

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

División de Estudios Superiores

**PREPARACION DE COMPUESTOS ORGANOMETALICO-FOSFONITRILICOS  
"REACCIONES DE DIFENILMERCURIO CON HEXACLOROCICLOTRIFOSFACENO"**

**T E S I S**

para obtener el grado académico de  
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS  
(INORGANICA)

p r e s e n t a

ING. CARLOS ENRIQUE ARMAS RAMIREZ  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO-PERU

MEXICO

1974



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA

FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES  
TEL. 548-82-10  
CIUDAD UNIVERSITARIA, MEXICO 20. D. F.

000510

SR. DR. HUMBERTO ESTRADA OCAMPO,  
SUBDIRECCION DE ESTUDIOS SUPERIORES,  
TORRE DE RECTORIA, PLANTA PRINCIPAL,  
CIUDAD UNIVERSITARIA,  
P R E S E N T E.

EL SR. CARLOS ENRIQUE ARMAS RAMIREZ, ha cubierto los créditos correspondientes a la Maestría en Química Inorgánica, y se le ha asignado el siguiente jurado para su examen de Maestría:

Presidente:	DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS.
1er. vocal:	DR. LIBERTO DE PABLO.
2do. vocal:	DR. JACOBO GOMEZ LARA.
3er. vocal:	DR. FRANCISCO ESPARZA.
Secretario:	DR. JAIME KELLER.
Suplente:	DR. MIGUEL SALOMA.

Muy atentamente.

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
Ciudad Universitaria, D.F., a 13 de marzo de 1974.

El Jefe de la División.

*FR*

DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS.

*[Firma manuscrita]*

c.c.p. Coordinador del área. Dr. Francisco Esparza.  
c.c.p. Jefe de la Unidad Académica. Dra. Eva Estrada,  
c.c.p. Integrantes del jurado de examen,

FJG/mcg.

## DEDICATORIA

Con gratitud a mi primera maestra  
mi idolatrada madre, que me forjó  
con tesón y sacrificio.

Con profundo amor a mi esposa  
e hijos por haber sacrificado  
dos años de vida familiar y -  
darme ánimos cuando más lo ne  
cesitaba. La realización de -  
este trabajo es, en parte, el  
reflejo de su propio esfuerzo.

## RECONOCIMIENTO

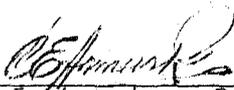
Con la presentación de este trabajo, me es grato expresar mi sincero reconocimiento a los maestros mexicanos y, en especial al Dr. Francisco Esparza Herreda - Asesor del tema - por su valiosa intervención y guía en la realización de la presente tesis.

Al Dr. José F. Herrán, Director de la Facultad de Química y al Dr. Francisco Javier Garfias, Jefe de la División de Estudios Superiores y del Centro Latinoamericano de Química, por su franca ayuda en todas las gestiones académicas y económicas.

La realización de los estudios de maestría fue posible, gracias a la beca UNESCO-UNAM y UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO-PERU. Mis sinceros agradecimientos a estos organismos y, en especial, a los directivos de las respectivas instituciones.

Finalmente termino estas líneas, con un recuerdo emocionado de los años de estudio junto a mis condiscipulos mexicanos y latinoamericanos. A mis compañeros de promoción en la Maestría de Ciencias Químicas (Inorgánica): Jaime Rojas Flores (Colombia), Ignacio Rodríguez Robles (México) y Alex Biskupovič Orchard (Chile), mis deseos de superación y éxitos personales.

A todos, gracias por su comprensión y cariño.

  
Carlos Enrique Armas Ramirez (Purú)

# C O N T E N I D O

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

## P A R T E T E O R I C A

I.-	COMPUESTOS ORGANOMETALICOS	
I-1	Definición y desarrollo de la Química Organometálica.....	1
I-2	Clasificación y teoría de enlace.....	3
I-2-a	Iónico.....	5
I-2-b	Covalente.....	6
I-2-c	Deficientes en electrones.....	7
I-2-d	Metales de transición.....	8
I-3	Orbitales "d" en los enlaces.....	9
I-4	Teoría del orbital molecular.....	14
I-5	Clasificación de los compuestos organometálicos de los metales de transición.....	16
I-6	Enlace en complejos organometálicos $\pi$ .....	18
I-6-a	Descripción del enlace de etileno en los metales de transición.....	20
I-6-b	Compuestos con unión tipo sandwich.....	23
I-6-c	Estructura electrónica del ferroceno....	25
II.-	ALGUNOS ASPECTOS DE LA QUIMICA DEL MERCURIO	
II-1	El átomo de mercurio.....	30
II-2	Valencia y ángulos del enlace del mercurio.....	32
II-3	Estabilidad del enlace Hg-C.....	34
II-4	Formación del enlace Hg-C.....	35
III.-	COMPUESTOS FOSFONITRILICOS	
III-1	Antecedentes históricos.....	38
III-2	Definición y principales clases de heterocíclicos inorgánicos.....	40
III-3	Teorías de enlace de los fosfazenos.....	42
III-3-a	Delocalización cíclica.....	42
III-3-b	Modelo de delocalización no cíclica....	48
III-4	Enlace $\pi$ exocíclico.....	51
IV.-	ESTRUCTURA DEL HEXACLOROCICLOTRIFOSFAZENO	
IV-1	Estudios por difracción de rayos X.....	53
IV-2	Espectroscopía vibracional.....	54
IV-3	Resonancia magnética nuclear.....	58
IV-4	Espectroscopía visible y ultravioleta.....	58

## P A R T E   E X P E R I M E N T A L

### I.- PREPARACION DE REACTIVOS

I-1	Preparación del difenilmercurio.....	60
I-2	Preparación del hexaclorociclotrifosfazeno.....	61

### II.- REACCIONES DEL DIFENILMERCURIO CON EL HEXAFLOROCICLOTTRIFOSFAZENO

II-1	Sustitución de los átomos de cloro.....	66
II-2	Sección experimental.....	74

C O N C L U S I O N E S .....	76
-------------------------------	----

B I B L I O G R A F I A .....	77
-------------------------------	----

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

Como toda disciplina activa, los conocimientos de Química Inorgánica han progresado y, una franca evolución, ha marcado las dos últimas décadas con la aparición de un gran número de trabajos sobre -compuestos organometálicos y ciclos inorgánicos. La mayoría realizados con ayuda de nuevas técnicas de investigación, como la Espectroscopía Infra Roja y Raman, la Resonancia Magnética Nuclear, la Cromatografía Analítica y Preparativa y, en especial los Rayos X, la Difracción Electrónica y la Espectroscopía de Micro-Ondas. Técnicas -- que permiten elucidar en forma indiscutible la arquitectura molecular.

El conocimiento en general y las ciencias en particular, se dividen, se diferencian, se especializan y estas a su vez, se integran y se conjugan. Así, el estudio de los compuestos organometálicos, -- trata de aquellas sustancias que tienen enlaces carbono-metal y los compuestos cíclicos inorgánicos, estudia las moléculas formadas por los encadenamientos cíclicos de determinados elementos. Ambos constituyen estudios completamente separados y han sido el desarrollo más exitante en la química de los recientes años.

En base a estos revolucionarios avances, ha suscitado el interés de conjugarlos, investigando las reacciones entre el difenilmercurio y el hexaclorociclotrifosfazeno.

El trabajo se desarrolla en dos partes: introducción a la teoría de los diversos tipos de enlace carbono-metal, algunos aspectos de la química de los compuestos organomercurio, la naturaleza del enlace en los fosfonitrílicos y la estructura del hexaclorociclotrifosfazeno. La segunda parte es la experimental, consistente en el proceso de sustitución de los átomos de cloro, por el grupo  $\text{Hg}-\overset{-}{\text{C}}\overset{+}{\text{C}_6\text{H}_5}$  en el primer compuesto de la serie homóloga, el hexaclorociclotrifosfazeno, al reaccionar con el difenilmercurio. Es probable alcanzar esta sustitución, por la gran estabilidad del enlace  $\text{Hg}-\overset{-}{\text{C}}\overset{+}$  y el estudio realizado de las bandas de infrarojo en las muestras sustituidas. Esta conjugación es tentativa, para confirmarla requiere de otras técnicas que pueden confirmar en forma definitiva la formación del enlace fósforo-metal.

El tema impulsa investigar este nuevo tipo de reacciones, las cuales pueden en el futuro, recibir particular interés, tanto en la estructura de los compuestos formados como en la aplicación de los mismos. Si este objetivo se alcanza, en algún caso, pensaré que mi esfuerzo habrá propiciado un estudio más exhaustivo de este vibrante, activo e interesante tema.

## P A R T E   T E O R I C A

### I.- C O M P U E S T O S   O R G A N O M E T A L I C O S.

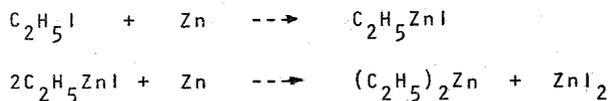
#### I-1   D E F I N I C I O N   Y   D E S A R R O L L O   D E   L A   Q U I M I C A   O R G A N O M E T A L I C A.

En los últimos años la Química Organometálica, ha sido una de las ramas de la Química, que más rápidamente se ha desarrollado.

Estrictamente hablando compuestos organometálicos se le debe llamar a todas aquellas sustancias orgánicas que en su molécula tengan cuando menos, un enlace entre átomos de metal y de carbono. En todos los casos deberá quedar lo suficientemente claro, que el átomo de metal se une con el residuo orgánico a través del carbono, y no de ninguna otra manera.

El primer compuesto organometálico aislado en forma pura fué el  $K \left[ Pt(C_2H_4)Cl_3 \right]$ , conocido como la sal de Zeise's en honor a su descubridor en 1827 (1).

Edward Frankland en 1849, al combinar zinc con yoduro de etilo, en ausencia de agua, obtuvo una sustancia líquida de propiedades sorprendentes. En contacto con el aire inmediatamente se inflamaba, con el agua reaccionaba con explosión y aunque no había duda que era una sustancia orgánica, claramente se veía que contenía --- zinc, pues al incendiarse dicha sustancia con el aire, se forma un espeso humo blanco, óxido de zinc.



Frankland llegó a la conclusión de que esta sustancia y otras semejantes, son compuestos de radicales alquilo con metales. Encontró que el zinc también reaccionaba con los yoduros de propilo, butilo, amilo y fenilo, lo mismo que los elementos Sn, As y P reaccionaban con los yoduros orgánicos. Estas preparaciones son los primeros ejemplos de síntesis directas de compuestos organometálicos, de forma que estas investigaciones abren el camino de la Química Organometálica (2).

Los primeros compuestos organosilicio con enlace C-Si-trietilsilano- fueron preparados en 1863 por Friedel y Crafts. El fundamento teórico de la química organosilicica, fué realizado por Kipping, en el período de 1899-1944. Las investigaciones de organosilicio, durante los años 1931-1940 se realizaron principalmente por Hyde -- (3-pág.212).

Los compuestos diorganozinc, fueron ampliamente usados en síntesis, durante el siglo XIX, hasta el descubrimiento de los reactivos Grignard (combinación de magnesio metálico con halogenuros orgánicos) en 1900, que suministraron productos intermedios versátiles, para una gran variedad de síntesis orgánica. Estos reactivos jugaron un gran papel en la química orgánica y química organometálica, por más de medio siglo. (3-pág. 35)

En 1950, entra en nueva etapa de investigación, la química -- del organo-aluminio, por Ziegler y Natta. Estos compuestos tienen una amplia variedad de usos, principalmente en catálisis, para la --

polimerización de olefinas. (3-pág. 158)

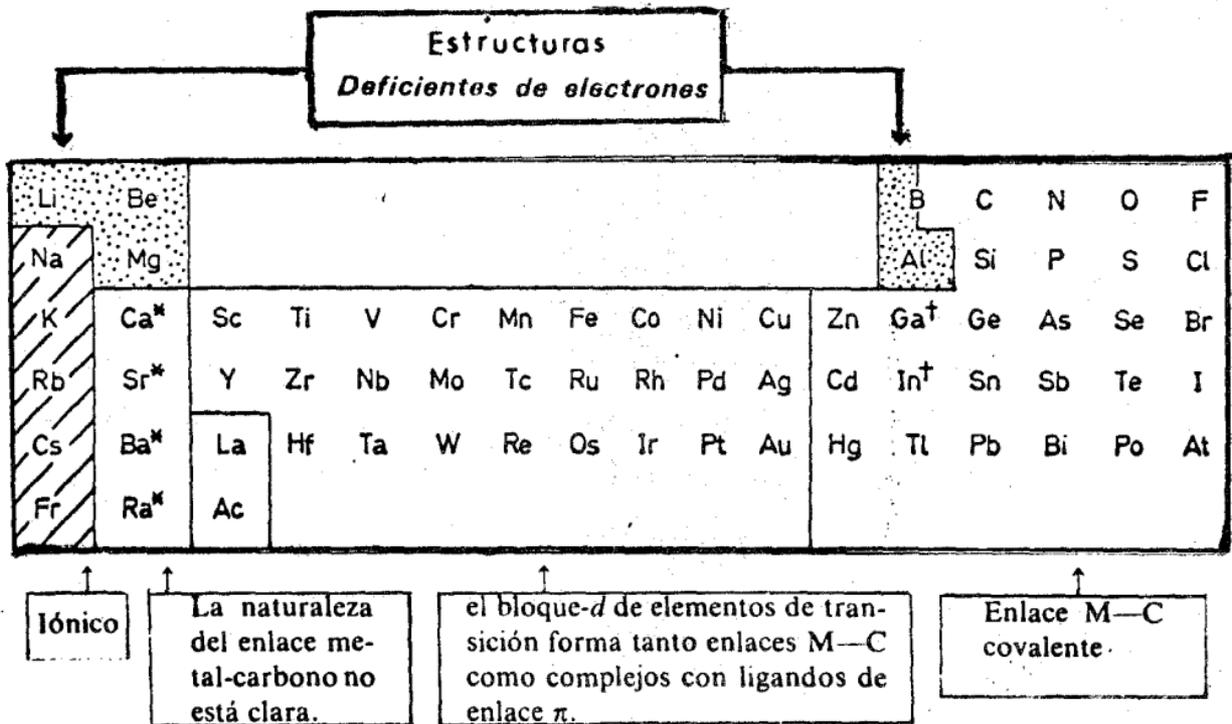
En 1951, Kealy y Pauson (4) y en 1952, Miller, sintetizan el ferroceno,  $(C_5H_5)_2Fe$ ; compuesto que es el precursor de los complejos sandwich (complejos  $\pi$ ). La determinación posterior de su estructura, marca una actividad sin precedentes en el progreso de la química organometálica y, contribuye enormemente a la comprensión del enlace químico.

## 1-2 CLASIFICACION Y TEORIA DE ENLACE

Los compuestos organometálicos pueden clasificarse por la naturaleza del enlace carbón-metal. El carbono es un elemento electronegativo (2.5 en la escala de Pauling) y puede esperarse que forme enlaces iónicos con los elementos más electropositivos, o enlaces covalentes con otros elementos, donde la diferencia de electronegatividad es pequeña.

Basandose en la naturaleza del enlace, se puede correlacionar bien con la posición del metal en la tabla periódica, para clasificar los compuestos organometálicos de acuerdo a la tabla I (5-7).

**TABLA I. Tipos de compuestos organometálicos y la Tabla periódica\***



1-2-a TIPO IONICO.- Los organometálicos de los metales alcalinos, Li, Na, K, Rb, Cs, son las sustancias más activas de todos los compuestos organometálicos.

Los metales alcalinos pertenecen al grupo I A de la tabla periódica y tienen un electrón "s" exterior a la capa central electrónica de gas noble. Poseen un carácter básicamente positivo y su electronegatividad es baja, comparada con la del carbono. Cualquier enlace entre el carbono y un metal alcalino se encuentra, por tanto polarizado en el sentido  $\overset{\delta-}{C} - \overset{\delta+}{M}$ , y además los metales tienen tendencia mayor a formar iones positivos que negativos. En consecuencia tenderá a romperse en la forma  $C \overset{\ominus}{\curvearrowright} M$ . El carbono, por tanto, puede considerarse, en cierto modo, como potencialmente "aniónico" cuando se encuentra enlazado con metales.

Cuanto más baja sea la electronegatividad del metal, más polarizado estará el enlace C-M y mayor será su carácter iónico.

Debe tenerse en cuenta que el carbono (unido al metal) posee en todos estos casos, carácter nucleofílico, si bien el átomo del metal puede contribuir a este ataque nucleofílico, interaccionando en sentido opuesto, con el grupo saliente, el metal posee carácter electrofílico-deficiente en electrones- y por tanto "atractor de electrones".

La formación de los compuestos iónicos se favorece especialmente cuando el anión hidrocarburo puede estabilizarse, como, por ejemplo, cuando la carga negativa puede ser delocalizada sobre varios átomos de carbono en un sistema aromático o no saturado. La alta estabilidad de los derivados ciclopentadienilos, como el  $KC_5H_5$  en

el que, seis electrones  $\pi$  producen un sistema aromático delocalizado. En los derivados del acetileno, como el  $\text{Na C}\equiv\text{CH}$ , la estabilización es propiamente el resultado de la alta electronegatividad del orbital sp.

1-2-b COVALENTE.- Los metales y no metales poco menos electronegativos que el carbono, forman derivados organometálicos covalentes, en los que el enlace C-M se forma al compartir electrones de las capas de valencia de ambos átomos o sus orbitales atómicos se superponen- enlace covalente.

La mayoría de los compuestos organometálicos poseen una polaridad en el enlace covalente C-M. Esto implica que la nube electrónica que representa el par electrónico, es más densa en el átomo de carbono  $\delta^-$   $\delta^+$   
C — M .

El grado de distribución del par electrónico en los enlaces  $\sigma$ , se puede establecer mediante los valores de la escala de electronegatividad, cuya aplicación más importante es predecir la naturaleza de los enlaces formados, mediante el concepto que introdujo Pauling "carácter parcial iónico", como medida de la polaridad del enlace. La relación existente entre el carácter iónico de un enlace y la diferencia de electronegatividades, está dada por la ecuación de Pauling (8,9).

$$\% \text{ carácter iónico} = 100 \left[ \frac{1}{1 + e^{-1/4(X_A - X_B)^2}} \right]$$

o por la ecuación de Hannay y Smyth.

$$\% \text{ carácter iónico} = 16 (X_A - X_B) + 3.5 (X_A - X_B)^2$$

Estas medidas de polaridad del enlace C-M, son semicuantitativamente útiles, para correlacionar la reactividad química con la estructura.

