

I REUNION NACIONAL DE
QUIMICA ORGANOMETALICA

1981

PROGRAMA DE ACTOS.

1^a REUNION DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE QUIMICA
ORGANOMETALICA.

11-12 JUNIO -81

JUEVES 11 DE JUNIO

10. Sesión de apertura.

10.30 Sesiones científicas. Comunicaciones C1 a C4.

Presidente: Dr. J. Coronas

Secretario: Dr. J. Forniés

11.45 Sesiones científicas. Comunicaciones C5 a C10

Presidente: Dr. R. Usón

16.15 Sesiones científicas. Comunicaciones C11 a C14

Presidente: Dr. E. Carmona

Secretario: Dr. A. Otero

17.15 Descanso

17.30 Seminario. Debate sobre objetivos y perspectivas del desarrollo de los programas de investigación de los distintos grupos. Posibles acuerdos de cooperación.

Presidente: Dr. L. A. Oro

Secretario: Dr. M. Royo

19.00 Visita turística a Alcalá de Henares organizada por el Excmo Ayuntamiento. La salida se realizará en autobús desde el ITE.

VIERNES 12 DE JUNIO

9.00 Sesiones científicas.Comunicaciones C15 a C21

Presidente:Dr.J.Vicente

Secretario:Dr.G.Muller

10.45 Descanso

11.00 Sesiones científicas.Comunicaciones C22 a C24

Presidente:Dr.P.Lahuerta

Secretario:Dr.J.Sales

11.45 Seminario.Enseñanza y proyección de la Química Orgánometálica.

Presidente:Dr.V.Riera

Secretario:Dr.P.Espinet

16.30 Junta General Ordinaria.Clausura de la Reunión.

20.30 Cena de clausura.

Nota:Es importante que los asistentes obtengan el ticket de la Comisión Organizadora en el curso del Jueves día 11.Precio:900 ptas.

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO- Et_3Al COMO CATALIZADORES EN POLIMERIZACION ESTEREOESPECIFICA.

F.Carreño Fernández, M^a D.Fernández Moreno, C.Fernández Sánchez, J.G.Rodríguez López y A.Alberola.

D^{to} de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Alcalá de Henares, Autónoma de Madrid y Valladolid.

La actuación de complejos de Vanadio- Et_3Al como catalizadores en polimerización estereoespecífica ha sido considerada ampliamente. Asimismo se ha planteado la actuación de los monómeros vinilpiridinas como cocatalizadores de polimerización. En efecto 2- y 4-vinilpiridinas y estireno han sido estudiados frente a los sistemas catalíticos homogéneos, micro- y heterogéneos. En todos los casos y bajo las diversas condiciones de reacción, las poli-2-vinilpiridinas y poli-4-vinilpiridinas resultantes son respectivamente amorfas y cristalinas. El estireno, sin embargo da lugar a polímeros ordenados únicamente con el sistema catalítico heterogéneo. Un análisis detallado de estas experiencias ha permitido establecer los hechos bajo la forma de una hipótesis mecanística en la cual está implicada la intervención de los monómeros 2- y 4-vinilpiridinas como ligandos donadores en la formación del complejo activo estereoespecífico.

En esta comunicación se da a conocer la utilidad de complejos de Vanadio- Et_3Al -Base nitrogenada (Piridina, 2-Picolina y 4-Picolina) en la obtención de polímeros ordenados.

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ACIDO-BASE DE BIS-CICLOPENTADIENILDERIVADOS DE NIOBIO Y TANTALO.

A. Antiñolo, M. Fajardo, A. Otero y P. Royo.

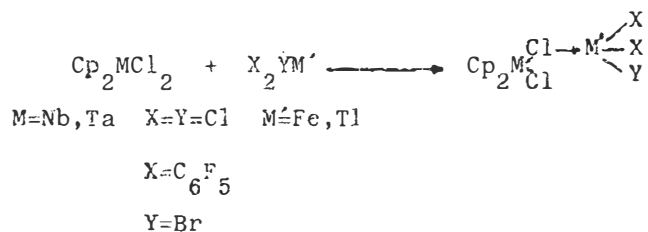
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de A. de Henares (Madrid)

Han sido ampliamente estudiadas las reacciones de Cp_2TiCl_2 , Cp=ciclopentadienil, con ácidos de Lewis tales como R_2AlCl , dado el interés que presentan en procesos catalíticos tipo Ziegler.

