

# Sandwiches organometálicos

M. Ángeles Paz-Sandoval\*

## Abstract (*Organometallic Sandwich Compounds*)

One of the most significant compounds, ferrocene, was discovered in the early 1950s. The analogous “open ferrocenes” were known 30 years later and now a favorable combination of cyclopentadienyl and acyclic pentadienyl ligands bonded to transition-metals afforded interesting “half-open metallocenes”. Particularly, the field of the half-open metallocenes with heterodienyl ligands, such as oxopentadienyl, azapentadienyl and thiapentadienyl is explored interacting with the noble metals, ruthenium, rhodium and iridium.

The chemical reactivity and the physical nature of these half-open metallocenes with heterodienyl ligands compounds anticipate future applications due to the variety of bonding modes in catalysis, organic transformations and activation of small molecules. A representative chemistry of these half-open metallocenes with different heterodienyl ligands is presented briefly.

## Introducción

El desarrollo de la química organometálica de los metales de transición se debe en buena medida al descubrimiento del ferroceno [bis(ciclopentadienil)hierro] en 1951, molécula con enlaces metal-carbono (figura 1).

Aunque la naturaleza del enlace del ciclopentadienilo al hierro no fue apreciada de inmediato por los autores Kealy y Pauson (*Nature*, 1951) [recibido el 7 de agosto de 1951], su descubrimiento fue sin lugar a dudas uno de los eventos más importantes que estimularon los avances subsecuentes en este campo, atrayendo la atención de muchos investigadores en todo el mundo, ya que se proponía un nuevo tipo de estructuras de tipo “sandwich”, en donde el átomo de hierro se coloca entre dos anillos

planos, equidistantes todos los átomos de carbono al metal (figura 1).

Los profesores Geoffrey Wilkinson y Ernst Otto Fischer participaron como figuras importantes en la historia del ferroceno y ambos obtuvieron el Premio Nobel de Química en 1973 por sus contribuciones en el avance de la química organometálica de los metales de transición.

La historia del ferroceno es muy singular, en primer término porque se conoció a partir de su publicación en dos revistas en forma casi simultánea: tanto por un grupo de investigación básica, interesados en el desarrollo de moléculas aromáticas de tipo no bencenoide, como por un grupo de investigación de la British Oxygen Company: Miller, Tebboth y Tremaine, (*J. Chem. Soc.*, 1952) [recibido el 11 de julio de 1951], interesado en sintetizar aminas, a partir de olefinas y nitrógeno con un catalizador de hierro.

En segundo término, la historia del ferroceno en la organometálica funge como una interrelación dada entre dos excelentes químicos, Geoffrey Wilkinson y Robert B. Woodward, uno inorgánico y otro orgánico respectivamente. Uno desconocía las propiedades físicas

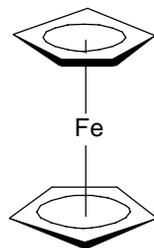


Figura 1. Ferroceno.

del ciclopentadieno y el otro no contaba con metales como el hierro y rutenio para trabajar. Leyendo en forma independiente el artículo de *Nature* la misma tarde del viernes 30 de enero de 1952, se encontraron dos días más tarde colaborando en la síntesis del ferroceno y más tarde del rutenoceno, con la idea de aclarar una forma de enlace totalmente novedosa, que permitió más adelante el desarrollo de la Teoría de Orbitales Moleculares (Warr, 1977). Cabe mencionar que en forma independiente E. O. Fischer también estudiaba, en Alemania, la estructura molecular del ferroceno (Fischer, 1952).

Alrededor de 30 años después se conoce el “ferroceno abierto” (figura 2), el cual tiene un átomo de hierro entre dos ligantes pentadienilo paralelos.

Esta molécula ha sido ampliamente estudiada (Wilson, 1980 y 1983) y se han intentado establecer

\*Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN. Apartado Postal 14-740, 07000 México, DF.