1-2-c DEFICIENTES EN ELECTRONES.- Los orbitales atómicos pueden superponerse, para formar enlaces, de diferentes formas. El más simple es aquel que ocurre cuando hay una superposición máxima a lo largo de la línea de unión de los átomos, esto es un enlace  $\sigma$ . En adición a la formación del enlace  $\sigma$  pueden superponerse orbitales "p" para formar un enlace  $\pi$ . La tercera posibilidad es la superposición de un orbital de un átomo a dos o más orbitales de otros átomos, formando un enlace multicentrado. Este enlace no es común, pero ocurre en muchos compuestos organometálicos, especialmente los de Li, Be, Mg y Al. Sus enlaces multicentrados son deficientes en electrones, es decir no tienen suficientes electrones para unir todos los átomos por medio de enlaces covalentes - enlaces de pares de electrones- (10)

En el diborano, el orbital 2s y los tres 2p de los dos átomos de boro se hibridizan, dando a cada uno un conjunto de cuatro orbitales  $2sp^3$  equivalentes, dispuestos tetraédricamente. Cada átomo de boro utiliza dos de sus orbitales híbridos,  $2sp^3$ , para fijar dos átomos de hidrógeno. Estos son los cuatro átomos de hidrógeno terminales, cuyos enlaces con el boro se debe a pares de electrones de tipo normal, comprobados por las medidas de la constante de enlace. Quedan dos orbitales  $sp^3$  en cada átomo de boro, y cada átomo-puente de hidrógeno posee un orbital "s", de forma que falta aún por considerar seis orbitales atómicos. Para completar estos orbitales quedan -

cuatro electrones de valencia, puesto que se han empleado ocho en los enlaces B-H terminales. Los puentes B-H-B deben, por tanto, explicarse por medio de dos orbitales localizados, cada uno formado por la combinación de dos orbitales atómicos híbridos  $sp^3$  de los dos átomos de boro y el orbital  $1s$  del hidrógeno. Puesto que la combinación lineal de los orbitales atómicos de los tres átomos conduce a un estado de energía mínima único, los cuatro electrones de valencia, divididos en dos pares, son suficientes para completar los dos enlaces "tricéntricos" que están concentrados a los dos lados del eje boro-boro. (11). Este concepto es útil para explicar las uniones puente en el dímero  $[Al(CH_3)_3]_2$ , el polímero de  $[BeCH_3)_2]_n$ , el  $Li_4(CH_3)_4$ . Estos metales forman cationes fuertemente polarizantes, debido a sus altas densidades de carga, factor importante en la formación de estructuras deficientes de electrones.

Figura 1.

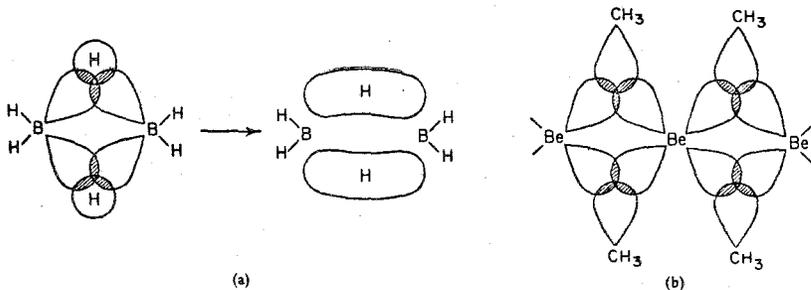


FIGURA 1.- (a) Enlaces-puente en el diborano. (b) Enlaces-puente en el dimetilberilio polímero.

1-2-d METALES DE TRANSICION- BLOQUE "d".- Un metal de transición puede enlazarse a un ligando del átomo de carbono a través de un enlace nor-

mal-par electrónico- o a través de un enlace múltiple. El enlace normal se forma por intercambio de un electrón de cada átomo C-M, o por la donación completa del ligando al orbital vacío del metal. Tal enlace se denomina  $\sigma$ , porque el par electrónico se localiza en el eje de los enlaces. Para ligandos en que el átomo de carbono está hibridizado,  $sp^3$ ,  $sp^2$  ó  $sp$ , el enlace también es  $\sigma$ . En adición a estos orbitales, los orbitales "p" no hibridizados tienen simetría apropiada para superponerse a los orbitales no hibridizados "d", formando enlaces denominados  $\pi$ , localizados abajo y arriba del plano de enlace C-M (12).

### 1-3 ORBITALES "d" EN LOS ENLACES

Los orbitales  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$  son la representación de los orbitales "d", en un esquema en el cual el eje Z, es el eje de cuantización. La participación de los orbitales "d", de los metales de transición hace más complicado los enlaces, los cuales se examinan asumiendo que las funciones angulares "s", "p" ó "d" de los átomos libres no se afectan seriamente al formar moléculas.

La simetría más elaborada de los orbitales "d", permite formar más tipos de enlace que, los que forman los orbitales "s" ó "p".

Puesto que las moléculas lineales tienen campos cilíndricamente simétricos, sus enlaces pueden clasificarse en  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ; cuyas posibilidades se muestran en la figura 2 (13).

ENLACES  $\sigma$  .- Un enlace  $\sigma$  se define, como el enlace que tiene su densidad electrónica cilíndricamente simétrica alrededor del eje que une los núcleos. Los enlaces con participa

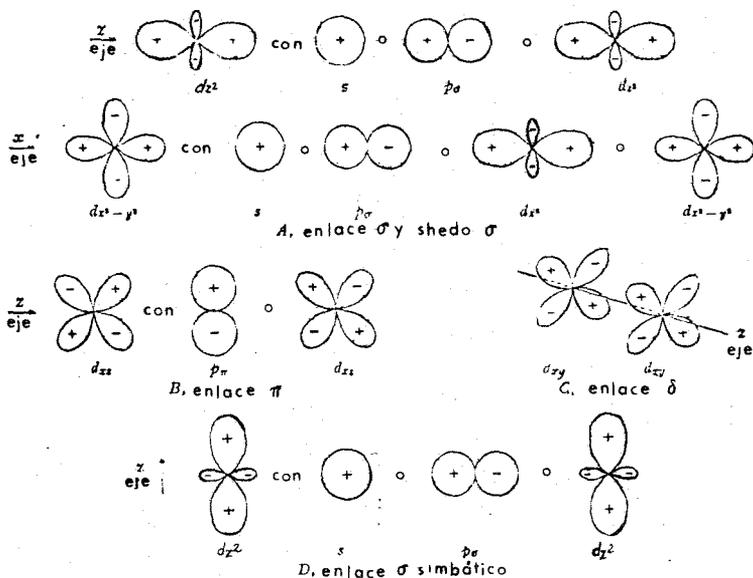


FIG. 2.- Orbitales "d" en los enlaces

ción de los orbitales "d", pueden presentar dos casos particulares. Primero, un orbital como el  $d_{x^2-y^2}$ , cuyos lóbulos están dirigidos a lo largo de la línea de los centros (la cual puede ser el eje x o y del átomo), forma en la región enlazante, un enlace con características similares a una simetría cilíndrica-enlace shedo  $\sigma$ . Segundo, el orbital  $d_z$  cuyos ejes son paralelos a orbitales "s",  $p_z$  o un  $d_{z^2}$  (figura 2-D), forman un enlace  $\sigma$  simbótico, aunque el enlace entre los  $d_{z^2}$  se denomina más adecuadamente enlace  $d_{z^2}-d_{z^2}$ .

Considerando el caso en que el ión metal use híbridos formados por orbitales s,  $d_{z^2}$  y  $p_z$ , los enlaces  $\sigma$  son muy fuertes y concentrados a lo largo de la dirección del enlace. Esto indica que las funciones componentes deben tener sus valores máximos en la mis

ma región del espacio, es decir se pueden hibridar funciones 2s y 2p, pero no 2s y 3p.

Se ha propuesto una explicación en el uso de los orbitales híbridos formados por los orbitales s,  $d_{z^2}$  y  $p_z$ . Figura 3 (14-pág. -- 196).

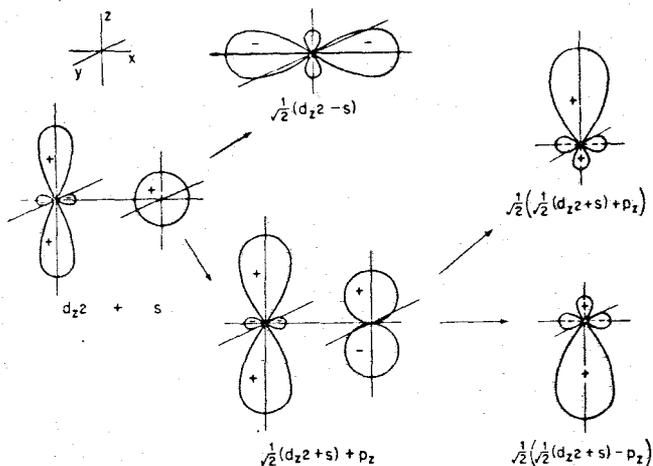


FIG. 3.- Híbridos formados por orbitales s,  $d_{z^2}$  y  $p_z$ .

Los dos electrones en el orbital  $d_{z^2}$  del metal, pueden colocarse en el híbrido  $1/\sqrt{2} \cdot (d_{z^2} - s)$ , mientras el otro híbrido  $1/\sqrt{2} \cdot (d_{z^2} + s)$  puede combinarse con el orbital  $p_z$ , para dar dos nuevos híbridos lineales.

Los orbitales híbridos que comprenden a los orbitales "d", se encuentran generalmente entre los elementos más pesados y son parti

cularmente importantes en el estudio de los compuestos de transición. Mencionaremos cinco de las hibridizaciones más importantes, - en las cuales intervienen uno o más orbitales "d" (15-pág. 93).

1.-  $d^2sp^3$  hibridización octaédrica.- Cuando los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  se combinan con un orbital "s" y un conjunto de orbitales  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ , formando un conjunto de orbitales equivalentes cu yos lóbulos están dirigidos hacia los vértices de un octaedro.

2.-  $dsp^2$  hibridización plana-cuadrada.- Un orbital  $d_{x^2-y^2}$ , un orbital "s" y los orbitales  $p_x$  y  $p_y$  se combinan para dar un conjunto de orbitales híbridos equivalentes, cuyos lóbulos están dirigidos hacia los vértices de un cuadrado que yace en el plano xy.

3.-  $sd^3$  hibridización tetraédrica.- Un orbital "s" y el conjunto de orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$  se combinan para dar un conjunto de orbitales con orientación tetraédrica.

4.-  $dsp^3$  hibridización trigonal bipyramidal.- Los orbitales "s",  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  y  $d_{z^2}$ , se combinan para dar un conjunto de orbitales híbridos no equivalentes, que están dirigidos hacia los vértices de una doble pirámide trigonal.

5.-  $dsp^3$  hibridización piramidal cuadrada.- Los orbitales "s",  $p_x$ ,  $p_z$  y  $d_{z^2}$  pueden combinarse para dar un conjunto de cinco orbitales híbridos no equivalentes, que están dirigidos hacia los vértices de una pirámide cuadrada.

ENLACES  $\pi$  .- Un enlace  $\pi$  es aquel cuya densidad electrónica es cero sobre un plano que contiene al eje inter

nuclear. Los enlaces  $\pi$  surgen, si un orbital como el  $d_{xy}$  se orienta con sus lóbulos positivos y negativos igualmente inclinados a la línea de centros, con otro orbital similar "d" o un orbital  $p_{\pi}$ . Figura 2-B.

ENLACES  $p_{\pi} - d_{\pi}$ . - En este tipo de enlaces interviene el último o penúltimo orbital  $d_{\pi}$  del átomo central, enlazándose con el último orbital  $p_{\pi}$  del ligando ( $3p_{\pi} - 3d_{\pi}$ ). Los enlaces  $p_{\pi} - d_{\pi}$ , cuando el orbital "d" está en el nivel cuántico más exterior, tienden a maximizarse con mayor superposición, debido a que el orbital  $d_{\pi}$  es más difuso que el  $p_{\pi}$ . Figura 4.-

Un orbital  $d_{\pi}$  y un orbital  $p_{\pi}$ , pueden hibridizarse exactamente como lo hacen los orbitales  $p_{\sigma}$  y "s", dando orbitales fuertemente dirigidos en forma opuesta, cuando interviene el penúltimo orbital "d". Figura 5.

ENLACES  $d_{\pi} - d_{\pi}$ . - El enlace  $d_{\pi} - d_{\pi}$ , puede ocurrir entre orbitales "d" que se encuentran en el penúltimo o último nivel cuántico de los dos átomos involucrados. Estos enlaces ocurren entre elementos del segundo período, al promoverse un electrón de cada átomo del orbital  $3p$  al  $3d$ , formando dos enlaces  $\pi$ , un  $3p_{\pi} - 3p_{\pi}$  y un  $3d_{\pi} - 3d_{\pi}$ . Si la superposición "p" es pequeña se desprecia la importancia de este enlace, dando preferencia al enlace  $d_{\pi} - d_{\pi}$ . Figura 6

ENLACES  $\delta$ . - Surgen solamente entre orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  o  $d_{x^2-y^2}$ , cuyos planos lobulares se orientan paralelamente. Figura 2-C.

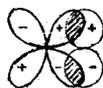


FIG. 4.- Superposición  $3d_{\pi} - 3d_{\pi}$  .

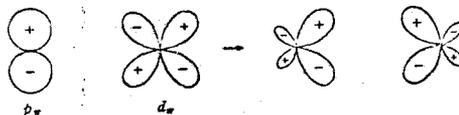


FIG. 5.- Hibridización de orbitales  $p_{\pi}$  con  $d_{\pi}$  .



FIG. 6.- Superposición  $3d_{\pi} - 3d_{\pi}$  .

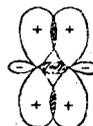


FIG. 7.- Superposición  $3d_{z^2} - 3d_{z^2}$

ENLACES  $d_{z^2} - d_{z^2}$ . - Las integrales de superposición son pequeñas, porque el lóbulo negativo de una función se superpone con el positivo de la otra. Sin embargo no se puede deprecia completamente, siendo su importancia menor que los enlaces  $\sigma$  o  $\pi$  en los que intervienen los orbitales "d" o sus híbridos Figura 7.

#### 1-4.- TEORIA DEL ORBITAL MOLECULAR

La teoría del orbital molecular trata de la formación de moléculas al aproximar átomos separados y surgir interacciones entre los orbitales atómicos, para formar nuevos orbitales, que comprenden la estructura completa de la molécula. Estos orbitales se llenan con los electrones en orden creciente de energía y sujetos al principio de Pauli y reglas de Hund's (16).

Generalmente se asume que los orbitales moleculares pueden expresarse como combinaciones lineales de los orbitales atómicos separados (aproximación C L O A). La energía electrónica total de la molécula se minimiza con respecto a los coeficientes en esta aproximación, determinando la forma actual del orbital molecular. Si el orbital molecular  $\psi_i$  se expresa en términos de un conjunto de orbitales atómicos  $\phi_1 \dots \phi_N$  como :

$$\psi_i = \sum_{j=1}^N C_{ij} \phi_j \quad i = 1 \dots N$$

Al minimizar la energía con respecto a los  $C_{ij}$ 's, permite igualar el determinante secular a cero.

$$\left| H_{ij} - S_{ij}E \right| = 0$$

donde;  $H_{ij}$  y  $S_{ij}$  son las integrales de resonancia y de superposición respectivamente, entre los orbitales  $\phi_i$  y  $\phi_j$ .

$$H_{ij} = \int \phi_i H \phi_j \delta\tau$$

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j \delta\tau$$

donde: H representa el operador hamiltoniano del sistema, se toma sobre todas las coordenadas elegidas. La solución de este determinante para E da las energías de los orbitales formados.

La naturaleza de los enlaces en muchos sistemas organometáli-

cos pueden ser entendidos en términos de la teoría del orbital molecular y surgen esencialmente de las interacciones de los orbitales "s", "p" y "d" del átomo central con los orbitales  $\pi$  de los sistemas conjugados.

La integral de superposición  $S_{ij}$  es muy importante en la teoría de enlace, dado que al combinarse dos orbitales equivalentes  $\phi_1$  y  $\phi_2$ , producen siempre una combinación enlazante - cuando la superposición es positiva y aumenta la densidad electrónica en la región internuclear- y, una combinación antienlazante - cuando la superposición es negativa y la densidad electrónica disminuye entre los núcleos, formando una superficie nodal en esta región.

La integral de superposición para los orbitales ( $2p_\sigma$ ,  $2d_\sigma$ ) ( $2p_\pi$ ,  $3d_\pi$ ) son importantes en el cálculo de interacciones entre sistemas organometálicos, principalmente en las interacciones de hidrocarburos no saturados con la primera serie de metales de transición.

#### 1-5.- CLASIFICACION DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE LOS METALES DE TRANSICION.

Los compuestos organometálicos de los metales de transición - se pueden clasificar en cinco grupos principales, tal como se muestra en la Tabla II (3-pág. 822).

T A B L A II

COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE LOS METALES DE TRANSICION

- 
- 1.-  $(\text{CH}_3)\text{Cl}_3\text{Ti}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Pt}(\text{R}_3\text{P})_2$
  - 2.-  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$
  - 3.-  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$
  - 4.-  $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{RC}\equiv\text{CR})$
  - 5.-  $(\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Co}(\text{CO})_3$ ,  $[(\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$
- 

Los compuestos en "1", son los alquil y aril derivados de los metales de transición, unidos por enlaces  $\sigma$  normales C-M. Existen pocos alquil derivados simples de los metales de transición por su baja estabilidad térmica y química.

Los compuestos en "2", se denominan carbonilos metálicos, por la coordinación de algunos moles de monóxido de carbono a determinados metales de transición. El enlace de los carbonilos metálicos se muestra en la figura 8.

