópico, TiO_2 hidratado.

El aducto hidrolizado convenientemente se analizó obteniéndose los resultados siguientes en dos diferentes experiencias.

TABLA NÚM. 4
COMPOSICIÓN DEL SÓLIDO PRODUCTO DE REACCIÓN

	Relación molar	
	Ti	Cl
Exp. 7	1,00	3,96
Exp. 8	1,00	3,97

Preparación de cloruro de bencilmagnesio en éter

Para la preparación del compuesto organomagnesiano en medio etéreo se utilizó el método general descrito en la parte experimental de adición del derivado halogenado sobre magnesio en virutas, previamente activado. La reacción se completa por calentamiento a reflujo del sistema una vez finalizada la adición.

La disolución resultante es de color verde oscuro. Dichas disoluciones una vez valoradas fueron utilizadas en diferentes experiencias de reacción con $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ y TiCl_4 . El rendimiento en organomagnesiano fue en todos los casos superior al 80 %, respecto del derivado halogenado de partida.

Ensayo 2. Estudio del producto sólido de reacción

Con objeto de conocer algo más sobre la naturaleza de los productos de reacción se preparó un ensayo consistente en lo siguiente. En una reacción realizada en condiciones análogas a las de la experiencia 4 el producto sólido de reacción separado por filtración contiene cantidades importantes de compuestos de titanio organosustituídos. La extracción a fondo con éter nos condujo a los siguientes valores. Tabla núm. 5, exp. 9.

TABLA NÚM. 2

COMPOSICIÓN DE LA DISOLUCIÓN ETÉREA PRODUCTO DE REACCIÓN

	Tiempo de reacción	Relación molar			Cl/Mg	Ti solución Ti total
		Ti	Cl	Mg		
Exp. 3	180'	1,00	1,97	1,50	1,30	0,72
Exp. 4	350'	1,00	0,69	0,47	1,45	0,82
Exp. 5	240'	1,00	0,17	0,11	1,58	—

De todo lo anterior se deduce que la reacción resulta ser lenta, lo que no es sorprendente dada la heterogeneidad del sistema. Al no completarse la reacción quedan cantidades apreciables de organomagnesiano sin reaccionar en la disolución etérea filtrada, en forma de un aducto soluble de composición $\text{BzMgCl} \cdot \text{MgCl}_2$. Si bien el derivado organomagnesiano reacciona con CO_2 , la reacción no es total y por tanto no se consigue la destrucción completa del exceso de BzMgCl por paso de una corriente de CO_2 gas a través de la disolución.

Se observa un aumento creciente de la estabilidad térmica de las disoluciones etéreas de tetrabenciltitanio a medida que disminuye la proporción de impurezas que le acompañan.

En una nueva experiencia (exp. 6) se hizo reaccionar BzMgCl y $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ en relación molar 3:1. El resto de las condiciones de reacción se mantuvieron análogas a las utilizadas en la experiencia 4. En estas condiciones y según los trabajos de Boustany y Bernauer deberemos obtener disoluciones que contienen tetrabenciltitanio. Es decir, que se obtiene la tetrasustitución del átomo de titanio por grupos bencilo, sea cual sea la relación molar en que se mezclen los reactivos. En cada caso, el exceso de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ que no reacciona queda en el precipitado separándose por filtración.

Realizada la experiencia en las condiciones indicadas obtuvimos un comportamiento general análogo al ya descrito para experiencias anteriores, disolución roja, que separada por filtración de un precipitado, se analizó (tabla núm. 3). La disolución etérea antes de la filtración dio test de Gilman negativo.

TABLA NÚM. 3

COMPOSICIÓN DE LA DISOLUCIÓN ETÉREA PRODUCTO DE REACCIÓN

	Tiempo de reacción	Relación molar			Cl/Mg	Ti solución Ti total
		Ti	Cl	Mg		
Exp. 6	250'	1,00	0,77	0,26	2,9	0,75

El rendimiento se calculó tomando como 100 % aquel en el que se hubieran disuelto 1 mmol de aducto por cada 4 mmol de magnesiano puestos en reacción, es decir, suponiendo que la reacción transcurre hacia la tetrasustitución del átomo de titanio.

De los anteriores datos se deduce que la disolución etérea producto de la reacción contiene cantidades apreciables de Bz_3TiCl juntamente con Bz_4Ti , dado que la relación Cl/Mg es superior al valor 1,5 que correspondería a una muestra que sólo tuviera en disolución tetrabenciltitanio y el aducto soluble $\text{BzMgCl} \cdot \text{MgCl}_2$.

Por todo ello se dedujo que la reacción de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ con BzMgCl en las condiciones indicadas no nos conduce a tetrabenciltitanio como único producto de la reacción, sino

PREPARACION Y ESTUDIO DE COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE TITANIO (IV)

que aparece acompañado del aducto $\text{BzMgCl} \cdot \text{MgCl}_2$ o de este aducto juntamente con Bz_3TiCl según se trabaje con relaciones molares de los reaccionantes de 4:1 o de 3:1.

Las disoluciones obtenidas en el ensayo 1 están exentas de piridina. Esto se confirma por análisis de nitrógeno o espectroscopia de IR de dichas disoluciones debidamente hidrolizadas en presencia de ácido sulfúrico. Ambos análisis indicaron la ausencia de piridina en los productos de reacción.

Preparación del aducto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$

El aducto de cloruro de titanio (IV) y piridina utilizado en ensayo anterior se preparó por adición de los reactivos disueltos en heptano utilizando un ligero exceso del ligando sobre las cantidades estequiométricas. La reacción se lleva a cabo en medio muy diluido. El montaje utilizado es el que se muestra en la figura 1. Se trabajó en atmósfera de N_2 seco y con agitación magnética.

En el momento de la adición de TiCl_4 en disolución sobre el ligando aparece un precipitado amarillo voluminoso que se incrementa a medida que progresa la adición. Es importante, dada la insolubilidad del aducto, una adición lenta de los reactivos así como una efectiva agitación para obtener un producto homogéneo. Finalizada la adición se mantuvo la agitación durante sesenta minutos separando el sólido por filtración en atmósfera de nitrógeno seco. Una vez lavado con éter etílico se secó en corriente de N_2 y finalmente en vacío.

Análisis del sólido. — El producto dejado al aire sufre una lenta hidrólisis quedando un sólido blanco higroscópico, TiO_2 hidratado.

El aducto hidrolizado convenientemente se analizó obteniéndose los resultados siguientes en dos diferentes experiencias.

TABLA NÚM. 4
COMPOSICIÓN DEL SÓLIDO PRODUCTO DE REACCIÓN

	Relación molar	
	Ti	Cl
Exp. 7	1,00	3,96
Exp. 8	1,00	3,97

Preparación de cloruro de bencilmagnesio en éter

Para la preparación del compuesto organomagnesiano en medio etéreo se utilizó el método general descrito en la parte experimental de adición del derivado halogenado sobre magnesio en virutas, previamente activado. La reacción se completa por calentamiento a reflujo del sistema una vez finalizada la adición.

La disolución resultante es de color verde oscuro. Dichas disoluciones una vez valoradas fueron utilizadas en diferentes experiencias de reacción con $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ y TiCl_4 . El rendimiento en organomagnesiano fue en todos los casos superior al 80 %, respecto del derivado halogenado de partida.

Ensayo 2. Estudio del producto sólido de reacción

Con objeto de conocer algo más sobre la naturaleza de los productos de reacción se preparó un ensayo consistente en lo siguiente. En una reacción realizada en condiciones análogas a las de la experiencia 4 el producto sólido de reacción separado por filtración contiene cantidades importantes de compuestos de titanio organosustituídos. La extracción a fondo con éter nos condujo a los siguientes valores. Tabla núm. 5, exp. 9.

TABLA NÚM. 5

COMPOSICIÓN DEL PRODUCTO SÓLIDO DE REACCIÓN

Experiencia 9	Relación molar			Cl/Mg
	Ti	Cl	Mg	
1. ^a extracción	1,00	1,51	0,88	1,70
2. ^a extracción	1,00	5,03	3,35	1,50
3. ^a extracción	1,00	8,27	5,51	1,50

Estos datos indican que la composición de los extractos es variable ya que la solubilidad del compuesto organosustituido de titanio y el complejo $\text{BzMgCl} \cdot \text{MgCl}_2$ en éter es diferente. Siendo el primero más fácilmente soluble en éter es el que primero se extrae quedando al final disoluciones más pobres en titanio que contienen casi exclusivamente $\text{BzMgCl} \cdot \text{MgCl}_2$.

En el sólido resultante de la filtración pueden quedar cantidades variables de compuestos trisustituidos de titanio debido a una reacción incompleta con el organomagnésico. Esto explicaría la relación Cl/Mg que aparece en la primera extracción con valor superior a 1,5.

La experiencia anterior se repitió con una mezcla de reacción en proporciones 3:1; operando en las mismas condiciones se obtuvieron una serie de extractos etéreos de composición variable que analizados dieron los siguientes valores:

TABLA NÚM. 6

COMPOSICIÓN DEL PRODUCTO SÓLIDO DE REACCIÓN

	Relación molar			Cl/Mg
	Ti	Cl	Mg	
1. ^a disolución etérea	1,00	0,77	0,26	2,9
1. ^a extracción	1,00	0,81	0,11	7,0
2. ^a extracción	1,00	1,30	0,25	5,3
Residuo insoluble	1,00	16,51	6,20	2,6

El residuo insoluble fue el resultado de extraer repetidas veces con éter hasta que los extractos resultaron exentos de titanio. Su composición coincide con la de una mezcla de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ y MgCl_2 en la relación aproximada de 1:6.

Los valores encontrados para la relación Cl/Mg demuestran la existencia de derivados trisustituidos de titanio en notable proporción en los productos de reacción. Este punto está pues en oposición a la conclusión propuesta por Boustany según los cuales la reacción conduce siempre al derivado tetrasustituido sea cual sea la proporción molar de reactivos utilizada.

Ensayo 3. Reacción de TiCl_4 con BzMgCl en éter

En los anteriores ensayos 1 y 2 llegamos al establecimiento de los hechos siguientes:

a) No se confirman los resultados de Boustany-Bernauer pues nuestras disoluciones no contienen exclusivamente Bz_4Ti independientemente de las relaciones molares de los reactivos.

b) Nuestras disoluciones no están exentas de magnesio, como los dos autores afirman.

c) Los rendimientos que obtenemos son bajos, entendiéndose por tal que la cantidad de titanio disolución incluso con tiempos de reacción de 350 minutos es inferior a la que mencionan los citados autores para tiempos mucho más cortos (menos de 180 minutos).

Es cierto que no resulta fácil hacer un cotejo de nuestros resultados con los de Boustany-Bernauer porque éstos no detallan suficientemente su técnica experimental. Dada la baja solubilidad en éter del aducto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ quizás la eficacia de la agitación pudiera dar lugar a grandes diferencias pero no se puede afirmar nada por falta de datos.

Por estas razones, se preparó un ensayo encaminado a reproducir la reacción utilizando el cloruro de titanio (IV) disuelto en éter en lugar del aducto con piridina, haciéndole reaccionar con cloruro de bencilmagnesio en las mismas condiciones que en ensayo 1. La mayor solubilidad del aducto $\text{TiCl}_4 \cdot 20\text{Et}_2$ en éter favorecerá la marcha de la reacción. Por otra parte la eliminación de la piridina del medio de reacción descarta la posibilidad de reacciones secundarias indeseables, que ya anteriormente han sido comprobadas, como la reacción con el organomagnesiano para dar 2-bencilpiridina y 4-bencilpiridina (55).

Sobre una disolución etérea de BzMgCl se añadió lentamente y con agitación una disolución de TiCl_4 en éter etílico. La relación molar en que se añadieron los reactivos fue de 4,5:1. Las condiciones de reacción fueron similares a las utilizadas en el ensayo 1, exp. 4. El tiempo de reacción fue de 3 horas (experiencia 11).

La disolución etérea filtrada se mantuvo sin modificación apreciable después de permanecer durante cuatro días a -15°C , cosa que no sucedió con la mayoría de las disoluciones obtenidas en el ensayo 1. Esto facilita considerablemente el proceso de purificación ya que permite trabajar con muestras a temperatura ambiente durante varias horas sin que éstas sufran alteración apreciable.

Si bien no se determinó la composición elemental de la disolución etérea obtenida, sí se analizó el precipitado insoluble en éter. A partir del magnesio encontrado en la fase insoluble, se pudo obtener el rendimiento de la reacción.

En la experiencia 11 se calculó el rendimiento de este modo, resultando ser del 90 %, pero en el mismo precipitado se encontró una cantidad de titanio que resultó ser el 23 % del titanio puesto inicialmente en reacción. Por tanto, hay que concluir que parte del titanio desaparece de la disolución como consecuencia de reducción a Ti (III) u otro tipo de descomposición, como una posible hidrólisis, pues la sensibilidad a la humedad de las disoluciones hace que ésta no pueda excluirse totalmente a pesar de las precauciones adoptadas.

Este ensayo supone una confirmación de nuestras previsiones en cuanto a la velocidad de reacción que resulta muy aumentada al emplear TiCl_4 soluble en éter, en lugar del prácticamente insoluble $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$.

Ensayo 4. Aislamiento de tetrabenciltitanio

Como acabamos de ver parece posible obtener disoluciones etéreas de Bz_4Ti que, si bien no están exentas de impurezas, contienen una concentración aceptable del producto.

Describimos ahora los resultados obtenidos al intentar purificar estas disoluciones por extracción con un disolvente menos polar que el éter etílico, buscando de este modo insolubilizar las impurezas que previsiblemente son más polares que el compuesto organotitánico.

Así, una muestra de disolución etérea filtrada obtenida tal como se indica en el ensayo 1, se evaporó a sequedad en vacío a -30°C . Quedó un residuo siruposo que trata-

do con un volumen de benceno equivalente al inicial de la disolución resultó ser parcialmente soluble. La muestra filtrada en atmósfera de N_2 seco dio una disolución roja y un precipitado que lavado repetidas veces con el mismo solvente dejó un sólido amarillo higroscópico.

Tanto el residuo insoluble como la disolución bencénica se analizaron comparando la composición de ambas fracciones con la de la solución etérea antes del tratamiento con benceno (tabla 7, exp. 12).

TABLA NÚM. 7

TRATAMIENTO CON BENCENO DEL PRODUCTO DE REACCIÓN

Experiencia 12	Relación molar	
	Cl	Mg
Solución etérea de partida	1,30	1,00
Fracción soluble benceno	1,14	1,00
Fracción insoluble benceno	1,44	1,00

En la disolución etérea que tratamos, la relación Cl/Mg vale aproximadamente 1,3 que interpretamos debido a una mezcla de $BzMgCl \cdot MgCl_2$ y $BzMgCl$. La evaporación y extracción del sólido con benceno da lugar a la separación de un residuo insoluble en el que la relación Cl/Mg = 1,44 es muy próxima a la correspondiente a $BzMgCl \cdot MgCl_2$, mientras en la disolución bencénica resultante la relación Cl/Mg desciende a 1,14, muy próxima al valor previsto para $BzMgCl$. Es decir, el magnesio es soluble en benceno y no puede separarse así del compuesto de titanio Bz_2Ti , por lo que dado el éxito sólo parcial del tratamiento decidimos experimentar con otros hidrocarburos como hexano o heptano.

Se procede en esta experiencia a sustituir el disolvente de una forma progresiva y sin llegar a evaporar a sequedad. Así, una muestra de otra disolución etérea producto de reacción se evaporó concentrando hasta reducir el volumen de la disolución 1/4 del volumen inicial. Completando con hexano y continuando la evaporación a $-20^\circ C$ se va evaporando preferentemente el éter. Repetida la operación tenemos finalmente una disolución en hexano con un abundante precipitado rojo oscuro.

La solubilidad del producto en hexano es notablemente más baja que en éter de modo que por debajo de $-30^\circ C$ la solubilidad en dicho solvente es casi despreciable. Por ello con objeto de aumentar la concentración de la disolución hexánica se mantuvo ésta durante 30' a $0^\circ C$ y en agitación. La solución así obtenida se filtró en atmósfera de N_2 seco quedando un precipitado rojo heterogéneo, que se guardó para posterior análisis.

La disolución en hexano se evaporó en sequedad a baja temperatura dejando un sólido rojo ladrillo. Abandonado durante una noche en recipiente cerrado a temperatura ambiente, fue oscureciendo poco a poco con clara descomposición. La descomposición se llevó a cabo con formación de dibencilo que se encontró en la capa orgánica después de la hidrólisis con éter-ácido-sulfúrico 1M.

La siguiente tabla recoge el resultado de los análisis de la fracción soluble en hexano y del precipitado no disuelto en hexano. Tabla 8, Exp. 13.

TABLA NÚM. 8

TRATAMIENTO CON HEXANO DEL PRODUCTO DE REACCIÓN

<i>Experiencia 13</i>	<i>Relación molar</i>		
	<i>Ti</i>	<i>Cl</i>	<i>Mg</i>
Fracción soluble en hexano	1,00	0,08	0,03
Fracción insoluble en hexano	1,00	2,30	1,60

Parece que en hexano el compuesto organotitánico es soluble siéndolo en muy poca proporción las impurezas. Dada la mediana solubilidad del producto en hexano se requiere trabajar a temperaturas todo lo elevadas que su estabilidad permita con objeto de aumentar la eficacia de la extracción.

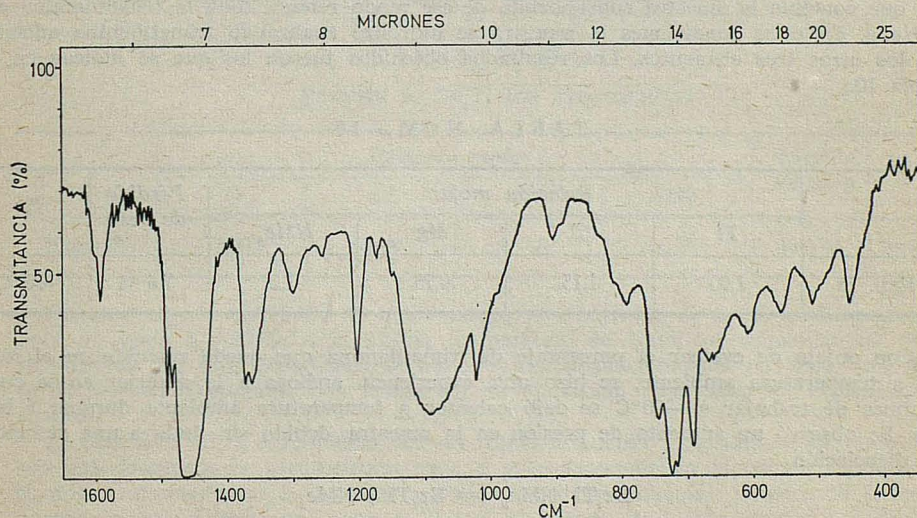
Repetidas experiencias confirmaron los datos anteriores. En ellas se obtuvieron muestras de tetrabenciltitanio que analizados se mostraron prácticamente exentas de magnesio como indican los resultados encontrados en los análisis. Tabla núm. 9.

TABLA NÚM. 9

DISOLUCIÓN EN HEXANO DEL PRODUCTO DE REACCIÓN

	<i>Relación molar</i>		
	<i>Ti</i>	<i>Cl</i>	<i>Mg</i>
Exp. 14	1,00	0,07	(0,03)
Exp. 15	1,00	0,06	— *

El espectro IR del producto presentó las bandas correspondientes a grupos bencilo monosustituídos (espectro 1).



ESPECTRO 1

* En la exp. 14 la determinación de tan baja cantidad de magnesio, puede estar afectada de error considerable. Por esta razón, al ver la baja cantidad de Cl en la exp. 15 se prescindió de la determinación de magnesio.

PARTE II. — Reacción de Bz_4Ti con los ligandos donores

La reacción de $TiCl_4 \cdot 2py$ con cloruro de bencilmagnesio no conduce al aducto de Bz_4Ti y piridina. La piridina queda en su totalidad en la fase precipitada debido quizás a la mayor robustez del enlace $Mg \leftarrow N$ que $Ti \leftarrow N$.

Con vistas a estudiar la formación de aductos de $TiBz_4$ con ligandos donores se prepararon una serie de experiencias en las cuales se hizo reaccionar tetrabenciltitanio con trimetilamina, 22' dipiridilo, tetrafeniletildifosfina.

