

SINTESIS Y REACTIVIDAD DE BIS(DICARBONIL- η^5 -
CICLOPENTADIENILCROMO) ($\text{Cr}\equiv\text{Cr}$)

Mario Ceroni G. y Richard P. Korswagen E.*

INTRODUCCION

El estudio de enlaces metal-metal simples y múltiples está en pleno auge. Durante la década pasada se han realizado varias revisiones sobre este tema [1,2]. El interés en el estudio de estos compuestos es amplio, principalmente en catálisis, sobre lo cual el número de reportes es considerable. Se pueden establecer analogías entre la reactividad química del enlace metal-metal y la habilidad de algunas superficies metálicas de adsorber pequeñas moléculas. Por ello, podemos considerar a los sistemas dimetálicos como los modelos más simples de la catálisis heterogénea y la homogénea.

Los compuestos con enlace metal-metal tienen otras aplicaciones importantes, que comprenden: la superconductividad, la biomedicina [3-5] y la síntesis de nuevas clases de polímeros fotoquímicamente reactivos [6]. Por ejemplo: se sintetizaron poliuretanos con unidades $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ($\text{Cp}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) en los que se sustituyeron los H del Cp por grupos orgánicos.

Los dímeros metal-metal con ligandos carbonilo y ciclopentadienilo [$\text{M}_2(\text{C}_5\text{R}_5)_2(\text{CO})_n$] ($n = 2-6$, M = metal de transición, R = H, CH_3) son una clase importante de una gran familia de compuestos, y son tema de inves-

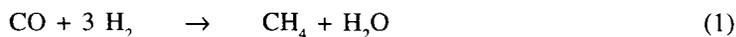
* Pontificia Universidad Católica del Perú. Dpto. de Ciencias, Sección Química.

tigaciones recientes, habiéndose realizado muchos esfuerzos para establecer su comportamiento químico. Estos dímeros tienen un comportamiento fluxional, en ellos ocurre: la transferencia de ligandos entre centros metálicos, rearrreglos de ligandos puente, intercambio de ligandos puente, semipuerta y terminales y otros procesos que requieran el movimiento combinado de dos centros metálicos unidos entre sí. Los compuestos dinucleares metálicos carbonílicos no saturados son reactivos sintéticos atractivos, debido a su alta reactividad frente a una gran variedad de moléculas bajo condiciones moderadas.

Los ligandos donadores de azufre son importantes reactivos, ya que ellos son los constituyentes esenciales de la esfera de coordinación de metales de transición que forman los centros activos de numerosas óxidoreductasas [7]. En estos centros se lleva a cabo el conjunto de las reacciones enzimáticas que incluyen la adición y liberación del sustrato. Ambos procesos requieren de la existencia de un sitio de coordinación vacante y es de interés dilucidar de qué modo los ligandos donadores de azufre influyen sobre la generación y estabilización de los sitios vacantes en comparación con otros ligandos como aminas o fosfanos.

Desde hace mucho tiempo se conoce que los compuestos que contienen azufre actúan como un veneno para los catalizadores metálicos: a causa de su fuerte tendencia a la coordinación y a la adsorción bloquean los sitios reactivos del metal; sin embargo, ahora se sabe que los sulfuros del bloque d tienen intrigantes actividades catalíticas [8] y son usados en las reacciones de hidrogenación de hidrocarburos no saturados y aromáticos y en la hidrogenólisis de moléculas con enlaces C-S, C-O y C-N. Por ejemplo: los complejos dinucleares de Mo con ciclopentadienilo y sulfuros puente activan al hidrógeno molecular bajo condiciones homogéneas moderadas y son usados para formar HD de una mezcla de H₂ y D₂.

Los complejos dinucleares metálicos con grupos ì-metileno están relacionados con el mecanismo de la síntesis Fisher-Tropsch [9-10], que es la reducción del monóxido de carbono por H₂ para formar hidrocarburos:



reacción heterogénea catalizada por varios metales como Fe, Co, Ni o Ru en soportes como alúmina y óxidos de cromo y cobalto. Variando las condiciones pueden ser obtenidos hidrocarburos simples como CH₄ y otros más complejos, además de alcoholes y alquenos. La obtención de un combustible sintético

es posible y factible económicamente si hay una fuente barata de CO y H₂, como la es el carbón, del cual existen muchos yacimientos en el Perú [10b]. El mecanismo involucra la formación de CH₂ en la superficie metálica, el cual está unido en forma puente entre dos centros metálicos, formando un η-metileno. Luego se unen otras especies para formar cadenas más grandes como μ-etileno, μ-propileno, etc. Posteriormente esta cadena se rompe y se forma el hidrocarburo. Los compuestos organometálicos con metileno puente pueden ser obtenidos por reacción de diazometano, ácido diazoacético o alquilidinfosforanos con un dímero metálico.

La adición de azidas y de nitrenos ha sido muy estudiada en la química orgánica [11,12]; sin embargo, en compuestos metálicos con enlace múltiple su estudio está en un comienzo [13,14,15]. Las azidas, cuando reaccionan con centros metálicos, pueden dar productos de cicloadición, los cuales se descomponen a otros compuestos. También pueden generar nitrenos y éstos reaccionar con los centros metálicos. Se han obtenido nitrenos unidos en forma terminal y puente a centros metálicos.