El enlace de los carbonilos se forma por la superposición del orbital  $\sigma$  lleno del carbono, sobre el orbital  $\sigma$  vacío del metal, y la superposición de los orbitales  $d_{\pi}$  llenos del metal con los orbitales antienlazantes  $p_{\pi}^*$  vacío del monóxido de carbono. Este enlace se denomina retroenlace o enlace por retrodonación.

Los compuestos en "3", son complejos  $\pi$ , llamados también complejos sandwich, son aquellos en los cuales los anillos aromáticos, tales como el ciclopentadienilo o el anillo bencénico, se coordinan a los metales. Desde el descubrimiento del ferroceno en 1951, se --

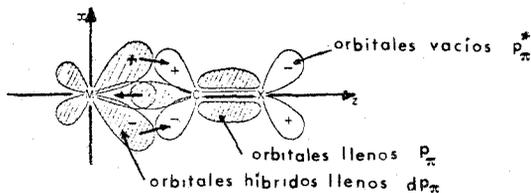


FIG. 8.- Enlace de los carbonilos

han preparado numerosos derivados ciclopentadienilos de otros metales de transición. El enlace de estos compuestos se discutirá más adelante.

Los compuestos en "4", son también complejos  $\pi$ , en los cuales varias especies orgánicas no saturadas, tales como las olefinas, dienos o acetilenos, se coordinan a los metales de transición. Desde 1950 muchos complejos de esta clase se han sintetizado, motivo que nos impulsa a tratar el enlace en un párrafo posterior.

Los compuestos en "5", son complejos que contienen otros y varios enlaces específicos, tales como los  $\pi$ -alil o  $\pi$ -pentadienilo-metal.

Los complejos de las clases 3, 4, 5, se les llaman complejos  $\pi$ , porque las especies orgánicas coordinan a los metales mediante los orbitales moleculares  $\pi$ .

#### 1-6.- ENLACE EN COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS $\pi$ .

El sistema etilen-metal, provee un modelo útil para describir el enlace en complejos organometálicos  $\pi$ . Tal enlace se presenta difícil describirlo en términos de la teoría clásica de valencia, es más comprensible su descripción en base a la teoría del orbital

molecular.

Considerando la simetría de la molécula, seguida de la aplicación de la teoría de grupos, se puede determinar que orbitales del metal y los ligandos son permitidos combinarse, para formar los orbitales moleculares, aunque en el enlace químico es más significativo tratar de orbitales adecuados y de energía similar.

En la siguiente discusión, el elemento de simetría es un eje rotacional, perpendicular al plano que contiene el ligando orgánico y que pasa a través del átomo metálico - convencionalmente es el -- eje z-. Usando este eje, los orbitales del ligando y del metal, pueden generalmente clasificarse en orbitales  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , Tabla III.

La función de onda del orbital  $\sigma$  no cambia de signo en una rotación de  $180^\circ$  sobre el eje de simetría z. Para el orbital  $\pi$ , la función de onda cambia una vez y para el orbital  $\delta$ , cambia 2 veces, para dicha rotación.

T A B L A III

CLASIFICACION POR SIMETRIA DE LOS ORBITALES DEL METAL  
CON RESPECTO A LA ROTACION ALREDEDOR DEL EJE Z.

Simetría	Orbitales del metal
$\sigma$	s, $d_{z^2}$ , $p_z$
$\pi$	$d_{xz}$ , $d_{yz}$ , $p_x$ , $p_y$
$\delta$	$d_{x^2-y^2}$ , $d_{xy}$

Los orbitales del metal, con la simetría descrita, se representan en la figura 9

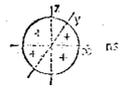
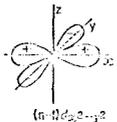
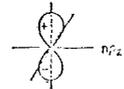
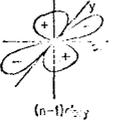
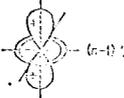
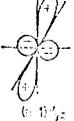
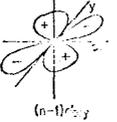
Simetría $\sigma$	Simetría $\pi$	Simetría $\delta$
 $ns$	 $np_z$	 $(n-1)d_{xy}$
 $np_z$	 $(n-1)d_{xy}$	 $(n-1)d_{xy}$
 $(n-1)d_{xy}$	 $(n-1)d_{yz}$	 $(n-1)d_{xy}$

FIG. 9.- Representación de la simetría de los orbitales.

1-6-a DESCRIPCIÓN DEL ENLACE ETILENO EN LOS METALES DE TRANSICIÓN.- Con-  
siderando el enlace etileno en la sal de Zeis's  $K^+ [C_2H_4PtCl_3]^-$ , los  
estudios de difracción de rayos X, indican que el anión tiene la  
estructura dada en la figura 10.

La configuración del Pt es cuadrada-plana, con los ejes de --  
los ejes de los dobles enlaces  $C = C$ , situados perpendicularmente  
a este plano. El anión tiene simetría  $C_{2v}$ , el eje z de acuerdo a la  
convención, es coincidente con el eje de rotación.

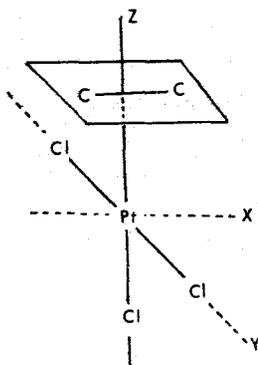


FIG. 10

Los electrones que están involucradas en el enlace  $\sigma$  del sistema  $H_2C=CH_2$ , se asume que no intervienen en el enlace al metal. El enlace metal-etileno se considera que proviene de la interacción entre los orbitales  $2p_z$  ( $2\pi$ ) del carbono y los orbitales del metal de simetría adecuada. Las interacciones permitidas se representan en la figura 11.

La representación tradicional del enlace metal-olefina, fué primeramente propuesta para complejos plata-olefina por Dewar (17) y posteriormente aplicado a los complejos de platino por Chatt y sus colaboradores (18). Esta representación se encuentra en la figura 12. En este gráfico los orbitales  $p_z$  de los dos carbonos, se han combinado primeramente para formar dos orbitales moleculares, un enlazante  $\pi$  y un antienlazante  $\pi^*$ . Los orbitales del metal están hibridizados. Uno de los híbridos del metal se superpone con los orbitales enlazantes llenos del etileno, para dar un enlace  $\sigma$ ; mientras que los otros interactúan con los orbitales antienlazantes vacíos del ligando, resultando un enlace  $\pi$  simétrico al eje z. De forma --

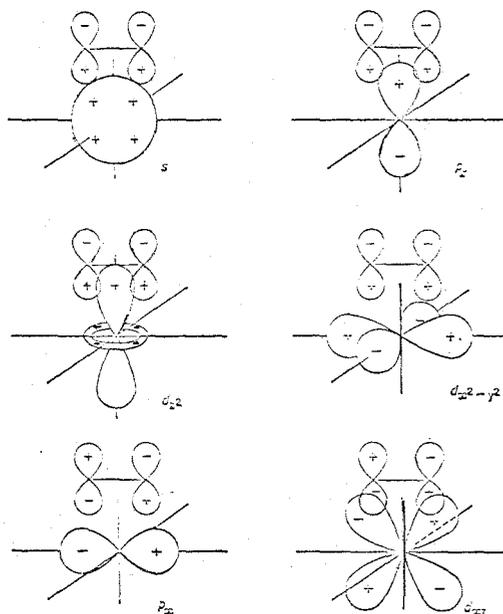


FIG. 11.- Interacciones permitidas entre los orbitales del carbono y los del metal.

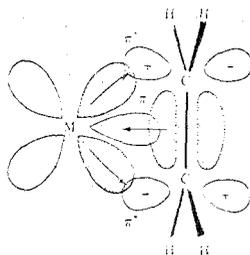


FIG. 12.- Enlace metal-etileno

que el enlace metal-olefina consiste en dos componentes,  $\sigma$  que es la donación del ligando al metal y simultáneamente  $\pi$ , que es la donación del metal al ligando.

1-6-b COMPUESTOS CON UNION TIPO SANDWICH.- El término sandwich se aplica estrictamente a compuestos del tipo  $(C_nH_n)_2M$ , tal como el  $(C_5H_5)_2Fe$  y el  $(C_6H_6)_2Cr$ ; en los cuales el átomo metálico está emparedado simétricamente entre dos sistemas paralelos de anillo carbocíclicos. (19).

Ahora consideremos los orbitales moleculares de un compuesto sandwich, de un ión metálico situado entre dos anillo similares. En la segunda columna de la tabla IV, se clasifican los orbitales del átomo metálico según su simetría  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  con relación al eje de enlace y según su comportamiento en la inversión del centro de simetría del átomo metálico. "g" significa que el orbital no se modifica y "u" que cambia de signo en la inversión. En la figura 13, el orbital d es "g", mientras que los orbitales p son tipo "u".

A partir de cada tipo de orbital del anillo se forman dos orbitales, uno "g" y otro "u", por ejemplo  $\sigma_g$  y  $\sigma_u$  a partir de los orbitales  $\sigma$  de cualquiera de los sistemas de anillo. En la columna 3 de la tabla IV, se dan los orbitales del metal con los que se pueden combinar los orbitales moleculares de los dos anillos. Debe notarse que no todos estos orbitales de los anillos están disponibles en cada sistema. En el  $C_3H_3$ ,  $C_5H_5$  y  $C_7H_7$  los orbitales del anillo se suman a los orbitales  $\pi$ ,  $\delta$  y  $\phi$  respectivamente. En el  $C_4H_4$  está disponible un componente de un orbital  $\delta$ , en el  $C_6H_6$  se dispone de un componente de un orbital  $\phi$  y en el  $C_8H_8$  de un orbital  $\gamma$ .

T A B L A IV

LOS ORBITALES EN MOLECULAS SANDWINCH

Clasificación del grupo	Orbital del anillo	Orbitales del metal	Orbitales enlazantes.	Orbitales antienlazantes.
$A_{1g}$	$\sigma_g$	<u><math>3d_{z^2}</math></u> , $4s$	2	
$A_{2u}$	$\sigma_u$	$4p_z$	1	1
$E_{1g}$	$\pi_g$	<u><math>3d_{xy}</math></u> , <u><math>3d_{yz}</math></u>	1*	1*
$E_{1u}$	$\pi_u$	$4p_x$ , $4p_y$	1*	1*
$E_{2g}$	$\delta_g$	$3d_{xy}$ , $3d_{x^2-y^2}$	1*	1*
$E_{2u}$	$\delta_u$		?	?

Los orbitales subrayados son más estables que los componentes separados. El asterisco indica un orbital doblemente degenerado.

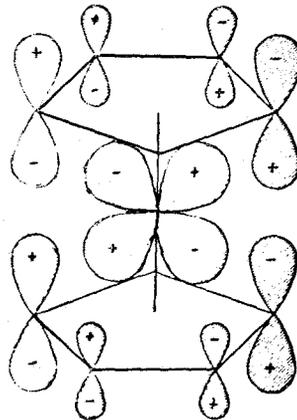


FIG. 13.- Un componente del enlace anillo-metal-anillo en el ferroceno.

Usando como ejemplo el ferroceno,  $(C_5H_5)_2Fe$ , se puede demostrar todas las ideas básicas para el tratamiento del orbital molecular de los sistemas  $\pi$  de polienos, llamados también metalocenos.

1-6-c ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL FERROCENO.- En el ligando  $\pi$ -ciclopentadienilo, el enlace  $\sigma$  normal para el carbono y los átomos de hidrógeno, se puede asumir que no afectan en enlace metal-ligando.

Los cinco orbitales moleculares  $\pi$  de un grupo de ciclopentadienilo aislado, se construyen de los cinco orbitales atómicos 2p. El orbital más bajo carece de nodo, pero al incrementar la energía ligeramente, se degenera en un set doble de orbitales con un plano nodal que contiene el eje principal, luego sigue otra doble degeneración con dos planos nodales y de energía mayor. Esta doble degeneración de los orbitales se continua al incrementar la energía y el número de planos nodales, hasta que el número de orbitales moleculares es igual al número de orbitales atómicos "p", esto es, al número de carbonos en el anillo. Los orbitales alternan su simetría al aumentar la energía. Si n es par, hay n/2 orbitales  $\pi$  enlazantes y n/2 antienlazantes. Si n es impar hay (n-1)/2 enlazantes, (n-1)/2 antienlazantes y un orbital no enlazante.

El aumento del número de nodos da como resultado, orbitales con simetrías:  $\sigma$  (simetría ciclíndrica completa),  $\pi$  (un plano nodal),  $\delta$  (dos planos nodales). Estos orbitales pueden combinarse con los orbitales atómicos de la misma simetría, sobre el metal. Si se considera los orbitales enlazantes de más baja energía, este orbital no tiene nodos y si las funciones de onda para este orbital so-

bre el anillo 1 y sobre el anillo 2 se escriben con el mismo signo, se produce un orbital del grupo ligando gerade, de la misma simetría ( $a_1$ ) del orbital atómico "s". Por otro lado, si las funciones de onda se escriben con signos opuestos, los orbitales del grupo ligando son ungerade, de la misma simetría ( $a_{2u}$ ) de los orbitales atómicos "p". De la misma manera otros orbitales de grupos ligando pueden ser construidos, sumando o restando los orbitales más altos de los anillo. Las combinaciones resultantes para el ferroceno se muestran en la figura 14 (21).

Si bien las consideraciones simétricas permiten decidir que orbitales moleculares son posibles, conociendo las energías relativas y las integrales de superposición, el ordenamiento de los niveles de energía en el ferroceno no ha sido elucidado totalmente y hay todavía incertidumbre en varios de estos valores calculados para investigar la naturaleza del enlace metal-anillo. El diagrama de niveles de energía mostrado en la figura 15, es típica para el ferroceno (7-pág. 91, 22).

El diagrama muestra que los orbitales moleculares de simetría  $E_{1g}$  y  $E_{1u}$  son todos enlazantes. Estos dos orbitales  $\pi$  son los más importantes en el enlace del ferroceno y en otros complejos bis- $\pi$ -ciclopentadienilos. El enlace  $E_{1g}$  está polarizado y transfiere carga del metal al anillo, mientras que el enlace  $E_{1u}$  transfiere carga del anillo al metal. De manera que el anillo  $\pi$ -ciclopentadienilo tiene características de donador-aceptor.

El orbital 4s del metal interacciona con el orbital del anillo  $a_{1g}$  y su integral de superposición es considerablemente grande. Sin embargo las energías de los orbitales son tan diferentes que el

enlace resulta ser débil. El orbital  $d_{z^2}$  interacciona con el orbital del anillo en forma insignificante, la energía no es menor a la del átomo libre, pero la interacción de ambos orbitales la disminuye, debido a una carga resultante sobre el átomo metálico y la modificación de la distribución del electrón alrededor de él. El orbital  $3d_{x^2-y^2}$  y el  $3d_{xy}$  del hierro interactúan con los orbitales antienlazantes  $e_{2g}$  de los anillos para formar un orbital molecular  $e_{2g}$  enlazante, el cual deriva fundamentalmente de los orbitales del metal. Este orbital representa una cierta cantidad de retrodonación del orbital del anillo, compensando ligeramente las propiedades donadoras de los orbitales del anillo  $a_{1g}$  y  $e_{1u}$ . El orbital  $4p_z$  interactúa insignificamente con los orbitales del anillo  $a_{2u}$ , dado que la superposición es pequeña y la diferencia de sus energías es grande.

De este modo, los 18 electrones (10 de los dos anillos y ocho del átomo de hierro) pueden colocarse en los nueve orbitales moleculares de más baja energía. Se observa que los electrones  $a_{1g}$  ( $d_{z^2}$ ) y los  $e_{2g}$  son esencialmente no enlazantes en el ferroceno.

Sobre la base del tratamiento del enlace en el ferroceno, se asume que las combinaciones electrónicas  $(a_{1g})^2$ ,  $(a_{1u})^2$  y  $(e_{1u})^4$  proveen el enlace principal en los otros bis- $\pi$ -ciclopentadienilos.

El diagrama del tratamiento del enlace en el ferroceno permite racionalizar las propiedades magnéticas de los metallocenos.

ORBITALES EN CICLOPENTADIENO

Niveles energía	Simetría orbitales	Orbitales de los grupos ligando	Orbitales atómicos Fe	Orbitales moleculares Ferroceno
-----------------	--------------------	---------------------------------	-----------------------	---------------------------------

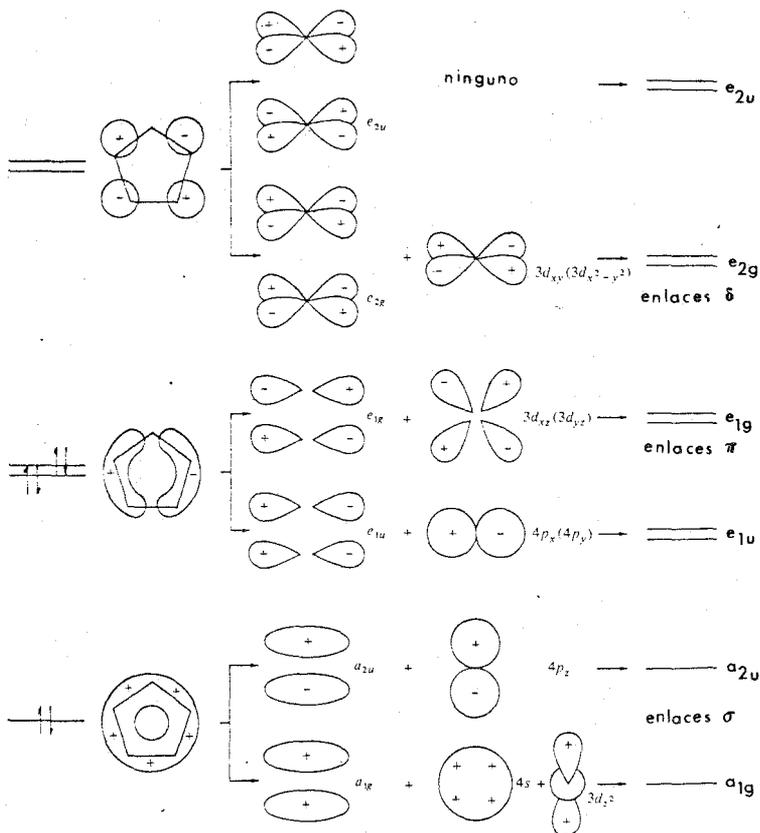


FIG. 14.- Orbitales de los grupos ligandos y apareamiento con los orbitales atómicos del hierro, para el ferroceno.