Ensayo 5. Reacción de Bz_4Ti con trimetilamina

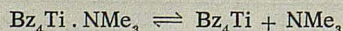
Una disolución etérea resultante de la reacción $TiCl_4 \cdot 2py$ con cloruro de bencilmagnesio se evaporó después de filtrada a sequedad en vacío a $-20^\circ C$. La muestra se pesó en una vasija de pesada de gases, condensando luego sobre el residuo de la evaporación, NMe_3 anhidra y manteniendo la mezcla en contacto durante 1 hora a $-20^\circ C$. El sólido se disuelve parcialmente en la trimetilamina dando una disolución roja y quedando un residuo sólido amarillento insoluble. Eliminando de nuevo la trimetilamina en vacío se pesó la muestra. En dos experiencias sucesivas se obtuvieron como resultado de dichas pesadas, antes y después del tratamiento con NMe_3 , pérdidas de peso que referidas al residuo sólido de la evaporación representaban un 7,8 % y 7,6 % (Experiencia 16).

La muestra tratada con NMe_3 se abandonó en vacío a temperatura ambiente durante doce horas. La tensión de vapor del residuo sólido aumentó hasta alcanzar una presión de 50 mm. de mercurio. Simultáneamente el residuo sólido antes rojo, se oscureció. Esto demuestra la disociación del aducto de tetrabenciltitanio y trimetilamina a temperatura ambiente así como la descomposición del compuesto organotitánico. Con objeto de determinar la composición del aducto preparado a $-20^\circ C$ se congeló la ampolla que contenía la muestra consiguiendo de ese modo retener toda la trimetilamina expulsada. En estas condiciones la muestra se hidrolizó analizando trimetilamina además de los otros tres elementos. Los resultados obtenidos fueron los que se indican en la tabla 10.

TABLA NUM. 10

	Relación molar				Pérdida de peso	$T.^a$
	<i>Ti</i>	<i>Cl</i>	<i>Mg</i>	<i>NMe₃</i>		
Exp. 16	1,00	1,15	0,75	1,2	7,6 %	$-20^\circ C$

Con objeto de evaluar el porcentaje de trimetilamina que queda retenida en el sólido a temperatura ambiente, se hizo otra experiencia análoga a la anterior en la cual después de trabajar a $-20^\circ C$ se dejó calentar a temperatura ambiente durante 6 horas. Se observó un aumento de presión en la muestra, debido sin duda a una reacción de disociación



La porción de NMe_3 disociada se eliminó en vacío analizando el residuo resultante. Los análisis dieron los siguientes valores:

TABLA NÚM. 11

	Relación molar				Pérdida de peso	T. ^a
	Ti	Cl	Mg	NMe ₃		
Exp. 17	1,00	1,15	0,75	0,53	7,8 %	ambiente

Estos datos demuestran que si bien a temperatura baja la retención de NMe₃ es del orden de un mol por mol de titanio, la disociación del aducto a temperatura ambiente es importante disociándose en un 50 % aproximadamente. Esto denota una escasa robustez del enlace coordinado N → Ti en el aducto.

En nuevas experiencias se procede a hacer reaccionar trimetilamina con muestras de tetrabenciltitanio previamente purificadas. Para ello una disolución etérea de tetrabenciltitanio, recientemente obtenida por reacción de TiCl₄ en éter con BzMgCl (ensayo 3), se evaporó a sequedad en vacío a -20°C. El residuo se trató con hexano anhidro. Las soluciones en hexano así obtenidas se utilizaron sin más que filtrarlas.

Una muestra de dicha disolución de tetrabenciltitanio se evaporó en vacío a temperatura inferior a 0°C. A medida que progresa la evaporación va apareciendo un sólido rojo amarillo. Sobre el residuo sólido resultante de la evaporación a sequedad se congeló trimetilamina, manteniendo luego el sistema en baño a 0°C durante 45 minutos. Se observó una disolución casi total de la muestra en trimetilamina obteniéndose una disolución rojo intenso. Queda únicamente un pequeño residuo sin disolver de coloración rojo claro.

Al cabo de 45 minutos de contacto entre la muestra y trimetilamina se deja calentar a temperatura ambiente y se elimina en vacío. La muestra pesada antes y después de la adición de trimetilamina dio una pérdida de peso que referida a residuo sólido representa un 10 %. El aspecto de la muestra evaporada es el de un sólido viscoso rojo oscuro.

La muestra analizada dio los siguientes valores. Tabla 12.

TABLA NÚM. 12

REACCIÓN DE Bz₄Ti CON TRIMETILAMINA

	Relación molar				Pérdida de peso	T. ^a
	Ti	Cl	Mg	NMe		
Exp. 18	1,00	0,08	—	0,25	10,6 %	ambiente

En otra experiencia (Exp. 19) una muestra de disolución de Bz₄Ti en hexano se evaporó en vacío a -20°C. A la misma temperatura se trató con trimetilamina durante 90 minutos. En esta experiencia se observó una disolución total en NMe₃ del residuo de la muestra evaporada, con formación de disolución roja como en experiencias anteriores.

El resultado de la evaporación fue un sólido cristalino rojo. Dejado en vacío a temperatura ambiente va oscureciendo poco a poco descendiendo la columna manométrica 60 mm. (volumen total de la cámara 150 c.c. aproximadamente). Calentando la muestra posteriormente durante una hora a 70-80°C y dejando de nuevo enfriar a temperatura ambiente alcanzó de nuevo una presión de 60 mm. Hg.

Se enfrió con N₂ líquido para congelar la totalidad de la trimetilamina sobre la muestra y de este modo poder analizar la totalidad de la amina retenida inicialmente a -20°C.

El análisis de la muestra hidrolizada dio los siguientes valores:

TABLA NÚM. 13

REACCIÓN DE Bz_4Ti CON TRIMETILAMINA

	Relación molar				T^a
	Ti	Cl	Mg	NMe	
Exp. 19	1,00	0,15	0,11	1,06	$-20^\circ C$

Conclusión de todo lo anterior puede ser que:

a) El tetrabenciltitanio reacciona con trimetilamina a $-20^\circ C$ formando un aducto $Bz_4Ti \cdot NMe_3$.

b) Que a temperatura del orden de $-20^\circ C$ la disociación del aducto es escasa, siendo sin embargo apreciable a temperatura ambiente.

Ensayo 6. Reacción de Bz_4Ti con 22' dipiridilo

Con objeto de estudiar la reacción de tetrabenciltitanio con ligandos bidentados se preparó una experiencia consistente en hacer reaccionar una disolución de tetrabenciltitanio purificada con 22' dipiridilo en hexano.

Para ello sobre una solución de 1 mmol. de ligandos en la mínima cantidad de hexano se añadió una disolución de Bz_4Ti en hexano recién filtrada. La disolución de Bz_4Ti se preparó a partir de disoluciones en éter recientemente obtenidas por reacción de $TiCl_4 \cdot 2Et_2O$ con $BzMgCl$ y convenientemente purificada según se indica en el ensayo 4, experiencia 13.

Al contacto de las primeras gotas de disolución de Bz_4Ti sobre el ligando se produce una coloración roja-marrón que va intensificándose, apareciendo un precipitado del mismo color (Exp. 20).

Por enfriamiento de la disolución aumenta el volumen de sólido precipitado. La mezcla de reacción no modifica su aspecto a baja temperatura $-15^\circ C$. Si se intenta concentrar para favorecer la precipitación total del aducto, el sólido depositado en las paredes no presenta el mismo aspecto cristalino si bien mantiene su coloración roja.

Basándonos en los datos anteriores preparamos una nueva experiencia (Exp. 21). Una muestras de disolución etérea de tetrabenciltitanio recientemente preparada se purificó por tratamiento con hexano y evaporación en vacío. La disolución en hexano se valoró tomando una pequeña fracción. Dicha disolución se filtró en atmósfera de N_2 seco, recogiénola sobre un matraz con el ligando disuelto en hexano, de tal forma que al final de la filtración la relación molar sea Tetrabenciltitanio/22' dipiridilo = 1.

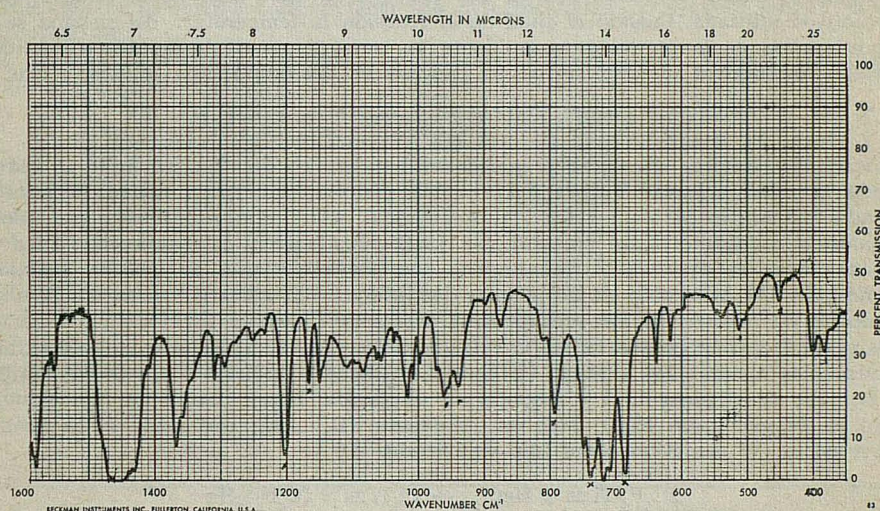
Al comienzo de la adición de tetrabenciltitanio se observa, tal como se describe en la experiencia anterior, un oscurecimiento del sistema y aparición de un precipitado rojo. Al final de la adición el precipitado es abundante. La muestra se filtra a $-20^\circ C$, después de mantenida a esta temperatura durante quince minutos con objeto de completar la precipitación. Durante la filtración la placa se mantuvo a la misma temperatura tal como se indica en el esquema de la figura 3. El precipitado una vez lavado con hexano frío se escurrió y secó primeramente con una corriente de N_2 seco y finalmente en vacío. El análisis del sólido dio los siguientes resultados.

TABLA NÚM. 14

Exp. 21	Encontrado %	Calculado %
Titanio	8,8	8,4
Carbono	77,73	80,26
Hidrógeno	6,07	6,37

Los análisis dieron valores prácticamente nulos para cloro y magnesio.

El espectro IR en la región $4000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ se efectuó suspendiendo el problema en nujol, utilizando ventanas de ICs recubiertas por una lámina de polietileno, espectro 2.



ESPECTRO 2

Aparecen las bandas correspondientes a grupos bencil monosustituídos así como las correspondientes al ligando. La banda en 380 cm^{-1} puede atribuirse al enlace $\text{N} \rightarrow \text{Ti}$. Aparece igualmente en el espectro del empleo $\text{TiCl}_4 \cdot 22'$ dipiridilo (35).

El aducto así obtenido es notablemente más estable que el tetrabenciltitanio, al aire y la humedad. Puede manipularse fuera de la atmósfera inerte durante algunos minutos sin sufrir alteración. Pueden realizarse pesadas del producto al aire manteniéndose la constancia de peso en la cuarta cifra decimal.

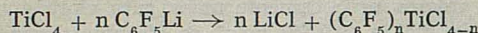
PARTE III.—Estudio de perfluorofenil derivados de titanio (IV)

La bibliografía consultada contiene solamente referencias a compuestos organometálicos de titanio con perfluorofenil radicales unidos al átomo del metal por enlaces σ , que contienen además ligandos π -ciclopentadienilo (28-33). No se ha descrito hasta el momento ningún compuesto R_4Ti donde R sea un radical perfluorado (*).

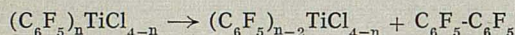
(*) La cita 84 recoge una publicación sobre perfluorofenilderivados de titanio aparecido con posterioridad a la redacción de este trabajo.

Nos propusimos abordar la preparación de un derivado perfluorado tetrasustituido de titanio, concretamente $(C_6F_5)_4Ti$ que permitiría establecer una serie de comparaciones con el correspondiente fenil derivado y el resto de los compuestos organometálicos de titanio tetrasustituidos preparados.

La única referencia encontrada a propósito de perfluorofenil derivados de titanio (IV) en ausencia de ligandos π se debe a S. C. Cohen y A. G. Massey (31). La reacción de cloruro de titanio (IV) con perfluorofenil litio, C_6F_5Li , en éter etílico a baja temperatura fue utilizada por estos autores para la obtención de decafluorodifenilo, $C_6F_5-C_6F_5$. El proceso que previsiblemente tiene lugar es el siguiente:

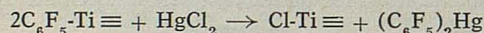


Es decir, formación de organohalogenuros de titanio (IV) con un número de radicales orgánicos unidos al átomo central que depende en cada caso de la relación molar de reactivos utilizada. Cuando al final de la reacción la temperatura del sistema se eleva por encima de la temperatura ambiente los compuestos organometálicos de titanio, de escasa estabilidad térmica, sufren un proceso de descomposición intramolecular.



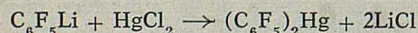
Los citados autores encontraban que el rendimiento en decafluorodifenilo es máximo cuando la relación molar $TiCl_4/C_6F_5Li$ es 1/2, disminuyendo para valores inferiores y llegando a anularse para un valor 1/4. Interpretan este hecho admitiendo que sólo los compuestos organometálicos parcialmente sustituidos sufren esta descomposición térmica mientras el derivado tetrasustituido, que previsiblemente se obtiene trabajando con relación 1/4, es estable en las mismas condiciones. Sin embargo no se reseña ningún intento de aislamiento de los presupuestos organometálicos de titanio.

Para confirmar la existencia de $(C_6F_5)_4Ti$ en el medio de reacción cuando se trabaja en relaciones molares 1/4, realizan un ensayo en dichas condiciones en medio éter-hexano. Después de eliminar $LiCl$ y evaporar la disolución, hacen reaccionar el residuo, disuelto en benceno, con $HgCl_2$ aislando finalmente $(C_6F_5)_2Hg$ con rendimiento cuantitativo respecto del pentafluorofenil litio de partida.



Utilizan para confirmar la presencia de $(C_6F_5)_4Ti$ en la disolución la reacción del organometálico de titanio con $HgCl_2$.

Este método carece de valor si no se comprueba la ausencia total del compuesto organometálico de litio en la disolución. La formación de $(C_6F_5)_2Hg$ puede realizarse tanto por medio del organotitanio con $HgCl_2$ como por medio del pentafluorofenillitio que no hubiese reaccionado.



Ensayo 7. Reacción de C_6F_5MgBr con $TiCl_4$

La primera experiencia que realizamos fue la reacción de C_6F_5MgBr con $TiCl_4$ en éter en relaciones molares 4:1. Trabajamos a $-20^\circ C$ con agitación magnética y en atmósfera de N_2 seco. Al comienzo de la adición de las primeras cantidades de organomagnesiano sobre la disolución de $TiCl_4$ en éter a $-20^\circ C$ se observó una coloración roja en el medio de reacción. Dicha coloración va cambiando poco a poco para finalmente dar una disolución oscura de precipitado. La disolución se filtró para comprobar la ausencia de halogenuro de magnesio precipitado. Experiencia 22.

En otra nueva experiencia (exp. 23) se controló el aspecto del sistema al añadir las mismas que las de la anterior experiencia. La adición de 2 mmols. de C_6F_5MgBr

PREPARACION Y ESTUDIO DE COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE TITANIO (IV)

si la reacción se acompañaba con precipitación de haluro de magnesio debido a que ya en la disolución había un sólido en suspensión $TiCl_4$ poco soluble a baja temperatura. La adición de un nuevo mmol. de C_6F_5MgBr por mmol. de $TiCl_4$, en total relación 3:1 produjo después de un tiempo de contacto un oscurecimiento profundo de la disolución que quedó casi negra.

No se apreció variación importante al completar la adición con una cantidad equivalente de C_6F_5MgBr , relación final 4:1. La reacción se completó hasta un tiempo total de 3 h. 15'. El aspecto de la disolución es análogo al encontrado en la experiencia anterior. Igualmente se observa ausencia de precipitado en la disolución.

Una muestra de disolución filtrada dio el ensayo de Ti^{+3} negativo. Con objeto de favorecer la precipitación del halogenuro de magnesio previsiblemente formado en la reacción, la disolución etérea filtrada se trató con hexano a $-10^\circ C$ disminuyendo así la polaridad del medio. Se obtiene de este modo una disolución amarilla que resulta inmiscible con la disolución etérea inicial. En la capa etérea no aparece ningún precipitado apreciable.

La disolución en hexano se separó y se evaporó a sequedad. Quedó finalmente un residuo anaranjado amarillo.

El espectro IR del residuo obtenido presentó las bandas características del grupo C_6F_5 . No modificó su aspecto al cabo de tres días de permanencia a temperatura ambiente fuera del aire. En este se descompone con rapidez, observándose desaparición de todas las bandas y aparición de dos muy intensas en 3.400 cm^{-1} y 1.630 cm^{-1} aproximadamente. Ambas se atribuyen a la presencia de agua en la muestra, captada al dejar el producto al aire. La primera de dichas bandas en 3.400 cm^{-1} está asignada a las vibraciones simétricas y antisimétricas de tensión con frecuencias de 3.219 cm^{-1} y 3.445 cm^{-1} que en nuestro espectro aparecen como una banda única sin resolver. La segunda está asignada a la vibración de flexión, simétrica, con frecuencia 1.627 cm^{-1} (69).

El análisis elemental del residuo sólido obtenido en la evaporación de la disolución hexánica dio el siguiente resultado (tabla núm. 15).

TABLA NÚM. 15

	Relación molar		
	Ti	X	Mg
Exp. 23. Extracto en hexano	0,01	0,91	1,00

Otra fracción de la disolución etérea producto de la reacción se trató con una mezcla de hexano: benceno 1:1. El comportamiento fue idéntico al comentado en la anterior experiencia. Ausencia de precipitación y separación en dos fases líquidas inmiscibles. La fase superior conteniendo una solución amarilla de hexano-benceno se decantó y evaporó a sequedad. El espectro IR del residuo sólido coincidió con el realizado en la experiencia anterior. El análisis de dicho residuo dio los siguientes valores:

TABLA NÚM. 16

	Relación molar		
	Ti	X	Mg
Exp. 23. Extracto en hexano-benceno	0,07	1,30	1,00

Los resultados anteriores indican que el producto de la reacción es escasamente soluble en hexano y hexano-benceno. El hecho de que no se obtenga precipitado alguno en el sistema de reacción puede interpretarse admitiendo la formación de un complejo soluble que englobe la totalidad de los productos de la reacción. Se trata pues de favorecer la ruptura de dicho complejo produciendo la precipitación del haluro de magnesio. En el siguiente ensayo se repitió el tratamiento utilizando dioxano como disolvente diferenciador.

Ensayo 8. Aislamiento por tratamiento con dioxano

Una disolución etérea producto de la reacción del ensayo 7, se filtró añadiendo posteriormente una cantidad de dioxano de modo que la relación dioxano: éter fue igual a 2. Se obtuvo inmediatamente un precipitado marrón claro y una disolución pardo rojiza. Separamos ambas fases por filtración y evaporamos la disolución en vacío, obteniendo finalmente un sólido, oscuro verdoso.

El sólido así obtenido es soluble en éter etílico en cuyo disolvente se cristalizó. El producto de la cristalización se analizó obteniéndose los siguientes resultados:

TABLA NÚM. 17

	Relación molar		
	Ti	X	Mg
Experiencia 24	1,00	0,11	0,02

El producto está exento de titanio (III) dando negativo el ensayo de bromuros. El espectro IR presentó las bandas características de los grupos C_6F_5 . Esto hizo suponer la existencia de una mezcla en el producto obtenido de las especies $(C_6F_5)_4Ti$ y $(C_6F_5)_3TiCl$, el segundo en una proporción aproximada de un 10 %.

El sólido insoluble obtenido en el tratamiento con dioxano se lavó con dicho solvente y se analizó después de secado en vacío. El análisis dio los siguientes resultados:

TABLA NÚM. 18

	Relación molar		
	Ti	X	Mg
Experiencia 24	0,02	1,77	1,00

El espectro IR no dio bandas correspondientes a los grupos C_6F_5 . Aparecen bandas de vibración en la zona de $1300-800\text{ cm}^{-1}$ a la existencia de dioxano en el sólido; entre ellas una en 1110 cm^{-1} característica del grupo C-O-C de los éteres (68).