SINTESIS Y REACTIVIDAD DE [Cp₂Cr₂(CO)₆] (Cr-Cr), 2

Síntesis de [Cp₂Cr₂(CO)₆] (Cr-Cr)

El compuesto 2 es un sólido diamagnético de color azul verdoso, no es muy sensible al aire, pero es pirofórico. Es poco soluble en solventes como hexano y otros hidrocarburos saturados, en los que se obtiene una solución desde amarillenta a verde; es soluble en tolueno, tetrahidrofurano y diclorometano, y es insoluble en alcoholes y agua. Sublima entre 90 y 100 °C (0,05mm Hg) y entre 100 y 120 °C (0,1 mm Hg). Se descompone a 163 °C.

El compuesto 2 se caracterizó por análisis IR [27,51], UV-Vis [27,51], NMR [16, 27], rayos X [16], EPR [17], voltametría cíclica [18]; algunos de estos datos se citan en la tabla 1.

Este reactivo se puede preparar por 6 métodos: el primero es a partir de Cr(CO)₆ y dicitlopentadieno en fase líquida [19], el segundo por reacción de cromoceno y monóxido de carbono [24], el tercero con Na[CrCp(CO)₃] [21a,22,23], el cuarto con el hidruro CrCp(CO)₃H [19,21b,27,30], el quinto con [(naftaleno)Cr(CO)₃] [26] y el sexto con 1 y CO[27]. En los dos primeros el rendimiento es muy bajo, en el tercero y cuarto método el rendimiento

Tabla 1. Datos espectroscópicos de $[\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6]$

IR	(Nujol) cm^{-1} ν_{CO} 1935s, 1920s, 1880s
IR	(CS_2) cm^{-1} ν_{CO} 2011, 1946, 1922, 1911, 1898sh
IR	(isooctano) cm^{-1} ν_{CO} 2008, 1945, 1922, 1912
IR	(benceno) cm^{-1} ν_{CO} 2010, 1945, 1925, 1920
IR	(tolueno) cm^{-1} ν_{CO} 2010m, 1946vs, 1920vs, 1905s
IR	(THF) cm^{-1} ν_{CO} 2005f, 1946vs, 1919vs, 1901m
UV-Vis	(isooctano) nm ν_{CO} 590 (0,05), 588 (0,70)
$^1\text{H-NMR}$	(CDCl_3) δ 3,77 (s, br)
$^1\text{H-NMR}$	(tolueno- d_8) δ 5,41 (s, br)

umenta, el quinto es el mejor debido a que requiere intermediarios menos reactivos, menor tiempo y se obtiene un mayor rendimiento, el último método no es práctico si se desea obtener 2 a partir de $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Esquemáticamente:

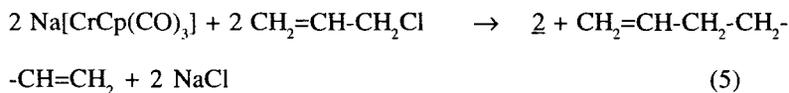
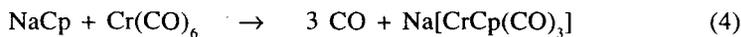
METODO 1 [19]



METODO 2 [24]



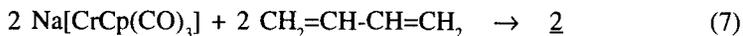
METODO 3a [21a]



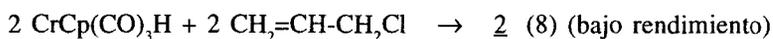
METODO 3b [22]

Igual que el método 3a hasta obtener la solución de Na[CrCp(CO)₃]. Esta solución se trata luego con cloruro de alilo.

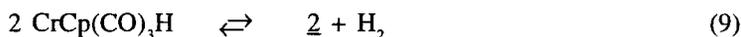
METODO 3c [23]



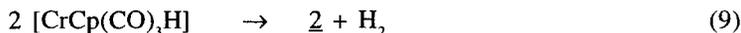
METODO 4a [25]



METODO 4b [21b]

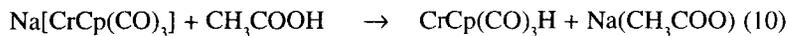


METODO 4c [19]

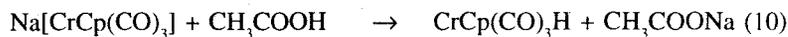


METODO 4d [27]

D.S. Ginley et al.[27] obtienen el compuesto por pequeñas variaciones de los métodos descritos por Wilkinson-Piper [28] y Fischer- Hafner [29]:

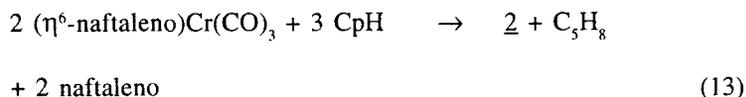
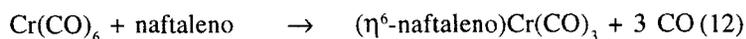


METODO 4f [30]

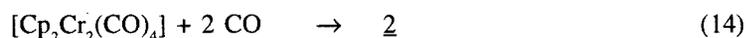




METODO 5 [26]



METODO 6 [27]

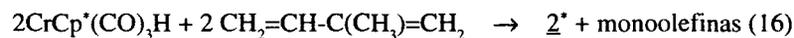


Síntesis de $[\text{Cp}'_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), $\underline{2}^*$ y $[\text{Cp}'_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6]$, ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), $\underline{2}'$

El dímero pentametilado forma cristales verde-negrucos, la distancia Cr-Cr es 3,3107(7) Å [32], se conserva al aire, es soluble en hidrocarburos saturados obteniéndose soluciones color rojo-marrón altamente sensibles al aire.