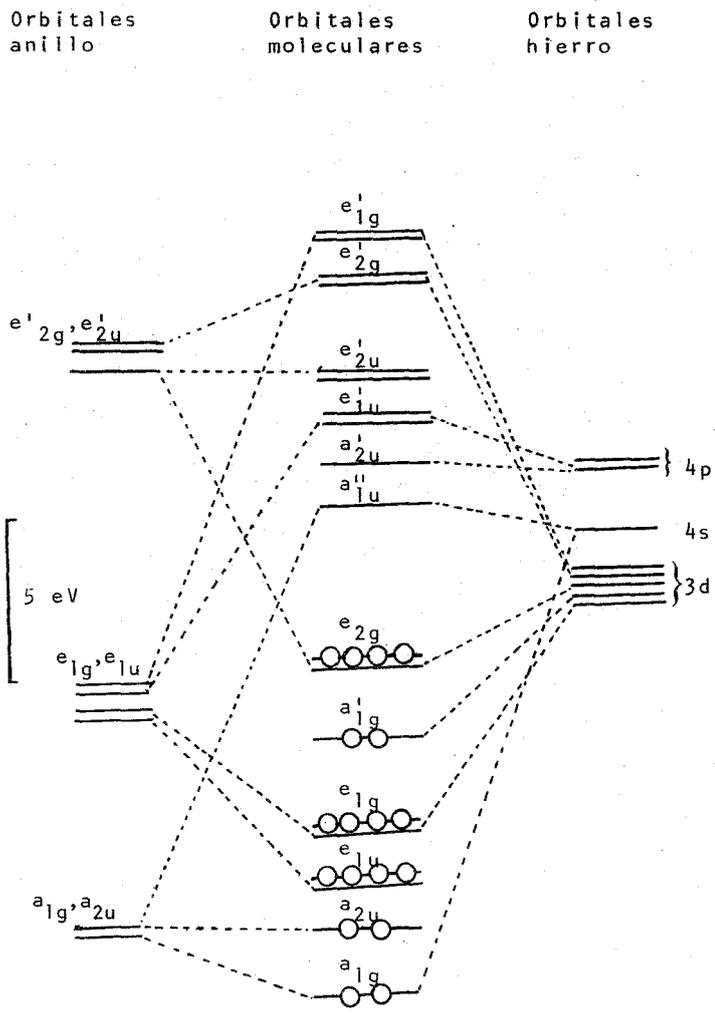


FIG. 15.- Diagrama de orbitales moleculares para el ferroceno.

## II.- ALGUNOS ASPECTOS DE LA QUIMICA DEL MERCURIO

### II-1 EL ATOMO DE MERCURIO.

El mercurio esta ubicado en el grupo II B de la tabla periódica. La estructura electrónica en su estado basal es:

$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ , similar a los elementos que le preceden en el grupo, Zn,  $[Ar] 3d^{10} 4s^2$  y Cd,  $[Kr] 4d^{10} 5s^2$ .

El penúltimo nivel de mercurio ( $n = 5$ ), está ocupado completamente por 18 electrones. La carga nuclear efectiva ( $Z^+$ ) del mercurio es relativamente alta, luego los dos electrones del nivel de valencia, ( $n = 6$ ), tienden a formar enlaces covalentes. La electronegatividad es aproximadamente 1.6. Los potenciales de ionización del grupo II B, se muestran en la tabla V (23).

T A B L A V

POTENCIALES DE IONIZACION Y ENERGIAS DE PROMOCION DE ESTADOS DE VALENCIAS DE LOS METALES DEL GRUPO II B

	Zn	Cd	Hg
P. I. de M --- M <sup>+</sup> eV	9.4	9.0	10.4
P. I. de M --- M <sup>++</sup> eV	18.0	16.9	18.7
ns <sup>2</sup> --- ns <sup>1</sup> p <sup>1</sup> (Kcal)	103.2	97.4	125.3

Las afinidades electrónicas de los metales del grupo II B, no se han medido directamente y sus valores estimados no parecen ser muy reales. Los valores altos de 1.2, 1.0 y 2.2 eV para el Cu, Ag y Au respectivamente, sugieren que el orden podría ser  $Hg > Zn > Cd$ ; orden aplicable a las afinidades de  $Hg^+$ ,  $Zn^+$  y  $Cd^+$ .

Antes que el mercurio forme enlaces con otros elementos es necesario que el estado basal  $6s^2$ , se organice para dar  $6s^1 6p^1$ . Las energías requeridas para esta promoción se encuentran en la tabla V. Así como los potenciales de ionización son altos, también son las energías de promoción, particularmente en el caso del mercurio la alta energía de promoción de electrones de  $5d$  o  $6s$  a  $6p$ , indica que el Hg tiende a formar enlaces covalentes y mayor dificultad para adicionar ligandos. En contraste a esta energía de promoción  $s \rightarrow p$ , las transiciones  $5d^{10} \rightarrow 5d^9 6s^1$  en el mercurio requieren muy poca energía. Tabla VI (23)

T A B L A VI

ENERGIAS DE PROMOCION (eV), PARA LOS METALES DEL GRUPO II B

	Zn	Cd	Hg
$nd^{10} \rightarrow nd^9(n-1)s^1$	9.7	10.0	5.3
$nd^{10} \rightarrow nd^9(n-1)p^1$	17.1	17.3	14.7

El mercurio es el único metal en estado líquido a temperatura ambiente, volátil y monoatómico en fase de vapor. Se ha sugerido que esto se puede entender en términos de las altas energías de promoción --

que requieren estados altos de valencia.

Los radios del átomo de mercurio y especialmente los parámetros de la estructura cristalina del Hg sólido, a bajas temperaturas, se han determinado exactamente. La estructura difiere de los empaquetamientos metálicos comunes y puede interpretarse como empaquetamiento de elipsoides aplanadas rotacionales, en lugar de esferas. Hay dos grupos de seis distancias interatómicas iguales, de 3.000 y de 3.466 Å. Cada átomo de mercurio está rodeado de seis vecinos en un octaedro distorsionado a lo largo de uno de los ejes y de otros seis átomos ecuatoriales.

Los radios del átomo de mercurio adoptados en revisiones bibliográficas (24), son los siguientes:

Radio metálico, $\rho$ (Hg)	$1.50 \leq \rho \text{ (Hg)} \leq 1.73 \text{ \AA}$
Radio de van der Waals	$R(\text{Hg}) = 1.50 \text{ \AA}$
Radio iónico	$R(\text{Hg}^{2+}) = 1.04 \text{ \AA}$
Radio digonal covalente	$r[\text{Hg}(2)] = 1.30 \text{ \AA}$
Radio tetragonal covalente	$r[\text{Hg}(4)] = 1.48 \text{ \AA}$

## 11-2 VALENCIA Y ANGULOS DE ENLACE DEL MERCURIO

Los compuestos de mercurio que existen como moléculas discretas o que forman en vapor o solución dichas moléculas, son del tipo LHgL (cloruro mercúrico) y LHgHgL (tricloroacetato mercurioso), no son numerosos, especialmente los últimos. La presencia de enlaces ha sido confirmada en moléculas libres por difracción electrónica, espectroscopía de micro ondas y algunos compuestos cristalinos por difracción de rayos X. Una ligera desviación de la linealidad ha sido encontrado para enlaces C-Hg-C en óxido de dietilen --

mercurio (ángulos de enlace  $176^\circ$ ) y en cianuros mercurícos (ángulos de enlace  $171^\circ$ ), pero en todas las otras estructuras cristalinas de organomercurio, los ángulos de enlace C-Hg-C y C-Hg-X, son muy cercanos a los  $180^\circ$ . Sin embargo los momentos dipolares de varios diarilmercurio en soluciones de benceno o decalina, muestra distorsión de la polarización (25,26) con el solvente, concentración y temperatura. Así hay evidencia de la angularidad del acoplamiento C-Hg-C, para el difenilmercurio, encontrándose un momento dipolar de 0.44D y 0.54D a  $140^\circ\text{C}$  en decalina y 0.41 a  $25^\circ\text{C}$  en benceno. Además esta desviación pequeña del momento dipolar aumenta al sustituir el grupo fenilo en posición para, por grupos metilo, cloro, bromo; formando ángulos de acoplamiento C-Hg-C de  $151^\circ$ ,  $165^\circ$ , y  $165^\circ$  respectivamente, para un momento C — Hg de 0.5 D.

En los compuestos cristalinos de mercurio, particularmente con halogénos, azufre u oxígeno, la no linealidad de L-Hg-L se encuentra en forma frecuente, de acuerdo a la electronegatividad de los ligandos.

Todos los ciclos organomercurícos contienen enlaces C-Hg-C (27). Ejemplo el o-fenilmercurio es un trímero que contiene seis enlaces lineales C-Hg-C y el 2,2 bifenilmercurio es un ciclo tetramérico.

Las estructuras de cristales de organomercurio mixtos  $\text{RHgX}$  (X= Cl, Br o I) son caracterizados por enlaces lineales C-Hg-X y coordinación efectiva octaédrica.

Los datos disponibles actualmente sugieren que el enlace Hg-C es mayor en los derivados aril que en los alquilmercurio, mostrando que los primeros son más iónicos. Para arilderivados crista

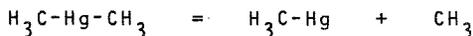
linos, la dependencia de la longitud de enlace Hg-C sobre la naturaleza y posición de los sustituyentes todavía no se han determinado. Una propiedad común de muchos organomercurio conocidos, es la baja estabilidad para aceptar ligandos.

### 11-3 ESTABILIDAD DEL ENLACE Hg-C.-

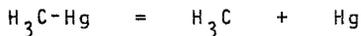
El enlace covalente entre el mercurio y un átomo de carbono, es notablemente inerte, se rompe con dificultad y es químicamente inactivo, toma características similares al grupo metileno en el propano.



Una explicación de la estabilidad estructural del enlace ---Hg-C, puede ser quizá en las altas energías de activación asociadas con la ruptura del enlace y en la renuencia del átomo de mercurio para aceptar electrones de moléculas donantes (28-pág 533). -- Sin embargo la energía de disociación del enlace Hg-C no es alta. Así la energía de disociación del enlace de la reacción:



a 300°C es 51.3 Kcals/mol, y para la reacción:



es 5.5 Kcals/mol

Compuestos conteniendo acoplamiento Hg-C sufren muchas reacciones, en las cuales el acoplamiento no se rompe. Ejemplo: la ac-

ción de Ag húmeda sobre cloruro de etil mercurio, se obtiene el hidróxido etil de mercurio,  $\text{HgC}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

#### 11-4 FORMACION DE ENLACE Hg-C

Un enorme número de compuestos organomercurio se han preparado, pero solamente seleccionaremos los de interés para el químico inorgánico.

Los compuestos mercurio-carbono, pueden dividirse en dos clases:

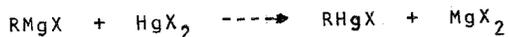
- a).-  $\text{R}_2\text{Hg}$  y  $\text{R}'\text{HgR}$  (R = radicales aril, alquil etc.)
- b).-  $\text{RHgX}$  (X = halógeno,  $\text{C}_{10}\text{H}_4$  u otros radicales electronegativos).

Ejemplos de los compuestos anteriores se presentan en la tabla VII.

Las propiedades de estas clases son influenciadas mayormente por la naturaleza de R. Tres tipos se pueden identificar: el primero en aquellos residuos alifáticos o aromáticos. El segundo tipo, donde R es un grupo  $\geq\text{C} - \text{C} \leq \text{X}$  (X= un grupo negativo tal como  $\text{OH}$ , Cl, etc.) y el tercer tipo es donde R es un grupo perhalo, principalmente  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$  o  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ .

Los métodos más importantes para la formación del enlace Hg-C, son los siguientes:

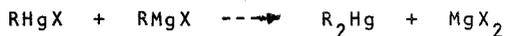
- a).- Reacciones Grignard:



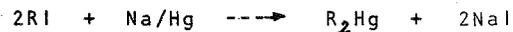
T A B L A VII

CLASES DE COMPUESTOS DE MERCURIO- CARBONO

Compuestos $R_2Hg$ . R es monofuncio- nal.	P.F. °C	Compuestos $RHgX$	P.F. °C
$Hg(CH_3)_2$	---	$CH_3HgF$	200
$Hg(C_2H_5)_2$	---	$CH_3HgCl$	167
$Hg(CH=CH_2)_2$	---	$CH_3HgBr$	161
$Hg(C\equiv CH)_2$	---	$CH_3Hg$	152
$Hg(C_6H_5)_2$	125	$CH_3HgCN$	93
$Hg(CF_3)_2$	163	$CH_3HgOH$	137
$Hg(CF_2CF_3)_2$	106-107	$CH_3HgOAc$	143
$Hg(C_6F_5)_2$	142	$CF_3HgCl$	76
$Hg(CCl_3)_2$	140	$CF_3HgBr$	83
$Hg(CCl=CCl_2)_2$	72-73	$C_6F_5HgBr$	155



b).- Reacciones con amalgama:

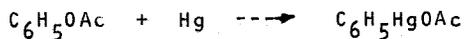


donde; R = alquil, aril. vinyl



donde; R = perfluoroalquil

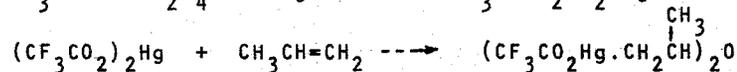
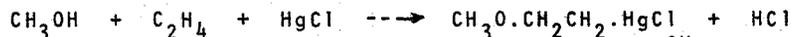
c).- Mercuriación:



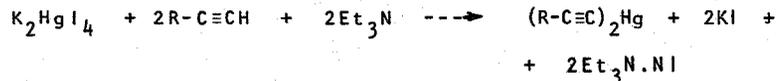
d).- Reacciones de adición:



e).- Oximercuriación de olefinas:



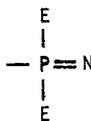
f).- Formación de acetiluros:



### III.- COMPUESTOS FOSFONITRILICOS

#### III-1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS.-

Los compuestos fosfonitrílicos, generalmente denominados fosfazenos, constituyen una serie de compuestos formados por la repetición de la unidad:



la cual ocurre en un gran número de moléculas cíclicas y lineales.

El compuesto más conocido es el hexaclorociclotrifosfazeno, que fué obtenido en pequeñas cantidades por Liebig y Wöhler en 1834, al hacer reaccionar el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  con el  $\text{PCl}_5$ , hecho que no despertó curiosidad química por más de 60 años. En 1895 el químico americano H. Stokes, propone la estructura cíclica del hexaclorociclotrifosfazeno e inicia una serie de trabajos para la preparación y aislamiento de polímeros clorofosfonitrílicos, encuentra que el hexaclorociclotrifosfazeno es el primer miembro de la serie,  $[\text{NPCl}_2]_n$  e identifica a sus homólogos ( $n = 3-7$ ). Establece las propiedades físicas y químicas de varios derivados, tales como el  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{Cl}_4\text{P}_3\text{N}_3$  y el  $(\text{OH})_6\text{P}_3\text{N}_3$ .

Shenk y Römer en 1924, modifican la síntesis del clorofosfazeno, al involucrar el uso de un solvente inerte, método que todavía se usa en la preparación y manufactura de los fosfazenos.

A partir de 1950 y principios de 1960, se desarrollan técnicas para remplazar el halógeno, en los ciclofosfazenos, por sustituyentes orgánicos, permitiendo la síntesis de una variedad de organofosfazenos a causa del descubrimiento de las interesantes propiedades insecticidas y fisiológicas que poseen estos compuestos. Simultáneamente se investiga la estructura de estos compuestos por difracción de rayos X, espectroscopía vibracional, resonancia magnética nuclear y otras técnicas físicas. Muchos de estos trabajos estructurales son de considerable importancia, para la comprensión de la estructura de los fosfazenos y sistemas pseudo-aromáticos.

La obtención de muchos compuestos en las dos últimas décadas, se debe a innumerables aplicaciones encontradas para los fosfazenos (29), que para citar algunas tenemos: preparación de polímeros lineales no inflamables e hidrófobos, agentes resistentes a la llama, fluidos no inflamables, fluidos hidráulicos, como aditivos para lubricantes y aceites (propiedades antioxidantes y resistencia a la degradación), aditivos para gasolinas, polímeros no inflamables y termoestables (plásticos y resinas), adhesivos plastificantes, dieléctricos y aisladores (mayor resistencia al paso de la corriente eléctrica y al calor), en materiales semiconductores y revestimientos (vidrio), agentes de impregnación para algodón, celulosa, textiles (resistencia al calor), como catalizadores en la fabricación de caucho, propiedades esterilizantes en insectos, como fungicidas y pesticidas, en la regulación del crecimiento de las plantas, en la quimioterapia del cáncer, etc.

III-2 DEFINICION Y PRINCIPALES CLASES DE HETEROCICLICOS --  
INORGANICOS.-

Compuestos heterocíclicos inorgánicos, son aquellas moléculas formadas por encadenamientos cíclicos de determinados elementos de la tabla periódica, con exclusión rigurosa del carbono.

Actualmente se conoce una gran cantidad y variedad de heterocíclicos inorgánicos, y su número aumenta rapidamente gracias a nuevas síntesis y a la aplicación de métodos analíticos potentes.

Una revisión de conjunto, permite establecer que la inmensa mayoría de estos compuestos estan formados por unos 15 elementos que rodean al carbono en la clasificación periódica (excepto C). -  
Tabla VIII.