Correo electrónico: mpaz@mail.cinvestav.mx

las semejanzas y diferencias entre los ligantes ciclo-pentadienilo (Cp) y los pentadienilos acíclicos (Pdl) (Ernst, 1999). El comparar el ferroceno con el “ferroceno abierto”, y en general cualquier metaloceno con el correspondiente “abierto” es complicado ya que hay varios factores que impiden hacerlo de una manera sencilla, como son los efectos estéricos [el Pdl es más voluminoso que el Cp e incluso también que el Cp\* (Cp\* = pentametilciclopentadienilo)] y electrónicos de ambos ligantes, así como también la diferente simetría del Cp o Cp\* (mayor simetría,  $D_{5d}$ ,  $D_{5h}$ ) y del Pdl (menor simetría,  $C_2$ ), además de la facilidad de los metalocenos abiertos de favorecer especies de bajo espín que nos pueden llevar a conclusiones erróneas, debido a que pueden dar lugar a acortamientos de enlace metal-carbono importantes. Una manera sencilla elegante de eliminar todas estas complicaciones consiste en sintetizar moléculas de tipo “sandwich medio-abierto” (Ernst, 1988; Gleiter, 1989), las cuales incluyen un ligante cíclico y un acíclico en la misma molécula (figura 3).

Un ejemplo representativo de este tipo de molécula “sandwich medio-abierto” es el “rutenoceno medio-abierto” (figura 4a) (Trakarnpruk, 1992; Bosch, 1992) el cual hemos estudiado para conocer la reactividad del ligante Pdl y poder establecer patrones de reactividad, además de extender el estudio a ligantes heteropentadienilo, que consisten en pentadienilos a los cuales se les ha reemplazado un

grupo  $CH_2$  terminal por un átomo más electronegativo, como el oxígeno (figura 4b) (Trakarnpruk, 1994; Navarro-Clemente, 2002), el nitrógeno (figura 4c) (Gutiérrez, 1999), el azufre (figura 4d) (Angelici, 1988) y uno de los derivados oxidados de este último (figura 4e) (Gamero-Melo, 2004). El estudio de los compuestos de tipo “sandwich medio-abierto” se ha extendido a metales como el rodio y el iridio (Rangel-Salas, 2002) fundamentalmente.

Para sintetizar los oxopentadienilos (4b), los azapentadienilos (4c), los tiapentadienilos (4d) y sus derivados oxidados butadiensulfonilo (4e) se utilizaron cetonas (5a), iminas (5b), tiofenos (5c) e hidrotiofenos (5d), ya sea como moléculas insaturadas neutras (figura 5) o como las sales de metales alcalinos, como el litio, el sodio y el potasio (figura 6).

La síntesis de las sales metálicas es importante no sólo en la preparación de estos compuestos de tipo “sandwich medio-abierto”, sino también como precursores de gran utilidad en la síntesis de variados compuestos orgánicos y otro tipo de organometálicos.

El utilizar las cetonas e iminas con instauracio-

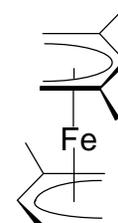


Figura 2. Ferroceno abierto.

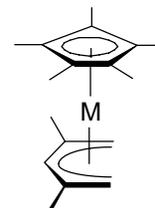


Figura 3. Metaloceno medio-abierto.

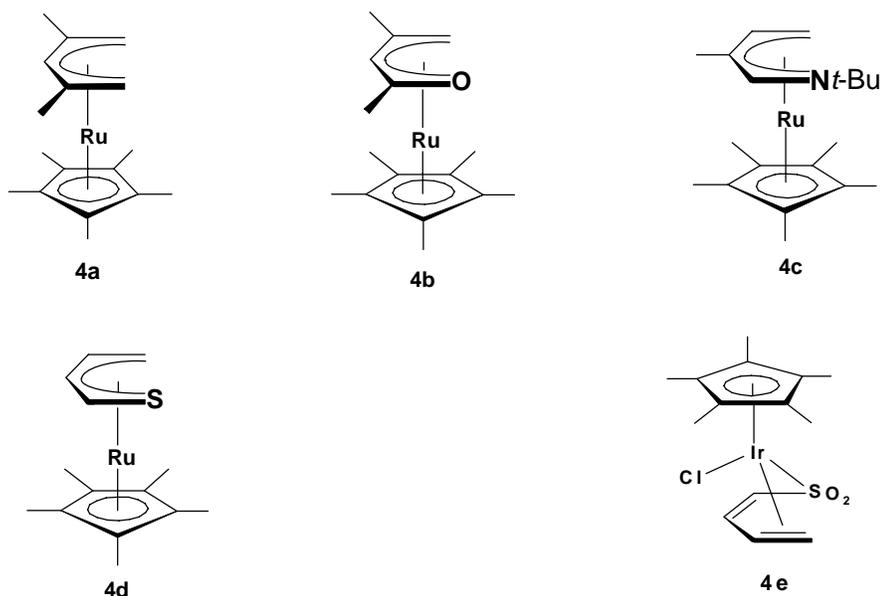


Figura 4. Metalocenos medio-abiertos con ligantes heterodienilo.