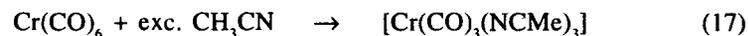
Se encontraron 3 rutas sintéticas para obtener $\underline{2}^*$ y una para $\underline{2}'$, ellas son:

METODO 1 [31]

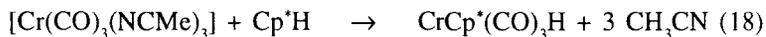


Condiciones: en hexano, con exceso de isopreno y 2 h. El producto cristaliza a -20 °C en 12 h. Es la mejor ruta sintética para obtener $\underline{2}^*$.

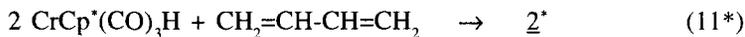
METODO 2 [32]



Se refluja por 48 h, se filtra y remueve el solvente a presión reducida. Luego se suspende el sólido en etanol.

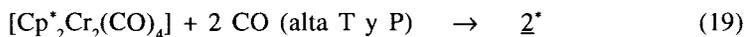


Condiciones: se agita a T ambiente y en la oscuridad por 36 h.



Condiciones: se agita por varias horas a T ambiente en la oscuridad. Se enfría a -30 °C para cristalizar el producto.

METODO 3 [27]



A 300 atm y 72 h se obtiene $\underline{2}^*$ con un rendimiento del 50 %.

METODO 4 [20]



El oxidante es una solución acuosa de sulfato de hierro(III) hidratado acidificada con ácido acético; el rendimiento es del 60 %.

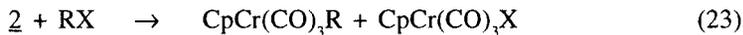
Reactividad de $[\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6]$

El compuesto es muy reactivo; sin embargo, existen pocos reportes en comparación con su análogo de Mo, debido a que, primero, es un poco difícil de obtener y segundo, sus productos de reacción no siempre son caracterizables.

A continuación se citan las reacciones reportadas:

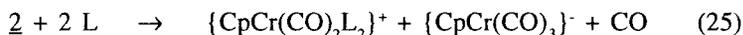
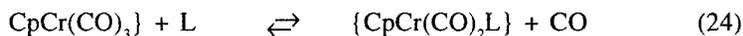


En THF a 25 °C y 20 min se obtienen unos cristales verdes con un rendimiento del 44 % [22]. En exceso de $P(OCH_3)_3$, o bien disolviendo los cristales verdes en solventes polares, se obtiene una solución amarilla que contiene a las especies: $[CpCr(CO)_2(P(OCH_3)_3)_2]^+$ y $[CpCr(CO)_3]^-$.

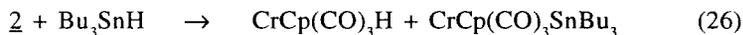


R= Me, $CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH=CHCO_2Me$, CH_2Ph , CH_2CO_2R' (R'= Me, Et), CH_2CN , $CH((CO_2Me)_2)$; X=Br,I.

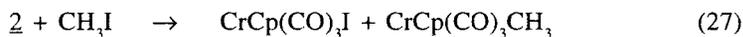
Condiciones: en THF, benceno y tolueno, y T ambiente [35].



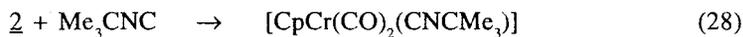
L= PMe_3 , $PMePh_2$, $PEtPh_2$; en tolueno a T ambiente [30]. Estos fosfanos sufren las dos reacciones, pero los más voluminosos como PPh_3 y ciclohexildifenilfosfano (CDPP) no se disproporcionan. Este último ligando forma el compuesto $CpCr(CO)_2(CDPP)H$ [36].



Condiciones: en THF o tolueno, en la oscuridad, en 5 min y a T ambiente [37].



Condiciones: en THF [37].



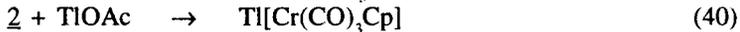
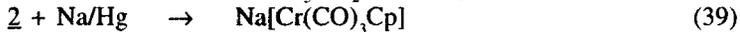
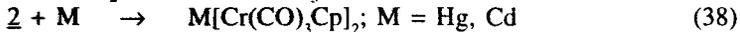
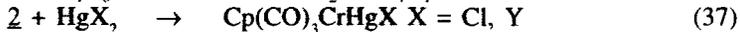
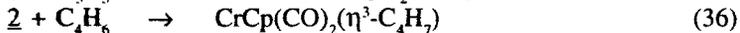
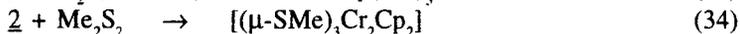
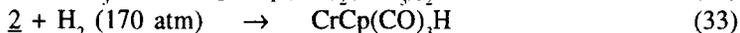
La reacción ocurre en pentano y en 30 min, el producto es una especie monomérica de 17 e⁻ estable [98].