Una nueva experiencia realizada en idénticas condiciones condujo a resultados análogos. Por tratamiento con dioxano y cristalización en dietiléter de la fracción soluble en dioxano, se obtuvo un sólido cristalino marrón verdoso que pudo identificarse como $(C_6F_5)_4Ti$.

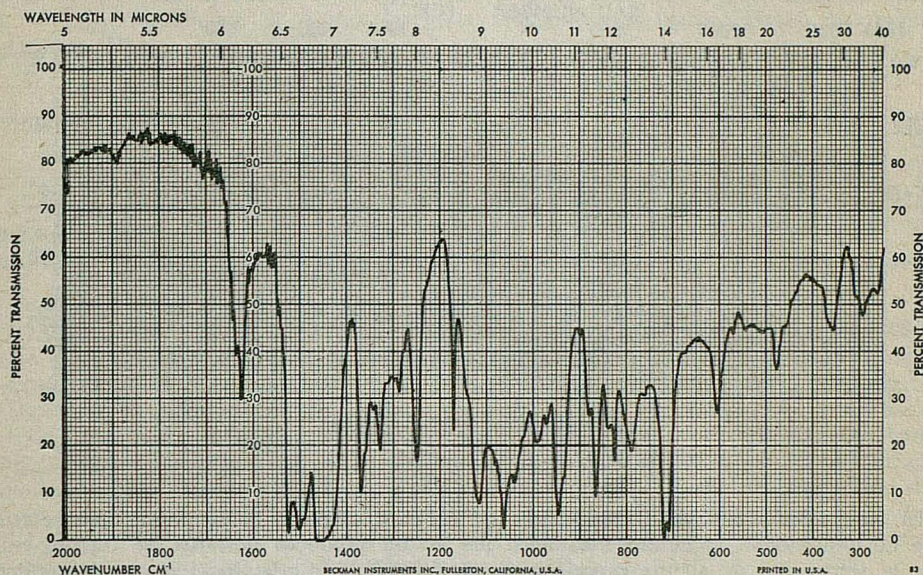
TABLA NÚM. 19

Experiencia 25	Encontrado	Calculado $(C_6F_5)_4Ti$
Titanio	7,25	6,70
Carbono	37,50	40,22

PREPARACION Y ESTUDIO DE COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE TITANIO (IV)

El producto está exento de halógeno y titanio (III) y contiene tan sólo un 0,07 % de magnesio.

El espectro IR de dicho sólido (espectro 3) presentó las bandas correspondientes al grupo C_6F_5 . En la zona de $650-250\text{ cm}^{-1}$ aparecieron las mismas bandas que en el espectro de $(C_6F_5)_3Bi$ (57).



ESPECTRO 3

El derivado tetrakis pentafluorofenil titanio dejado al aire presenta una rápida modificación con ruptura hidrolítica del enlace metal-carbono. Esto se observa claramente por estudio del espectro IR del producto dejado al aire. La desaparición de las bandas características del grupo C_6F_5 es total al cabo de unos pocos minutos. Esta modificación del producto al aire va acompañada de una pérdida de peso que se refleja en la cuarta cifra decimal haciendo imposible la obtención de un valor exacto en el peso de muestras para posterior análisis.

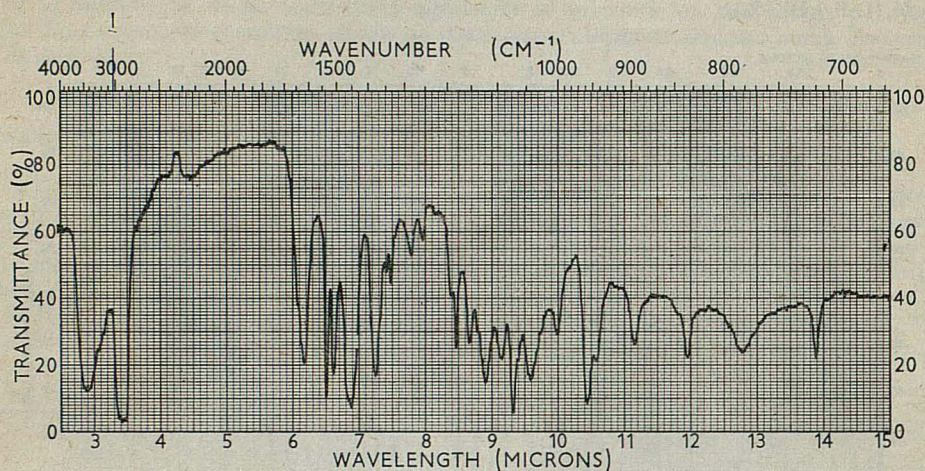
Ensayo 9. Reacción de C_6F_5MgBr con $TiCl_4$ en éter en proporción 2 : 1

En una nueva experiencia mantuvieron las mismas condiciones de reacción a excepción de la relación molar de reactivos que se hizo igual a 2:1 (exp. 26). Al filtrar el sistema resultante después de 160 minutos de reacción, quedó un precipitado heterogéneo amarillo y negro separado de una disolución roja. El sólido así obtenido se lavó con éter etílico y una vez seco se analizó. Los resultados se acompañan en la tabla 20.

TABLA NÚM. 20

	Relación molar		
	Ti	X	Mg
Experiencia 26	1,00	0,78	0,36

El análisis cualitativo de bromuros fue positivo. El espectro IR confirmó la presencia de grupos pentafluorofenilo en el precipitado (espectro 4). El producto es inestable al aire; sufre una rápida descomposición que se refleja en la pérdida de grupos pentafluorofenilo, observada en su espectro IR.



ESPECTRO 4

La composición elemental encontrada así como su aspecto hacía pensar que se trataba de una mezcla heterogénea más que de un producto unitario. Se intentó realizar la separación de alguna especie química definida por cristalización en éter etílico de la mezcla obtenida, no lográndose a ningún resultado positivo.

En vista de lo anterior el ensayo siguiente se encamina al aislamiento de compuestos organotitánicos a partir de la disolución etérea producto de la reacción del ensayo 9.

Ensayo 10. Aislamiento del producto de reacción del ensayo 9

Una muestra de disolución etérea obtenida en el ensayo anterior se filtró en atmósfera de N_2 seco una vez finalizada la reacción. Tratada con un volumen aproximadamente doble de dioxano anhidro se obtuvo la precipitación de un sólido blanco quedando una disolución pardo rojiza (exp. 27). Ambas fracciones se analizaron obteniéndose los siguientes resultados.

TABLA NÚM. 21

Experiencia 27	Relación molar		
	Ti	X	Mg
Disolución en dioxano	1,00	2,68	0,07
Sólido insoluble dioxano	1,00	4,74	1,64

La fracción soluble en dioxano está prácticamente exenta de magnesio. Está exenta de titanio (III) y un ensayo cualitativo de bromuros dio resultado positivo débil. Estos resultados indican que la composición de la disolución obtenida es una mezcla de derivados mono y disustituídos de titanio es decir $(C_6F_5)_3TiCl_3$ y $(C_6F_5)_2TiCl_2$.

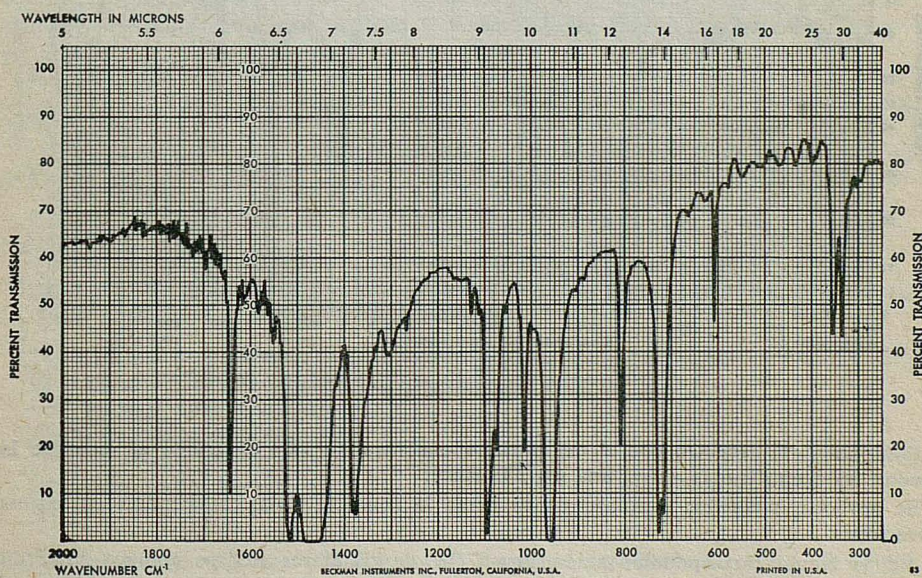
Ensayo 11. Reacción de $(C_6F_5)_4Ti$ con $HgCl_2$

Una disolución de tetrakis pentafluorofenil titanio en dioxano-éter se trató con un exceso de cloruro de mercurio (II). La disolución del compuesto organotitánico se preparó de acuerdo con el ensayo 8. La composición de la muestra se determinó por análisis de una fracción de la misma disolución obteniéndose los siguientes resultados (tabla núm. 22).

TABLA NÚM. 22

	Relación molar		
	Ti	X	Mg
Experiencia 28	1,0	0,0	0,1

La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas en atmósfera de N_2 . Se observó un ligero oscurecimiento de la disolución al comienzo de la reacción. Previa hidrólisis ácida se separó la fase etérea, quedando la capa acuosa y un sólido blanco que se extrajo repetidas veces con éter etílico y finalmente con benceno. Del extracto etéreo se aisló por cristalización en tetracloruro de carbono un sólido blanco en escamas de punto de fusión $166,5^\circ C$. El espectro IR presenta bandas de vibración de grupos pentafluorofenilo, así como una en 340 cm^{-1} de intensidad media que puede asignarse a enlaces $Hg-Cl$ (67) (espectro 5). El análisis cualitativo de cloro y mercurio de dicho sólido fue positivo. El espectro IR dado en la bibliografía para C_6F_5HgCl así como su punto de fusión $165^\circ C$ (58) permiten identificar el producto obtenido como cloruro de pentafluorofenilmercurio (II).



ESPECTRO 5

De acuerdo con esto el rendimiento es un 65 % del teórico para la reacción

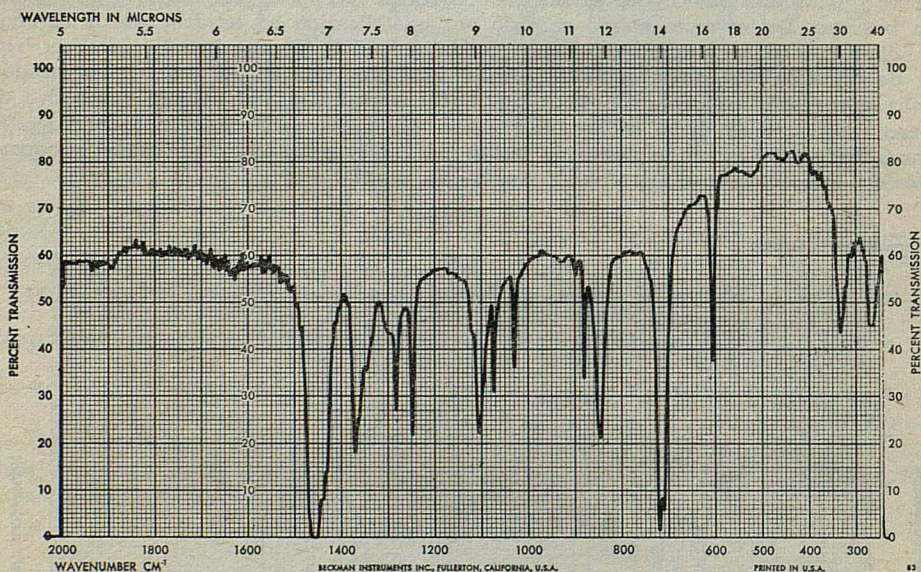


respecto del titanio presente en la muestra.

Si bien la reacción anterior parece que no permite un análisis cuantitativo de grupos C_6F_5 - unidos al átomo de titanio, es una confirmación de la existencia de enlaces σ Ti-C en el producto aislado. Esto, junto con la casi total ausencia de magnesio y el resto de los datos obtenidos, corroboran el aislamiento del derivado tetrasustituido $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ti}$.

Del residuo de la extracción con benceno se separaron unos cristales incoloros en forma de agujas. La determinación del punto de fusión reveló que por encima de 180°C dichos cristales se descomponen dejando un residuo sólido blanco que condensa en la parte superior del tubo de la determinación. Manteniendo el calentamiento el residuo sólido sublima con facilidad por encima de los 200°C .

El análisis cualitativo de Cl y Hg dio positivo. El análisis de titanio resultó negativo. El espectro IR no presentó las bandas correspondientes a los grupos C_6F_5 (espectro 6). Aparece una banda de intensidad media de 340 cm^{-1} que puede atribuirse a una vibración Hg-Cl (67). Aparece una banda fuerte en 1.110 cm^{-1} característica de la vibración C-O-C en los éteres (68).



ESPECTRO 6

Comparado el espectro con el del dioxano encontramos que coinciden el resto de las bandas no identificadas salvo una en 270 cm^{-1} .

Se aprecian pequeños desplazamiento hacia la zona de bajas frecuencias en algunas vibraciones.

Así, la banda correspondiente al grupo C-O-C de los éteres cíclicos aparece en el dioxano a 1.125 cm^{-1} . En el problema la banda correspondiente aparece en 1.110 cm^{-1} . La banda asignada al enlace Hg-Cl en el HgCl_2 se encuentra en 360 cm^{-1} . En el problema se desplaza a 340 cm^{-1} .

De todo lo anterior podemos deducir que:

- a) La reacción de TiCl_4 con $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ en éter etílico en proporción 1:4 a -20°C y en atmósfera de N_2 conduce a la preparación de $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ti}$.
- b) Trabajando en proporciones molares de 1:2 en las mismas condiciones antes indicadas se obtienen mezclas de $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TiCl}_2$ y $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{TiCl}_3$.
- c) Los productos de reacción que acompañan al compuesto organometálico, MgCl_2 y MgBr_2 , no se separan espontáneamente de la disolución a pesar de ser poco o nada solubles en éter etílico.
- d) Los intentos de romper el complejo soluble, que aparentemente se forma en el sistema por tratamiento con benceno, hexano o mezcla de ambos, resultan infructuosos.
- e) Se consigue la separación de $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ti}$ o $(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{TiCl}_{4-n}$ tratando la disolución etérea producto de reacción con dioxano en exceso, trabajando siempre a temperatura inferior a la ambiente.
- f) El compuesto $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ti}$ reacciona con HgCl_2 en exceso en medio dioxano-éter etílico 2:1 formando $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$ si bien con rendimiento inferior al 100 %.
- g) Se separa también un aducto de $\text{HgCl}_2 \cdot \text{X}$ dioxano por extracción con benceno del producto de reacción anterior.

PARTE EXPERIMENTAL

Métodos generales de trabajo

El montaje del aparato en todos los ensayos se hace con el material previamente secado a 100°C en estufa, operando con la mayor rapidez posible a la hora de realizar la conexión de las distintas piezas con objeto de evitar la captación de agua. Esto se hace necesario dada la gran sensibilidad de todos los productos manipulados frente a la humedad.

En aquellos casos en los que el producto es también sensible al oxígeno del aire, inmediatamente después del montaje de la instalación se hace pasar una corriente de N_2 seco.

El contenido del matraz durante la preparación se agita mediante un agitador magnético, introduciendo previamente en el matraz el correspondiente núcleo magnético.

SECADO DE DISOLVENTES

En todos los ensayos en los que se utilizaron disolventes orgánicos, éstos sufrieron un secado previo, los agentes de secado fueron:

Tetracloruro de carbono: Cloruro cálcico anhidro o tamices moleculares. 4A (59).

Eter etílico: Cloruro cálcico anhidro-sodio metálico (60).

Ciclohexano: Sodio metálico (62).

Benceno: Sodio metálico (61).

Hexano: Sodio metálico (63).

Heptano: Sodio metálico (64).

Dioxano: Sodio metálico (65).

Los disolventes una vez suficientemente secos, se separaron del resto de agentes de secado y con el fin de eliminar las pequeñas cantidades de humedad que pudiesen captar de nuevo se añade en el mismo frasco del solvente, bien nuevas cantidades de sodio o bien tamices moleculares.

ESPECTRO DE IR

El método de preparación de muestras para todos los ensayos que se describen será el de suspensión en Nujol, cuyas bandas aparecen en 2.940, 1.460, 1.375 y 725 cm^{-1} .

En muchos casos la inestabilidad del producto no permite hacer esta preparación de la muestra al aire; en ese caso la manipulación se hace en la caja seca. Aún así con frecuencia no puede evitarse una parcial hidratación que se refleja por la aparición de dos bandas en las zonas de 3400 cm^{-1} y 1.600 cm^{-1} .

Los espectros IR en la zona de 4000-670 cm^{-1} se realizaron con un aparato Perkin-Elmer modelo 137 Infracord con un tiempo de registro de 12 minutos.

Los espectros IR en la zona de 4000-250 cm^{-1} se realizaron con un aparato Beckman IR 20 A. Tiempo de registro 24 minutos. En este caso si se desea utilizar la totalidad del espectro deben utilizarse ventanas de ioduro de cesio. La técnica de preparación de muestras es equivalente, salvo que entre las ventanas de ICs se colocan dos láminas de polietileno. Las bandas de vibración debidas a Nujol y Polietileno son: 2890 cm^{-1} (m. f.), 2650 cm^{-1} (d), 1460 cm^{-1} (f), 1370 cm^{-1} (f), 1300 cm^{-1} (d), 725 cm^{-1} (f) y 715 cm^{-1} (f).

PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGANOMAGNESIANOS

Para la preparación del compuesto organomagnesiano se utilizó el montaje de la figura 1. Se empleó magnesio en virutas especial para la síntesis de Grignard de 99,9 % de pureza suministrado por Fluka AG. Se activó por calentamiento en atmósfera de N₂ seco en presencia de vapores de yodo durante unos minutos (40) (41). Se trabajó, en atmósfera de N₂ seco, adicionando el derivado halogenado disuelto en éter sobre la suspensión en éter de magnesio previamente activado. Se favorece el comienzo de la reacción calentando suavemente el matraz. Se mantiene la adición de modo que la ebullición no sea violenta, enfriando el matraz con baño de agua si es necesario. Una vez añadido todo el haluro de alquilo en solución se deja que la ebullición cese espontáneamente y se mantiene en agitación calentando durante una hora a reflujo en baño de agua para completar la reacción.

Durante toda la preparación se mantiene una atmósfera de N₂ seco. Se calculan las cantidades de éter añadidas para que la disolución final tenga una concentración 1-1,5 M en organomagnesiano.

La disolución resultante, una vez decantada puede trasladarse a otro matraz bien por filtración sobre lana de vidrio o bien tomando con una pipeta bien seca, en todo caso en atmósfera de N₂ seco.

Este fue el método general utilizado en la preparación de todos los compuestos organomagnesianos que se utilizaron en este trabajo.

Valoración de la disolución de organomagnesiano. — Se utilizó el método acidimétrico consistente en valorar por retroceso con ácido (66).

Este método determina no sólo el contenido en RMgX sino también ROMgX que en la hidrólisis produce igualmente un equivalente de hidróxido por mol. Para eliminar este factor se recurre a una valoración en presencia de Cl₄C (53). Para ello una muestra de disolución etérea se añade poco a poco y con agitación sobre un exceso de Cl₄C seco. El RMgX existente en la muestra reacciona con Cl₄C pero no así el ROMgX. Después de 15 minutos de contacto en recipiente cerrado se da por completada la reacción RMgX. Valorando por retroceso el residuo resultante se determina el consumo de ácido que deberá restarse del valor obtenido en la valoración directa.

ANÁLISIS ELEMENTALES

Halogenuro. — Se determinaron por el método de Volhard (45).

Titanio. — Se determinó gravimétricamente como TiO₂ (44). En pequeñas muestras se determinó por colorimetría por el método del H₂O₂ en medio sulfúrico 2N. Las medidas se hicieron a 420 m μ en un espectrofotómetro Spectronic 20 (51).

Magnesio. — Complexométricamente con EDTA en medio tamponado a pH = 10 y con negro de eriocromo T como indicador (54). En algunos casos se utilizó el método de valoración por retroceso con cinc, en análogas condiciones de pH.

La reparación de la muestra para análisis se realizó del modo siguiente. La muestra sólida se hidroliza en medio alcalino en recipiente cerrado con objeto de evitar las pérdidas de ClH. Finalizada la hidrólisis y con todo el ClH retenido en la disolución alcalina, la muestra se acidula con sulfúrico diluido hasta disolución total del TiO_2 formado. Se diluye a un volumen conocido del que toman fracciones para análisis de halogenuro, titanio o magnesio.