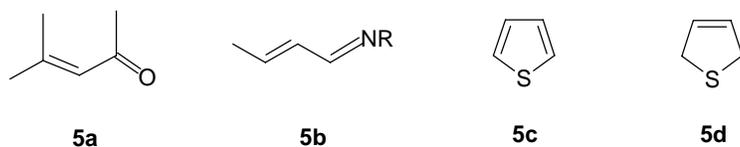


Figura 5. Cetonas, iminas, tiofenos e hidrotiofenos.

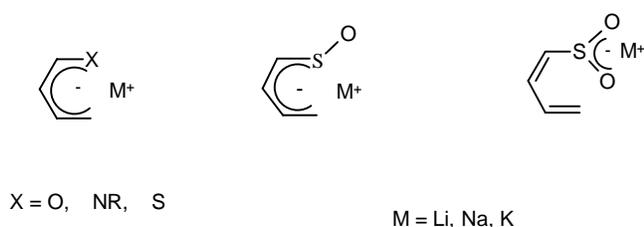


Figura 6. Heteropentadienilos metálicos y derivados tiapentadienilo oxidados.

nes conjugadas en posición  $\alpha$ ,  $\beta$  (figura 5) es importante ya que podemos entender, independientemente de la obtención de los productos de interés, cómo ocurre la interacción de moléculas pequeñas, discretas, con un metal de transición dado, por ejemplo podemos observar que la interacción de una cetona,  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturada puede formar enlaces a tra-

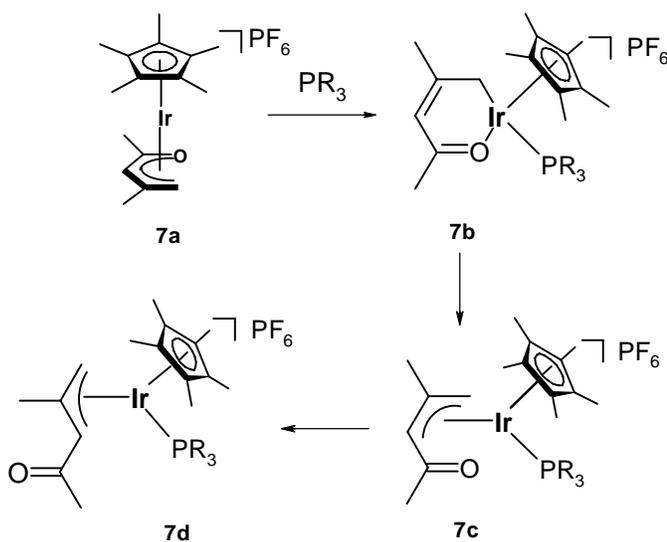


Figura 7. Diferentes formas de enlace del oxopentadienilo.

vés de todos sus átomos al iridio, dando la sal del iridocenio, molécula del tipo “sandwich medio-abierto” (figura 7a) (White, 1977; Rangel-Salas, 2002) y luego transformarse en un compuesto conocido como metalciclo, por tener una estructura cíclica, en donde uno de los átomos es un metal y en donde el oxígeno y el carbono terminal se enlazan directo al iridio (figura 7b) (Rangel-Salas, 2002), para luego modificar su forma de enlace con el iridio y dar una interacción a través de tres átomos de carbono y en donde el oxígeno ya no está coordinado al metal (figura 7c); de allí se observa una preferencia de la molécula por un conformero diferente, el cual es termodinámicamente más estable (figura 7d). Podemos aislar una a una todas estas especies, lo que nos permite estudiar la reactividad de ligantes tan interesantes como el oxopentadienilo; la comprensión química que de estos sistemas adquirimos nos sirve como modelo para entender y proponer mecanismos presentes en las reacciones catalizadas por metales de transición con moléculas orgánicas como cetonas, aldehídos, grupos acilo, monóxido de carbono, metano, metanol, entre otros.