Las siguientes reacciones han sido reportadas en "Comprehensive Organometallic Chemistry" [19]:

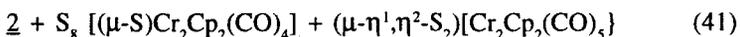




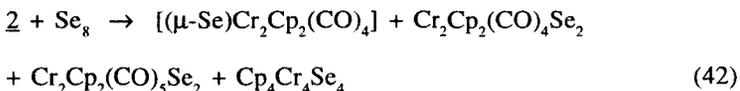
M= Sn, Pb; R= Ph, Cy, etc.



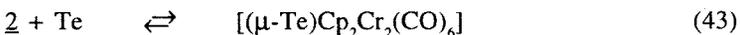
Ultimamente se han realizado reacciones con $\underline{2}$ y elementos no metálicos como azufre, selenio, telurio y fósforo [1b]:



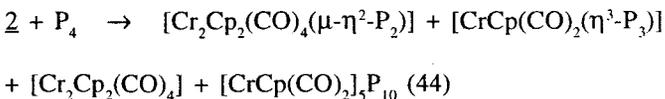
En THF o tolueno a T ambiente se obtienen cantidades estequiométricas de estos productos en forma instantánea [38], el ángulo de enlace CrSCr es 180°, indicando la presencia del arreglo Cr=S≡Cr.



Condiciones: 6 h en tolueno y a T entre 5 y 10 °C [39].



El ángulo CrTeCr es 117.2°. Cuando se calienta o expone a la luz se remueve el Te puente y se forma nuevamente $\underline{2}$ [1b].



Condiciones: en tolueno, entre 80 y 85 °C y en 4 h [40].

La reactividad química de 2 es mejor comprendida si consideramos que en solución y a altas temperaturas ocurre una disociación del enlace Cr-Cr:



Se forma una especie de 17 electrones. En solución existe un equilibrio entre las especies dimérica y monomérica.

De manera interesante, en los compuestos con enlaces cuádruples Cr-Cr con ligandos diferentes como acetato, ocurre también una disociación en medio acuoso que es importante [2b]:



Las reacciones de sustitución de radicales metálicos difieren notablemente de las de los compuestos análogos de 18 e⁻: reaccionan mucho más rápido, vía un proceso asociativo con intermediarios o estados de transición de 19 e⁻ más que por uno disociativo. Ello es posible debido a la estabilización de la interacción de 2 orbitales/3 electrones entre el SOMO (orbital molecular frontera ocupado por un electrón) del radical de Cr y el par libre del radical entrante [41], figura 1:

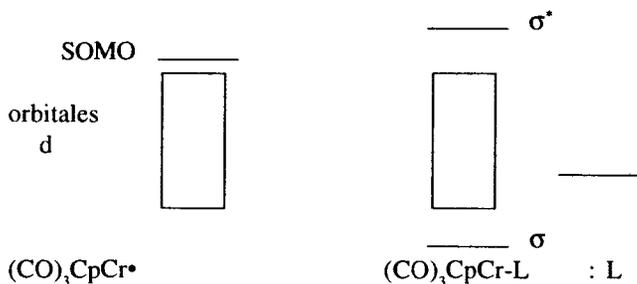
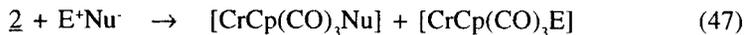


Figura 1. Diagrama OM de $(\text{CO})_3\text{CpCr-L}$.

como el orbital σ^* tiene un carácter Cr-CO, el CO se labiliza y se pierde fácilmente, esto no ocurriría si fuera una especie de 18 e⁻ ya que no habría efecto estabilizante.

Las reacciones de disproporción inducidas por el ligando parecen proceder por pasos similares. Las variaciones del EO formal del cromo son las

siguientes: de Cr(+1) pasa a Cr(+2) y Cr(0) (con Cp (-1)). Por ejemplo: en las reacciones de 2 con MeI y otras especies (ec. 26, 27), en las cuales éstas tienen un sitio nucleofílico y otro electrofílico, se forman siempre dos productos de reacción:



Podría ser que ocurra un rompimiento homolítico en cuyo caso se unirían dos radicales; pero si es heterolítico, la especie positiva sustrae un electrón al dímero quedando éste con 16 e⁻ (insaturado coordinativa y electrónicamente) y reacciona rápidamente con el nucleófilo Nu⁻[CrCp(CO)₃]⁺; la especie que era positiva ahora es radical y se une con el radical de Cr. Si sucede al contrario, o sea, la especie negativa da electrones, se forma una especie de 19 e⁻ y se forma E⁺[CrCp(CO)₃]⁻. Si le ofrecemos un reactivo difícil de disociar se formará el dímero dependiendo de la estabilidad, o puede ocurrir una disproporción.