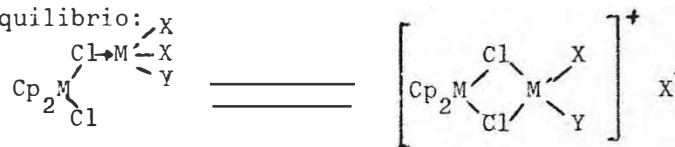
Sin embargo no ha sido publicado ningún estudio sobre la reactividad de bis-ciclopentadienil derivados de niobio y tántalo frente a este tipo de reactivos. En este contexto hemos estudiado el comportamiento básico de los Cp_2MCl_2 , M=Nb, Ta, frente a diferentes ácidos de Lewis FeCl_3 , TlCl_3 , $\text{Br}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Tl}$.

El complejo de 16 electrones Cp_2NbCl , obtenido por reducción con Na/Hg del Cp_2NbCl_2 , se comporta como ácido de Lewis y la reacción del mismo con diferentes bases Cp_2MCl_2 , M=Nb, Ta, Ti, nos ha permitido aislar diversos aductos.

La reacción de Cp_2MCl_2 , M=Nb, Ta, con ácidos de Lewis transcurre mediante la formación de aductos a través de la cesión de pares electrónicos de los átomos de cloro del organoderivado de Nb y Ta a los átomos de Fe y Tl:

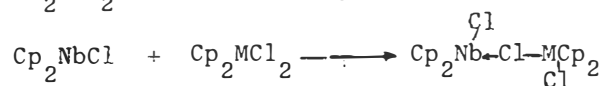


Es de esperar que estos aductos estén prácticamente disociados, de acuerdo con el equilibrio:



La adición posterior de un mol del ácido de Lewis desplaza el equilibrio hacia la derecha, ya que es conocida la facilidad que presentan estos ácidos para formar el correspondiente anión MCl_4^- , que estabiliza la sal formada.

La reacción de disoluciones conteniendo la especie Cp_2NbCl con las bases de Lewis Cp_2MCl_2 , transcurren según:



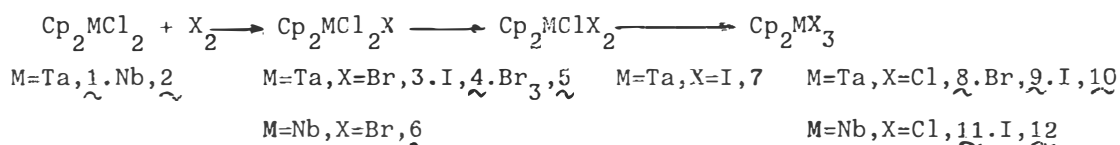
ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS BISCICLOPENTADIENIL DERIVADOS DE Nb y Ta
FRENTE A LOS HALOGENOS

A. Antiñolo, M. Fajardo, A. Otero y P. Royo.

Departamento de Química Inorgánica. Universidad de A. de Henares (Madrid).

Ha sido descrita la preparación de algunos halo-ciclopentadienil derivados de Nb y Ta en estado de oxidación (V), pero dichas preparaciones se han realizado a través de caminos complicados que generalmente transcurren con bajos rendimientos.