En el caso de utilizar iminas podemos efectivamente sintetizar moléculas del tipo “sandwich medio-abierto” con el ligante azapentadienilo, en el que la forma en la cual puede enlazarse una imina al metal de transición es distinta; tal es el caso del compuesto neutro de rutenio, en donde se deslocaliza la densidad electrónica a lo largo de todo el ligante azapentadienilo (figura 8a), (Gutiérrez, 1999) mientras que en el compuesto catiónico de iridio se localiza la carga en el carbono imínico y éste no interacciona con el metal, enlazándose la imina a través de tres átomos de carbono [ $\eta^3$ -alilo, ( $\eta$  = letra griega eta, significa hapticidad, capacidad de), el subíndice indica cuántos átomos están directamente unidos al metal] y del par libre del nitrógeno ( $\eta^1$ -N) al iridio (figura 8b) (Rangel-Salas Tesis Doctoral, 2002).

El tiofeno (figura 5c), contaminante importante en el petróleo, puede romper su enlace C-S para dar una especie acíclica y formar los compuestos del tipo “sandwich medio-abierto” con el ligante tiapentadienilo (figura 4d). El estudio de estos compuestos permite también conocer la forma en la cual el tiofeno se enlaza frente a diferentes metales (Angelici, 2001; Harris, 1994) (figura 9a) (Chen, 2000) y se pueden diseñar estrategias químicas para removerlo del petróleo de la manera más eficiente y mejorar así la calidad del hidrocarburo. La síntesis de los tiapentadienilos permite una mayor comprensión de los

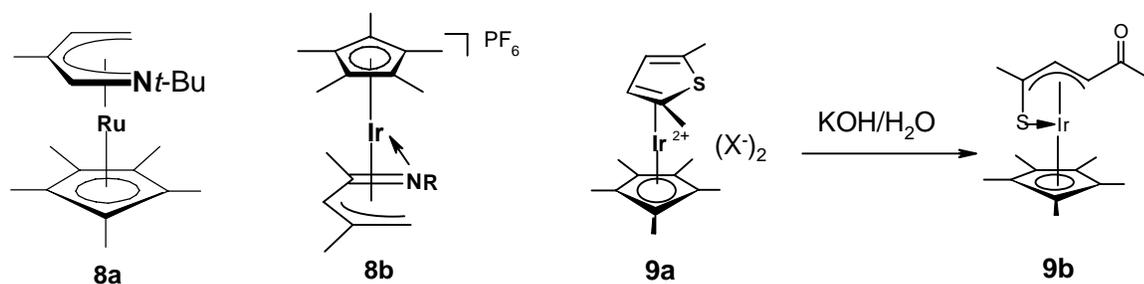


Figura 8. Diferentes formas de enlace del ligante azapentadienilo. Figura 9. Activación del enlace C-S.

enlaces químicos entre los metales y los átomos de carbono y azufre (figura 9b) (Paz-Sandoval, 2004).

Otro ejemplo interesante de los compuestos del tipo “rutenoceno medio-abierto” (figura 4a) y el compuesto análogo con el ligante oxopentadienilo (figura 4b) es la facilidad de reaccionar con moléculas pequeñas, muy estables, como el oxígeno molecular (Navarro-Clemente, 2002). Esto nos ha permitido aislar moléculas tan interesantes como los derivados peroxo (figuras 10a y 10b) en los que la distancia del enlace oxígeno-oxígeno (1.20 Å) aumenta en presencia del rutenio (10b, 1.41 Å), debilitando su enlace, de tal manera que ahora podemos utilizar esta molécula de oxígeno coordinada como un agente oxidante, y vemos que el mismo Cp\* puede sufrir una oxidación para dar el correspondiente aldehído (figura 10c y 10d) y estos “rutenocenos medio-abiertos” ya funcionalizados, se estabilizan de nuevo al enlazarse los cinco átomos del ligante acíclico al rutenio. Esta capacidad del ligante acíclico de poder enlazarse de diferentes modos al metal (figura 10, 4a, 4b, 10a, 10b, 10c y 10d), proceso conocido como interconversión, es fundamental en los procesos catalíticos, por lo que los ligantes heterodienilo tienen

esta capacidad potencial de poder actuar como catalizadores.