SINTESIS Y REACTIVIDAD DE [Cp₂Cr₂(CO)₄]1 (Cr≡Cr), 1

Síntesis de [Cp₂Cr₂(CO)₄]1 (Cr≡Cr)

El compuesto 1 forma cristales triclinicos [42] de color verde oscuro, la longitud de enlace Cr-Cr es 2,225(3) Å, su punto de fusión está entre 205-206 °C (en tubo sellado), es soluble en solventes no polares como benceno, tolueno, isooctano, éter de petróleo, hexanos, cloroformo y disulfuro de carbono. Cuando es cristalino y libre de solventes se conserva al aire.

Se han realizado estudios teóricos acerca de las estructuras probables de 1, como puente, semipuente y no puente -en referencia a los carbonilos [33,34].

Se caracterizó el compuesto 1 por análisis IR [27, 51, 44], UV-Vis [27,51], NMR, masas [43], espectro fotoelectrónico [34] y rayos X [42], algunos de estos datos se citan en la tabla 2.

Es posible sintetizar al compuesto [Cp₂Cr₂(CO)₄]1, por varias rutas, la secuencia de reacciones es parecida en todos los casos. La reacción de Cr(CO)₆ con acetonitrilo primero y posteriormente con ciclopentadieno en tolueno es la mejor ruta sintética para obtener 1; en cambio, la reacción de Cr(CO)₆ con acetonitrilo y posterior adición de ciclopentadieno produce 1, pero el rendi-

Tabla 2. Datos espectroscópicos de $[\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4]$

IR	(CS_2) cm^{-1} 1904, 1881
IR	(isooctano) cm^{-1} 1909, 1886
IR	(isooctano) cm^{-1} 1900, 1880
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 4,82 (s)	
UV-VIS (isooctano) nm	625(240), 391(7100), 291(11500)
UV-VIS (isooctano) nm	615(300), 390(19,200)

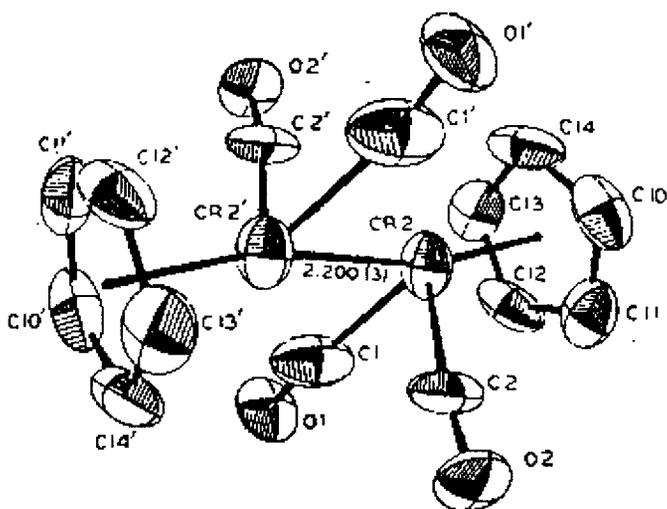


Figura 2. Diagrama ORTEP de $[\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4]$. Los elipsoides termales están contorneados en el nivel del 50% de probabilidad [42].

miento es bajo. Se puede llevar a cabo la reacción de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ con dicitlopentadieno en tolueno, no obstante el rendimiento es bajo. Se debe tener en cuenta que cuando se emplean solventes donadores como diglima o THF no se obtiene $\underline{1}$.

De los varios métodos para obtener $\underline{1}$ consideramos sólo dos con ligeras variantes:

METODO 1 [44] Y SUS VARIANTES



- Síntesis en la que no se esperaba obtener 1, la reacción es una descarbonilación térmica, por reflujo en tolueno de 2 por 2,5 h con un rendimiento cercano al 90 %. Fue la primera síntesis de 1. En realidad se requiere un tiempo de 4 h [58] para obtener 1 con un rendimiento alto y no 2,5 h como fue reportado originalmente.
- La reacción (31) puede llevarse a cabo por un método fotoquímico [27]; 2 se disuelve en benceno en un tubo de ensayo con purga constante de Ar, luego se irradia con una fuente de banda ancha ultravioleta por 1 h. Este método, según los autores, es el mejor para producir $[\text{CrCp}(\text{CO})_2]_2$ con un rendimiento del 90 %.
- Por un método térmico [27]; 2 se disuelve en m-xileno bajo una constante purga con Ar. Se refluja entre 3 y 5 h. Rendimiento entre 60 y 70 %.
- En tolueno a 110 °C con agitación y bajo nitrógeno por 3,75 h; el compuesto 2 se convierte totalmente en 1 [40].

METODO 2 [45, 58]



Se refluja por 4 h para obtener $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{NCMe})_2]$. Luego se remueve el solvente al vacío y se agrega ciclopentadieno:



Se obtiene 1 por reflujo con tolueno por 4 h con un rendimiento del 70 %.