Preparación de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$

Experiencia 7. — Sobre 300 ml. de heptano que contiene 126 mmoles (10,1 ml.) de piridina, se añaden poco a poco y con enérgica agitación 60 moles de TiCl_4 (6,6 ml) disueltos en 180 ml. de heptano anhidro. Se trabajó en atmósfera de N_2 seco utilizando el montaje de la figura 1.

Al contacto de las primeras gotas de disolución de cloruro de titanio (IV) con la disolución del ligando se produce un precipitado amarillo. Si la adición se lleva a cabo con excesiva rapidez o la agitación no es suficientemente efectiva, se produce una aglomeración del precipitado que luego resulta difícil de disgregar.

Finalizada la adición que duró 5 horas, se mantiene la agitación durante dos horas. El sólido se separa por filtración, en ausencia de humedad, lavando con tres fracciones de 50 mls. de éter etílico seco. Una vez escurrido se seca en corriente N_2 y finalmente en vacío.

Análisis del sólido obtenido. — 0,9745 grs. de aducto en recipiente cerrado se hidrolizaron con disolución de NaOH, con objeto de evitar pérdidas de ClH. Una vez finalizada la hidrólisis y todo el ClH se encuentra retenido en la disolución alcalina, la muestra se acidula con sulfúrico hasta disolución total de TiO_2 formado, diluyendo a 250 ml.

Titanio. — Dos muestras de 50 ml. de disolución dieron 0,04358 grs. y 0,04363 grs. de TiO_2 . Corresponde a un 13,39 % de titanio.

Cloruro. — Dos muestras de 10 ml. de disolución 10 ml. de NO_3Ag 0,1031 N consumieron 5,65 ml. y 5,67 de SCNK 0,1059 N. Corresponde a 39,25 % de cloro.

Experiencia 8. — 192 mmoles de piridina (15,2 ml.) disueltos en 350 ml. de heptano. 91 moles de TiCl_4 (10 ml.) disueltos en 200 ml. de heptano. Tiempo de adición: 3 horas.

Análisis del sólido. — 0,2759 grs. de producto se hidrolizaron en medio alcalino, disolviendo luego en sulfúrico y diluyendo a 250 ml.

Titanio. — Dos muestras de 100 ml. de disolución dieron 0,0248 y 0,0243 grs. de TiO_2 . Corresponde a un 13,26 % de titanio.

Cloruro. — Dos muestras de 15 ml. de disolución 10 ml. de NO_3Ag 0,0996 N consumieron 7,46 y 7,48 ml. de SCNK 0,1075 N. Corresponde a 40,71 % de cloro.

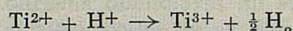
Ensayo 1. Reacción de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ con BzMgCl en medio éter

Experiencia 1. — A 37 ml. de disolución que contenía 25,9 moles de BzMgCl en éter etílico a -20°C se añadió poco a poco 2,26 grs. (6,5 mmoles) de aducto sólido $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$. Durante la reacción se hizo pasar una corriente lenta de N_2 seco. El montaje utilizado es el que se indica en la figura 1. La relación molar $\text{BzMgCl}/\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ fue de 4/1.

El aducto se incorporó mediante un embudo de llave donde se mantenía el producto suspendido en heptano. Para evitar una sedimentación indeseable del sólido en el fondo del embudo se pasaba con frecuencia N_2 gas en sentido contrario. Al comienzo de la adición se observa un cambio en el medio de reacción, consistente en una coloración roja en la disolución que se intensifica con el tiempo.

El tiempo de reacción fue de dos horas, al cabo del cual se pasó una corriente de CO_2 exento de humedad a través de la disolución con objeto de eliminar el exceso de organomagnesiano que no ha reaccionado. Se comprueba la eliminación total realizando el ensayo de Gilman con una muestra de la disolución etérea resultante. Dicho ensayo resultó negativo en esta experiencia. Se operó del modo siguiente: A una muestra de 1-2 ml. de disolución a investigar se añade 1 ml. de disolución bencénica 0,067 M de Cetona de Michler (PP' tetrametildiamino benzofenona). Al cabo de treinta segundos (este intervalo puede aumentarse si se desea incrementar la sensibilidad del ensayo) se hidroliza con 1 ml. de agua destilada y 3-4 gotas de I_2 al 0,3 % en acético glacial. Una coloración azul verdosa revela en nuestro caso la presencia de organomagnesiano en la disolución problema.

Se procedió a filtrar la disolución fuera del contacto del aire y la humedad, para lo cual se utilizó el sistema indicado en la figura 4. Una vez separado el precipitado se lava éste con éter etílico. La totalidad de la disolución se hidroliza con sulfúrico 1M en atmósfera de CO_2 . Se observó un desprendimiento gaseoso muy débil quedando finalmente una disolución acuosa ligeramente violeta debido a pequeñas cantidades de titanio disuelto como Ti^{3+} . El desprendimiento gaseoso se debe posiblemente a la reacción



La disolución hidrolizada se diluyó a 250 ml. determinando en ella titanio (Ti^{4+} , Ti^{3+}), cloruros y magnesio.

Titanio. — Ti^{3+} : 50 mls. de disolución consumen 0,50 mls. de disolución $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ 0,037 N. Corresponde a una (Ti^{3+}) = 0,0003 M.

Ti^{4+} : 5 ml. de disolución se diluyen a 100 ml. Absorbancia = 0,310 (media de dos determinaciones). Corresponde a (Ti^{4+}) = 0,0077 M.

Cloruros. — 10 ml. de disolución, 10 ml. de NO_3Ag 0,0996 N consumen 7,95 ml. de SCNK 0,1075 N (media de tres determinaciones). Corresponde a (Cl) = 0,0143 M.

Magnesio. — 5 ml. de disolución consumen 4,26 ml. de EDTA 0,0133 M. Corresponde (Mg) = 0,0113 M.

Análisis del sólido insoluble. — En el sólido insoluble se determinó únicamente titanio con objeto de conocer el rendimiento de la reacción. La totalidad del producto se hidrolizó con sulfúrico 1M y después de oxidar con unas gotas de ácido nítrico se diluyó a 250 ml.

Titanio. — 1 ml. de disolución diluido a 100 ml. Absorbancia = 0,151 (media de dos determinaciones). Corresponde (Ti) = 0,0187 M.

Mmoles de titanio en el precipitado: 4,86.

Mmoles de titanio puestos en reacción: 6,50.

Titanio disuelto: 30 % del titanio total.

Experiencia 2. — A 80 ml. de disolución que contienen 45,6 mmoles de BzMgCl en éter etílico a -20°C se añadieron poco a poco 3,48 gr. (10 moles) de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$. El resto de las condiciones se mantuvieron tal como en la anterior experiencia. Al cabo de 120 minutos se tomó una muestra de la disolución y se hizo un ensayo de Gilman que resultó positivo. Sustituimos el paso de N_2 por CO_2 que se mantiene durante 45 minutos, siendo la temperatura del medio -15°C . Después de esto la disolución dio test de Gilman negativo. Se procedió a filtrar en las mismas condiciones que en la experiencia anterior. La totalidad de la disolución filtrada se hidrolizó en atmósfera de CO_2 con sulfúrico 1M diluyendo a 500 ml.

Titanio. — 5 ml. de disolución se diluyen a 100 ml. Absorbancia = 0,289 (media de dos determinaciones). Corresponde (Ti) = 0,0072 M.

Cloruros. — 15 ml. de disolución, 10 ml. de NO_3Ag 0,0996 M consumen 7,67 ml. de

SCNK 0,1075 M (media de tres determinaciones). Corresponde (Cl) = 0,0112 M. (Mg) = 0,0085 M.

Magnesio. — 15 ml. de disolución consumen 9,60 ml. de EDTA 0,0133 M. Corresponde (Mg) = 0,0085 M.

El rendimiento se calculó a partir del titanio que aparece en la disolución. Titanio en disolución = 3,6 mmoles. Titanio puesto en reacción = 10 mmoles. Rendimiento = 36 %.

Experiencia 3. — A 100 ml. de disolución etérea que contiene 52 mmol. de BzMgCl se añaden 4,8 gr. de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ (13 mmol) suspendidos en 70 ml. de éter.

Comportamiento general análogo al observado en anteriores experiencias. Tiempo total de reacción: 180 minutos. El ensayo de Gilman de la disolución en estas condiciones resultó positivo. Después de pasar CO_2 durante 120 minutos el ensayo de Gilman dio resultado positivo débil.

La filtración del producto de la reacción según el método utilizado en las anteriores experiencias presentaba de que el sólido suspendido, de naturaleza viscosa, se acumulaba sobre la placa llegando a impedir la buena marcha de la filtración. Utilizando un nuevo sistema (figura 2) se añadió la disolución por decantación sobre la placa de filtración. Las disoluciones obtenidas se analizaron tomando una pequeña fracción y utilizando el resto para otros ensayos. Su conservación se hizo en N_2 líquido por un tiempo no superior a una semana. Una muestra de la disolución filtrada se hidrolizó con sulfúrico 1M diluyendo a 250 ml.

Titanio. — 5 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,182. Corresponde a (Ti) = 0,0045 M.

Cloruros. — 25 ml. de disolución. 10 ml. de NO_3Ag 0,1030 N consumen 7,64 ml. de SCNK 0,1059 N (media de tres determinaciones). Corresponde a (Cl) = 0,0089 M.

Magnesio. — 25 ml. de disolución consumen 12,77 ml. de ERTA 0,0133 M (media de tres determinaciones). Corresponde a (Mg) = 0,0068 M.

El rendimiento se calculó a partir del titanio encontrado en el sólido separado por filtración. Una muestra de 4,551 gr. de dicho residuo se hidrolizó con sulfúrico 1M diluyendo a 150 ml. Peso total del residuo insoluble: 10,78 grs.

Titanio. — 5 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,430. Corresponde (Ti) = 0,0107 M. En la totalidad del residuo hay 3,79 mmol. de titanio. El rendimiento es del 72 %.

Experiencia 4. — A 38 ml. de disolución etérea a -20°C que contienen 56 mmol. de BzMgCl se añaden poco a poco 14 mmol (4,86 gr.) de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ suspendidos en 100 ml. de éter, trabajando en atmósfera de N_2 . El esquema del montaje utilizado es el que se indica en la figura 5. La adición duró 45 minutos.

La agitación se realizó mediante un agitador mecánico. Transcurridas 3 horas 45 minutos de reacción un ensayo de Gilman realizado con dos mililitros de disolución y dejando en contacto los reactivos durante tres minutos y medio resultó positivo débil. Coloración amarillo verdoso en la capa etérea. Se continuó la agitación hasta completar cuatro horas cuarenta y cinco minutos de reacción. Ensayo negativo, color amarillo en la capa etérea. Se pasó una corriente de CO_2 al mismo tiempo que se agita la disolución, durante cincuenta minutos. Ensayo de Gilman negativo.

La disolución se filtró en atmósfera de nitrógeno guardándola para su posterior análisis. Se procedió a extraer con éter el producto sólido de la reacción retenido en la placa, hasta que los filtrados resultaron amarillo prácticamente incoloro. El residuo sólido resultante de la extracción blanco amarillento se guardó para determinar titanio y conocer el rendimiento de la reacción.

Análisis de la disolución etérea producto de la reacción. — Una muestra de 60 ml. aproximadamente se hidrolizó con sulfúrico 1M diluyendo a 250 ml.

Titanio. — 5 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,356. Corresponde a (Ti) = 0,0088 M.

Cloruros. — 25 ml. de disolución. 10 ml. de NO_3Ag 0,0985 N consumen 8,10 ml. de SCNK 0,1028 N (media de dos determinaciones). Corresponde a (Cl) = 0,0061 M.

Magnesio. — Dos muestras de 10 ml. de disolución consumieron 3,52 ml. de EDTA 0,0119 M. Corresponde a (Mg) = 0,0042 M.

Análisis del residuo sólido insoluble en éter. — La totalidad del residuo sólido insoluble representa 7,83 grs. Una muestra que pesó 3,85 grs. se hidrolizó diluyendo a 250 ml. en medio ácido.

Titanio. — 10 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,418 (media de dos determinaciones); corresponde a (Ti) = 0,0052.

En la muestra analizada hay 1,4 mmol. de titanio. En la totalidad del residuo insoluble 2,8 mmoles de titanio. El porcentaje de titanio disuelto es 82 %.

Experiencia 5. — A 65 ml. de disolución etérea a -25°C que contiene 80,6 mmoles de BzMgCl se añadieron poco a poco y con agitación 6,96 grs. (20 mmoles) de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ suspendido en éter etílico. La relación $\text{BzMgCl}/\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py} = 4,0$.

El montaje utilizado es el que se indica en la figura 1. Se utilizó agitación magnética. El tiempo de adición fue de 40 minutos. El tiempo total de reacción fue de 4 horas. El comportamiento de la reacción fue análogo al descrito en la experiencia 4.

La filtración se hizo sobre placa filtrante en atmósfera de N_2 . La totalidad de la disolución etérea filtrada se guardó para analizar. El residuo de la filtración se lavó con hexano hasta que los lavados resultaron incoloros. En el sólido resultante se determinó titanio reconociendo de ese modo el porcentaje de titanio disuelto.

Análisis de la disolución etérea producto de la reacción. — La disolución etérea filtrada se guardó a -10°C . Dejado a temperatura ambiente durante seis días se modifica su coloración como en otras experiencias. Finalmente se hidrolizó con sulfúrico 1N diluyendo a 200 ml.

En la valoración complexométrica de magnesio se introdujo una variante al método hasta el momento utilizado. En presencia de titanio en exceso, el punto final de la determinación de magnesio es poco definida y estable. Se obtienen valores algo bajos, tanto más cuanto menor es la concentración de magnesio frente a la de titanio.

La variante introducida consiste en valorar por retroceso el magnesio con EDTA, previa filtración de la disolución. El exceso de EDTA se valora con disolución de Zn^{++} (70). Los resultados obtenidos de este modo son más exactos. Este método se utilizó especialmente en las muestras con baja proporción de magnesio, previa confirmación con muestras patrón.

Titanio. — 1 ml. de disolución diluido a 100 ml. Absorbancia = 0,371. Corresponde a (Ti) = 0,046 M.

Cloruros. — Dos muestras de 25 ml. de disolución 10 ml. de NO_3Ag 0,0990 N consumieron 6,25 ml. y 6,26 ml. de SCNK 0,1262 N. Corresponde a (Cl) = 0,0081 M.

Magnesio. — 25 ml. de disolución. 25 ml. de EDTA 0,0109 M en medio tampón pH=10. Filtrada la solución consumió: 13,10 ml.; 12,85 ml. de Zn^{++} 0,111 M; corresponde a (Mg) = 0,0051 M.

5 ml. de disolución consumieron 2,25 ml. de EDTA 0,0109 M; corresponde a (Mg) = 0,0049 M.

Experiencia 6. — Reacción de BzMgCl con $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ en éter en proporción 3:1. Sobre 50 ml. de disolución etérea que contienen 50 mmol. de BzMgCl se añaden poco a poco y con agitación mecánica 5,91 grs. (17 mmol.) de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ suspendido en 60 ml. de éter etílico. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de N_2 seco y a -20°C . La relación $\text{BzMgCl}/\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py} = 3/1$.

PREPARACION Y ESTUDIO DE COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE TITANIO (IV)

El comportamiento del sistema de reacción fue aparentemente idéntico al observado en otras experiencias hechas con relaciones molares de reactivos 4:1. Al cabo de tres horas de reacción una muestra de disolución etérea dio negativo el ensayo de Gilman. Este ensayo se hizo dejando la disolución etérea durante 1 minuto en contacto con la disolución de cetona de Michler antes de hidrolizar. Repetido el mismo ensayo cuando el tiempo de reacción era de 3 horas 30 minutos dio negativo o muy débilmente positivo. En este ensayo 2 ml. de disolución etérea se mantuvieron en contacto durante 3 minutos con el reactivo de Gilman. Al cabo de 4 horas de comenzada la reacción se cambió el paso N_2 por CO_2 , borboteando dicho gas en la solución etérea durante 45 minutos. Finalmente se filtró la disolución.

La disolución etérea filtrada se guardó para analizar. El residuo de la filtración se extrajo con varias fracciones de éter y las disoluciones se guardaron una vez filtradas. La extracción se prolongó hasta que el éter resultó incoloro o amarillo. El residuo sólido extractado se guardó para analizar el contenido en titanio.

Análisis de la disolución etérea filtrada. — Dicha disolución hidrolizada con ácido sulfúrico 1M de diluyó a 250 ml.

Titanio. — 10 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,685. Corresponde a (Ti) = 0,0085 M.

Cloruros. — 20 ml. de solución, 10 ml. de NO_3Ag 0,0975 N consumen 6,94 ml. de SCNK 0,1213. Corresponde (Cl) = 0,0066 M.

Magnesio. — El magnesio se determinó por retroceso. Adición de una cantidad de EDTA conocida y en exceso, en medio pH = 10. Filtración y valoración del exceso de EDTA en la solución con Zn^{++} en medio pH = 10 frente a negro de eriocromo T. (70).

20 ml. de disolución, 10 ml. de EDTA 0,0488 consumen una vez filtrados 30,38 ml. de disolución de Zn^{++} 0,0143 M; corresponde a (Mg) = 0,0023 M.

Análisis del residuo insoluble en éter. — La totalidad del residuo pesa 10,738 grs. El peso de la muestra hidrolizada es 2,177 grs. que diluimos a 500 ml.

Titanio. — 10 ml. de disolución diluidos a 100 ml. Absorbancia = 0,257. Corresponde a (Ti) = 0,0032 M.

En toda la muestra habrá 7,9 mmoles de titanio. Si todo el titanio pasase a tetrabenciltitanio en la reacción debían quedar en el precipitado 5,0 mmoles, ya que el número de mmols. puestos a reacciones fueron 17,0 mmol. de los cuales sólo doce se disolverían para rendimiento 100 %. Se admite que cada átomo de titanio que pasa a la disolución reacciona con cuatro moles de magnesio.

El rendimiento de la reacción calculado sobre dicho supuesto será: 75 %.

El método seguido para la identificación de piridina en las disoluciones etéreas producto de reacción del ensayo 1, fue el siguiente:

En una experiencia independiente se hidrolizó con sulfúrico 4N la disolución etérea filtrada. La fase acuosa separada de este modo se alcalinizó con hidróxido sódico extractando simultáneamente con éter etílico. Reiterada la extracción con cinco fracciones de 20 ml. de éter, la totalidad de los extractos se rectificó con columna de rectificación de 25 cm. calentando en baño de agua a 40-50°C. Se controló la temperatura de los vapores que en ningún caso sobrepasaron los 40°C. Concentrada la muestra a 3 ml. su espectro IR no presentó bandas diferentes de las correspondientes al éter etílico con intensidad apreciable. No aparecieron indicios de absorción en 710 y 750 cm^{-1} zona en la que la piridina presenta dos bandas intensas.

Estudiando el espectro IR en dicha zona para muestras de concentración conocida en éter: piridina, se apreció que son claramente observables bandas en 750 y 710 cm^{-1} en mezclas que contienen un 5 % de piridina en éter trabajando con células de 0,025 mm. Corresponde a una concentración de piridina en la muestra problema menor del 5 %. Esto nos lleva a admitir que la cantidad de piridina en la disolución etérea es inferior al 2 % de la totalidad de la piridina puesta en reacción.

El análisis cualitativo de nitrógeno hecho en la disolución etérea dio resultado negativo.

Ensayo 2. Composición del producto sólido de reacción

Experiencia 9. — En la experiencia 4 una vez filtrada la disolución etérea producto de reacción quedó un residuo sólido abundante que contenía todavía cantidades importantes de compuesto organotitanico soluble en éter. La extracción se hizo con nuevas cantidades de éter anhidro que una vez filtradas se recogieron con la denominación 1.^a, 2.^a extracción.

Análisis 1.^a extracción. — Hidrolizada la muestra con SO_4H_2 1N se diluyó a 250 ml.

Titanio. — 5 ml. de disolución diluidos a 100 ml. Absorbancia = 0,364 (media de dos determinaciones). Corresponde a (Ti) = 0,0091 M.

Cloruros. — 25 ml. de disolución, 10 ml. de NO_3Ag 0,0985 N consumen 6,24 ml. de SCNK 0,1028 N (media de tres determinaciones). Corresponde a (Cl) = 0,0137 M.