Los compuestos 7c, 7d, 8b, 9b, 10a y 10b presentan enlaces metal-carbono a través de tres átomos de carbono de los ligantes oxopentadienilo (7c, 7d, 10b), azapentadienilo (8b), aciltiolato (9b) y pentadienilo (10a). Esta forma de enlace nos recuerda su similitud con los ligantes alílicos (figura 11) estudiados ampliamente en la química organometálica, debido a su importancia en aplicaciones catalíticas y en síntesis orgánica. Así, los ligantes pentadienilo y heterodienilo pueden quedar clasificados entre dos de los ligantes más importantes en química organometálica, que son el ciclopentadienilo y el alilo, y curiosamente los dos últimos son importantes por razones distintas. El Cp es bien conocido por conferir alta estabilidad a los compuestos que lo contienen y actuar como un ligante poco reactivo, mientras que el alilo se caracteriza por su poca estabilidad y alta reactividad. El pentadienilo (figura 11a) al tener un doble enlace más que un alilo podrá actuar como un ligante quelato y tendrá mayor estabilidad que un alilo, pero también mayor reactividad que un ciclopentadienilo. Una vez incluyendo heteroátomos en

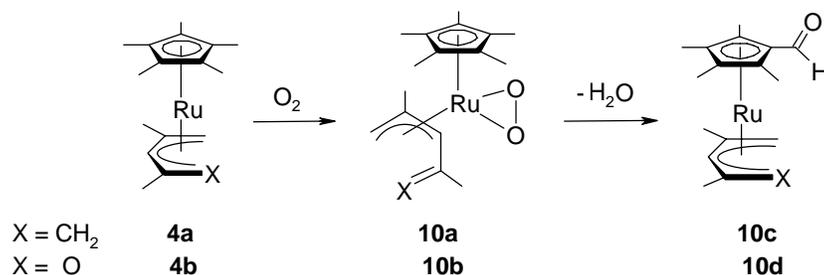


Figura 10. Activación de oxígeno molecular por rutenocenos medio-abiertos con ligantes pentadienilo y oxopentadienilo.

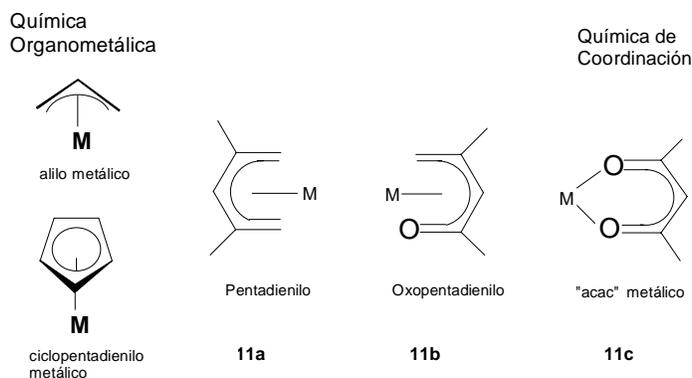


Figura 11. Ligandos clásicos organometálicos y de coordinación.

el pentadienilo, esto es reemplazar un  $\text{CH}_2$  terminal por un heteroátomo, tendremos la posibilidad de contar con un ligante diferente que nos de información valiosa de cómo interactúa con diferentes metales de transición. En el caso específico del oxígeno, el oxopentadienilo (figura 11b) podemos verlo como un híbrido entre un pentadienilo (figura 11a) y el ligante 2,4-dimetil-acetilacetato (acac) (figura 11c), ampliamente utilizado en química de coordinación.

La caracterización de estos compuestos se lleva a cabo a través de diferentes espectroscopias que dan información complementaria y permiten obtener de manera específica datos estructurales y termodinámicos de las moléculas, como en el caso de los átomos de hidrógeno y de los átomos de carbono a través de

la resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ , así como la determinación del peso molecular a través de la espectrometría de masas. Otras técnicas utilizadas son la resonancia paramagnética electrónica, que nos permite detectar especies paramagnéticas como las encontradas a partir de la oxidación de los compuestos de rutenio (II), 4a y 4b, y que dan evidencia de intermediarios de Ru (III):  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{pentadienilo})]^+$  o  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{oxopentadienilo})]^+$ , mismos que a su vez se transforman en los compuestos peroxo 10a y 10b en donde el rutenio está en un estado de oxidación IV.