T A B L A V I I I

	IIIb	IVb	Vb	VIb
2	<sub>5</sub> B	<b><sub>6</sub> C</b>	<sub>7</sub> N	<sub>8</sub> O
3	<sub>13</sub> Al	<sub>14</sub> Si	<sub>15</sub> P	<sub>16</sub> S
4	<sub>31</sub> Ga	<sub>32</sub> Ge	<sub>33</sub> As	<sub>34</sub> Se
5	<sub>49</sub> In	<sub>50</sub> Sn	<sub>51</sub> Sb	<sub>52</sub> Te

Estos 15 elementos se sitúan en un sector bien determinado y delimitado de la tabla periódica. Son los elementos de cabeza de los grupos III B, IV B (excepto carbono), V B y VI B, los cuales, por encadenamiento cíclico entre ellos, forman, salvo raras excep-

ciones, los heterocíclicos inorgánicos conocidos hasta la fecha. La tabla VIII, muestra este grupo de elementos, y entre ellos las casillas sombreadas indican los que más frecuentemente entran en formación de los heterocíclicos (30).

Los ciclos formados por estos elementos son con frecuencia de 6 y 8 eslabones. En el grupo III B, el boro, tiene la gran tendencia a formar cadenas heterogéneas cerradas; así con el nitrógeno, en el boraceno; con el azufre, en el tioborano; con el oxígeno y con el nitrógeno, el diborazoxano, etc. En el grupo IV B, el silicio se presta con facilidad a la preparación de heterocíclicos inorgánicos muy variados; así, con el nitrógeno forma los silazanos y con el azufre, los siltianos. El grupo V B contiene el nitrógeno, que tiene una gran facilidad de ciclación, como hemos visto en el boro y el silicio, pero que, además, da con el fósforo ciclos de 6, 8 y hasta 22 eslabones, en la importante familia de los fosfazenos clorados y fluorados. El grupo VI B contiene oxígeno, que, como hemos visto, entra en un gran número de heterocíclicos, por encadenamiento con la mayoría de los elementos que forman el sector que rodea al carbono.

Los heterocíclicos aislados, pueden unirse entre ellos y dar lugar a nuevas moléculas, a veces constituidas por 2 o varios ciclos. Tres formas de unión son posibles: ciclos asociados, unidos por un puente covalente o por intermedio de uno o varios átomos que enlazan los ciclos; los espirociclos, unidos por intermedio de un átomo, en general tri o tetravalente y que es común a los dos heterocíclicos; los ciclos condensados, en los ciclos reunidos tienen en común dos o más átomos.

### III-3 TEORIAS DE ENLACE EN LOS FOSFAZENOS

La explicación del enlace en los fosfazenos, ha ocupado en la década anterior, la atención de muchos investigadores (31-52).

En las moléculas cíclicas  $(AB)_n$ , donde A es el átomo de la primera fila de la tabla periódica, que provee el orbital  $p_\pi$  para un sistema delocalizado y B es el átomo de la segunda fila con orbitales  $d_\pi$ , con características nuevas de delocalización. El enlace se describe en términos de dos modelos.

- uno en base del carácter cíclico de la delocalización del enlace  $p_\pi - d_\pi$ , comparando con los sistemas familiares de la delocalización  $p_\pi - p_\pi$ , en hidrocarburos aromáticos. Teoría de Craig et al.

- el otro en base de la delocalización no cíclica del enlace  $p_\pi - d_\pi$ , cuyas interacciones dan un sistema de enlace  $\pi$  débil de tres centros o "islas". Teoría de Dewar et al.

#### III-3-a.- DELOCALIZACION CICLICA EN ENLACES $p_\pi - d_\pi$ .

La delocalización en compuestos orgánicos aromáticos, esta asociada con la superposición de orbitales p, entre átomos vecinos de carbono. Actualmente se conocen otras situaciones aromáticas, caracterizadas por la superposición alternada de orbitales  $p_\pi - d_\pi$  ( $d_{xy}$ ). Ejemplos de este tipo de enlace lo encontramos en los ciclofosfazemos.

La formulación del sistema  $\pi$ -electrón en los fosfazemos, hace uso de los orbitales  $p_\pi$  del nitrógeno y los orbitales  $d_\pi$  del fósforo, en un diseño alternante, indicado en la figura 16 (33),

aplicable a muchos sistemas análogos  $(AB)_n$ .

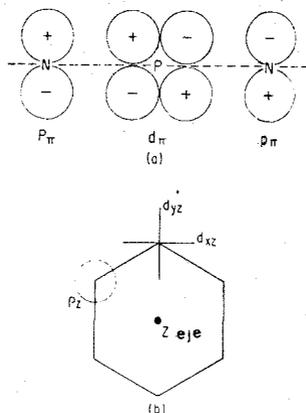


FIG. 16.- a) sistema alternante  $p_{\pi} - d_{\pi}$

b) orientación convencional de los orbitales d y p.

Los sistemas monocíclicos alternantes se examinan, usando la teoría del orbital molecular y comparándola con la de los compuestos aromáticos  $p_{\pi} - p_{\pi}$ . Las formas apropiadas para las combinaciones lineales de los orbitales atómicos en sistemas cíclicos se determinan por simetría (31,32,33,36,37,40-43,46-51).

ANÁLISIS SIMETRICO.- Los sistemas de plano regular  $(AB)_n$ , -- pertenecen al grupo  $D_{nh}$ ; n es el orden cíclico e igual al número de átomos de cada serie presente. Ahora bien, se escoge un átomo del anillo y determinamos su grupo puntual correspondiente, obtenemos un subgrupo  $C_{2v}$ , consistente en la operación identidad, una rotación doble y dos reflexiones; una en el plano del anillo y la otra perpendicular al plano, conteniendo

el eje principal de simetría. Este subgrupo es el mismo para todos los átomos del anillo en una molécula y el mismo para cualquier  $n$ . Ellos pueden ser llamados "sitios de grupo" por analogía a los correspondientes grupos en la teoría de cristales (33).

El arreglo de la simetría orbital del nitrógeno se muestra en la figura 17 (51); con el par no compartido  $sp^2$  en posición ecuatorial y el tercer electrón no apareado en el orbital  $p_z$ .

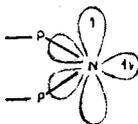


FIG. 17. Arreglo de la simetría orbital del nitrógeno.

El fósforo como ya se mencionó anteriormente, tiene simetría  $C_{2v}$ , con sus orbitales  $3s$  y  $3p$  llenos; la posibilidad existente es la de un enlace  $\pi$  que involucre el uso de los orbitales  $d_{\pi}$ . La explicación plausible es que un electrón de cada átomo, P y N, estarían implicados en un tipo de estructura enlazante  $\pi$ , denominado  $p_{\pi} - d_{\pi}$ .

Para una primera aproximación, los enlaces  $\sigma$  deben considerarse formados por la superposición de los orbitales híbridos  $sp^2$  del nitrógeno y los orbitales  $sp^3$  del fósforo, quedando sobre cada átomo de nitrógeno un electrón, que ocupa el orbital  $p_z$  (46).

En el modelo de enlace  $2p_{\pi} - 3d_{\pi}$ , se considera que para el enlace con los orbitales  $p_z$  del nitrógeno, debe existir una simetría apropiada. En anillos de fosfazenos, los enlaces de átomos de

fósforo a los nitrógenos vecinos, se eligen en un plano definido, el cual puede ser el plano  $xy$ , en un sistema de coordenadas, donde el eje  $z$ , es perpendicular al plano NPN de simetría  $D_{nh}$  (importante para la superposición con los orbitales  $2p_{\pi}$  ( $p_z$ ) del nitrógeno) y el eje " $y$ " bisecta el ángulo del anillo NPN (47-49) . Figura 18.

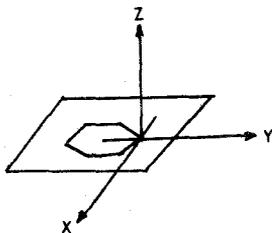


FIG.18.- Ejes en anillos planares.

La orientación de los cinco orbitales  $d$ , en este sistema de coordenadas se muestra en la figura 19 (41).

El sistema  $\pi$  en el anillo esta compuesto de los dos orbitales del fósforo,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  y el sistema  $\pi^1$ , por los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$  . Figura 20 (51). Cada sistema en una molécula no plana superpone los  $p_z$  y un híbrido  $s-p_y$  al nitrógeno. El enlazante exocíclico también tiene dos componentes, al usar respectivamente el  $d_z^2$  y el par  $d_{xy}$  y  $d_{yz}$  .

De los dos tipos posibles de interacción dentro del anillo, ( $\pi$  ,  $\pi^1$  ) se presta mayor atención al sistema  $\pi$  .

Los dos componentes  $d_{\pi}$  no requieren ser simétricamente iguales y es probable que el  $d_{xz}$  esté más fuertemente involucrado que el  $d_{yz}$  . Si esto es factible, se forma un sistema  $\pi$  delocalizado,  $\pi$  diferente al del benceno, dado que la interacciones de los orbitales  $d_{xz}$  con los orbitales  $2p_{\pi}$  sobre uno y otro lado, son de signo opues

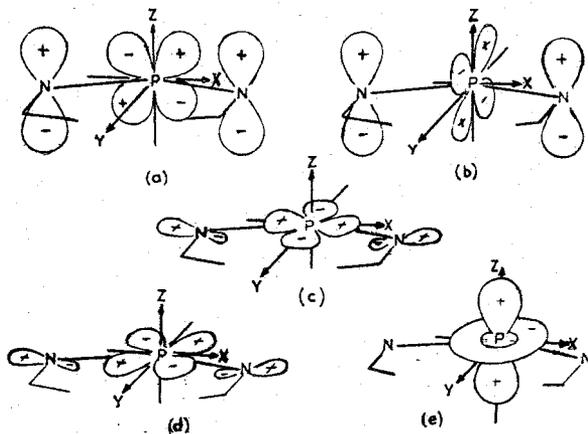


FIG. 19.- Esquemas de superposición para el enlace  $\pi$ .  
 (a)  $d_{xz}$  y (b)  $d_{yz}$  con  $p_z$   
 (c)  $d_{x^2-y^2}$  y (d)  $d_{xy}$  con un híbrido  $s-p_y$   
 (e)  $d_z^2$

to. Figura 19- a, b. El resultado esencial del tratamiento por orbitales moleculares radica en:

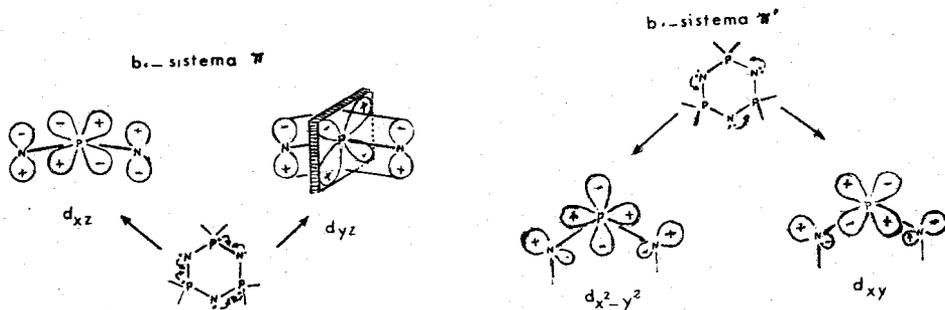


FIG. 20.- (a) Formación del esqueleto  $d_{\pi} - p_{\pi}$   
 (b) Formación del sistema  $\pi^1$ .

1.- Para diferentes electronegatividades de los orbitales  $\pi$ , cualquier número par de electrones forma un sistema cerrado.

2.- Para una diferencia dada de electronegatividad, las energías  $\pi$  de los electrones  $\pi$ , por cada uno, se incrementan constantemente con el tamaño del anillo.

DELOCALIZACION DEL PAR NO COMPARTIDO.- Existe otra posibilidad de delocalización en las moléculas planas o no planas, que se puede analizar desde el punto de vista del par no compartido.

El par no compartido del átomo de nitrógeno se encuentra en el orbital  $sp$ , con los ejes en el plano de los enlaces del anillo. Cruickshank (37), ha establecido que los electrones del par no compartido, pueden usarse para dar el carácter adicional  $\pi$  del enlace fósforo-nitrógeno (P-N). Esta posibilidad de interacción  $\pi$ , está dada por los electrones del par no compartido del nitrógeno, al ser donados al fósforo para formar un enlace coordinado  $\pi^1$ . Los orbitales  $3d$  del fósforo restantes:  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$ , están disponibles para aceptar estos electrones, esto es, se superpone a los orbitales  $sp$  del nitrógeno, esencialmente sobre ambos lados del átomo.

Figura 20-d (40,51).

La evidencia experimental en favor de la interacción de este tipo es contundente. La alta electronegatividad de los ligandos (grupo exocíclico), aumenta la tendencia del fósforo a ganar electrones del par solo del nitrógeno y la basicidad del nitrógeno dis

minuye. Esto hace posible un segundo conjunto de electrones delocalizados, ocupando orbitales moleculares simétricos a la reflexión en el plano molecular, similar a la delocalización  $\pi$ . Si la transferencia de carga del nitrógeno al fósforo ocurre en su máxima extensión (la cual nunca es alcanzada), podríamos esperar posibles estructuras, como las mostradas en la figura 21.

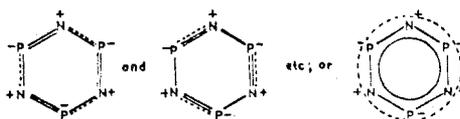


FIG. 21.- Posibles representaciones de enlaces  $\pi$  y  $\pi^1$  mezclados.

III-3-b MODELO DE DOLOCALIZACION NO CICLICA (ISLA). La otra teoría utilizada para explicar los enlaces cíclicos P-N, ha sido propuesta por Dewar et al (35), y siguen el siguiente razonamiento:

Los orbitales disponibles para el enlace  $\pi$  en los anillos --  $[NPCl_2]_n$ , son el  $p_z$  del nitrógeno y los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ . Figura 22.

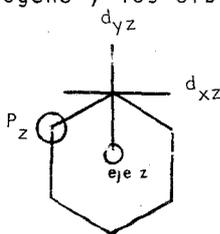


FIG. 22

Se asume que los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , tienen igual electronegatividad en el enlace. Tal suposición conduce a un modelo, que ad

mite igual participación de los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  en el enlace  $\pi$  y prohíbe la delocalización completa del sistema.

En el tratamiento de la combinación lineal de orbitales atómicos-orbitales moleculares (CLOA-OM) del sistema clorofosfazeno, de Dewar et al, reemplaza cada  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  por orbitales híbridos  $d_{\pi}^a$  y  $d_{\pi}^b$ , formados por la combinación lineal de:

$$d_{\pi}^a = 1/\sqrt{2} (d_{xz} + d_{yz})$$

$$d_{\pi}^b = 1/\sqrt{2} (d_{xz} - d_{yz})$$

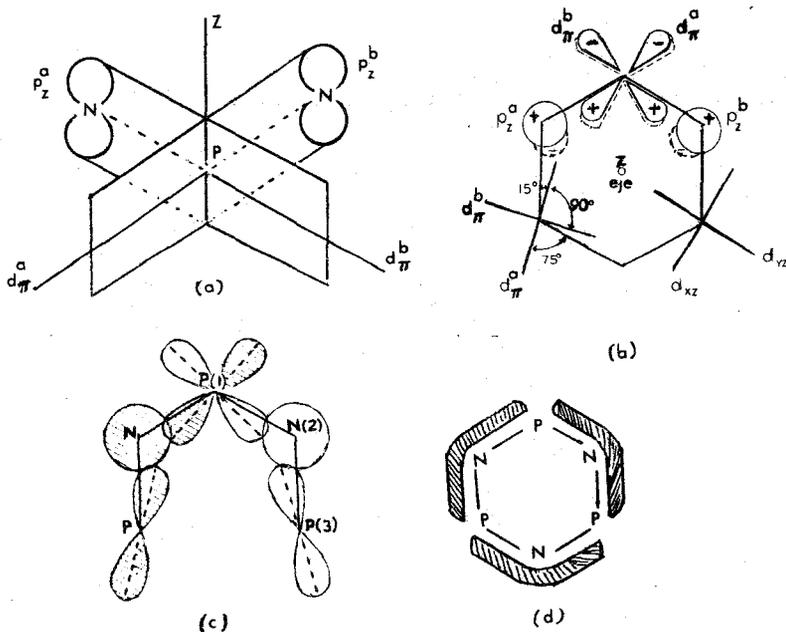


FIG. 23.- Modelo de enlace de tres centros  $\pi$ .  
 (a) orbitales ortogonales  $d_{\pi}^a$  y  $d_{\pi}^b$   
 (b) orbitales no hibridizados  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$   
 y orbitales hibridizados  $d_{\pi}^a$  y  $d_{\pi}^b$   
 (c) delocalización modelo isla  
 (d) modelo de enlace  $\pi$  de tres centros

En la figura 23 se muestra la relación espacial entre los orbitales ortogonales  $d_{\pi}^a$  y  $d_{\pi}^b$  con los orbitales  $p_z$  del N (39).

Es evidente que cada par de electrones "d" del fósforo ha sido remplazado por un par de combinaciones lineales ortogonales, y ambas, combinadas con un orbital  $p_z$  del nitrógeno próximo, dan un sistema casi independiente de enlaces de tres centros, conteniendo dos átomos de fósforo y un átomo de nitrógeno.

Las características comunes entre el modelo aromático de --- Craig y el de tres centros de Dewar, son el armazón cíclico con enlaces  $\sigma$  de nitrógenos híbridos  $sp^2$  y de fósforos híbridos  $sp^3$ , con un sistema de enlace  $\pi$  superpuesto, que proviene de los orbitales del nitrógeno  $p_{\pi}$  y de los orbitales del fósforo  $d_{\pi}$ . Figura 24

P.N.CI.

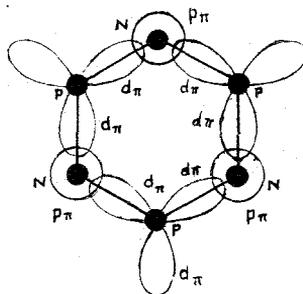


Fig.24.- Esquema de enlace  $p_{\pi} - d_{\pi}$

La diferencia significativa entre ambos modelos, es la interrupción de la nube en el sistema  $\pi$  para cada átomo de fósforo en el modelo Dewar, opuesto a la extensión de la nube del sistema  $\pi$  en el modelo Craig.

Como apoyo al modelo de isla se puede aducir dos hechos:

- a.- El corto e igual enlace P-N
- b.- El hecho que la extinción molar en el UV se mantiene ---  
practicamente constante, en el sistema  $(AB)_n$ , no impor---  
tando la magnitud de n.