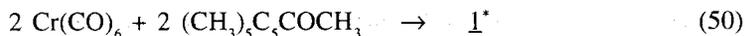
Síntesis de $[\text{Cp}_2^*\text{Cr}_2(\text{CO})_4]$, 1*

Forma cristales monoclinicos [46] de color verde oscuro, soluble en hidrocarburos saturados como hexano, se descompone a T mayores de 200 °C,

se conserva al aire cuando está seco. Este compuesto fue sintetizado antes que 1. La distancia Cr-Cr es de 2,280(2) Å [46].

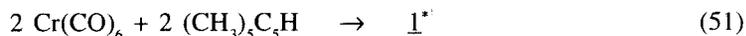
Los siguientes son los métodos para obtenerlo:

METODO 1 [47, 48]



Se obtiene por reacción de acetilpentametilcilopentadieno y hexacarbonilo de cromo en 2,2,5-trimetilhexano por reflujo durante 55 h.

METODO 2 [49]



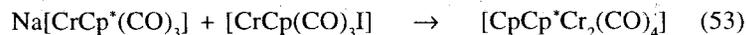
Se obtiene el compuesto por reflujo con xileno durante 60 h.

METODO 3 [50]



Se obtiene por termólisis a 40 °C en benceno o exposición a la luz solar.

METODO 4 [51]



Primero se usa THF por 1 h para obtener 2* y luego, después de evaporar el solvente, la reacción se continúa con m-xileno como solvente por 4 h para obtener 1*. Rendimiento: 70 %.

Reactividad de $[\text{Cr}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$

La reactividad de 1 es diferente a la de su análogo con Mo; mientras que con este último compuesto reaccionan los nucleófilos suaves y los acetilenos para dar productos bien caracterizados, con el cromo se obtienen mezclas inseparables o, en el caso de acetilenos, no reaccionan a T ambiente.

Existen pocas reacciones en las que se obtienen productos caracterizables con 1, en muchos casos el enlace múltiple metal-metal se rompe, en algunos casos se forma un compuesto con enlace simple Cr-Cr, y en sólo una reacción se mantiene en enlace triple.

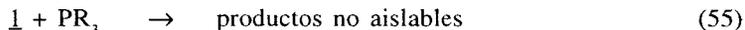
Se citan a continuación las reacciones de 1 que han sido reportadas:



La adición de carbonilos a 1 [27, 52 y 53] requiere presiones elevadas -100 atm- a diferencia de sus análogos de Mo y W, como solvente se usa tolueno y la reacción se lleva a cabo en un tiempo de 18 h bajo argón.



El producto de esta reacción es una sustancia sumamente reactiva, sólo fue detectada [51], se emplea el solvente isoctano a 298 K. La reacción efectuada en las mismas condiciones con $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, PPh_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$ y 1 sólo logra descomponerlo. Con PF_3 (ligando análogo a CO) se obtiene un producto no caracterizado. El compuesto reactivo $\text{Cr}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3$ se descompone en compuestos no carbonílicos.



Los investigadores [44] no indican el tipo de fosfano empleado, pero es probable que uno de ellos sea PPh_3 . Con 2 se obtiene $[\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$.



El producto de esta reacción se obtiene en muy poca cantidad [44].



R= H, Ph, Me, CO_2Me .

Con reflujo en heptano (98 °C) se obtienen compuestos con estructuras tipo tetraedrano [45]. La reacción térmica de 1 con PhC CPh dura 3 semanas y ocurre de acuerdo a la ec. 57. También es posible la reacción fotoquímica donde se obtiene un compuesto diferente a la reacción anterior:



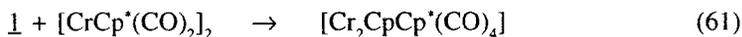
Condiciones: en tolueno, con luz UV y 4 d [45]



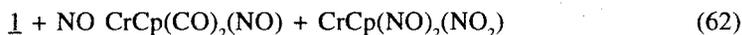
Se trató de obtener un dímero heterodinuclear sin éxito alguno [54].



La condensación de calcógenos: S, Se y Te, en fase gaseosa en matriz de THF conteniendo al compuesto $\underline{1}$ o $\underline{1}^*$ no produce reacción alguna [57].



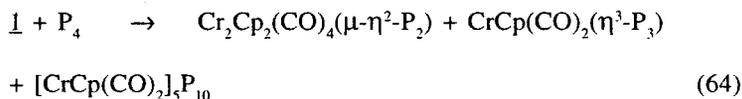
Con luz UV o “flash”-fotólisis, en isoctano [51], los reactivos se descomponen. El producto deseado en esta reacción se obtiene por otro método (ec. 53).



Condiciones: en tolueno en 12 h y a T ambiente [52].



Condiciones: en CH_2Cl_2 y a T ambiente [52]. Rendimiento: 42 %.



La reacción se lleva a cabo en tolueno a 85 °C por 1,5 h. El modo de coordinación de $[\text{CrCp}(\text{CO})_2]_5\text{P}_{10}$ es único [40], así su estructura: es el primer compuesto que tiene un policiclofosfuro unido a un metal, además de ser una molécula paramagnética.