Esta facilidad del rutenio de estabilizarse en diferentes estados de oxidación sugiere que pueden favorecer procesos de óxido-reducción, por lo que resulta interesante conocer en detalle su estudio electroquímico. Del estudio electroquímico comparativo entre los compuestos 4a y 4b se puede establecer que el ligante pentadienilo y el oxopentadienilo (Navarro, 2000) juegan un papel determinante en la estabilidad de los compuestos de rutenio (II), (III) y (IV). Debido a que la especie  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{III})(\text{pentadienilo})]^+$  es significativamente menos reactiva que la correspondiente para el oxopentadienilo, esto conduce a la formación lenta del derivado peroxo de rutenio (IV) 10a, mientras que 10b se forma mucho más rápido. Lo anterior se atribuye a la facilidad de interconversión de un ligante oxopentadienilo comparado con un pentadienilo. Esto es, el ligante oxopentadienilo puede enlazarse al rutenio de formas variadas, ya sea a través de sus cuatro átomos de carbono y de su oxígeno, [con cinco de sus átomos ( $\eta^5$ )]; también puede hacerlo a través de solo tres de sus átomos de carbono [ $(\eta^3)$ , como un alilo], y finalmente, puede hacerlo a través de uno solo de los átomos de carbono ( $\eta^1$ ), o a través del átomo de oxígeno ( $\eta^1$ ). El pentadienilo en principio puede tener también estos diferentes modos de enlace, pero todos los experimentos sugieren que al estar constituido por solo átomos de carbono favorece la deslocalización de su carga a lo largo de sus cinco átomos de carbono ( $\eta^5$ ); mientras el oxopentadienilo no tiene inconveniente en interactuar con el metal en formas más variadas ( $\eta^5$ ,  $\eta^3$ ,  $\eta^1$ ).

Otra espectroscopia útil relacionada con el enlace químico es la espectroscopia de fotoelectrón (PES, siglas en inglés) la cual indica que los ligandos acíclicos como los pentadienilos y los oxopentadienilos cuentan con orbitales no degenerados, en comparación con los orbitales de los ligandos cíclicos ciclopentadienilo, que se caracterizan por tener dos

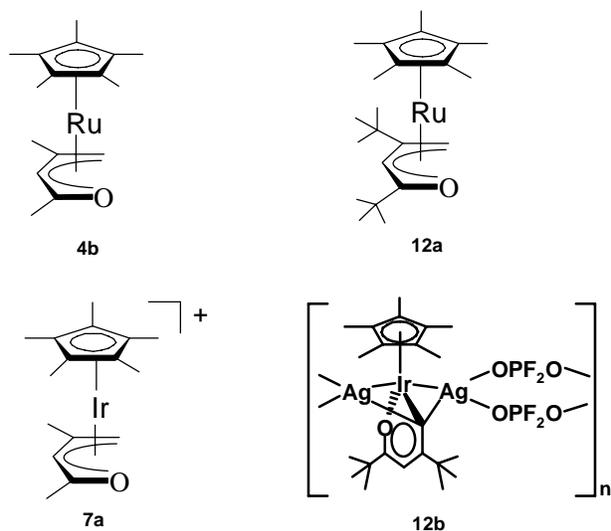


Figura 12. Influencia de los sustituyentes en los ligandos oxopentadienilo.

pares de orbitales degenerados. Las diferencias anteriores sugieren que la reactividad química de las especies cíclicas y acíclicas será diferente y efectivamente la versatilidad mostrada a la fecha por los ligantes acíclicos es evidente.

La influencia de los substituyentes en los ligantes acíclicos pentadienilo y heterodienilo ha sido estudiada y se puede afirmar que el efecto estérico de grupos metilo y *tert*-butilo es importante, como se aprecia en la figura 12.

La reactividad de los compuestos de rutenio es muy diferente: la molécula 12a con los grupos *tert*-butilo es poco reactiva comparada con la molécula 4b sustituida con metilos; esto se atribuye a la estabilidad que confieren los grupos voluminosos a la conformación U presente en el oxopentadienilo.

Al intentar comparar la reactividad de las especies análogas de iridio se sintetizó y se pudo aislar el derivado isoelectrónico 7a; sin embargo, al intentar la síntesis del derivado con los grupos *tert*-butilo, lo que se aisló fue un compuesto novedoso 12b, en el cual el iridio pasa a ser parte de una estructura cíclica y además, esta molécula cíclica presenta características aromáticas. Este metalaciclo se conoce como un iridaoxabenceno, ya que incluye un átomo de iridio y otro de oxígeno en la estructura cíclica de seis miembros, análoga a un benceno; tanto las distancias de enlace, como los desplazamientos químicos sugieren que este polímero inorgánico contiene un anillo aromático inorgánico. Es también interesante mencionar cómo la plata con dos fosfatos puentea la molécula aromática a través de uno de los átomos de carbono y del iridio. Este tipo de estructuras son interesantes desde el punto de vista estructural y probablemente también en la química de nuevos materiales inorgánicos (Rangel Salas, 2002).