Magnesio. — 10 ml. de disolución consumen 6,58 ml. de EDTA 0,0119 M (media de dos determinaciones). Corresponde a (Mg) = 0,0079 M.

Análisis 2.^a extracción. Hidrolizada la muestra con SO_4H_2 se diluyó a 250 ml.

Titanio por colorimetría. — 10 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,250. Corresponde a (Ti) = 0,0031 M.

Cloruros. — 10 ml. de disolución, 10 ml. de NO_3Ag 0,0985 N consumen 8,07 ml. de SCNK 0,1028 N (media de tres determinaciones). Corresponde a (Cl) = 0,0156 M.

Magnesio. — 10 ml. de disolución consumen 8,66 ml. EDTA 0,0119 M. (media de dos determinaciones). Corresponde a (Mg) = 0,0104 M.

Análisis 3.^a extracción. — La muestra se hidrolizó con SO_4H_2 1N diluyendo a 250 ml.

Titanio. — 10 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,237 (media de dos determinaciones). Corresponde a (Ti) = 0,0029 M.

Cloruros. — 10 ml. de disolución, 10 ml. NO_3Ag 0,1031 N consumen 7,47 ml. de SCNK 0,1059 N (media de dos determinaciones). Corresponde a (Cl) = 0,0240 M.

Magnesio. — 5 ml. de disolución consumen 6,17 ml. de EDTA 0,0133 M (media de dos determinaciones). Corresponde a (Mg) = 0,0160 M.

Experiencia 10. — Partiendo de la disolución etérea producto de reacción obtenida en la experiencia 6, se sometió a extracciones sucesivas con éter tal como se describe en la anterior experiencia. Los análisis de las diferentes fracciones y del residuo insoluble fueron los siguientes:

Análisis 1.^a extracción. — La muestra se hidrolizó con SO_4H_2 1N y se diluyó a 250 ml.

Titanio. — 5 ml. de disolución diluidos a 100 ml. Absorbancia = 0,483 (media de dos determinaciones). Corresponde a (Ti) = 0,0120 M.

Cloruros. — 20 ml. de disolución, 10 ml. NO_3Ag 0,0975 N consumen 6,42 ml. de SCNK 0,1213 N (media de tres determinaciones). Corresponde a (Cl) = 0,0098 M.

Magnesio. — 20 ml. de disolución consumen 0,57 ml. de EDTA 0,488 M. (media de dos determinaciones). Corresponde a (Mg) = 0,0014 M.

Análisis 2.^a extracción. — Se hidrolizó con sulfúrico 1N y diluyó a 250 ml.

Titanio. — 10 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,267 (media de dos determinaciones). Corresponde a (Ti) = 0,0033 M.

Cloruros. — 10 ml. de disolución - 5 ml. de NO_3Ag 0,0975 N consumen 3,69 ml. de SCNK 0,1213 N (media de tres determinaciones). Corresponde a (Cl) = 0,0043 M.

Magnesio. — 40 ml. de disolución - 5 ml. de EDTA, 0,0488 consumen 14,75 ml. de Zn^{++} 0,0143 M (media de dos determinaciones). Corresponde a (Mg) = 0,0008 M.

Análisis del residuo insoluble. — De la muestra total de residuo insoluble de peso 10,748 grs. se tomó una fracción de 2,177 grs. que se hidrolizó con ácido sulfúrico 1N y se diluyó a 500 ml.

PREPARACION Y ESTUDIO DE COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE TITANIO (IV)

Titanio. — 10 ml. de disolución diluidos a 100 ml. Absorbancia = 0,257. Corresponde a (Ti) = 0,0032 M.

Cloruros. — 5 ml. de disolución - 10 ml. de NO_3Ag 0,0975 consumen 6,35 ml. de SCNK 0,1213 N (media de tres determinaciones). Corresponde a (Cl) = 0,041 M.

Magnesio. — A 5 ml. de disolución se añaden 5 ml. de EDTA 0,0488 M. Consumen 10,05 ml. de Zn^{++} 0,0143 (media de dos determinaciones). Corresponde a (Mg) = 0,0199 M.

Ensayo 3. Reacción de TiCl_4 con BzMgCl en éter

Experiencia 11. — A 70 ml. de disolución etérea que contienen 78 mmoles de BzMgCl a -30°C se añadió poco a poco 17,3 mmoles (1,83 ml.) de TiCl_4 disuelto en éter y parcialmente en suspensión como $\text{TiCl}_4 \cdot 20\text{Et}_2$. El sistema se agitó mediante un agitador magnético, manteniéndose paso de N_2 durante toda la experiencia. La relación $\text{BzMgCl}/\text{TiCl}_4 = 4,5$.

El montaje utilizado es el que se indica en la figura 1. La adición duró 45 minutos. El tiempo total de reacción fue de 3 horas. Al cabo de este tiempo se filtró en atmósfera de N_2 seco utilizando el montaje de la figura 2. El precipitado retenido en la placa de filtración se lavó repetidas veces con éter, secándolo por paso de una corriente de nitrógeno a su través.

Análisis del precipitado. — La totalidad del residuo sólido, 10,64217 grs. se hidrolizaron con sulfúrico 1N diluyendo a 250 ml.

Titanio. — Dos muestras de 5 ml. de disolución diluidos a 100 ml. Absorbancia — 0,645; 0,647. Corresponde a (Ti) = 0,0161 M; 0,0161 M.

Titanio en todo el residuo = 4 mmoles.

Titanio en disolución = 77 %.

Magnesio. — Dos muestras de 2 ml. de problema consumieron 10,3 ml. y 10,3 ml. de EDTA 0,0488 M. Corresponde a (Mg) = 0,251 M.

Magnesio en el precipitado = 90 %.

Ensayo 4. Aislamiento de tetrabenciltitanio

Experiencia 12. — Una muestra de 70 ml. aproximadamente de disolución etérea de tetrabenciltitanio recientemente preparado se sometió a evaporación en vacío a baja temperatura hasta eliminar el disolvente. El matraz se refrigeró con un baño de éter de petróleo a -50°C mantenido en un vaso dewar.

En estas condiciones la evaporación total costó diez horas aproximadamente. Al final de este tiempo, dejado el matraz durante 15 minutos aislado de la zona de vacío y a -20°C presentó un descenso de la columna de mercurio de 3 mm. La tensión de vapor del éter etílico a $-27,7^\circ\text{C}$ es de 40 mm. de mercurio. Rompiendo el vacío en la zona de muestra con N_2 seco se añadieron 70 ml. de benceno anhidro en el matraz. El sólido resultante de la evaporación, de color rojo intenso, es parcialmente soluble en benceno dando una disolución rojo intensa y un precipitado más claro. Ambos se separaron por filtración en atmósfera de N_2 seco lavando el precipitado con benceno hasta que los lavados resultaron incoloros. El sólido se secó en corriente de N_2 seco.

Análisis de la disolución bencénica. — Una muestra de dicha disolución, previamente hidrolizada con sulfúrico 1M, se diluyó a 500 ml.

Titanio. — 20 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,305. Corresponde a (Ti) = 0,0019 M.

Cloruros. — 40 ml. de disolución - 10 ml. de NO_3Ag 0,1031 N consumen 8,37 ml. de SCNK 0,1059 (media de dos determinaciones). Corresponde a (Cl) = 0,0020 M.

Magnesio. — 2 ml. de disolución consumen 2,70 ml. de EDTA 0,0133 M (media de cuatro determinaciones). Corresponde a (Mg) = 0,0017 M.

Análisis del residuo insoluble en benceno. — 0,9664 grs. de sólido se hidrolizaron con disolución de SO_4H_2 1N diluyendo a 250 ml.

Titanio. — 15 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,258. Corresponde a (Ti) = 0,0021 M.

Cloruro. — Dos muestras de 15 ml. de disolución 10 ml. de NO_3Ag 0,1031 N consumen 6,07 ml. y 6,08 ml. de SCNK 0,1059 N. Corresponde a (Cl) = 0,0258 M y 0,0258 M respectivamente.

Magnesio. — Dos muestras de 5 ml. de disolución consumen 7,01 ml. y 7,03 ml. de EDTA 0,0133 M. Corresponde a (Mg) = 0,0186 M y 0,0186 M respectivamente.

El porcentaje de titanio que se disuelve en benceno se calculó a partir de los datos anteriores:

Mmols de Titanio en disolución: 0,47.

Mmols de Titanio en el sólido: 0,50.

Titanio disuelto en benceno: 48 %.

Experiencia 13. — Se trabajó con una muestra de disolución etérea de Bz_4Ti , recientemente preparada. Inmediatamente después de la filtración, la muestra se congeló en N_2 líquido, manteniendo en estas condiciones hasta su utilización. La muestra todavía congelada se colocó en la instalación de vacío con un baño de alcohol a -30°C evacuando con ayuda de la bomba rotatoria.

Cuando lleva 3 horas de evaporación, el volumen del éter es aproximadamente la mitad que el volumen de partida. Se congela en el matraz hexano anhidro hasta completar el volumen inicial de 80 ml. aproximadamente.

Se comienza a evaporar el disolvente, concentrando hasta reducir el volumen a 10 ó 15 ml. Se añade hexano anhidro hasta completar un volumen de 80 ml. aproximadamente. Se observa que la solución toma coloración rojo clara. Se deja el matraz cerrado sumergido en el baño a -30°C durante media hora para favorecer la disolución. Se filtra en placa en corriente de N_2 seco.

El precipitado rojo que resulta se lava con hexano hasta que los lavados resultan incoloros.

Con la solución filtrada se comienza la evaporación del disolvente a -40°C .

Trabajando siempre por debajo de -25°C se evapora a sequedad la muestra. Al cabo de 10 horas de comenzada la evaporación el matraz con baño -25°C a aislado de la zona de vacío durante 10 minutos, presentó una tensión de vapor de 0,5 mm. de mercurio. Queda un sólido rojo.

Desconectado de la instalación se guardó en N_2 líquido. Mantenido en N_2 líquido dos días, no varió de aspecto. Dejado durante varias horas a temperatura ambiente comenzó a oscurecer.

Se hidrolizó con SO_4H_2 1N de la forma habitual diluyendo a 250 ml.

Análisis del residuo soluble en hexano.

Titanio. — 3 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,311. Corresponde a (Ti) = 0,0064 M.

4 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,413. Corresponde a (Ti) = 0,0065 M.

Cloruros. — Dos muestras de 25 ml. de disolución 10 ml. de NO_3Ag 0,0985 N consumen 9,45-9,46 ml. de SCNK 0,1028 N. Corresponde a (Cl) = 0,0005 M.

Magnesio. — Dos muestras de 25 ml. de disolución consumen 0,43-0,44 ml. de disolución EDTA 0,0119 M. Corresponde a (Mg) = 0,0002 M.

Análisis del residuo insoluble en hexano. — El residuo insoluble en hexano se hidrolizó diluyendo finalmente a 500 ml.

Titanio. — 10 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,203. Corresponde a (Ti) = 0,0012 M.

Cloruros. — Tres muestras de 50 ml. de disolución 10 ml. de NO_3Ag 0,0985 N consumen 8,18 ml., 8,17 ml., 8,20 ml. de SCNK 0,1028N. Corresponde a (Cl) = 0,0029 M, 0,0029 M y 0,0028 M.

Magnesio. — Dos muestras de 50 ml. de disolución consumen 8,27 ml. y 8,37 ml. de EDTA 0,0119 M. Corresponde a (Mg) = 0,0019 M y 0,0020 M, respectivamente.

Ensayo 5. Reacción de tetrabenciltitanio con trimetilamina

Experiencia 16. — Esta primera experiencia se llevó a cabo haciendo reaccionar con trimetilamina una muestra de tetrabenciltitanio reciente preparado por tratamiento de $BzMgCl$ con $TiCl_4 \cdot 2py$ según el ensayo 1. Esta muestra utilizada contenía cantidades importantes de impurezas de cloro y magnesio. Se trataba de comprobar que existía reacción entre tetrabenciltitanio impurificado y la amina terciaria para más tarde proceder a repetir la experiencia con muestras de tetrabenciltitanio debidamente purificadas.

Sobre una pipeta de toma de muestra se filtró unos 25 ml. de una disolución de tetrabenciltitanio inmediatamente después de su preparación. Otra fracción de dicha solución etérea previamente filtrada se analizó. Para ello una vez hidrolizada con ácido sulfúrico 1M se recogió la fase acuosa diluyendo a 250 ml.

Titanio. — 20 ml. de disolución se diluyen a 50 ml. Absorbancia = 0,430. Corresponde a (Ti) = 0,0013 M.

Cloruro. — Dos muestras de 40 ml. de disolución 10 ml. de NO_3Ag 0,0970 N consumieron 7,53 ml. y 7,53 ml. de $SCNK$ 0,1207 N. Corresponde a (Cl) = 0,0015 M.

Magnesio. — Dos muestras de 50 ml. de disolución consumieron 0,91 ml. y 0,92 ml. de EDTA 0,0488 M. Corresponde a (Mg) = $0,97 \cdot 10^{-3}$ M.

La disolución filtrada tenía coloración rojo intenso. Con baño a $-30^\circ C$ se evaporó en vacío. Quedó finalmente un sólido rojo intenso que aislado durante 30 minutos en baño $-25^\circ C$ presentó una tensión de éter de 0,5 mm. Hg. cuando han transcurrido 5 horas 40 minutos desde el comienzo de la evaporación. Se desconectó y la pipeta cerrada y en vacío se pesó, después de limpiar bien el esmerilado.

Peso de muestra, 0,99412 grs.

Se conectó de nuevo la pipeta a la instalación de vacío donde se ha almacenado una cantidad de trimetilamina anhidra. Congelamos la pipeta con N_2 líquido con lo que condensamos la cantidad de amina deseada. Sustituimos el dewar con N_2 líquido por un baño de alcohol a $-25^\circ C$ manteniendo la muestra a esta temperatura durante 45 minutos. El producto se disolvió parcialmente en trimetilamina dando una disolución rojo intenso y un precipitado más claro en el fondo. Se volvió a evaporar la amina a la misma temperatura. El final de la evaporación se estableció cuando la tensión de vapor de la muestra es menor de 0,5 mm. Hg a $-25^\circ C$ en un tiempo de aislamiento de 15 minutos. En estas condiciones la pipeta se pesó nuevamente.

Pérdida de peso, 0,07609 grs.

Porcentaje referido a residuo sólido: 7,6 %.

El contenido de la pipeta después del tratamiento con trimetilamina era rojo intenso, algo más intenso que antes del tratamiento. Abandonado durante doce horas a temperatura ambiente el residuo sólido quedó de color pardo presentando una tensión de vapor de 50 mm. de mercurio. La totalidad de la amina eliminada en la disociación se recogió en el interior de la pipeta congelando con N_2 líquido. La muestra se hidrolizó con ácido sulfúrico 4N, diluyendo a 250 ml.

La disolución etérea empleada en esta experiencia se valoró previamente. Debido a esto, en la disolución procedente de la muestra tratada con NMe_3 se determinó únicamente titanio y NMe_3 . El primero por colorimetría y NMe_3 destilando una muestra alcalinizada con NaOH y recogiendo la NMe_3 destilada sobre SO_4H_2 valorado. Al final se determinó el consumo de ácido por retroceso con NaOH. El número de miliequivalentes de ácido consumidos coincide con el número de milimoles de trimetilamina contenidos en la muestra analizada.

Titanio. — 10 ml. de disolución se diluyeron a 50 ml. Absorbancia = 0,192. Corresponde a (Ti) = 0,0012 M.

En la muestra hay 0,3 mmoles de Titanio.

NMe_3 . — 100 ml. de disolución se destilan sobre 50 ml. de SO_4H_2 0,0736 N. Consumen 25,79 ml. de NaOH 0,1369 N.

En toda la muestra hay 0,38 mmoles de trimetilamina.

Experiencia 17. — En esta experiencia se partió de una muestra de la misma disolución etérea analizada en la experiencia 16. Las condiciones de reacción se mantuvieron idénticas a las descritas para la experiencia anterior. Tras evaporar se obtuvo:

Muestra = 0,63178 grs.

Pérdida de peso = 0,04818 grs.

Porcentaje referido a residuo sólido = 7,8 %.

La muestra dejada a temperatura ambiente durante 12 horas se oscurece y pierde trimetilamina. La amina liberada se elimina evacuando la muestra, hidrolizando el resto y diluyendo a 250 ml.

Titanio. — 20 ml. de disolución diluidos a 100 ml. Absorbancia = 0,320. Corresponde a (Ti) = 0,0020 M. En toda la muestra hay 0,50 mmoles de Titanio.

NMe_3 . — 200 ml. de disolución se alcalinizan destilando sobre 50 ml. de SO_4H_2 0,0736 N. Al final consumen 25,35 ml. de NaOH 0,1369 N. Corresponde a 0,26 mmoles de NMe_3 en la muestra.

Experiencia 18. — En esta experiencia se trabajó con muestras de tetrabenciltitanio previamente purificada por tratamiento con hexano. Las soluciones de tetrabenciltitanio se prepararon por reacción de $TiCl_4$ con $BzMgCl$ (Ensayo 3).

Una disolución hexánica de tetrabenciltitanio se evaporó en baño de hielo-sal a $-50^\circ C$. La muestra resultante de la evaporación se pesó dando un peso de residuo sólido de 0,45224 grs.

Del mismo modo que en experiencias anteriores se condensó NMe_3 y se tuvo durante 45 minutos en contacto con la muestra a $0^\circ C$. Hay disolución casi completa del residuo sólido. Hay una disminución de peso de 0,04907 grs. que corresponde a un 10,8 % referido a residuo sólido. La muestra abandonada a temperatura ambiente se oscureció pero no aumentó la tensión de vapor. Se hidroliza con SO_4H_2 y se diluye a 100 ml.

Titanio. — 5 ml. de disolución diluidas a 100 ml. Absorbancia = 0,248 y 0,245 en dos diferentes determinaciones. Corresponde a (Ti) = 0,0062. En toda la muestra hay 0,62 mmoles de Titanio.

Cloruros. — 10 ml. de disolución - 10 ml. de NO_3Ag 0,0893 N consumen 7,85 ml. de $SCNK$ 0,1136 N. Corresponde a (Cl) $< 5,10^{-4}$.

NMe_3 . — 75 ml. de disolución se alcalinizan y destilan sobre 10 ml. de SO_4H_2 0,446 N. Se valora por retroceso con NaOH 0,111 N, consumiendo 38,30 ml. En toda la muestra hay 0,16 mmoles de NMe_3 .

Experiencia 19. — En esta experiencia se trabajó con disolución de tetrabenciltitanio que se evapora en vacío a $-5^\circ C$ quedando un residuo rojo. Se congela NMe_3 sobre la muestra y se mantiene a $-25^\circ C$ durante 1 hora 30 minutos. La disolución del residuo en NMe_3 es total, con coloración rojo oscuro. La NMe_3 se elimina a $-25^\circ C$ hasta que dejó una presión de vapor menor de 1 mm. Hg. Dejado a temperatura ambiente aumentó la presión hasta 55 mm. Hg. Se congeló y se recogió la NMe_3 en el matraz, hidrolizando la muestra y diluyendo a 100 ml. con SO_4H_2 1N.

Titanio. — 5 ml. de disolución diluidos a 100 ml. Absorbancia = 0,375. Corresponde a (Ti) = 0,0094 M. En la muestra habrá 0,94 mmoles de titanio.

NMe_3 . — 95 ml. de disolución se alcalinizan y destilan sobre 10 ml. de SO_4H_2 0,4460 N consumiendo 32,40 ml. de NaOH 0,1069 N. Corresponde a 0,99 mmol. de NMe_3 en toda la muestra.

Una muestra de la misma disolución hexánica de partida se analizó. Con objeto de conocer la cantidad de cloro y magnesio que pueda acompañar a tetrabenciltitanio.

Titanio. — 5 ml. diluidos a 50 ml. Absorbancia = 0,295. Corresponde a $(\text{Ti}) = 0,0037 \text{ M}$.

Cloruro. — Dos muestras de 50 ml. de disolución 10 ml. de NO_3Ag 0,0893 N consumieron 7,58 ml., 7,60 ml. de SCNK 0,1140 N. Corresponde a $(\text{Cl}) = 0,0006 \text{ M}$.

Magnesio. — 25 ml. de disolución consumieron 0,23 ml. de EDTA 0,0488 M. Corresponde a $(\text{Mg}) = 0,0004 \text{ M}$.