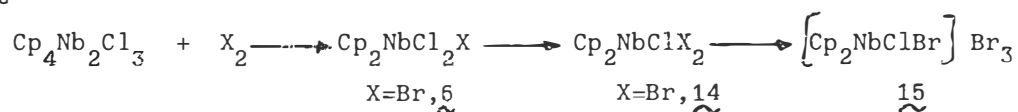
Nosotros hemos investigado el comportamiento de los Cp_2MCl_2 , Cp=ciclopentadienilo, M=Nb, Ta, frente a los halógenos y hemos comprobado que el proceso transcurre con la formación de halo ciclopentadienil derivados de Nb y Ta (V), con rendimientos altos:



La estequiometría de los productos resultantes depende de la naturaleza del átomo metálico y del halógeno. De este modo, frente a Cl_2 los dos ciclopentadienil derivados se comportan igual y los productos resultantes son los trihalocomplejos, 8 y 11. Frente a bromo el comportamiento resulta ser diferente. En tanto que para el compuesto 2 la reacción conduce en todas las condiciones operantes al compuesto 6 como único producto, los compuestos resultantes en la oxidación de 1 son los complejos 3, 5 y 9. El mismo comportamiento se observa frente al yodo. Para el compuesto 2 sólo se aísla el complejo 12, en tanto que para el compuesto 1 se aíslan los complejos 4, 7 y 10.

Todos los ensayos realizados nos han permitido establecer conclusiones sobre la reactividad de los bis-ciclopentadienil derivados de Nb y Ta (IV) frente a los distintos halógenos.

Así mismo, el estudio del comportamiento químico del compuesto binuclear $Cp_4Nb_2Cl_3$, 13, frente a los halógenos nos han permitido aislar nuevos halocomplejos de Nb(V):



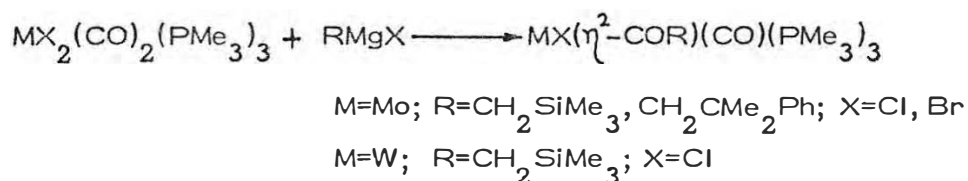
REACCIONES DE HALOGENO-CARBONIL-COMPLEJOS DE Mo Y W
CON COMPUESTOS DE GRIGNARD

E. Carmona Guzmán, M. L. Poveda y J. M. Marín.

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Química. Universidad de Sevilla.

Los dihaptoacil-derivados de los metales de transición constituyen un grupo de compuestos de gran interés en la actualidad, objeto de numerosas investigaciones sintéticas y estructurales. Así, en los últimos cinco años se han caracterizado, mediante técnicas de difracción de rayos X, diversos complejos de elementos de los Grupos IV y V, algunos derivados de rutenio y una especie dimérica de molibdeno de composición: $[\text{MoCl}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{PMe}_3)]_2$.

El procedimiento más común para la síntesis de estos compuestos consiste en la inserción de CO en enlaces $\sigma\text{M-C}$, aunque en ocasiones se han utilizado otros métodos, como la adición oxidativa de haluros de alquilo, de arilo o de alquilmercurio a complejos carbonílicos. En la presente comunicación se describen los primeros dihaptoacilos monómeros de molibdeno y uno nuevo de wolframio, preparados, todos ellos, por reacción de complejos de estos metales de composición $\text{MX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ con reactivos de Grignard:



Los compuestos son sólidos cristalinos, solubles en disolventes orgánicos poco polares, que existen en disolución como especies monoméricas. Los espectros de IR presentan las absorciones características de los ligandos, entre las que cabe destacar una banda de intensidad media, situada entre 1520 y 1470 cm⁻¹, que puede atribuirse a $\nu(\text{C-O})$ del grupo acilo. Los espectros de RMN-¹H consisten en un doblete y un triplete, con relación de intensidades 1:2, para los grupos metil-fosfina.

BIS-DINITROGENO Y BIS-ETILEN COMPLEJOS DE Mo(0)

E. Carmona, J. M. Marín y M. L. Poveda.

Departamento de química Inorgánica. Facultad de Química. Universidad de Sevilla.