#### III-4 ENLACE $\pi$ EXOCICLICO.

El enlace  $\pi$  entre el fósforo y los grupos ligando, tambien -  
es posible en los fosfazenos. La principal contribución podría ser  
la del orbital  $d_{z^2}$ . Figura 25-a. Sin embargo tambien existe la --  
contribución de los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{x^2-y^2}$ . Figura 25-b-c.

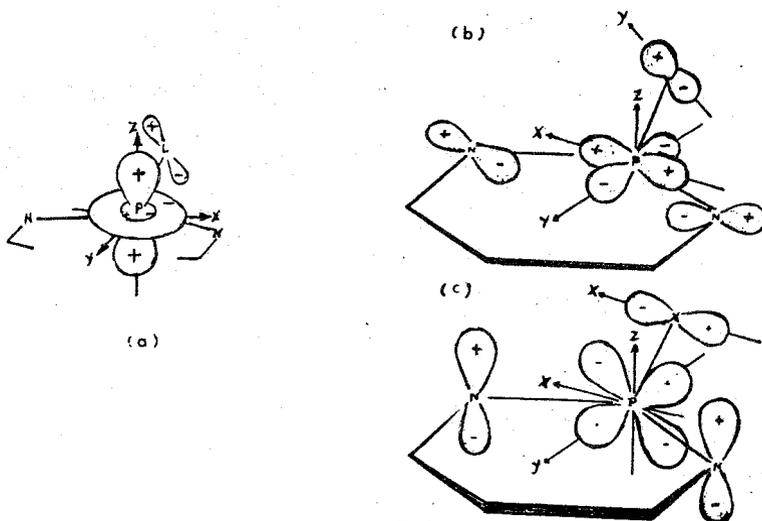


FIG. 25.- Esquemas de superposición en sistemas exocíclico  
(a) enlace  $\pi$  entre el  $d_{z^2}$  del P y el grupo ligando  
(b) orbitales moleculares simétricos  $\pi_s$  ( $\pi$ )  
(c) orbitales moleculares asimétricos  $\pi_a$  ( $\pi^1$ )

Se puede esperar que todos los grupos sean capaces de liberar electrones al fósforo por interacción  $\pi$ , implicando donación de pares solos o hiperconjugación.

Por último el cálculo del orbital molecular para sistemas  $\pi$ , según la aproximación de Hückel para el  $[\text{NPF}_2]_n$ , ( $n = 3-6$ ), asume la simetría  $D_{nh}$  y el uso de solo, los orbitales  $3d_{xz}$  y  $3d_{x^2-y^2}$ .  
(50).

#### IV ESTRUCTURA DEL HEXACLORO- CICLOTRIFOSFAZENO

La estructura del hexaclorociclotrifosfazeno,  $[\text{NPCl}_2]_3$ , fué propuesta por Stokes, la cual practicamente no encontró su confirmación hasta 1939, año en que se inicia su estudio estructural con técnicas de rayos X, espectroscopía vibracional, resonancia magnética nuclear y otros métodos.

Dos aspectos de los trabajos estructurales son de particular importancia: (a) la determinación de su geometría molecular y (b) la naturaleza de los enlaces P-N, ya discutidos.

##### IV-1 ESTUDIOS POR DIFRACCION DE RAYOS X

Los estudios del hexaclorociclotrifosfazeno por técnicas de difracción de rayos X, confirman que este compuesto tiene la fórmula  $[\text{NPCl}_2]_3$ , de estructura cíclica. En 1943, Brockway y Bright (53) iniciaron la investigación de la estructura del hexaclorociclotrifosfazeno por difracción de rayos X. Pero fué sobre todo en 1960, cuando Wilson y Carrol (54) establecen por difracción de rayos X, la forma definitiva y dimensiones, mejoradas en 1971 por Bullen -- (55). Los datos de esta última investigación se reportan en seguida:

Datos cristalinos. -  $[\text{NPCl}_2]_3$ , M = 357.8, ortorómbico, a = 14.12  
b = 12.99 c = 6.19 Å (todos con  $\sigma$  0.01 Å)

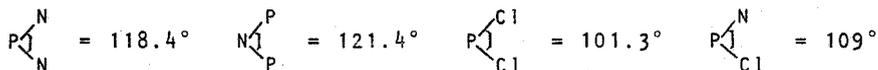
$U = 1135 \text{ \AA}^3$ ,  $D_m = 1.99 \pm 0.03$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 2.03$ . Radiación Mo-K $\alpha$  -  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ,  $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 18.7 \text{ cm}^{-1}$ . Grupo espacial  $P_{nma}$ .

La forma del ciclo es la de un hexágono casi plano y regular, con átomo de fósforo y nitrógeno dispuestos alternadamente. Los dos átomos de cloro están unidos al átomo de fósforo y se sitúan arriba y abajo del plano del ciclo. Este resultado ha sido obtenido por una proyección de Fourier de dos dimensiones y una serie de deferencia, seguida por un tratamiento de mínimos cuadrados en tres dimensiones. Wilson y Carrol (54), utilizarón un mono cristal róm-bico y los diagramas fuerón obtenidos en una cámara de Weisseberg. La celda unitaria está constituida por cuatro ciclos separados entre sí por distancias del orden de 3.5 Å.

Las distancias son:

$$P-N = 1.581 \text{ \AA} \qquad P-Cl = 1.993 \text{ \AA}$$

y los ángulos:



En el cristal, el ciclo está ligeramente deformado por la influencia del campo de fuerzas cristalinas, pero en fase de vapor es plano. La igualdad en las distancias P-N, excluye enlaces simples y dobles alternados, indicando carácter aromático. Figura 26.

#### IV-2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.-

Si bien los parámetros estructurales determinados por difracción de rayos X, son en general los de mayor confianza, existe a menudo en la estructura de los anillos cíclicos o conformaciones

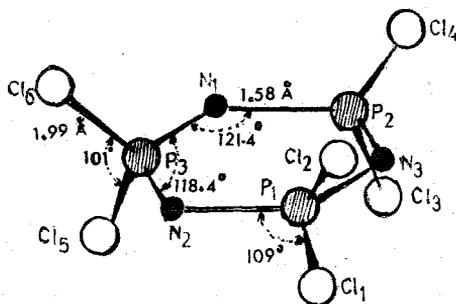


FIG. 26.- Estructura del  $[NPCl_2]_3$

en cadena, algunas dudas que provienen de la reflexión de las fuerzas de empaquetamiento del cristal, más que de las influencias intramoleculares. Por esta razón el estudio de los espectros de infrarrojo y Raman, asociados al conocimiento de los grupos simétricos - permite, a menudo resolver la estructura de ciertos compuestos. En los clorociclofosfazenos existen algunas anomalías, como el caso - del trímero que es plano en fase de vapor, líquido o sólido, en -- cambio el tetrámero es plano en fase de vapor y deformado en fases condensadas.

El estudio sistemático del espectro de los halofosfazenos en sus diferentes estados de agregación, ayuda a visualizar las formas normales de vibración. Fué en 1939, cuando Fiequelmont et al - (56) iniciaron el estudio de la espectroscopía de estos compuestos, al publicar el espectro raman de los clorociclofosfazenos. En 1954, Daasch (57) determina el espectro infrarrojo y raman de los clorocí clofosfazenos (trímero y tetrámero) en solución, cuyos resultados se discuten en función de una probable estructura molecular con si metría  $D_{3h}$ . En 1962, Califano (58,59) determina estos espectros en fase de vapor, solución y en pastillas KBr, cuyos resultados se ba

san en la simetría  $D_{3h}$ . En este mismo año, Chapman y Paddock (60) revisan los datos reportados anteriormente y discuten la simetría individual de las moléculas. Los datos para el  $[\text{NPCl}_2]_3$  que se presentan en este trabajo son los reportados en la referencia (60)

Vibraciones del estiramiento del anillo.- La condición de onda estacionaria, aplicada a las frecuencias del estiramiento del anillo da una serie de formas, en las cuales la diferencia en fase, entre el desplazamiento de átomos adyacentes se da por  $\delta = 2\pi n/N$ , donde; N es el número de átomos en el anillo y  $n = 0, 1, 2, \dots, N$ . En moléculas triméricas esta serie consiste de un anillo de vibración en reposo I, de especies  $A_1'$  ( $\delta = 0$ ) dos anillos degenerados II y III ( $\delta = \pi/3$  y  $2\pi/3$ ) y una vibración trigonal IV de especies  $A_2'$  ( $\delta = \pi$ ). Figura 27.

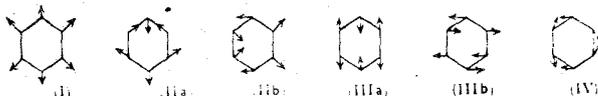


FIG.27.- Vibraciones de estiramiento del anillo  $[\text{NPCl}_2]_3$

Las vibraciones I-IV, se espera que ocurran en orden al aumento de frecuencia, los II, III y IV se sitúan juntos y más altos que I.

En los fosfazenos la gran relación de masas entre el P y el N, influye en la distribución de las frecuencias.

En el hexaclorociclotrifosfazeno, la vibración I para la banda polarizada es  $672 \text{ } 0 \text{ } 785 \text{ cm}^{-1}$ . Para el infrarojo, la vibración -

ESPECTRO DEL HEXACLOROCICLOTRIFOSFAZENO

Raman cm-1	Infra rojo		Señales
	Vapor	Fase con densada	
76			$A_1^1$ deformación en fase, $PCl_2$
162 (4, $d_p$ )			$E''$ oscilación degenerada, $PCl_2$
173 (3, $d_p$ )			$E''$ doformación anillo, fuera de plano
210 (3, $d_p$ )			$E''$ torsión degenerada, $PCl_2$
340 (1, $d_p$ )		315d 336f	$E'$ alargamiento anillo
365 (10, p)			$A_1^1$ estiramiento simétrico en fase, $PCl_2$
523 md	523mf 554mef	527mf	$E'$ estiramiento simétrico degen., $PCl_2$
582 (1, $d_p$ )	620mf 638mef	612mf	$A_2''$ estiramiento asimétrico en fase, $PCl_2$
671 (4, p)	702md 741md 754md	672m	(y/o 785) $A_1^1$ deformación trigonal anillo
785 (2, p)	845d 875md	782m	(y/o 671) anillo en reposo I
885md	912d 995d 1072d 1121d 1148d 1202f 1218mf	875f 915md 985m 1040md 1060d 1092d 1119m 1200f 1218mf	$E''$ estiramiento asimétrico degen., $PCl_2$
	1295m	1310m	527 + 672 = 1199? $E'$ estiramiento degenerado anillo II.
	1365d	1368m	$E'$ estiramiento degenerado anillo III. $A_2^1$ estiramiento trigonal anillo IV?

dp=depolarizada, d=polarizada, md=muy débil, mef=mediofuerte, d= débil  
f=fuerte, mf=muy fuerte.

Soluciones en  $CS_2$  y  $CCl_4$ , pastillas de KCl.

degenerada II, da una banda muy intensa a  $1218 \text{ cm}^{-1}$  y para la vibración III, da una banda medianamente fuerte a  $1295 \text{ cm}^{-1}$ .

Vibraciones del estiramiento del  $\text{PCl}_2$ .- En el hexaclorociclo trifosfazeno se asigna la banda del infrarojo a  $520 \text{ cm}^{-1}$ , para la vibración simétrica de estiramiento,  $\text{PCl}_2$  degenerado ( $E'$ ) y la banda polarizada a  $365 \text{ cm}^{-1}$  en un estiramiento simétrico en fase ( $A'_1$ ). Las vibraciones de estiramiento asimétrico en fase,  $\text{PCl}_2$  ( $A''_2$ ) y degenerada ( $E''$ ) dan bandas en el infrarojo a  $612$  y  $875 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Los datos de frecuencia vibracional se usan en el cálculo de las constantes de fuerza para el P-N y P-halógeno. Para el hexaclorociclotrifosfazeno el valor  $8.19 \text{ mdin/A}$  y  $4.38 \text{ mdin/A}$  corresponde a la constante de fuerza del P-N y P-Cl, respectivamente.

#### IV-3 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

La espectroscopía de MNR, en particular la del  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{19}\text{F}$ , da resultados útiles y versátiles para precisar la estructura molecular y electrónica, especialmente para estudiar la influencia de los grupos exocíclicos ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHCH}_3$ , F, etc.) sobre la forma y dimensiones del ciclo, así como también comprobar el tipo de sustitución.

#### IV-4 ESPECTROSCOPIA VISIBLE Y ULTRAVIOLETA

Los fosfazenos no absorben ninguna radiación en la región visible del espectro. Los espectros ultravioleta de los diferentes clorofosfazenos son idénticos, y parecen independientes de la dimensión del ciclo. La absorción empieza en la proximidad de los  $250 \text{ m}\mu$  y aumenta hacia longitudes más cortas.

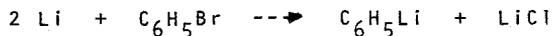
El espectro de absorción en el ultravioleta para el  $[\text{NPCl}_2]_3$  y  $[\text{NPCl}_2]_4$  han sido encontrados entre 250 y 200  $\text{m}\mu$  (61,62).

## P A R T E   E X P E R I M E N T A L

### I.- P R E P A R A C I O N   D E   R E A C T I V O S

#### I-1   P R E P A R A C I O N   D E L   D I F E N I L M E R C U R I O .

La preparación del difenilmercurio se obtuvo a partir del fenil-litio. La obtención del fenil-litio se realizó según la técnica descrita por Esmay (63), mediante la reacción de litio metálico con bromobenceno, en solución de éter etílico completamente seco.



La operación se realiza en un aparato montado con un frasco - de cuatro bocas, equipado con agitador, termómetro, condensador de reflujo y embudo de adición. Todo el equipo completamente seco y en atmósfera inerte (corriente de nitrógeno) a temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ .

La operación consiste, en colocar en el frasco 1.1 átomo-gramo de litio en láminas muy pequeñas, lavadas con éter, adicionar -- 100 ml de éter. En el embudo de adición colocar 0.5 moles de bromo benceno y 150 ml de éter. Tiempo de adición del bromobenceno; 100 - minutos y agitación posterior de cuatro horas, controlando la tempe ratura a  $-10^{\circ}\text{C}$ .

En el mismo equipo que contiene el fenil-litio formado, se -- adiciona lentamente 0.5 moles de  $\text{HgCl}_2$ , disueltos en 200 ml de ben ceno y 100 ml de éter (64). Agitar durante ocho horas, manteniendo

la temperatura a + 10°C y la atmósfera inerte. Extraer los disolventes por destilación a presión reducida. El residuo tratar con cloroformo, para extraer el difenilmercurio formado. Separar el solvente a presión reducida. Sublimar dos veces el difenilmercurio en la línea de vacío a 0.003 mm de presión y 80°C de temperatura.

ESPECTRO INFRAROJO DEL DIFENILMERCURIO.- Sawatzky (26) en --- 1958, indica que solamente tres bandas de absorción, se encuentran en la región espectral de 900-300 cm<sup>-1</sup>. Para una solución al 10 % de difenilmercurio en benceno, la absorción fuerte del benceno a 680 cm<sup>-1</sup>, impide observar el comportamiento del difenilmercurio en esta frecuencia. Las bandas a 732 cm<sup>-1</sup> (80 % de absorción) y 706 cm<sup>-1</sup> (40 % de absorción) son simétricas y de buena resolución. La banda a 463 cm<sup>-1</sup> es asimétrica, (30 % de absorción) debido a las perturbaciones a bajas frecuencias.

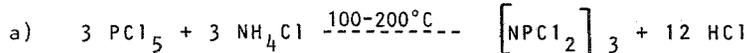
El espectro del difenilmercurio preparado, en pastilla de KBr, presenta las bandas simétricas a 703 y 740 cm<sup>-1</sup> y la banda asimétrica a 468 cm<sup>-1</sup>.

Punto de fusión: 122 ± 0.5°C

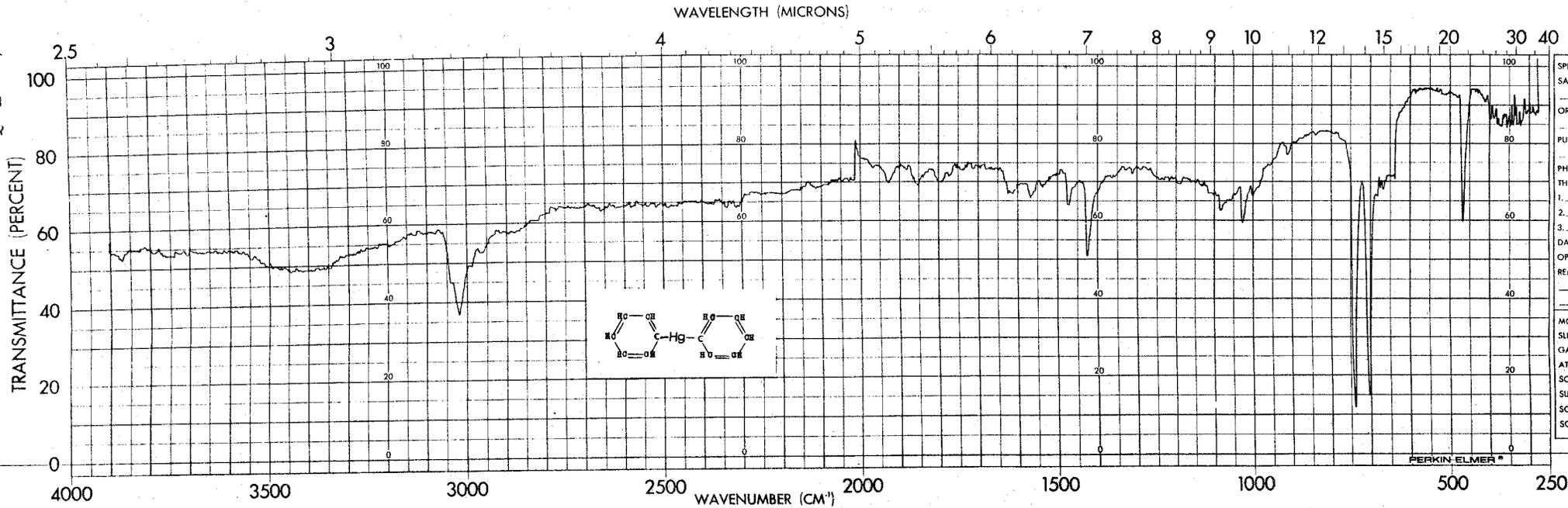
Momento dipolar: 0.41 D en benceno a 25°C.