Ensayo 6. Reacción de Bz_4Ti con 22' dipiridilo

Experiencia 21. — Una disolución etérea de Bz_4Ti recientemente preparada se purificó por tratamiento con hexano según ensayo 16. La disolución hexánica a -10°C se filtró en una placa con refrigeración y en atmósfera de N_2 (figura 3). Con una pipeta se tomaron 2 ml. de disolución que se valoraron diluyendo a 100 ml. con SO_4H_2 2N y N_2O_2 . Absorbancia = 0,660. Corresponde a una concentración $(\text{Ti}) = 0,041 \text{ M}$ en la disolución hexánica.

El volumen total de disolución del Bz_4Ti en hexano es aproximadamente 170 ml. por tanto en la muestra había 6,9 mmoles de titanio. La disolución se filtra sobre un matraz de 250 ml. que contiene disueltos 6,9 mmoles (1,09 grs.) de piridilo en 40 ml. de hexano. El precipitado que se obtiene es rojo-marrón abundante. La separación de los cristales se hizo en placa refrigerada fuera del aire y humedad (figura 3). El matraz conteniendo el aducto precipitado se enfrió a -20°C manteniendo en baño a dicha temperatura durante unos minutos antes de la filtración. La placa de filtración se refrigeró en baño a -20°C . La disolución resultante de la filtración es de coloración débil debido a la baja solubilidad del aducto en hexano a -50°C . El precipitado se lavó con hexano frío y se escurrió. En la misma placa se secó en vacío y se obtuvieron cristales muy finos color rojo-marrón.

Análisis del sólido obtenido. — 0,8024 grs. de muestra se hidrolizaron con SO_4H_2 1N y se diluyeron a 250 ml.

Titanio. — 10 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,472. Corresponde a un 8,8 % de titanio en el producto. El porcentaje teórico de Titanio para TiBz_4 22' dipiridilo es 8,4 %.

Cloruros. — Negativo. 25 ml. de disolución problema, 10 ml. NO_3Ag 0,0890 N no produjo precipitado de ClAg .

Magnesio. — Negativo. 25 ml. de disolución consumió 0,1 ml. de EDTA 0,0488 M.

Determinación de C. H. — Se utilizó la técnica de microcombustión y pesada como CO_2 y H_2O respectivamente, se obtuvieron valores de: C: 77,73 %; H: 6,07 %.

Valores teóricos para TiBz_4 22' dipiridilo: C: 80,28 %; H: 6,37 %.

Ensayo 7. Reacción de TiCl_4 con $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ en éter

Experiencia 22. — Sobre 100 ml. de disolución etérea que contienen 11,5 mmoles de TiCl_4 parcialmente disueltos y parcialmente precipitados en forma de cristales amarillos de aducto $\text{TiCl}_4 \cdot 20\text{Et}_2$, se adicionaron 46 mmoles de Bromuro de perfluorofenilmagnesio en éter. El matraz de reacción se mantuvo en baño de alcohol a -20°C con paso de N_2 seco y agitación magnética. El montaje utilizado es el que se indica en la figura 1.

Las primeras adiciones de organomagnesiano produjeron coloración roja en la disolución que fue intensificando para finalmente quedar oscuro casi negro, con cierta coloración amarilla en los bordes de la disolución. El tiempo total de adición fue 45 minutos y el de reacción 2 horas 30 minutos. Al cabo de este tiempo se filtró en atmós-

fera de nitrógeno quedando una disolución del mismo aspecto pero sin aparecer precipitado en la placa.

Experiencia 23. — En esta experiencia se adiciona C_6F_5MgBr en disolución etérea sobre 1,25 ml. de $TiCl_4$ (11,5 mmol.) en 60 ml. de éter, a $-20^\circ C$ en atmósfera de N_2 y con agitación magnética.

Se agregan lentamente 8,8 ml. de disolución de organomagnesiano (11,5 mmol.) manteniendo la agitación durante 15 minutos. Al comenzar la adición aparece una coloración roja en el medio de reacción que va intensificándose paulatinamente. Una cantidad equivalente de C_6F_5MgBr produjo un efecto análogo: intensa coloración roja en el medio. No puede indicarse si esta modificación va acompañada de precipitación de X_2Mg ya que el medio de reacción contiene $TiCl_4 \cdot 20Et_2$ en suspensión, poco soluble en éter a $-20^\circ C$. El precipitado es abundante. Tiempo de reacción: 1 hora 20 minutos.

Completando la adición de C_6F_5MgBr hasta que la relación $C_6F_5MgBr/TiCl_4 = 3$ y dejando reaccionar 45 minutos aparece ya coloración negra-rojiza. Tiempo de reacción: 2 horas.

Cuando la relación $C_6F_5MgBr/TiCl_4 = 4$ y el tiempo de reacción total alcanza 2 horas 30 minutos, se observa oscurecimiento y desaparición del precipitado.

Se filtra al cabo de 3 horas 15 minutos de reacción. El ensayo de Ti^{+3} en la disolución etérea dio resultado negativo. 5 ml. de disolución etérea filtrada se hidrolizaron con SO_4H_2 4N en ambiente de CO_2 . Valorando con solución de Fe^{+3} 0,052 M consumió 0,1 ml. de presencia de SCNK. Corresponde a un 1 % aproximadamente de Titanio (III).

Aislamiento de los productos de la reacción. — El producto de la reacción se trató con hexano a $-10^\circ C$ una vez filtrada la disolución. No hay mezcla de los dos solventes y se separan dos capas. La superior es amarilla clara y la inferior, solución problema, muy oscura y de aspecto aceitoso. Aparecen al cabo del tiempo unos cristales casi imperceptibles difícilmente observables debido al color de la disolución. La relación éter-hexano fue 1:1 aproximadamente. La solución amarilla en hexano se decantó. Evaporada a sequedad dio un sólido amarillo cristalino, que poco a poco se hace algo aceitoso.

Análisis del sólido. — Hidrolizado se diluyó a 250 ml. con SO_4H_2 1N.

Titanio. — 40 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,017. Corresponde a $(Ti) = 0,5 \cdot 10^{-4}$ M.

Halógeno. — Dos muestras de 20 ml. de disolución 10 ml. de NO_3Ag 0,0890 N consumieron 7,22 ml. y 7,25 ml. de SCNK 0,1138. Corresponde a $(X) = 0,0033$ M.

Magnesio. — 40 ml. de disolución consumieron 2,75 ml. y 2,74 ml. de EDTA 0,0526 M. Corresponde a $(Mg) = 0,0036$ M.

Un ensayo de Bromuros en la disolución dio positivo. El ensayo se hizo adicionando agua de cloro sobre la solución problema y extractando con 1 ml. de Cl_4C , apareciendo coloración amarilla en la fase orgánica.

El mismo tratamiento se hizo con una mezcla de hexano: benceno 1:1. El comportamiento fue análogo. El residuo sólido de la evaporación se analizó, después de diluir con ácido a 250 ml.

Titanio. — 40 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,154. Corresponde a $(Ti) = 4,8 \cdot 10^{-4}$ M.

Halógeno. — Dos muestras de 20 ml. de disolución 10 ml. de NO_3Ag 0,0890 N consumieron 6,35 ml. y 6,35 ml. de SCNK 0,1138 N en dos determinaciones. Corresponde a $(X) = 0,0083$ M.

Magnesio. — Dos muestras de 20 ml. de disolución consumieron 2,45 ml. y 2,45 ml. de EDTA 0,0526 M. Corresponde a $(Mg) = 0,0064$ M.

El ensayo de bromuros por tratamiento de 10 ml. de disolución con agua de cloro y extracción con tetracloruro de carbono fue positivo.

Ensayo 8. Aislamiento por tratamiento con dioxano

Experiencia 24. — Sobre 60 ml. de una disolución etérea producto de la reacción del ensayo 7, se añadió poco a poco y con agitación un volumen de dioxano aproximadamente doble. Apareció inmediatamente un precipitado en el medio con coloración variable amarillo rojizo. Finalmente evolucionó a marrón claro y la disolución a pardo rojiza. El precipitado se separó por filtración en atmósfera de N_2 lavándolo finalmente con dioxano y secando en vacío. La disolución obtenida se evaporó en vacío hasta la eliminación de la casi totalidad del disolvente. Quedó un residuo marrón rojizo soluble en éter etílico. Evaporando la disolución en éter etílico a $-40^\circ C$ inicialmente y finalmente a temperatura ambiente quedó un sólido pulverulento. Una muestra del producto se utilizó para el espectro IR trabajando en la caja seca.

El resto de la muestra se hidrolizó con sulfúrico y se diluyó a 250 ml.

Titanio. — 5 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,595. Corresponde a $(Ti) = 0,0149 M$.

2 ml. de disolución se diluyeron a 10 ml. Absorbancia = 0,239. Corresponde a $(Ti) = 0,0149 M$.

Haluros. — Dos muestras de 20 ml. de disolución, 10 ml. de NO_3Ag 0,0890 N consumieron 7,43 ml. y 7,45 ml. de SCNK 0,1138 N. Corresponde a $(X) = 0,0017 M$.

Magnesio. — Dos muestras de 25 ml. de disolución consumieron 0,15 ml. y 0,15 ml. de EDTA 0,0526 M. Corresponde a $(Mg) = 0,0003 M$.

Ensayo de Ti^{+3} . 20 ml. de disolución consumió menos de 0,1 ml. de disolución Fe^{+3} 0,044 M. resultado negativo.

Análisis del precipitado insoluble en dioxano.

Una muestra de 7,39 grs. de sólido se hidrolizó con SO_4H_2 diluido y se completó a 250 ml.

Titanio. — 10 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,176. Corresponde a $(Ti) = 0,0022 M$.

Halógeno. — Dos muestras de 5 ml. de disolución 10 ml. de NO_3Ag 0,0890 N consumieron 0,98 ml. y 1,02 ml. de SCNK 0,1138 N. Corresponde a $(X) = 0,154 M$.

Magnesio. — Dos muestras de 5 ml. de disolución consumieron 8,20 ml. y 8,22 ml. de EDTA 0,0526 M. Corresponde a $(Mg) = 0,086 M$.

Experiencia 25. — Sobre 65 ml. de una disolución etérea que contiene 10 mmols. (1,1 ml.) de $TiCl_4$ a $30^\circ C$ se añadieron poco a poco y con agitación magnética 40 mmoles de C_6F_5MgBr en disolución etérea (55 ml. de disolución). Se llevó a cabo en atmósfera de N_2 seco. La relación $C_6F_5MgBr/TiCl_4 = 4$.

El tiempo de la adición fue de 35 minutos. Se mantuvo en agitación durante 2 horas 55 minutos completando un tiempo total de reacción de 3 horas 30 minutos. El comportamiento del sistema fue análogo al observado en la experiencia anterior. La mezcla de reacción filtrada no dejó residuo sólido en la placa. Antes de tratar con dioxano la disolución producto de reacción, se concentró en vacío hasta un volumen aproximado de 60 ml. medidos por comparación. Se adicionaron 100 ml. de dioxano y el sistema precipitó un sólido marrón claro dejando una disolución oscura. Evaporada ésta a sequedad dejó un residuo sólido marrón verdoso que se disolvió casi por completo en éter etílico. Se eliminaron los restos de sólido en suspensión y la disolución filtrada se evaporó a $-40^\circ C$, $-50^\circ C$. Fue dejando un sólido verdoso oscuro y una disolución del mismo color muy viscosa. Manteniendo la evaporación a sequedad quedó un sólido en escamas marrón verdoso que se secó durante seis horas a temperatura ambiente en vacío.

Análisis del sólido. — Una muestra que contenía 1,9260 grs. de producto se reservó para el análisis elemental. En el momento de la pesada se comprobó la inestabilidad

del producto del aire y su rápida pérdida de peso. La muestra perdió 5 mg. al cabo de cinco minutos de estar al aire. Simultáneamente va perdiendo el carácter cristalino que poseía.

La muestra se hidroliza con sulfúrico 1N extractando con éter etílico la fase orgánica. La capa acuosa se diluye a 250 ml.

Titanio. — Dos muestras de 50 ml. de disolución dieron 0,0470 grs. y 0,0468 grs. de TiO_2 . Corresponde a un 7,25 % de titanio. $(\text{Ti}) = 0,011 \text{ M}$.

Cloruros. — 25 ml. de disolución, 10 ml. de NO_3Ag 0,0890 N no apareció precipitado de ClAg .

Magnesio. — 50 ml. de disolución consumieron 0,15 ml. de EDTA 0,0526 M. Corresponde a $(\text{Mg}) = 0,00015 \text{ M}$.

Determinación de carbono. — Se utilizó la técnica de microcombustión, pesando como CO_2 . C: 37,50 %.

Ensayo 9. Reacción de TiCl_4 con $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ en éter en proporción 1:2

Experiencia 26. — Sobre 100 ml. de disolución etérea que contiene 9,1 mmoles de TiCl_4 (1 ml.) a -20°C se adicionaron 18 mmoles de $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ en disolución etérea con agitación magnética y atmósfera de N_2 utilizando el montaje de la fig. 1.

La adición se completó en 30 minutos. Aspecto de la disolución rojo oscuro. Se observa disminución del precipitado inicial. Se mantiene en agitación hasta completar un total de 2 horas 40 minutos. La solución etérea se filtró en atmósfera de N_2 separándose de este modo un sólido amarillo y negro heterogéneo, que se lavó con varias fracciones de éter y se secó. En éter resultaba ser algo soluble dando disoluciones amarillas.

Análisis del sólido. — 0,5644 grs. de sólido se hidrolizaron con sulfúrico diluyendo a 250 ml.

Titanio. — 10 ml. de disolución diluidos a 100 ml. Absorbancia = 0,140. Corresponde a $(\text{Ti}) = 0,0175 \text{ M}$.

Halógeno. — Dos muestras de 20 ml. de disolución 10 ml. de NO_3Ag 0,0890 N consumieron 5,42 ml. y 5,50 ml. de SCNK 0,1138 N. Corresponde a $(\text{X}) = 0,0137 \text{ M}$. y 0,0132 M respectivamente.

Un ensayo de Bromuros cualitativo con agua de cloro y tetracloruro de carbono dio coloración amarilla en la fase orgánica: positivo.

El espectro IR se hizo en caja seca. Una muestra de producto se dejó al aire y a distintos tiempos se hizo el espectro IR. Al cabo de 15 minutos al aire han desaparecido todas las bandas del espectro salvo dos que se intensificaron a 3400 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} aproximadamente.

Ensayo 10. Aislamiento por tratamiento con dioxano del producto de reacción de TiCl_4 y $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ en proporción 1:2

Experiencia 27. — Una muestra de disolución producto de reacción recientemente preparada en el ensayo 9 se trató con un exceso de dioxano. Quedó el precipitado blanco y una disolución oscura. Ambas fases se separaron por filtración lavando el precipitado con pequeñas cantidades de dioxano.

La disolución en dioxano se hidrolizó con SO_4H_2 diluido. La fase acuosa se diluyó a 250 ml.

Titanio. — 10 ml. de disolución se diluyeron a 100 ml. Absorbancia = 0,279. Corresponde a $(\text{Ti}) = 0,0035 \text{ M}$.

Halógeno. — Dos muestras de 20 ml. de disolución, 10 ml. de NO_3Ag 0,0890 N. consumieron 6,19 ml. y 6,18 ml. de SCNK 0,1138 N. Corresponde a $(\text{X}) = 0,0094 \text{ M}$.

PREPARACION Y ESTUDIO DE COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE TITANIO (IV)

Magnesio. — 10 ml. de disolución consumió 0,05 ml. de EDTA 0,0526 M. Corresponde a (Mg) = 0,0002 M.

Un ensayo de Ti^{+3} dio negativo. También fue negativo un ensayo de bromuros hecho con 10 ml. de disolución oxidando con agua de cloro. No dio coloración amarilla ni siquiera en el extracto con Cl_4C . El residuo insoluble en dioxano se secó y analizó.

Análisis de la fracción insoluble en dioxano. — 1,4752 grs. de muestra se hidrolizaron y diluyeron a 250 ml. en medio ácido.

Titanio. — 5 ml. de disolución diluidos a 100 ml. Absorbancia = 0,325. Corresponde a (Ti) = 0,0081 M.

Halógeno. — Dos muestras de 10 ml. de disolución, 10 ml. de NO_3Ag 0,0890 N. consumieron 4,45 ml. y 4,47 ml. de SCNK 0,1138 N. Corresponde a (X) = 0,0384 M.

Magnesio. — Dos muestras de 10 ml. de disolución consumieron 2,53 ml. y 2,55 ml. de EDTA 0,0526 M. Corresponde a (Mg) = 0,0133 M y 0,0134 M.

Ensayo 11. Reacción de $(C_6F_5)_4Ti$ con $HgCl_2$

Experiencia 28. — Trabajando en las mismas condiciones de la experiencia 40 se preparó $(C_6F_5)_4Ti$.

Reactivos: C_6F_5MgBr , 56 ml. de disolución etérea (33 moles), $TiCl_4$, 61 ml. de disolución etérea (8 mmols.).

Temperatura de reacción: $-20^\circ C$. Tiempo de reacción: 3 horas 30 minutos.

La disolución etérea prácticamente exenta de precipitado se filtró evaporando en vacío hasta un volumen final de 30 ml. Se adicionaron 100 ml. de dioxano anhidro y después de agitar durante 15 minutos a temperatura ambiente, se filtra en atmósfera de N_2 seco. Una fracción de 22 ml. de disolución filtrada se separa para analizar, recogiendo el resto directamente sobre 10,8 grs. de $HgCl_2$ seco (40 mmols.).

Análisis de la disolución en dioxano-éter. — La fracción separada se hidroliza y diluye a 200 ml.

Titanio. — 10 ml. de disolución diluidos a 100 ml. Absorbancia = 0,398. Corresponde a una concentración (Ti) = 0,005 M.

Haluro. — 25 ml. de disolución, 10 ml. de NO_3Ag 0,0990 N. No aparece precipitado de $ClAg$.

Magnesio. — Dos muestras de 25 ml. de disolución, 10 ml. de EDTA 0,0187 M consumieron 7,63 ml., 7,70 ml. de disolución de Zn^{++} 0,0219 M. Corresponde a (Mg) = $5 \cdot 10^{-4}$.

La disolución tratada se tiene en agitación 24 horas a temperatura ambiente. Queda una solución marrón oscura y abundante precipitado blanco en el fondo. Se hidroliza con sulfúrico 1M y se separa la fase etérea marrón oscura. Se lava dos veces con éter etílico y la totalidad de los extractos con éter se evaporan a sequedad. Se obtienen 6,28 grs. de un sólido heterogéneo blanco-marrón. Tras de cristalizaciones en Cl_4C se obtiene un sólido blanco en escamas. (p. f.: $166,5^\circ C$). El análisis cualitativo de mercurio (II) resultó positivo.

La fase acuosa se extrajo con benceno. Se aisló un sólido que recrystalizado en acetona-tetracloruro de carbono dio unas agujas incoloras. Al determinar el punto de fusión se observa sublimación del producto por debajo de $180^\circ C$. Por encima de esta temperatura descompone con eliminación de dioxano. Análisis de mercurio (II) con SNa_2 positivo. Análisis de cloruro: positivo. Análisis de titanio: negativo.

Discusión

Es criterio generalmente admitido relacionar para un determinado elemento, las diferencias de estabilidad de los enlaces σ M-C a diferencias de electronegatividad de los

radicales unidos al metal. Se encuentra en ciertos casos una estabilización del enlace σ Ph-M cuando el radical tiene en posición orto un H sustituido por un grupo metilo. Chatt atribuye este hecho a una razón meramente espacial (79).

Cuando tratamos de aplicar los anteriores razonamientos a los derivados organotitánicos $(C_6H_5)_4Ti$ y $(C_6F_5)_4Ti$ nos encontramos con los siguientes datos. La diferente estabilidad térmica de ambos compuestos, magnitud siempre difícil de evaluar con exactitud, puede compararse a partir de sus respectivas temperaturas de descomposición en vacío. Mientras el primero descompone a temperaturas superiores a los $-20^\circ C$ el segundo es estable a temperatura ambiente y sólo descompone por encima de $120^\circ C$. Ambos sin embargo sufren descomposición en presencia de oxígeno y humedad.

Los valores encontrados en la bibliografía para electronegatividades de grupos orgánicos son siempre comparativos, no adjudicando valores salvo en raras ocasiones. Thompson y Graham (78) asignan un valor aproximado de 2,4 en la escala de Pauling para la electronegatividad del grupo C_6F_5 . Cordey y Hayes (71) dan valores 2,68 y 2,56 respectivamente para los grupos C_6F_5 y C_6H_5 .