El compuesto $[\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4]$ es sumamente reactivo frente a los tioéteres, fosforanos y azidas [58]. Cambiando las condiciones es posible obtener varios compuestos diferentes. Con 4-metilbenzoilazida se obtiene un compuesto nitreno-ciclopentadienilcromo, posiblemente con nitreno en función puente. En la reacción de $\underline{1}$ con metiltrifenilfosforano no se obtienen compuestos

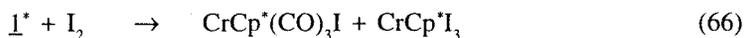
con puente metileno, los compuestos de cromo obtenidos provenientes de la descomposición de los iluros de cromo que probablemente se formen inicialmente, tienen ligandos carbonilo, ciclopentadienilo, trifenilfosfano o fosforano. Finalmente, la reacción de $\underline{1}$ con dipropiltioéter produce un compuesto en el que el ligando dipropiltioéter posiblemente esté unido en forma puente, el cromo está unido a grupos CO y Cp, la estructura básica de $\underline{1}$ no es destruída. Esta es una reacción reversible. La evidencia indica que al compuesto se le puede asignar la fórmula $\{(\mu\text{-SR}_2)[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2]_2\}$, donde $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Reactividad de $[\text{Cr}_2\text{Cp}_2^*(\text{CO})_4]$

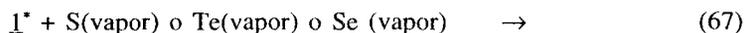
Se encontró muy poca información al respecto, en todas las reacciones se rompe el enlace triple:



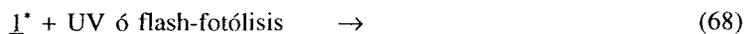
Condiciones: en tolueno a 45 °C y durante 17 h [55]



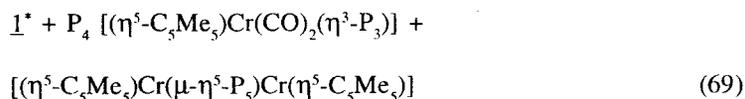
Se obtiene muy poco del primer compuesto, pero 45 % del segundo en diclorometano [56].



No hay reacción [57].



No hay reacción [51].



La reacción ocurre en xileno por 2 h a 140 °C y se obtiene un compuesto “triple-decker” rojo-negruczo paramagnético [59].

BIBLIOGRAFIA

1. a) Chisholm, M.H. (1986) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 21.
b) Herrmann, W.A. *ibid*, 56.
2. a) Messerle, L. (1988) *Chem. Rev.* **88**, 1229.
b) Cotton, F.A. (1975) *Chem. Soc. Review* **4**, 27.
3. Rivera, V., Ruiz, M.A. y Villafañe, F. (1992) *Organometallics* **11**, 2854.
4. Mingos, D.M.P. (1984) *Acc. Chem. Res.* **17**, 311.
5. Jaouen, G., Vessiéres, A., Top, S., Savignoc, M., Smail, A.A. y Butler, J.S. (1987) *Organometallics* **6**, 1985.
6. Tenhaeff, S.C. y Tyler, D.R. (1991) *Organometallics* **10**, 1116.
7. Sellman, D., Kunstmann, H, Knoch, F., y Moll, M. (1988) *Inorg. Chem.* **27**, 4183.
8. Rakowski Dubois, M. (1989) *Chem. Rev.* **89**, 1.
9. Cotton, F.A. y Wilkinson, G. (1988) *Advanced Inorganic Chemistry*; 5th ed., John Wiley & Sons: New York, p1229 y referencias citadas allí.
10. a) Chávez, J. (1986) *Compuestos Carbénicos y su Importancia en el Proceso Fischer-Tropsch*; Tesis PUCP, Lima.
b) Chávez, J. y Korswagen, R.P. (1987) *Rev. de Química PUCP* **1**,1.
11. L'Abbé, G. (1969) *Chem. Rev.* **69**, 345-63.
12. Scriven, C.C. y Turnbull, K. (1988) *Chem. Rev.* **88**, 297.
13. Korswagen, R.P. (1982) *Reaktionen von Nitreneerzeugern und Triphenylalkylidenphosphoranen mit Übergangsmetall-organischen Verbindungen*; Tesis Universidad de Heidelberg, Alemania, p19.
14. Korswagen, R.P. y Ziegler, M.L. (1984) *Rev. de Química PUCP* **137**.
15. D'Errico, J.J., Messerie, L. y Curtis, M.D. (1983) *Inorg. Chem.* **22**, 849.
16. Adams, R.D., Collins, D.E., y Cotton, F.A. (1974) *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 749.
17. Fortier, S. Baird, M.C., Preston, K.F., Morton, J.R. Ziegler, T., Jaeger, T.J., Watinkins, W.C., MacNeil, J. H., Watson, K.A., Hensel, K., Page, Y.L., Charland, J.P. y Williams, A.J. (1991) *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 542.
18. O'Callaghan, K.A.E., Brown, S.J., Page, J.A. y Baird, M.C. (1991) *Organometallics* **10**, 3119.
19. Sir Geoffrey Wilkinson, FRS. (1982) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, editor Pergamon Press, vol 3, p 962.
20. Birdwhistell, R., Hackett, P. y Maning, A.R. (1978) *J.Organomet. Chem.* **157**, 239.
21. a) King, R.B. y Stone, (1963) F.G.A., Ed. *Inorganic Syntheses*; Mc Graw-Hill Book Comp.: New York, vol VII, p 104 y siguientes.