#### 1-2 PREPARACION DEL HEXACLOROCICLOTRIFOSFAZENO.-

Stokes utilizó un exceso de NH<sub>4</sub>Cl en un disolvente calentado a 100-200°C, que hizo reaccionar con PCl<sub>5</sub>, según la reacción.



SAMPLE (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg



SPECTR  
SAMPL  
ORIGIN  
PURITY  
PHASE  
THICKN  
1.  
2.  
3.  
DATE  
OPERA  
REMAR  
MODE  
SLIT P  
GAIN  
ATTEN  
SCAN  
SUPPR  
SCALE  
SOUR

La reacción dá dos series de compuestos, cíclicos  $[\text{NPCl}_2]_n$  y lineales  $[\text{NPCl}_2]_n \cdot \text{PCl}_5$ .



En 1924 Shenk y Romer, mejoraron el método al utilizar como disolvente tetracloroetano simétrico, y aumentar el rendimiento de los ciclos. Se han propuesto numerosas modificaciones, según se desee obtener fosfazenos cíclicos o lineales.

El método utilizado para obtener los clorociclofosfazenos, es el descrito por Lund et al (65) y por Jolly (66), consistente en:

El disolvente tetracloroetano se coloca en un balón, provisto de un refrigerante de reflujo, embudo de adición y un agitador. La suspensión de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y parte del  $\text{PCl}_5$  en tetracloroetano, se calienta entre 100-200°C y con agitación vigorosa, añadiendo lentamente el  $\text{PCl}_5$  disuelto en tetracloroetano caliente.

La técnica operativa consiste, en disolver 563 gramos (2.7 moles) de  $\text{PCl}_5$  en un litro de tetracloroetano caliente. Añadir esta solución lentamente, (durante ocho horas) a una mezcla de 62.5 gramos (0.3 moles) de  $\text{PCl}_5$  y 176 gramos (3.3 moles) de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , disueltos en un litro de tetracloroetano. La mezcla debe estar a reflujo (temperatura no mayor de 180°C), hasta que la solución se torne color café claro (18-24 horas). Filtrar el exceso de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Extraer el disolvente por destilación a presión reducida. Disolver los fosfazenos cíclicos con varias porciones de éter de petróleo, extraer por decantación. Destilar la solución para recuperar y separar el disolvente. Sublimar dos veces en la línea de vacío a 0.003 mm de presión y 60°C de temperatura. Obteniéndose en el sublimado el hexa

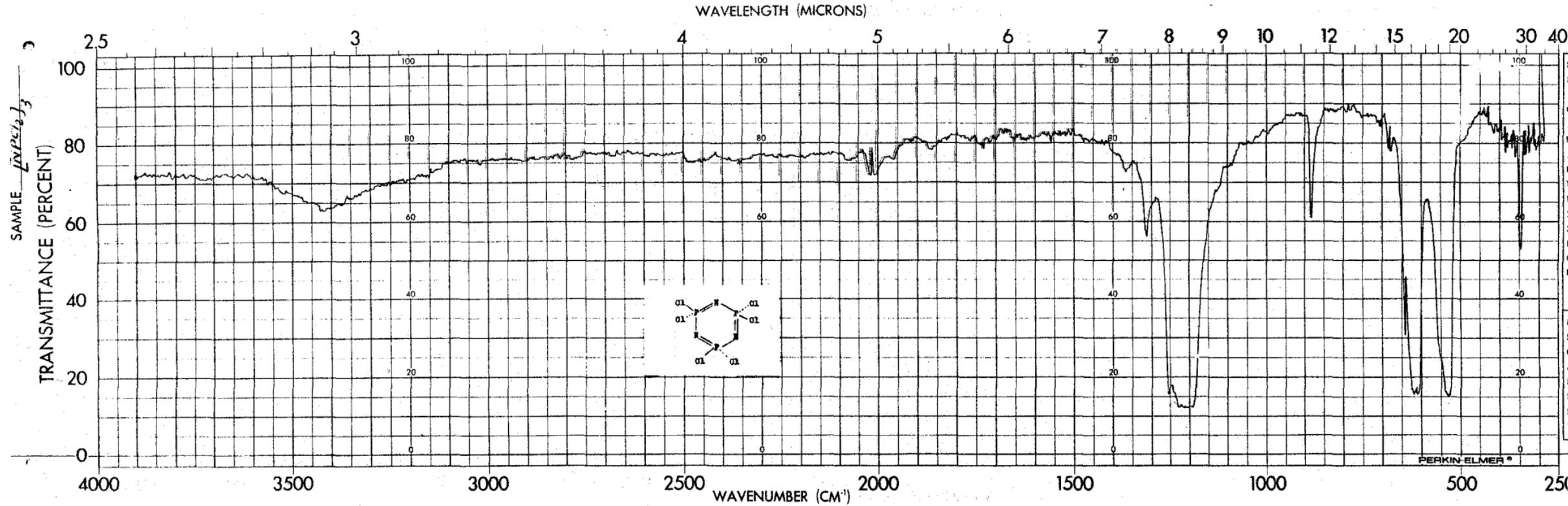
clorociclotrifosfazeno.

ESPECTRO INFRAROJO DEL HEXACLOROCICLOTTRIFOSFAZENO.- Anteriormente se ha tratado en forma detallada el espectro infrarojo del hexaclorociclotrifosfazeno.

El espectro del compuesto preparado, presenta la banda más intensa a  $1220 \text{ cm}^{-1}$  (estiramiento degenerado del anillo), la banda simétrica para la vibración del  $\text{PCl}_2$  a  $530 \text{ cm}^{-1}$ , las bandas asimétricas de vibración del  $\text{PCl}_2$  a  $610$  y  $883 \text{ cm}^{-1}$ , el estiramiento degenerado del anillo III a  $1315 \text{ cm}^{-1}$  y el estiramiento trigonal a  $1370 \text{ cm}^{-1}$ .

Punto de fusión:  $112 \pm 0.5^\circ\text{C}$

Momento dipolar:  $0.83 \text{ D}$



II.- REACCIONES DEL DIFENILMERCURIO  
 CON EL HEXACLOROCICLOTRIFOSFAZENO.

II-1 SUSTITUCION DE LOS ATOMOS DE CLORO.-

Un aspecto de la química de los fosfazenos, investigado en los últimos años (67-76), ha sido el proceso de sustitución de los átomos de cloro por otros grupos, en el primer compuesto de la serie homóloga, el hexaclorociclotrifosfazeno,  $[NPCl_2]_3$ .

En la sustitución de los átomos de cloro con un reactivo, se consideran dos mecanismos de reacción:

- 1.- Sustitución sucesiva del cloro en el mismo átomo de fósforo- sustitución geminal- y
- 2.- Sustitución sucesiva del cloro en átomos distintos de fósforo - sustitución no geminal -. En este caso existe la posibilidad de una isomería cis y trans.

La figura 29, muestra estos dos mecanismos, en donde ● es el átomo de fósforo.

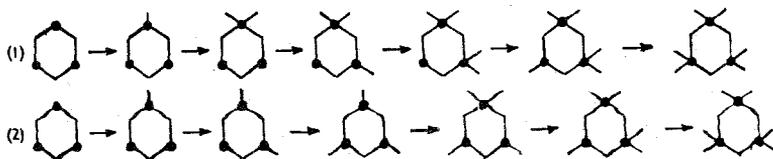


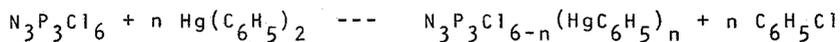
FIG. 29.- Mecanismos de sustitución del cloro.

Desde luego es posible que la naturaleza del anillo quede alterada, por el número, tipo y distribución de los sustituyentes.

Los trabajos sobre la sustitución de los átomos de cloro en el hexacloruro por grupos, (fenoxi, amino, etc) han demostrado la posibilidad de la sustitución escalonada, y de hecho se han obtenido todos los grados de sustitución de 1 a 6. Los derivados geminales o bien no se forman o se forman en pequeñas cantidades. La sustitución por grupos fenilo, tiene evidencia geminal.

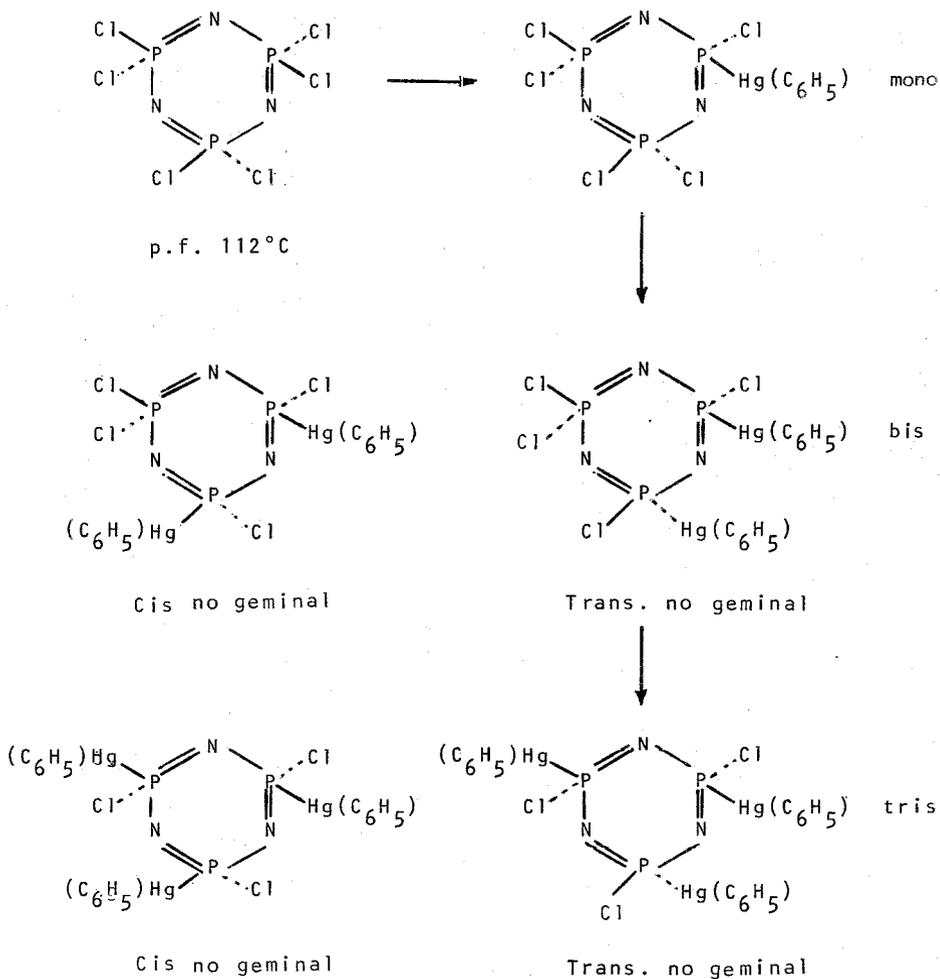
Investigaciones recientes han probado que los compuestos más fuertemente básicos tienen estructura geminal, mientras que los menos básicos son no geminales. Dentro de los límites de esta generalización y las investigaciones hasta el presente, se considera la sustitución no geminal como la más importante.

REACCIONES.- El hexaclorociclotrifosfazeno reacciona con el difenilmercurio en benceno, para dar compuestos organometálico-fosfonitrílicos:

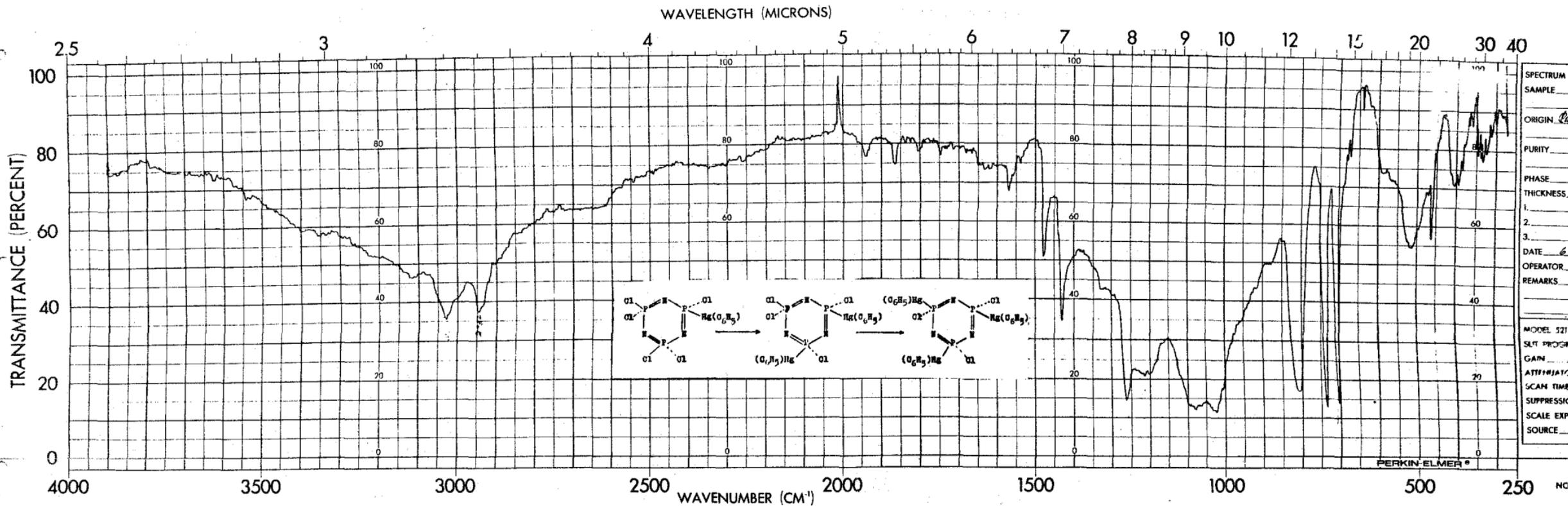


La sustitución del cloro por el grupo  $\text{Hg}-\overset{+}{\text{C}}_6\text{H}_5$  es probablemente la no geminal, la que predomine.

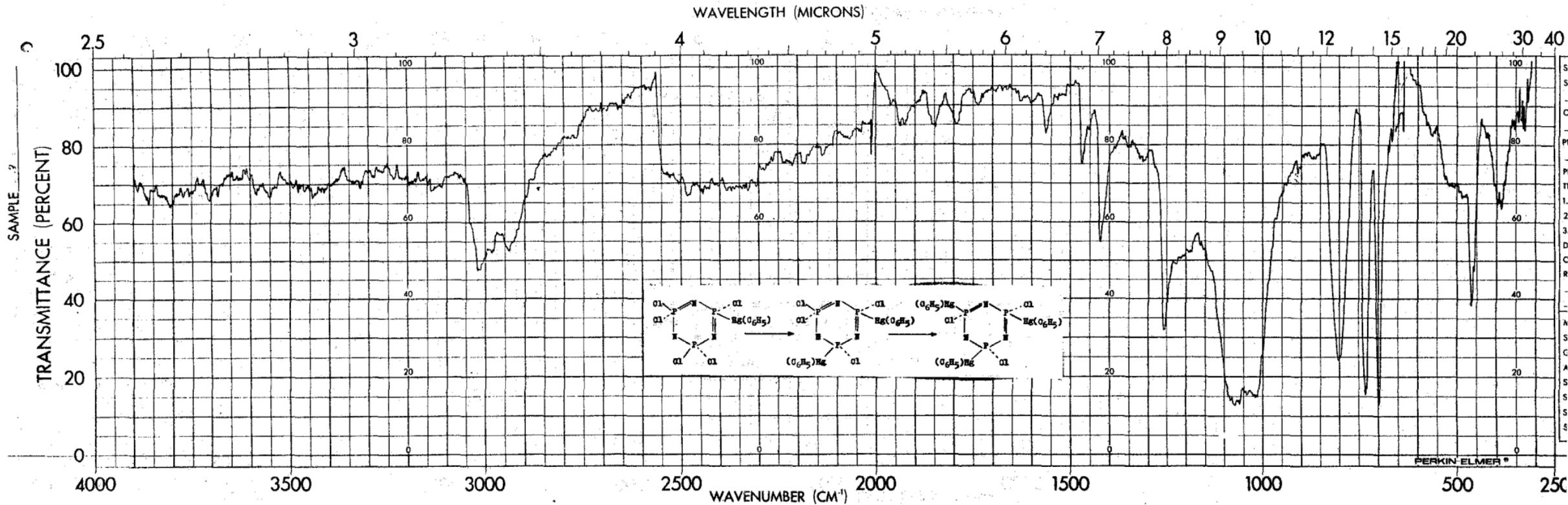
Cuando el hexaclorociclotrifosfazeno se trata con 1, 2 ó 3 equivalentes de difenilmercurio, en benceno, se forma probable y principalmente los siguientes compuestos.