Otros autores establecen sólo comparaciones entre grupos y átomos. Así Chadwich y Tolman (72) por estudios en IR de derivados carbonílicos establecen una secuencia de electronegatividad decreciente $F_3C > F > Cl > C_6F_5$ en disconformidad con otros autores (77) que utilizando varios métodos de evaluación obtienen para F_3C un valor medio de electronegatividad de 3,1, muy inferior por tanto al valor del átomo de fluor y sólo ligeramente superior al del cloro.

Sheppard (73) al encontrar una variación de electronegatividad de la forma siguiente: $C_6H_5 < C_6F_5 \sim C_6Cl_5 < F_3C$ justifica el elevado valor del grupo trifluorometilo debido a que en C_6F_5 hay una retrodonación de densidad electrónica al sistema π del anillo desde los cinco átomos de fluor, lo cual compensa parcialmente el efecto de inducción de dichos átomos.

Una magnitud relacionada con la electronegatividad, el potencial de ionización, presenta también valores similares para los anteriores radicales, 10,06 eV y 9,90 eV respectivamente para pentafluorofenilo y fenilo (74).

Al comparar las series de valores de potenciales de ionización de un radical R y de constantes de disociación K_a para los ácidos carboxílicos $R-COOH$ observamos que ambas no coinciden.

	Radical	P.I (eV)	$R-COOH K_a$
Serie I	CH_3	9,84	$1,8 \cdot 10^{-5}$
	C_2H_5	8,78	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	C_3H_9	7,80	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Serie II	CH_3	9,84	$1,8 \cdot 10^{-5}$
	FCH_2	9,35	$2,7 \cdot 10^{-3}$
	F_2CH	9,45	$5,7 \cdot 10^{-2}$
	F_3C	10,15	0,3
Serie III	CH_3	9,84	$1,8 \cdot 10^{-5}$
	$ClCH_2$	9,32	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	Cl_2CH	9,30	$3,3 \cdot 10^{-2}$
	Cl_3C	8,78	0,2
	C_6H_5	9,90	$5,2 \cdot 10^{-5}$
	C_6F_5	10,06	$4,0 \cdot 10^{-4}$

Los datos anteriores ponen de manifiesto que si bien ambas magnitudes deben de estar relacionadas, aparecen ciertas irregularidades en los valores encontrados. Así los potenciales de las series I y II siguen una secuencia de variación inversa a la que

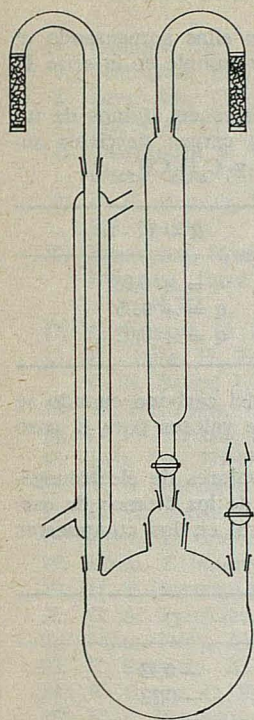


FIG. 1

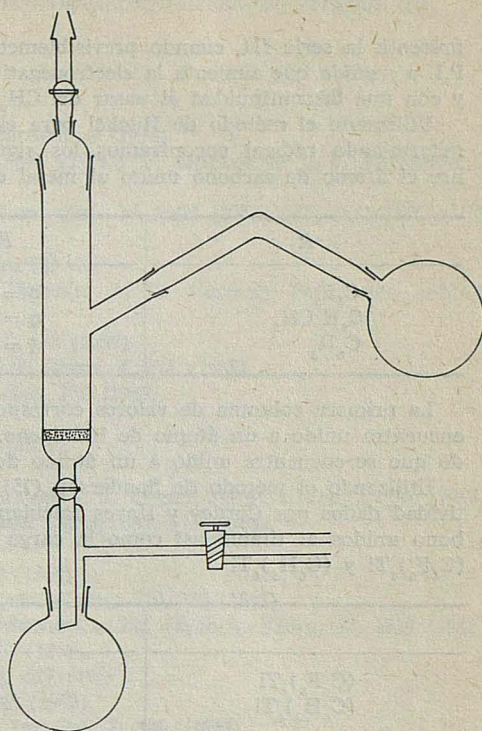


FIG. 2

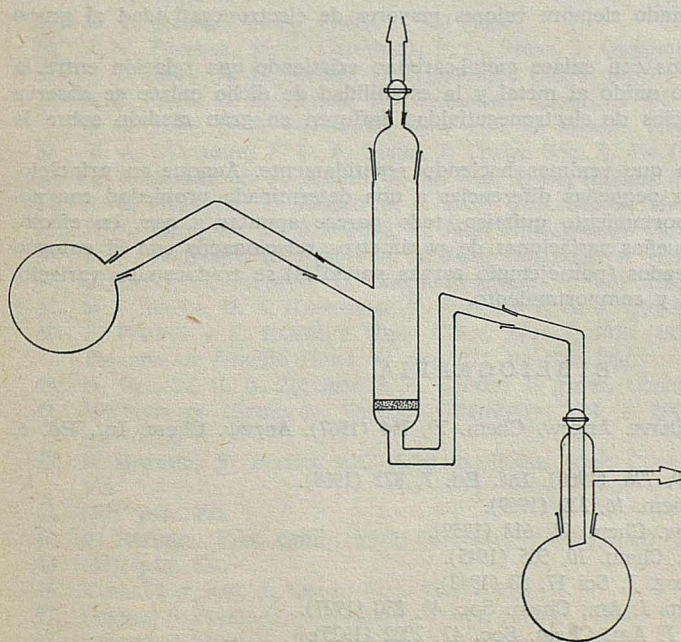


FIG. 3

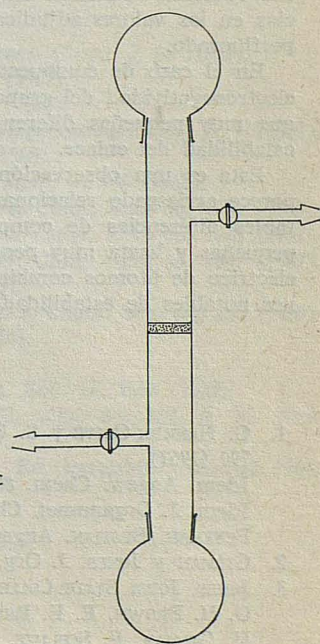


FIG. 4

presenta la serie III, cuando previsiblemente deberían variar todas ellas aumentando el P.I. a medida que aumenta la electronegatividad del grupo. Esto se cumple en la serie II y con una discontinuidad al pasar del CH_3 al FCH_2 .

Utilizando el método de Hückel para el cálculo de cargas parciales en átomos de un determinado radical encontramos los siguientes valores para las cargas parciales sobre el átomo de carbono unido al metal en radicales C_6F_5 , C_6H_5 y $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$.

R	R—H	R—Ti
C_6F_5	$q = + 0,058$	$q = + 0,08$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$q = + 0,000$	$q = + 0,06$
C_6H_5	$q = + 0,000$	$q = + 0,02$

La primera columna de valores corresponde a la carga parcial del carbono cuando se encuentra unido a un átomo de hidrógeno. La segunda columna de valores para el caso de que se encuentre unido a un átomo de titanio.

Utilizando el método de Sanderson (75) y apoyándonos en los valores de electronegatividad dados por Cordey y Hayes calculamos las cargas parciales de los átomos de carbono unidos al titanio así como la carga parcial del átomo central en los compuestos $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ti}$ y $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ti}$

	Ti	C
$(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ti}$	+ 0,53	— 0,13
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ti}$	+ 0,48	— 0,12

Parece que sea cual sea el camino seguido para evaluar el comportamiento de estos dos radicales frente al enlace con otros átomos obtenemos siempre pequeñas diferencias en los valores adjudicando siempre valores mayores de electronegatividad al grupo perfluorado.

En el caso de compuestos con enlace metal-carbono existiendo una relación entre la electronegatividad del grupo unido al metal y la estabilidad de dicho enlace se observa que muy pequeñas diferencias de electronegatividad influyen en gran medida sobre la estabilidad del enlace.

Esta es una observación que venimos haciendo repetidamente. Aunque en principio, parece arriesgado relacionar pequeñas diferencias a una determinada propiedad con notables diferencias de comportamiento químico, todo parece apuntar a que, en efecto, pequeñas y hasta muy pequeñas variaciones de parámetros relacionados con el entorno eléctrico de átomos combinados (por ejemplo cargas parciales) se traducen en variaciones notables de estabilidad y comportamiento.

BIBLIOGRAFIA

1. G. HENRICI-OLIVE y S. OLIVE. Angew. Chem. 79, 764 (1967). Angew. Chem. Int. Ed. 6, 790 (1967).
Idem. Angew. Chem. 80, 796, (1968), Int. Ed. 7, 822 (1968).
Idem. J. Organomet. Chem. 16, 339 (1969).
BEERMAN, BESTIAN. Angew. Chem. 71, 618 (1959).
2. GILMAN y JONES. J. Org. Chem. 10, 505 (1945).
3. JONES, JOWA STATE COLLEGE. J. Sci 17, 88 (1942).
O. H. BROWN, E. E. REID. J. Am. Chem. Soc. 49, 830 (1927).
H. GILMAN, F. SCHLUZE. J. Am. Chem. Soc. 47, 2002 (1925).

PREPARACION Y ESTUDIO DE COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE TITANIO (IV)

4. CAHOURS. *Ann. Chim.* 62, 280 (1861).
5. SCHUMANN. *Ber.* 21, 1080 (1888).
6. LEVY. *Ann. Chim. Phys* 25, 433 (1892).
7. RAZUVAEV Y. BOGDANOR. *J. Gen. Chem. Moscou* 3 (1933).
8. CHALLENGER y JINKS. *J. Chem. Soc.* 125, 847 (1924); F. CHALLENGER y F. PRITCHARD. *J. Chem. Soc.* 125, 864 (1924).
9. D. F. HERMAN, W. K. NELSON. *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2693 (1952); 75, 3877 (1953); 75, 3882; (1953).
10. FARBWERKE HOECHST, A. G. Belg. Pat. núm. 533.477.
BEERMAN, GRAF y BESTIAN. Farbwerke Hoechst A. G. German Pat. núm. 1023766, 1.089.382.
11. C. BEEMAN. H. BESTIAN. *Angew. Chem.* 71, 618 (1959).
12. D. BEHAR. H. FEILCHENFELD. *J. Organometal. Chem.* 4, 278 (1965).
C. E. BAWN, J. GLADSTONE. *Proc. Chem. Soc.* 227 (1959).
13. H. HALLOWAY. *Chem. Ind.* 214 (1962).
14. D. F. HERMAN, U. S. Pat. núm. 2.886.579 (1959).
15. Brit. Pat. 779.490 (1957).
16. V. N. LATYAEVA. RAZUVAEV, MALISHEVA, KILGAKOVA. *J. Organometal. Chem.* 2, 388 (1964).
17. K. H. THIELE, J. MULLER. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 362, 113 (1968).
18. Idem. *Z. Chem.* 4, 273 (1964).
19. Idem. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 362, 120 (1968).
20. H. J. BERTHOLD y G. GROH. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 319, 230 (1963).
21. G. A. RAZUVAEV, V. N. LATYAEVA. A. V. MALYSHEVA. *Zh. Obshch. Khim.* 37, 2339 (1967).
22. Idem. *Dolk. Akad. Nauk. SSSR* 173, 1353 (1967).
23. C. BEERMAN. K. CLAUS. *Angew. Chem.* 71, 627 (1969).
24. K. CLAUS. C. BEERMAN. *Ger. Pat.* 1.046.048 (1959).
25. H. J. BERTHOLD, C. GROH. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2, 398, (1963).
27. J. CHATT. *Record Chemical Progress* 21, 147 (1960).
28. M. A. CHAUDHARI. P. M. TREICHEL y F. G. A. STONE. *J. Organomet. Chem.* 2, 206 (1964); 1, 98 (1963).
29. M. D. RAUSCH. *Inorg. Chem.* 3, 300 (1964).
30. P. M. TREICHEL, M. A. CHAUDHARI, F. G. STONE. *J. Organomet. Chem.* 1, 98 (1963).
31. S. C. COHEN, A. G. MASSEY. *J. Organomet. Chem.* 10, 471 (1967).
S. C. COHEN, D. E. FENTON, *J. Organomet. Chem.* 6 301 (1966).
S. C. COHEN, D. E. FENTON, D. SHAW y A. G. MASSEY. *J. Organomet. Chem.* 8, 1 (1967).
32. M. A. CHAUDHARI, F. G. A. STONE. *J. Chem. Soc. A.* 838 (1966).
33. C. TAMBORSKI, E. J. SOLOSKI, S. M. DEC. *J. Organomet. Chem.* 4, 446 (1965).
34. K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER, A. JACOT GUILLARMOOD. *Helv. Chim. Acta* 50, 1080 (1967).
35. K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER, A. JACOT GUILLARMOOD. *Helv. Chim. Acta* 50, 1120 (1967).
36. K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER, A. JACOT GUILLARMOOD. *Helv. Chim. Acta* 50, 1307 (1967).
37. GIANNINI, U. ZUCCHINI. *U. Chem. Commun.* 16, 940 (1968).
38. M. I. BRUCE, D. A. HARBOURNE, F. WAUGH y F. G. A. STONE. *J. Chem. Soc. (A)* 356 (1968).
39. F. FISCHER y F. REICHAUT. *Helv. Chim. Acta* 7, 1078 (1924).
Tomada de Gmelin Hand. 41 pág. 371, 8.^a Ed. 1951.
40. H. GILMAN, E. A. ZOLLNER, J. B. DICKEY. *J. Amer. Chem. Soc.* 51, 1583 (1929).
41. *Methods of Elemento. Organic Chemistry.* Vol. 2, 1967, págs. 6-9. Ed. A. N. Nesmeyanov.
42. F. BURRIEL, F. LUCENA y S. ARRIBAS. *Quím. Anal. Cual. Ed. Paraninfo. Madrid* 1964, 462.
43. (42), pág. 290.
44. F. BERMEJO. *Trat. Quím. Anal. Cuantitat.* 2.^a Ed. 1963, 273.
45. (44), pág. 834.
46. EMELEUS y RAO. *J. Chem. Soc.* 4245 (1958).
47. DERMER y FERNELIUS. *Z. Anorg. Chem.* 221, 83 (1934).
48. BEATTIE y LEICH. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 23, 55 (1961).

49. G. W. A. FOWLES y R. A. HOODLESS. *J. Chem. Soc.* 33 (1963).
50. P. EHRLICH, W. ENGEL. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 317, 21 (1962).
Tomado de P. ROYO. Tesis Doctoral. *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, Tomo XXII (1967).
51. G. CHARLOT y R. GANGUIN. «Dosages Colorimétriques». Mason Edt. Paris 1952, 225.
52. (44), pág. 764.
53. T. VLISMAS y R. D. PARKER. *J. Organomet. Chem.* 10, 2, 195 (1967).
54. G. SCHWARZENBACH. «Las complexonas en el análisis químico». Ed. Atlas Madrid 1959, 64.
55. G. DUBSKY y A. JACOT-GUILLARMOOD. *Helv. Chim. Acta* 52, 6 (1969).
56. F. W. McLAFFERTY. *Anal. Chem.* 29, 1782 (1957).
57. P. ROYO, R. USÓN. *Revista de Acad. Ciencias de Zaragoza*, serie 2.^a, Tomo XXIV, pág. 119.
58. R. D. CHAMBRES, G. E. COATES. *J. G. LIVINGSTONE. J. Chem. Soc.* 4367 (1962).
59. J. W. WILLIAMS y F. DANIELS. *J. Am. Chem. Soc.* 46, 903 (1924).
Tomada de *Tech. Org. Chem. Vol. VII. Weissberger Inters. Publ. Inc. 1955*, N. Y.
60. M. RABINOWISCH. *Z. Physik. Chem.* 119, 59-70 (1926).
Tomada de *Tech. Org. Chem. Vol. VII Weissberger Inters. Publ. Inc. 1955* N. Y.
61. C. A. KRAUS, R. A. VINGEE. *J. Am. Chem. Soc.* 56, 511 (1934).
Tomada de *Tech Org. Chem. Vol. VII. Weissberger Inters. Publ. Inc. 1955*. N. Y.
62. R. W. CROWE, C. P. SMYTH. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5406 (1951).
Tomada de *Tech Org. Chem. Vol. VII. Weissberger Inters. Publ. Inc. 1955*. N. Y.
63. CASTILLE-HENRI. *Bull. Soc. Chim. Biol.* 6, 299 (1924).
Tomada de *Tech Org. Chem. Vol. VII. Weissberger Inters. Publ. Inc. 1955*. N. Y.
64. VOGEL, A. I. *J. Chem. Soc.* 133 (1946).
Tomada de *Tech Org. Chem. Vol. VII. Weissberger Inters. Publ. Inc. 1955*. N. Y.
65. HEPWORTH H. *J. Chem. Soc.* 1249 (1921).
Tomada de *Tech Org. Chem. Vol. VII. Weissberger Inters. Publ. Inc. 1955*. N. Y.
66. H. GILMAN, P. D. WILKINSON. *J. Am. Chem. Soc.* 45, 150 (1923).
Tomada de «Methods of Elemento-Organic Chemistry, Vol. 2, 1967, 80. Ed. A. N. Nesmeyanov.
67. W. KLEMPERER, L. LINDEMAN. *J. Chem. Phys.* 25, 397 (1957).
Tomada de K. E. Lawson, *Infrared Absorption of Inorg. Subst.* pág. 26. Reinhold Publ. Corp. New York.
68. L. J. BELLAMY. «The Infrared Spectra of Complex Molecules». John Wiley and Sons. Inc. 2.^a Ed. 1966, 119.
69. NAKAMOTO. «Infrared Spectra of Inorg. and Coord. Comp.» John Wiley and Sons Inc. New York. pág. 83.
70. Cita 54, pág. 87.
71. M. CORDEY, HAYES. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 2306 (1964).
72. CHADWICH, A. TOLMAN. *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2953 (1970).
73. W. A. SHEPPARD, J. Am. Srem. Soc. 92, 5419 (1970).
74. D. W. TURNER. *Adv. Phys. Org. Chem.* 4, 31 (1966).
75. R. T. SANDERSON, *J. Chem. Educ.* 32, 140 (1955).
76. K. KUHLEIN, K. CLAUS. *Angew. Chem. Int. Ed.* 8, 387 (1969).
77. J. J. LAGOWSKI. *Cuart. Rev.* XIII, 233 (1959).
78. J. A. J. THOMPSON, W. A. G. GRAHAM, *Inorg. Chem.* 6, 1876 (1967).
79. CHATT, SHAW, *J. Chem. Soc.* 1718 (1960); ídem 4020 (1959).
80. P. ZDUNNECK, K. H. THIELE. *J. Organomet. Chem.* 22, 659 (1970).
81. RAZUVAEV G. A. LATYAEVA. *Chem. Abst.* 71, 30569 (1969).
82. A. JACOT GUILLARMOOD, TABACCHI, J. PERROT. *Helv. Chim. Acta* 53, 1491 (1970).
83. U. ZUCHINI, E. ALBIZZATI. *J. Organomet. Chem.* 26, 357 (1971).
84. RAZUVAEV G. A., LATYAEVA, N. V. *Dokl. Akad. Nauk*, 191, 3, 620 (1970).
85. TABACCHI R. J. GUILLARMOOD. *Helv. Chim. Acta* 53, 8, 1977 (1970).
86. THIELE K. P. ZDUNNECK. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 378, 1, 62-70 (1970).

APORTACION AL ESTUDIO DE LOS CARBOHIDRATOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

POR

A. MESQUIDA

Departamento de Química Orgánica. Facultad de Farmacia.
Universidad de Navarra

Abstract

A survey has been made of the literature on the infrared spectroscopy of carbohydrates, in order to assemble and systematize information in this field. The infrared spectra of a serie of phenoxyethyl- and arilaminoethyl- β -D-glucopyranosides has been studied.

1. Revisión bibliográfica

Los numerosos estudios realizados en el campo de la absorción infrarroja aplicada a los carbohidratos y derivados han puesto de manifiesto que el espectro de este tipo de compuestos en la región comprendida entre 4.000 y 600 cm^{-1} , aún para los más sencillos, presenta una gran complejidad ya que, además de las bandas de vibración propias del azúcar también los posibles sustituyentes y grupos funcionales presentes en la molécula pueden aportar sus propias absorciones.