- b) Ibid, p137.
22. Lai-Yoong Goh, D'Aniello Jr., M.J., Slater, S., Muetterties, E.L., Tavanaiepour, I., Chang, M.I., Fredich, M.F. y I.W. Day, I.W. (1979) *Inorg. Chem.* **18**, 92.
 23. Miyake, A. y Kondo, H. (1968) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7**, 631.
 24. Fischer, E.O. y Hafner, W. (1955) *Z. Naturforsch.* **10b**, 140.
 25. Fischer, E.O., Hafner, W. y Stahl, H.O. (1955) *Z. Anorg. Chem.* **282**, 47.
 26. Kubas, G.J., Kiss, G. y Hoff, C.D. (1991) *Organometallics* **10**, 2870.
 27. Ginley, D.S., Bock, C.R. y Wrighton, M.S. (1977) *Inorg. Chim. Acta* **23**, 85.
 28. Piper, T.S. y Wilkinson, G. (1956) *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 104.
 29. Fischer, E.O., y Hafner, W. (1963) *Z. Naturforsch. B* **18**, 157.
 30. Cooley, N.A., MacConnachie, P.T.F. y Baird, M.C. (1988) *Polyhedron* **7**, 1965.
 31. Jaeger, T.J. y Baird, M.C. (1988) *Organometallics* **7**, 2074.
 32. Watkins, W.C., Jaeger, T., Kidd, C.E., Fortier, S., Baird, M.C. Kiss, G., Roper, G.C. y Hoff, C.D. (1992) *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 907.
 33. Jemmis, E.D., Pinhas, A.R. y Hoffman, R., (1980) *J. Am. Chem.Soc.* **102**, 2576.
 34. Morris-Sherwood, B.J., Powell, C.B. y Hall, M.B. (1984) *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5079.
 35. MacConnachie, C.A., Nelson, J.M. y Baird, M.C. (1992) *Organometallics* **11**, 2521.
 36. Watkins, W.C., Hensel, K., Fortier, S., Macartney, D.H. Baird, M.C. y McLain, S.J. (1992) *Organometallics* **11**, 2418.
 37. Cooley, N.A., Watson, K.A., Fortier, S. y Baird, M.C (1986) *Organometallics* **5**, 2563.
 38. Yoong Goh, L., Hambley, T. W. y Robertson, G. B. (1987) *Organometallics* **6**, 1051.
 39. Chen, W. y Yoong Goh, L. (1988) *Organometallics* **7**, 2020.
 40. Yoong Goh, L., Wong, R. C. S. y Sinn, E. (1993) *Organometallics* **12**, 888.
 41. Baird, M.C. (1988) *Chem. Rev.* **88**, 1217.
 42. Curtis, M.D. y Butler, W.M. (1978) *J. Organomet. Chem.* **155**, 131-145.
 43. Efraty, A. Huang, M.H.A. y Weston, C.A. (1977) *Inorg. Chem.* **16**, 79.
 44. Hackett, P., O'Neil, P.S. y Manning, A.R. (1974) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1625.
 45. Knox, S.A.R., Stansfield, R.F.D., Stone, F.G.A., Winter, M.J. y Woodward, P. (1982) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 173.

46. Potenza, J., Giordiano, P., Mastropaolo, D. y Efraty, A. (1974) *Inorg. Chem.* **13**, 2540.
47. J. Potenza, J., Giordiano, P., Mastropaolo, D., Efraty, A. y King, R.B. (1972) *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1333.
48. King, R.B. y Efraty, A. (1972) *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3773.
49. Scherer, O.J., Schwalb, J., Wolmerhäuser, G., Kaim, W. y Gross, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, **25**, 363. 50. King, R.B., Iqbal, M.Z., y King, A.D. (1979) *J. Organomet. Chem.* **171**, 53.
51. Robbins, J.L. y Wrighton, M.S. (1981) *Inorg. Chem.* **20**, 1133.
52. Greenhough, T.J., Kolthammer, B.W.S. y Legzdins, P. (1979) *Inorg. Chem.* **18**, 3543.
53. King, R.B., Iqbal, M.Z. y King Jr., A.D. (1979) *J. Organomet. Chem.* **151**, 53
54. Curtis, M.D., Fotines, N.A., Messierle, L. y Sattelberg, A.P. (1983) *Inorg. Chem.* **22**, 1559.
55. Brunner, H., Wachter, J., Guggolz, E. y Ziegler, M.L. (1982) *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1765.
56. Morse, D.B., Rauchfuss, T.B. y Wilson, S.R. (1990) *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1860.
57. Endrich, K., Guggolz, E., Serhadle, O., Ziegler, M.L. y Korswagen, R.P. (1988) *J. Organomet. Chem.* **349**, 323.
58. Ceroni Galloso M. (1996) *Síntesis y Reactividad de Bis(Dicarnobil- η^5 -ciclopentadienilcromo)(Cr \equiv Cr): Reacciones con Tioéteres, Precursores de Nitrenos y Trifenilalquilidénfosforanos*; Tesis de Maestría PUCP; Lima.
59. Sherer, O.J., Schwalb, J., Wolmershäuser, G., Kain, W. y Gross, R. (1986) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 363.