Para concluir y como ejemplo representativo de la química de los tiapentadienilos oxidados (figura 13) (Gamero-Melo, 2004) vemos que los precursores litiados descritos en la figura 6 son particularmente interesantes, ya que en presencia de metales de transición, como el dímero  $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$  (figura 13a) permiten aislar intermediarios heteronucleares (figura 13b) que muestran la estabilidad que confiere el enlace litio-oxígeno generando estructuras complejas de cinco (Ir-Cl-Li-O-S), ocho (Li-O-S-O-Li-O-S-O) y cinco (Ir-Cl-Li-O-S) miembros (figura 13b). El compuesto 13b se estabiliza en presencia de tetrahydrofurano (THF), mismo que cuando se intercambia por otro disolvente, o se evapora del compuesto, precipita LiCl, y se aísla el compuesto 4e, en donde

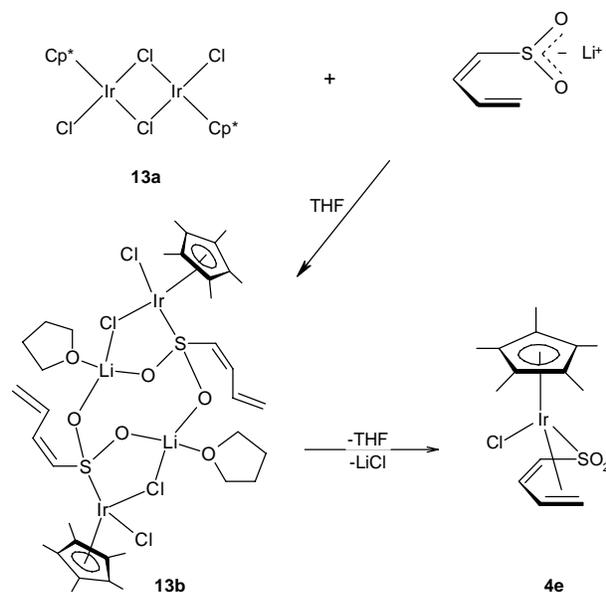


Figura 13. Síntesis de compuestos con el ligante butadiensulfonilo.

el ligante se coordina a través del azufre y del doble enlace terminal.

La reactividad de los sandwich organometálicos los hace candidatos prometedores en reacciones futuras para alcanzar un mayor nivel de conocimientos y con ello de predicción en su comportamiento químico, lo que repercutirá en la posibilidad de explotar su potencial catalítico y sintético. ■

## Referencias

- Angelici, R. J., Carbon-sulfur bond cleavage in  $\text{CpRu}(\eta^5\text{-thiophene})^+$  and subsequent reactions of the butadiene-thiolate product, *J. Organomet. Chem.*, **355**, 359-378, 1988.
- Angelici, R. J., Thiophenes in organotransition metal chemistry: patterns of reactivity, *Organometallics*, **20**, 1259-1275, 2001.
- Bosch, H. W., Hund, H.-U., Nietlispach, D., Salzer, A., General route to the "Half-Open" metallocenes  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{pentadienyl})\text{Cl}$  and  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{diene})\text{Cl}$ . X-ray structures of an optically active half-open metallocene and of a dimetallic ruthenabenzene complex, *Organometallics*, **11**, 2087-2098, 1992.
- Chen, J., Angelici, R. J., Remarkable transformations of thiophene ligands in their pentamethylcyclopentadienyl iridium ( $\text{Cp}^*\text{Ir}$ ) complexes, *Coord.*