La zona del espectro comprendida entre 1500 y 960 cm^{-1} es muy parecida en los compuestos más sencillos, presentando un gran número de bandas, debidas probablemente a las vibraciones C—O—C y C—C del anillo azucarado así como del esqueleto molecular, lo que hace que la interpretación de esta región del espectro sea difícil y confusa.

Recientes trabajos de muestras deuteradas han situado las bandas correspondientes a la deformación de C—H entre 1.300 y 1.400 cm^{-1} (1) mientras que las vibraciones de enlace C—O—C y C—C han sido identificadas a 1.110 y 1.120 cm^{-1} respectivamente. Los estudios llevados a cabo por Isbell y sus colaboradores (2) han indicado que la absorción en la región comprendida entre 1.160 y 1.120 cm^{-1} puede ser también característica de las diferentes formas anoméricas del azúcar. Entre 730 y 960 cm^{-1} está la parte del espectro mejor estudiada, pues en ella la molécula vibra como un todo lo cual permite distinguir los diversos isómeros estructurales ya que presentan bandas de absorción definidas.

De gran interés ha sido la asignación de bandas a grupos específicos, particularmente a los unidos al centro anomérico afectado de un contorno electrónico diferente al de los radicales en otras posiciones del anillo piranósico. Los trabajos de Burket y Badger sobre el espectro del tetrahidropirano (3) y los de un grupo de investigadores de Birmingham (4) en el campo de los derivados piranósicos de la D-glucosa (azúcares metilados, metilglucósidos, oligosacáridos libres y metilados, y polisacáridos) condujeron al establecimiento de diferencias sistemáticas en la región comprendida entre 730 y 960 cm^{-1} que permitieron la identificación por espectroscopía infrarroja de los α - y β -anómeros.

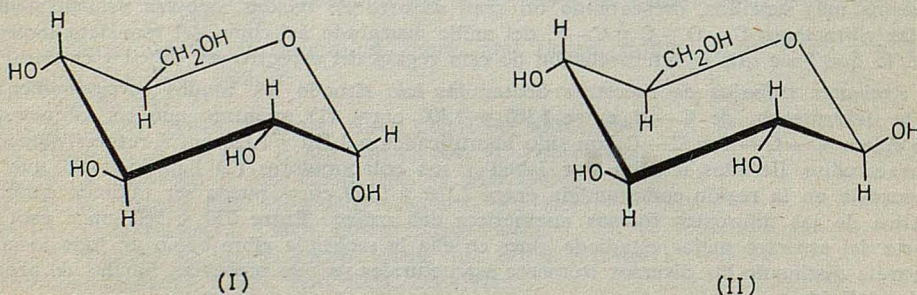
Los α -glicósidos, y también los α -anómeros de azúcares libres, muestran un pico de absorción aproximadamente a 844 cm^{-1} el cual no es observable en los β -anómeros de azúcares sencillos o los β -glicósidos. De la misma forma estos últimos compuestos presentan una banda alrededor de 891 cm^{-1} que no aparece en los anómeros α . También se observan en esta zona bandas atribuibles a vibraciones del anillo, diferentes para las conformaciones α y β , así como otras de deformación del enlace C_1-H .

TABLA I

FRECUENCIAS CARACTERÍSTICAS (cm^{-1}) DEL ANILLO PIRANÓSIDO AZUCARADO (5 Y 6)

Tipo de vibración	α	β
Vibración antisimétrica del anillo	917 ± 13	920 ± 5
Vibración simétrica de respiración del anillo	768 ± 10	774 ± 9
Vibración de deformación del enlace $C-H$ anomérico	844 ± 8	891 ± 7
Vibración de deformación del enlace $C-H$ ecuatorial no anomérico		880 ± 8
Vibración de balanceo del anillo metilénico (desoxiazúcares) ...		
Vibración de balanceo de un grupo metilo terminal (6-desoxiazúcares)	867 ± 2	967 ± 6

Los α y β anómeros de los azúcares difieren en la forma que el hidrógeno del carbono anomérico se une a éste, siendo ecuatorial en el anómero α y axial en el β . Reeves ha estudiado este punto de forma muy detallada (7) y demuestra que la conformación más estable del anillo piranósico es aquella que tiene el máximo número de átomos de hidrógeno en posición axial. A partir del estudio de las fórmulas (I) y (II) de la figura 1.1. correspondiente a la α - y β -D-glucopiranosas respectivamente se observa que las conformaciones estables tienen un átomo de H axial en el C_5 . En la deformación del enlace $C-H$ anomérico el hidrógeno axial de C_1 en la fórmula (II) se aproxima mucho más al hidrógeno del C_5 (también axial) que el hidrógeno ecuatorial del C_1 en la fórmula (I).

FIG. 1.1. — (I) α -D-glucopiranosas; (II) β -D-glucopiranosas

Al verificarse esta aproximación íntima entre los hidrógenos axiales del C_1 y del C_5 (fórmula II), entran en juego las fuerzas de van der Waals, lo cual conduce a un aumento de la frecuencia para los anómeros β con respecto a los α -anómeros, lo que da lugar a que, en los primeros, la banda de absorción del enlace C_1-H aparezca alrededor de 890 cm^{-1} , y hacia 840 cm^{-1} en los segundos.

La vibración de enlaces C—C del anillo azucarado, también denominada «vibración de respiración», contribuye en general a la frecuencia pero no a la intensidad, mientras que la pequeña aportación de la vibración de enlaces C—OH fuera del anillo tiene muy poco efecto sobre la frecuencia pero hace variar la intensidad.

Las frecuencias características de los grupos $-\text{CH}_2-$ y C-metil que aparecen en los desoxiazúcares también han sido estudiadas (8). La asignación de las bandas de absorción a los grupos metilénicos de estos azúcares se ha confirmado por comparación del espectro de los quercitales (pentahidroxíciclohexanos) y los correspondientes inositoles; los primeros presentan un pico de absorción adicional a 853 cm^{-1} , que ha sido asignado al grupo metileno.

Una extensión de este estudio a los 2 y 3 desoxiderivados de la glucosa, galactosa y manopiranos, revela, para estos desoxiazúcares o sus glicósidos, la aparición de una banda de intensidad moderada a 867 cm^{-1} que no se observa en el azúcar original. Puesto que la única diferencia entre las moléculas de estos tipos de azúcares es la sustitución de un grupo CHOH por el radical metileno, se hace necesario atribuir la absorción indicada a una vibración de balanceo del anillo portador del grupo $-\text{CH}_2-$.

Estas conclusiones han sido posteriormente confirmadas (9) por el estudio de los derivados del 4,6 bencilideno de α -D-glucopiranos (fig. 1.2).

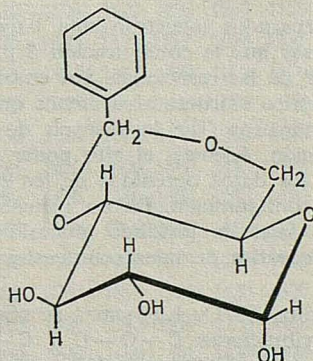


FIG. 1.2. — 4,6 Bencilideno de α -D-glucopiranos

En este compuesto una absorción a 877 cm^{-1} fue asignada al anillo metilénico formado por el C_6 de la α -glucopiranos próximo a la agrupación del bencilideno. En los estudios comparativos con derivados de D-xilopiranos no se observa esta banda a pesar de que existe un anillo metilénico en la posición 5 de la molécula; esto sugiere que un grupo metilénico próximo al átomo de oxígeno del anillo piranósico puede presentar absorciones a diferentes frecuencias de las observadas para estas agrupaciones en posiciones más alejadas.

En los 6 desoxiazúcares, portadores de un grupo metilo, aparece una banda a 967 cm^{-1} ; sin embargo la asignación precisa de esta absorción al grupo metilo se hace difícil ya que en esta región aparecen múltiples bandas asignables a enlaces carbono-oxígeno.

2. Parte experimental

Recientemente hemos puesto a punto métodos relativamente sencillos para la preparación de fenoxialquil- y arilaminoalquil-glicósidos (10) consiguiendo aislar y estudiar una amplia serie de ellos, la mayoría no descritos hasta el momento en la bibliografía. Una parte del referido trabajo está dedicada al estudio por espectroscopía infrarroja de los compuestos sintetizados, cuyos resultados y conclusiones exponemos a continuación.

2.1. Obtención de los espectros

Han sido realizados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer M-257. Las muestras se disolvieron en CCl_4 o CHCl_3 , a concentraciones entre 0,5-10 %, y compensándose la absorción del disolvente; se emplearon celdas de cloruro sódico de espesor 0,1 mm. Las muestras insolubles en los disolventes antes citados fueron pulverizadas y mezcladas con BrK secado previamente a 400°C durante 24 horas, preparándose pastillas translúcidas de una concentración del 2-5 %.

2.2. Resultados y discusión

Todos los compuestos preparados muestran una banda de absorción alrededor de 900 cm^{-1} lo que nos hizo pensar que la configuración β propia de los reactivos de partida se conservaba aún después de las reacciones. Sin embargo la aparición de esta señal no tiene valor para el diagnóstico estructural a menos que no se observen las absorciones características de los α -anómeros (11); la ausencia de estas últimas bandas nos confirma nuestra primera suposición. Además, el alto poder rotatorio negativo de los compuestos estudiados, así como los datos obtenidos de los espectros de RMN no dejan lugar a dudas en cuanto a la configuración. En un reciente trabajo realizado en nuestro laboratorio sobre síntesis de sales de piridinio glucosidades (12) también se pone de manifiesto la estructura β -glucosídica de tales compuestos por una banda en el espectro IR alrededor de 890 cm^{-1} .

En la zona comprendida entre 1.000 y 1.100 cm^{-1} se observa una acumulación de bandas que hemos atribuido a vibraciones $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ y $\text{C}-\text{C}$ del anillo piranósico, algo más bajas que las indicadas en la bibliografía (13); este desplazamiento hacia mayores longitudes de onda posiblemente sea debido a interacciones con el aglucón.

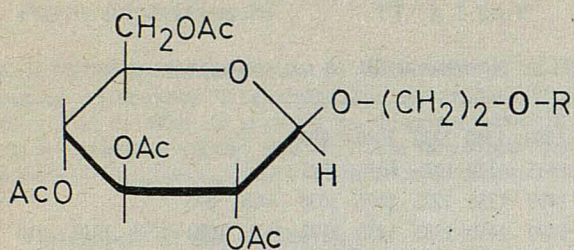
En la síntesis de los 2 fenoxietil- β -D-glucopiranosidos (10) se obtiene como producto secundario la 1,2-O-Etilen- β -D-glucopiranososa (XX) descrita en anteriores trabajos (14) pero en los que no se realiza su estudio espectroscópico y estructural. El espectro IR de este compuesto es de interpretación algo dificultosa; así, además de la banda característica de los grupos hidroxilo a 3.300 cm^{-1} (que indica una posible asociación intermolecular) y las de las agrupaciones $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ a 2.900 y 1.480 cm^{-1} aparecen unos picos a 1.420 y 1.370 cm^{-1} que no hemos podido asignar con seguridad a ninguno de los grupos presentes en la molécula. Las absorciones a 1.285 , 1.250 , 1.100 y 1.000 cm^{-1} y posiblemente la de 1.055 cm^{-1} pueden atribuirse a vibraciones de tensión $\text{C}-\text{O}$ y de flexión $\text{O}-\text{H}$ de los grupos alcohólicos primarios y secundarios así como a vibraciones $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ y $\text{C}-\text{C}$ del anillo piranósico. Los máximos a 1.135 y 973 cm^{-1} corresponden a vibraciones de tensión $\text{C}-\text{O}$ de éteres cíclicos, según datos recogidos en la bibliografía consultada (15). La banda característica del enlace C_1-H axial (conformación β) aparece bien definida a 890 cm^{-1} . Las demás bandas de los compuestos preparados están de acuerdo con las estructuras asignadas.

Las fórmulas generales de los compuestos preparados se representan en el esquema adjunto, y las principales bandas de su espectro IR se recogen en la tabla II.

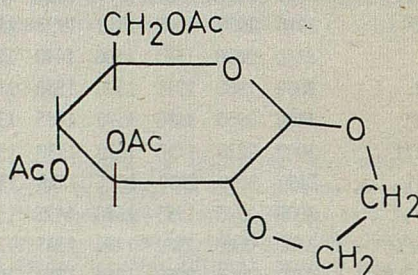
TABLA II

PRINCIPALES BANDAS (EN cm^{-1}) EN EL ESPECTRO IR DE LOS COMPUESTOS PREPARADOS

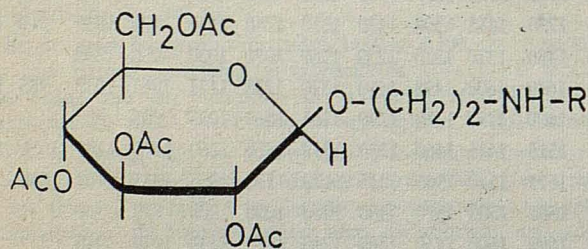
I	3000	2950	1735	1580	1480	1360	1230	1030	903								
II	3000	2950	1740	1595	1355	1230	1075	1045	895								
III	3000	2900	1740	1605	1490	1350	1225	1075	1030	900	875						
IV	3000	2850	1750	1610	1490	1450	1385	1230	1175	1155	1090	1075	1040	910	843		
V	2950	2850	1748	1580	1485	1370	1230	1170	1135	1037	985	910					
VI	3315	2900	1590	1480	1435	1280	1255	1230	1080	1120	910	740					
VII	3050	2970	2850	1750	1600	1480	1370	1235	1170	1075	1040	910	890	835	680		
VIII	3320	2900	1580	1475	1430	1285	1250	1230	1164	1075	885	855	775	680			
IX	3010	2950	1745	1580	1492	1360	1230	1170	1085	1060	1035	910	825				
X	3330	2890	1585	1500	1440	1290	1250	1235	1075	1050	910	830					
XI	3000	2900	1745	1590	1530	1480	1355	1345	1230	1195	1080	1030	976	903	847		
XII	3400	2950	1610	1590	1485	1350	1280	1260	1160	1135	1110	1080	1035	896	850		
XIII	3000	2825	1750	1620	1530	1520	1355	1235	1150	1100	1040	910	860				
XIV	3450	3000	2950	1625	1530	1365	1335	1300	1260	1110	1085	1040	885	810	740		
XV	3000	1745	1595	1525	1495	1360	1340	1225	1170	1080	1035	905	843				
XVI	3500	2860	1580	1480	1325	1260	1080	1030	920	840	750						
XVII	3300	2985	2950	1750	1580	1500	1440	1380	1240	1165	1130	1080	1040	917	894		
XVIII	3000	2950	2850	1745	1625	1600	1500	1445	1430	1360	1235	1170	1065	1035	910		
XIX	3400	2950	1600	1500	1450	1340	1300	1250	1180	1160	1060	960	900	875	840		
XX	3300	2900	1480	1420	1370	1285	1100	1055	1135	1000	973	890					
XXI	3030	2970	2900	1750	1440	1370	1235	1135	1052	977	900						
XXII	3400	3030	2975	2900	1750	1615	1500	1430	1370	1240	1170	1070	1035	910	692		
XXIII	3520	3320	2820	1580	1480	1370	1310	1250	1160	1070	1030	1000	890				
XXIV	3490	3025	2900	1750	1640	1600	1498	1430	1370	1235	1174	1065	1035	985	910		
XXV	3400	3010	2875	1750	1600	1490	1370	1270	1163	1060	1035	905	685				
XXVI	3550	3350	2925	1590	1515	1485	1460	1380	1330	1320	1260	1170	1105	1050	895		
XXVII	3400	2950	2860	1750	1615	1510	1365	1235	1170	1130	1065	1035	908	810			
XXVIII	3520	3340	2900	2820	1600	1500	1370	1300	1250	1030	900	810	760				
XXIX	3500	3005	2800	1750	1600	1500	1450	1380	1240	1170	1138	1070	910				
XXX	3400	2950	1750	1615	1500	1465	1370	1240	1165	1070	1040	908	830	685			
XXXI	3400	3000	2950	1750	1620	1510	1460	1380	1240	1170	1125	908	820				
XXXII	3400	2950	1625	1523	1470	1387	1260	1240	1175	1110	1088	1020	900	820			
XXXIII	3400	3000	2900	1750	1615	1490	1450	1370	1235	1170	1040	980	895				
XXXIV	3400	2900	1750	1600	1510	1380	1240	1170	1065	1040	910						
XXXV	3400	2950	2900	1750	1600	1500	1460	1380	1240	1170	1100	1050	910	818			
XXXVI	3580	2950	1606	1513	1470	1380	1328	1260	1170	1140	1080	1015	908	815	705		
XXXVII	3400	3050	2950	1740	1625	1580	1480	1450	1370	1250	1170	1123	1065	1035	910		
XXXVIII	3400	2950	2850	1740	1625	1600	1365	1240	1165	1070	1030	980	908	910	830		



I-XIX



XX-XXI



XXII-XXXVIII

Ac = COCH_3 ; I, XXII, XXIII, R = Ph; II, XXIV, R = o- CH_3 .Ph; III, XXV, XXVI, R = m- CH_3 .Ph; IV, XXVII, XXVIII, R = p- CH_3 .Ph; V, VI, XXXII, R = o-Cl.Ph; VII, VIII, XXXIV, R = m-Cl.Ph; IX, X, XXXV, XXXVI, R = p-Cl.Ph; XI, XII, R = o- NO_2 .Ph; XIII, XIV, R = m- NO_2 .Ph; XV, XVI, R = p- NO_2 .Ph; XVII, XXXVII, R = α -naftil; XVIII, XIX, XXXVIII, R = β -naftil; XXIX, R = o- CH_3 .O.Ph; XXX, R = m- CH_3 .O.Ph; XXXI, XXXII, R = p- CH_3 .O.Ph.

Los compuestos VI, VIII, X, XII, XIV, XVI, XIX, XX, XXIII, XXVI, XXVIII, XXXII y XXXVI corresponden a las formas desacetiladas.

BIBLIOGRAFIA

1. STACEY, M., MOORE, R. H., BARKER, E. A., WEIGEL, H., BOURNE, E. J. y WHIFFEN, D. H., Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, vol. 20, p. 251.
2. ISBELL, H. S., SMITH, F. A., CREITZ, E. G., FRUSH, H. L., MOYER, J. D. y STEWARD, J. E., J. Res. Natl. Bur. Std. 59, 41 (1957).
3. BURKER, S. C. y BADGER, R. M., J. Am. Chem. Soc. 72, 4397 (1950).
4. BARKER, S. A., BOURNE, E. J., STACEY, M. y WHIFFEN, D. H., J. Chem. Soc. 171 (1954).
5. ELIEL, E. L., ALLINGER, N. L., ANGYAL, S. J., MORRISON, G. A., *Conformational Analysis*, Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons, Inc., tercera edición 1967, p. 395.
6. BROCK NEELY, W., Advan. Carbohydrate Chem., 12, 23 (1967).
7. REEVES, R. E., J. Am. Chem. Soc. 72, 1499 (1950). Del mismo autor, Advan. Carbohydrate Chem. 6, 107 (1951).
8. HENBEST, H. B., MEAKINS, D. D., CHOLIS, B. N. y WAGLAND, A. A., J. Chem. Soc. 1462 (1957).
9. SPEDDING, H., J. Chem. Soc. 1317 (1961).
10. MESQUIDA, A., Tesis Doctoral. Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 26, 641 (1971).
11. TIPSON, R. S., *Infrared Spectroscopy of Carbohydrates*, U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Mon 110 (1968).
12. MÁRQUEZ, F. y JIMÉNEZ CABALLERO, E., An. Real Soc. Esp. Física y Química 67, 623 (1971).
13. DAVIDSON, E. A., *Carbohydrate Chemistry*, Holt, Rinehart y Winston, Inc., New York, 1967, p. 92 y sig.
14. MÁRQUEZ, F. y GONZÁLEZ, A., An. Real Soc. Esp. Física y Química, 63-B, 1137 (1967).
15. HOOK, J. E. y LINDBERG, B., Acta. Chem. Scand. 22, No. 7, 2157 (1968).
- HELFFERICH, B., y WERNER, J., Chem. Ber. 75, 949 (1942).
15. MORCILLO, E. L., GIANNI, M. H., WILLIAMS, T. H. y STOTHERS, J. B., Tetrahedron Letters, 741 (1962).