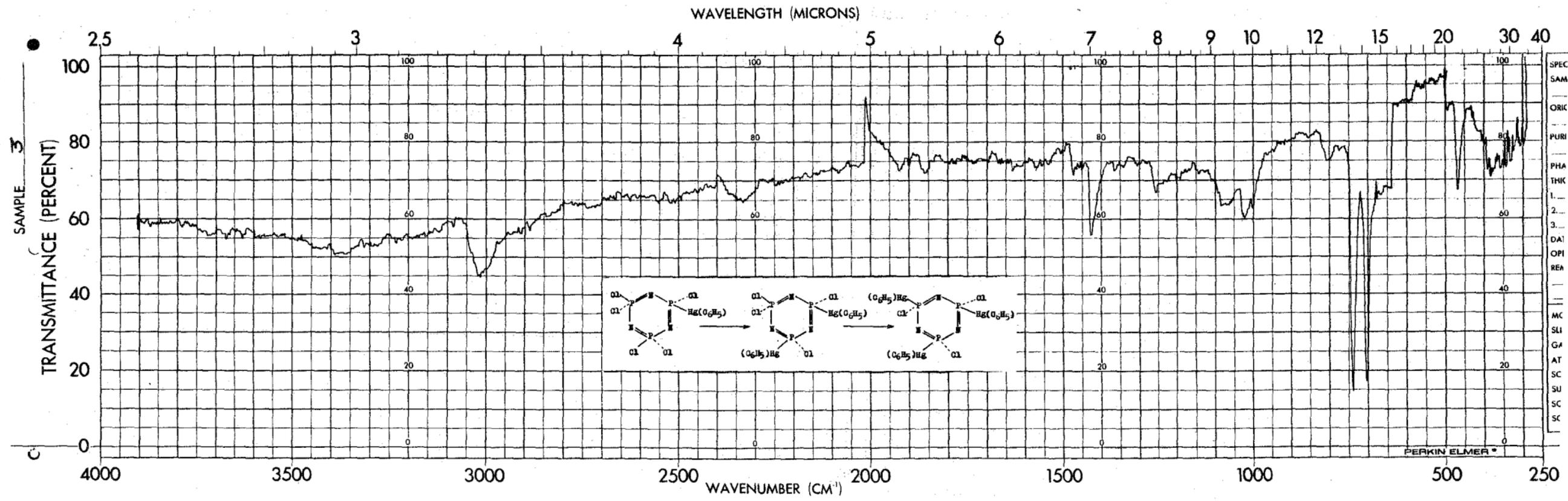


Los puntos de fusión de los compuestos obtenidos de las reacciones en la relación 1, 2 y 3 son: 120°C, 117°C y 114°C  $\pm$  1 respectivamente.



SPECTRUM SAMPLE \_\_\_\_\_  
ORIGIN 6  
PURITY \_\_\_\_\_  
PHASE \_\_\_\_\_  
THICKNESS \_\_\_\_\_  
1. \_\_\_\_\_  
2. \_\_\_\_\_  
3. \_\_\_\_\_  
DATE 6  
OPERATOR \_\_\_\_\_  
REMARKS \_\_\_\_\_  
MODEL 521  
SLIT PROG \_\_\_\_\_  
GAIN \_\_\_\_\_  
ATTENUATOR \_\_\_\_\_  
SCAN TIME \_\_\_\_\_  
SUPPRESSOR \_\_\_\_\_  
SCALE EXP \_\_\_\_\_  
SOURCE \_\_\_\_\_





PRINCIPALES BANDAS DE INFRAROJO DE LOS COMPUESTOS PREPARADOS

( $\text{cm}^{-1}$ )

Señales	$[\text{NPCl}_2]_3$	$\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Enlace P-Hg			325d 348d 380mef 395mef 405mef	330d 353d 390f 400f	345d 360d 385d 393d 410md
E' alarg. anillo	350f				
E' estir.deg.sim. $\text{PCl}_2$	530f		520f		
A'' estir. asim. en fase $\text{PCl}_2$	610mf				
Banda sim. fenil		703mf	703mf	698mf	703mf
Banda sim. fenil		740mf	735mf	733mf	740mf
Sustitución 1, 3, 5.			810mf	800mf	805mf
E'' estir.asim.deg. $\text{PCl}_2$	880f		-	-	-
E' estir.deg.anillo II	1220mf		1025]mf 1260]	1020]mf 1260]	1000]mf 1260]
E' estir.deg.anillo III	1315d				
A <sub>2</sub> ' estir. trigonal	1370d				
Aromático $\nu$ C=C		1428mef	1430f	1425m	1230f
Núcleos de fenil C=C			1480m 1570d	1470m 1565d	1475md 1570d
Aromático $\nu$ C=C		3020mef	3020mef	3020mef	3020mef

d=débil, md=medio débil, mef=medio fuerte, f=fuerte, mf=muy fuerte

El espectro infrarojo de los compuestos, presenta una banda compleja de absorción en la región 1020 a 1260  $\text{cm}^{-1}$ , en la que la banda de absorción intensa P-N, está centrada a 1200  $\text{cm}^{-1}$ , absorción característica del trímico.

Las bandas simétricas del grupo fenilo se presentan a 700 y 735  $\text{cm}^{-1}$  y la asimétrica a 465  $\text{cm}^{-1}$ .

Las bandas de estiramiento simétrico degenerado del  $\text{PCl}_2$  a 530  $\text{cm}^{-1}$  es intensa para la muestra 1, mientras que para las muestras 2 y 3, presentan bandas muy débiles, debido a la sustitución de los átomos de cloro, por los grupos  $\text{Hg-C}_6\text{H}_5^+$ ; lo mismo que las bandas de estiramiento en fase del  $\text{PCl}_2$  no aparecen, lo cual prueba dicha sustitución.

Las bandas a 810  $\text{cm}^{-1}$ , puede indicar la sustitución 1, 3, 5 del anillo, al darle un carácter aromático comparable a los ciclos aromáticos orgánicos.

Las bandas en la región de 300 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , pueden asignarse a las vibraciones del enlace P-Hg. Un lejano infra rojo puede hacer más clara y evidente esta asignación.

La banda medianamente intensa a 3020  $\text{cm}^{-1}$ , indica el carácter aromático, dado por los grupos fenilo.

Los espectros de infra rojo y los puntos de fusión de los compuestos formados al interactuar el hexaclorociclotrifosfazeno con el difenilmercurio en la relación 1:1, 1:2 y 1:3 respectivamente, muestran la sustitución de los átomos de cloro por los grupos  $\text{Hg-C}_6\text{H}_5^+$ . Al examinar las bandas en la región de 1020 a 1260  $\text{cm}^{-1}$  se observa que las bandas disminuyen en intensidad al aumentar la

relación, hecho que indica la formación de derivados mono, bis o tris sustituidos en mayor proporción en cada una de las relaciones correspondientes.

## II-2 SECCION EXPERIMENTAL

Reactivos.- Difenilmercurio sublimado. Punto de fusión constante, - 122°C. Peso molecular, 332.8. Momento dipolar, 0.41 D. Hexaclorociclotrifosfazeno sublimado. Punto de fusión constante, 112°C. Peso molecular, 347.66. Momento dipolar, 0.83 D. Benceno seco y almacenado en malla molecular. Cloruro de calcio anhidro. Aire líquido.

Materiales.- Balones de dos bocas de 100ml, provistos de agitador, refrigerante de reflujo, secadores de humedad. Canasta de calentamiento con reóstato y milivoltímetro. Bomba de agua para refrigeración (5°C). Dedos frios. Línea de vacío. I.R. Perkin Elmer, modelos 337 y 521. Capillary melting point Apparatus, Thomas-Hoover.

PRUEBAS PRELIMINARES.- Antes de alcanzar la prueba que se reporta, se realizó reacciones del hexaclorociclotrifosfazeno con el difenilmercurio en la relación 1:1, 1:2 y 1:3, respectivamente, con diferentes disolventes, rangos de temperatura y tiempo.

Disolventes	Rangos de temperatura. °C.	Rangos de tiempo horas
-----	-----	-----
Xileno	90	8
Tetrahidrofurano	110	12
Tetracloruro de	120	24
Carbono	130	36
Benceno	140	72

De las experiencias realizadas se dedujo que, los disolventes tienen comportamiento semejante en el curso de la reacción, seleccionándose el benceno porque el difenilmercurio en este disolvente presenta mayor momento dipolar (26). En cambio la temperatura tiene influencia predominante en la reacción, a temperaturas mayores de -

140°C, se rompe el anillo del ciclofosfazeno, la temperatura seleccionada en los ensayos definidos fué de 110°C, dado que a esta temperatura el ciclo se mantiene inalterado. Los diversos rangos de tiempo confirman que la reacción es lenta, debido a la estabilidad del enlace Hg-C, por lo que el período de 72 horas se eligió para el ensayo definitivo.

REACCIONES DEFINITIVAS

Muestra N°	Moles $\phi_2\text{Hg}$ por- 0.005 moles de $[\text{NPCl}_2]_3$	Disolvente	Atmósfera inerte	Tempera- tura °C	Tiempo reacción horas
1	0.005	Benceno	Nitrógeno	110	72
2	0.010	Benceno	Nitrógeno	110	72
3	0.015	Benceno	Nitrógeno	110	72

PROCEDIMIENTO

Muestra N°	Gramos $[\text{NPCl}_2]_3$	Gramos $\phi_2\text{Hg}$	Mililitros $\text{C}_6\text{H}_6$
1	1.74	1.66	50
2	1.74	3.33	50
3	1.74	4.99	50

Montar los equipos y mantenerlos en atmósfera inerte. Depositar el balón correspondiente la muestra 1, 2 o 3, mezclar y disolver. Agitar y refluja a 110°C, durante 72 horas. Extraer el disolvente por destilación a presión reducida. Sublimar las sustancias no reaccionantes en la línea de vacío a 0.003 mm y 60°C. Los productos son de color pardo amarillento. Correr espectros infra rojo en pastillas de KBr. Reactantes y productos son irritantes y venenosos.

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

La investigación realizada es un proceso de sustitución de los átomos de cloro del hexaclorociclotrifazeno, por el grupo  $\text{Hg}-\overset{-}{\text{C}}_6\overset{+}{\text{H}}_5$ .

Según las observaciones y el estudio de los espectros de infrarrojo, es probable que el grupo  $\text{Hg}-\overset{-}{\text{C}}_6\overset{+}{\text{H}}_5$ , incremente la densidad electrónica del átomo de fósforo, permitiendo el enlace P-Hg.

La sustitución del cloro por el grupo  $\text{Hg}-\overset{-}{\text{C}}_6\overset{+}{\text{H}}_5$ , sigue el mecanismo de reacción no geminal, formando compuestos organomercurio-ciclofosfazenos, al interactuar el difenilmercurio sobre el hexaclorociclotrifosfazeno.

Las investigaciones de las reacciones organometálico-fosfonitrílicos, principalmente las del difenilmercurio con el hexaclorociclotrifosfazeno, se encuentran en una etapa inicial. De manera que las conclusiones son tentativas, su evidencia requiere aislar los compuestos al estado puro, para determinar las estructuras por métodos más sofisticados.

El tema impulsa a investigar las reacciones de los organometálicos con los ciclofosfazenos, particularmente el enlace P-Hg.

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

- 1.- Thayer J.S., J. Chem. Educ., 46, 442 (1969)
- 2.- Thayer J.S., J. Chem. Educ., 46, 764 (1969)
- 3.- Hagihara et al., Handbook of Organometallic Compounds, Benjamin, Nueva York, 1968.
- 4.- Kealy I.J. y P.L. Pauson, Nature, 168, 1039 (1951)
- 5.- Coates G.E. et al., Principles of organometallic Chemistry, --- Methuen, Londres, 1968.
- 6.- Coates G.E. y K. Wade, Organometallic Compounds. Vol. I. The --- Main Group Elements, Methuen, Londres, 1968.
- 7.- Coates G.E. et al., Organometallic Compounds. Vol. II. The --- transition Elements. Methuen, Londres, 1968.
- 8.- Eisch J. y H. Gilman, Advanced in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Vol. II. Pág. 61. Emeleus H.J. y A.G. Sharpe, Editores. Academic Press, Nueva York, 1960.
- 9.- Rochow E. G. et al., The Chemistry of Organometallic Compounds, John Wiley, Nueva York, 1957.
- 10.- Runlle R. E., J. Phys. Chem., 61, 45 (1957).
- 11.- Stone F. G. A., Endeavour, 20, 61 (1961).
- 12.- Kaesz H.D., J. Chem. Educ. 40, 159 (1963).
- 13.- Craig D.P., et al., J. Chem Soc., 332 (1954).
- 14.- Fergusson J.E., Stereochemistry and Bonding in Inorganic Chemistry, Prentice Hall, Nueva Jersey, 1974.
- 15.- Cotton F.A. y G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3a. - Edición., Interscience Publishers, Nueva York, 1972.
- 16.- Brown D.A., Record. Chem. Progress, 30, 211 (1969).
- 17.- Dewar M.J.S., Bull. Soc. Chim. France, 18, C-71 (1951).

- 18.- Chatt J. y L.A. Duncanson, J. Chem. Soc., 2939 (1953).
- 19.- Cotton F.A., Chemical Applications of Group Theory, 2a. Edición. Pág. 231. Wiley Interscience, Nueva York, 1971.
- 20.- Orgel L.E., Introducción a la Química de los Metales de Transición. Pág. 116. Reverté, México, 1964.
- 21.- Huheey J.E., Inorganic Chemistry. Pág. 466. Harper & Row, Nueva York, 1972.
- 22.- Richardson J.W., Organometallic Chemistry. Pág. 20. Am. Chem. Soc., Zeiss H. Editores. Reinhold Publishing, Nueva York, 1960.
- 23.- Roberts H.L., Advanced in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Vol. II. Pág. 309. Emeleus H.J. y A.G. Sharpe -- Editores. Academic Press, Nueva York, 1968.
- 24.- Gardenic D., Quart. Revs., 19, 303 (1965).
- 25.- Sipos J.C. et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 2759 (1955).
- 26.- Sawatzky H. y G. Wright, Can. J. Chem., 36, 1555 (1958).
- 27.- Witting G. y G. Lehmann, Chem. Ber., 90, 875 (1957).
- 28.- Durrant P.J. y B. Durrant. Introduction to Advanced Inorganic Chemistry. 2a. Edición, Longmans, Londres, 1970.
- 29.- Haiduck T., The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Pág. 673. Interscience, Londres, 1970.
- 30.- García Fernández F., Química Heterocíclica Inorgánica. Pág. 5. Alhambra, Madrid, 1973.
- 31.- Craig D.P., Chem & Ind., 3 (1958).
- 32.- Paddock N.L. y H.T. Searle. Advanced in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Vol. I. Pág. 347. Emeleus H.J y A.G. Sharpe, Editores. Academic Press, Nueva York, 1959.
- 33.- Craig D.P., J. Chem. Soc., 997 (1959).
- 34.- Paddock N. L., Endeavour, 19, 134 (1960).
- 35.- Dewar M.J.S. et al., J. Chem Soc., 2423 (1960).
- 36.- Craig D.P. et al., J. Chem. Soc., 1376 (1961).
- 37.- Cruickshank D.W.J., J. Chem. Soc., 5486 (1961).
- 38.- Shaw R.A. et al., Chem. Revs., 62, 247 (1962).

- 39.- Schmulbach C.C., Progress Inorganic Chemistry. Vol. IV. Pág. - 275. Cotton A. Editores. Interscience Publishers, - Nueva York, 1962.
- 40.- Craig D.P. y N.L. Paddock, J. Chem. Soc., 4118 (1962).
- 41.- Paddock N. L., Quart. Revs., 18, 168 (1964).
- 42.- Whitehead M. A., Cand. J. Chem., 1212 (1964)
- 43.- Craig D.P. y K.A.R. Mitchell, J. Chem. Soc., 4682 (1965).
- 44.- Ivernault T. y G. Gasteignan, Bull. Soc. Chim. France, 4, 1469 (1966).
- 45.- Shaw R.A., Endeavour, A-74 (1968).
- 46.- Mitchell K.A.R., J. Chem. Soc., (A), 2676 (1968).
- 47.- Mitchell K.A.R., Cand. J. Chem., 46, 3499 (1968).
- 48.- Mitchell K.A.R., J. Chem. Soc., (A), 2683 (1968).
- 49.- Mitchell K.A.R., Chem, Revs., 69, 157 (1969).
- 50.- Branton G.R. et al., J. Chem. Soc., 151-A (1970).
- 51.- Allcock H.R., Chem. Revs., 72, 315 (1972).
- 52.- Bermann M., Advanced in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. XV. Pág. 1, Emeleus H.J. y A.g. Sharpe. Editores. Acedemic Press, Nueva York, 1972.
- 53.- Brockway L.O. y W.M. Bright, J. Chem. Soc., 65, 1551 (1943).
- 54.- Wilson A. y D.F. Carrol, J. Chem. Soc., 2548 (1960).
- 55.- Bullen G.J., J. Chem. Soc., (A), 1450 (1971).
- 56.- Fiequelmont A. et al, Acad. Sci. Paris, 208, 1900 (1939).
- 57.- Daash D.W., J. Chem. Soc., 76, 3403 (1954).
- 58.- Califano S., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 483 (1962).
- 59.- Califano S. y A. Ripamonti, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 491 (1962)
- 60.- Chapman A.C. y N.L. Paddock, J. Chem. Soc., 635 (1962).
- 61.- Jurinski N.B. et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1571 (1965).
- 62.- Jurinski N.B. y P.A.D. de Maine, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1591 (1965).

- 63.- Esmay D.L., Metal Organic Compounds.- Advanced in Chemical Series. Vol. 23. Pág. 46. Am. Chem. Chem. Soc. Washington 1959.
- 64.- Gilman H. y R.E. Brown, J. Am. Chem. Soc., 52, 3314 (1930).
- 65.- Lund L.G. et al., J. Chem. Soc., 2542 (1960).
- 66.- Jolly W.L., The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds. Pág. 510. Prentice Hall. Nueva Jersey, 1970.
- 67.- Ray S.K. y R.A. Shaw, J. Chem. Soc., 872 (1961).
- 68.- Allcock H.R., J. Am. Chem. Soc. 86, 2591 (1964).
- 69.- Allcock H. R. y L. A. Siegel, J. Am. Chem. Soc., 86, 5140 (1964).
- 70.- Keat R. y R.A. Shaw, J. Chem. Soc., 2215 (1965).
- 71.- Allcock H.R. y R.L. Kugel, Inorg. Chem., 10, 1643 (1966).
- 72.- Emsley J. y N.L. Paddock, J. Chem. Soc. (A), 2590 (1968).
- 73.- Allcock H.R. y R. L. Hugel. J. Am. Chem. Soc., 91, 5452 (1969).
- 74.- Biddlestone M. y R. A. Shaw, J. Chem. Soc. (A), 178 (1969).
- 75.- Biddlestone M. y R.A. Shaw, J. Chem. Soc. (A), 2715 (1969).
- 76.- Allcock H. R. y E.J. Walsh, Inorg. Chem., 10, 1643 (1971).