- Chem. Rev.*, **206-207**, 63-99, 2000.
- Ernst, R. D., Pentadienyl Ligands: Their Properties, Potential, and Contributions to Inorganic and Organometallic Chemistry, *Comments Inorg. Chem.* **21**, 285-325, 1999.
- Ernst, R. D., Structural and Reactivity Patterns in Transition-Metal-Pentadienyl Chemistry, *Chem., Rev.*, **88**, 1255-1291, 1988.
- Fischer, E. O. y Pfab W., Cyclopentadien-Metall-Komplexe, ein neuer Typ metallorganischer Verbindungen, *Z. Naturforsch.*, **7B**, 377-379.
- Gamero-Melo, P., Cervantes Vásquez, M., Ramirez-Monroy, A., Sánchez Castro, M. E. y Paz-Sandoval, M. A., Synthesis, NMR, and X-ray Molecular Structure of a Butadienesulfinate Iridium Dimer and Its Transformation into a Mononuclear  $\text{Cp}^*\text{IrCl}[(1,2,5\eta)\text{-SO}_2\text{CH}=\text{CRCH}=\text{CHR}]$  Complex, *Organometallics*, **23**, 3290-3295, 2004.
- Gleiter, R., Hyla-Krispin, I., Ziegler, M. L., Sergeson, G., Green, J. C., Stahl, L., Ernst, R. D., "Half-Open Metallocenes" of Iron, Ruthenium, and Osmium: Synthesis, Characterization, Photoelectron Spectroscopy, and Theoretical Calculations, *Organometallics*, **8**, 298-306, 1989.
- Gutiérrez, J. A., Navarro-Clemente, M. E., Paz-Sandoval, M. A., Arif, A. M. y Ernst, R. D., Reactions of Enamines with  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ : Half-Open Ruthenocene and Related Species Incorporating Heteroatoms, *Organometallics*, **18**, 1068-1079, 1999.
- Harris, S., Bonding and reactivity in transition metal complexes containing thiophene ligands, *Organometallics*, **13**, 2628-2640, 1994.
- Kealy, T. J. y Pauson P. L., A new type of organo-iron compound, *Nature*, **168**, 1039-1040, 1951.
- Miller, S. A., Tebboth, J. A. Tremaine, J. F., Dicyclopentadienyliron, *J. Chem. Soc.* 632-635, 1952.
- Navarro, M. E., Cházaro, L. F., González, F. J., Paz Sandoval, M. A., Electrochemical oxidation of  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_9\text{O})$  under argon and oxygen atmospheres. Generation of  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{PF}_6$  and  $\text{Cp}^*\text{RuO}_2(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9\text{O})$  complexes, *J. Electroanal. Chem.*, **480**, 18-25, 2000.
- Navarro-Clemente, M. E., Juárez-Saavedra, P., Cervantes-Vásquez, M., Paz-Sandoval, M. A., Arif, A. y Ernst, R. D., Syntheses, Structures, and Reactivity Studies of Half-Open Ruthenocenes and Their Oxodienyl Analogues, *Organometallics*, **21**, 592-605, 2002.
- Paz-Sandoval, M. A., Cervantes-Vásquez, M., Young Jr. V. G., Guzei, I., Angelici, R., Elaborate Network of Hydrolysis and Methanolysis Reactions Involving the 2,5-Dimethylthiophene Ligand in  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^5\text{-2,5-Me}_2\text{T})^{2+}$ , *Organometallics*, **23**, 1274-1283, 2004.
- Rangel-Salas I. I., Paz-Sandoval, M. A. y Nöth, H., Síntesis, Structure, Spectroscopy, and Reactivity of Half-Open Rhodocenium and Iridocenium with Oxodienyl Ligands, *Organometallics*, **21**, 4696-4710, 2002.
- Rangel-Salas, I. I., Tesis Doctoral, Cinvestav, 2002.
- Trakarnpruk, W., Arif, A. M. y Ernst, R. D., Half-Open Ruthenocenes Derived from  $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ : Syntheses, Characterizations and Solid-State Structures, *Organometallics*, **11**, 1686-1692, 1992.
- Trakarnpruk, W., Arif, A. M. y Ernst, R. D., Reactions of  $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$  with enones and enals:  $\text{RuCp}^*$  as a "carboxophile", *Organometallics*, **13**, 2423-2429, 1994.
- Warr, C., General Editor, *Organometallic Chemistry: Compounds containing polyhaptoligands. The Nature of Chemistry. Unit 23.* Organometallic Chemistry. S304(S352) Course Team. The Open University Press, 1977.
- White, C., Thompson, S. J., Maitlis, P., Penta-methylcyclopentadienyl-rhodium and -iridium complexes XIV, *J. Organomet. Chem.*, **134**, 319-325, 1977.
- Wilson, D. R., DiLullo, A. A. y Ernst, R. D., Bis(pentadienyl) iron Compounds: The "Open Ferrocenes", *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5928-5930, 1980.
- Wilson, D. R., Ernst, R. D. y Cymbaluk, T. H., Synthesis and Characterization of Bis(pentadienyl)iron and Several Methylated Derivatives, *Organometallics*, **2**, 1220-1228, 1983.