A partir de los trabajos iniciales de Allen y Senhoff, que condujeron a la síntesis del primer complejo de dinitrógeno, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$, se llevó a cabo el aislamiento de un gran número de derivados de este tipo, la mayoría de los cuales contienen al ligando dinitrógeno coordinado en forma terminal-frontal. En esta comunicación se describe la síntesis de los compuestos de molibdeno cis- y trans- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ y algunas de sus propiedades químicas, en particular la reacción, con C_2H_4 , que conduce a trans- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$.

La interacción del complejo $\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3$ con sodio finamente dividido o amalgama del mismo metal da lugar, respectivamente, a cis y trans- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$, con rendimientos superiores al 60%. El complejo cis- presenta dos intensas bandas en el espectro de IR(nujol), a 2010 y 1950 cm^{-1} , mientras que el trans- muestra una sola absorción a 1930 cm^{-1} . Los espectros de $^1\text{HRMN}$ consisten, respectivamente, en dos multipletes (δ 1,4 y 1,2; 18H:18H; cis-) y un singulete algo ancho (δ 1,5; trans-).

La reacción de cis- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ con etileno, a la temperatura ambiente y presión atmosférica, conduce a trans- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$, cuyo espectro de $^1\text{HRMN}$ muestra, a δ 1,4, una señal ancha correspondiente a la resonancia de los protones olefínicos, y, a δ 1,0, un singulete correspondiente a los grupos metil-fosfina. Este derivado de etileno experimenta un proceso disociativo en disolución que conduce a la especie $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_3$, la cual, por reacción con monóxido de carbono, en condiciones estrictamente controladas, permite el aislamiento del complejo $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$, en el que los ligandos etileno ocupan posiciones mutuamente trans-.

SINTESIS DE NUEVOS DICARBONILOS DE MANGANESO (I) CON EL LIGANDO $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ (dpm).

G.A. Carriedo, V.Riera y J.Santamaría.

Departamento de Química Inorgánica, Valladolid.

Aunque la reacción entre $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ y las difosfinas $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n=1$ (dpm), 2 (dpe)) ha sido reinvestigada (1), únicamente se ha informado de la formación, según las condiciones, de *fac*- $\text{BrMn}(\text{CO})_3$ (difos), $\text{BrMn}(\text{CO})(\text{difos})_2$ y *trans*- $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dpe})_2]^+$. No obstante, nosotros hemos encontrado que, en exceso de difosfina y operando en tolueno a reflujo más tiempo del necesario para la formación del *fac*- $\text{BrMn}(\text{CO})_3$ (difos), se forman otros productos. En el caso concreto de la difosfina dpm, el compuesto mayoritario es el *cis*- $\text{BrMn}(\text{CO})_2(\text{dpm})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (I) el cual contiene una difosfina monodentada y otra bidentada, detectándose también cantidades variables de los ya conocidos $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{dpm})$ y $\text{Mn}_2(\text{CO})_5(\text{dpm})_2$, además de un sólido amarillento que aún no ha sido completamente caracterizado. El tratamiento de (I) con $\text{ATl}(\text{A}=\text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-)$ condujo a la correspondiente sal del catión *cis*- $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dpm})_2]^+$ (II). Este complejo isomeriza al *trans*- $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dpm})_2]^+$ (III) cuando es irradiado con luz ultravioleta, pero (III) regenera de nuevo (II) cuando se le calienta en tolueno a reflujo. Los cationes (II) y (III) pueden ser preparados también por reacción entre *fac*- $\text{O}_3\text{ClMn}(\text{CO})_3(\text{dpm})$ y dpm en tolueno a reflujo o mediante luz ultravioleta respectivamente y, cuando se oxidan con $\text{NO}_3\text{H}/\text{ClO}_4\text{H}$, ambos conducen al mismo *trans*- $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dpm})_2](\text{ClO}_4)_2$.

(1) R.H.Reiman and E.Singleton, J.Organometal. Chem. 38-113 (1972)

SINTESIS Y REACTIVIDAD DE $\text{FeH}_2(\text{N}_2)(\text{PR}_3)_3$, DONDE $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3, \text{PEtPh}_2, \text{PEt}_2\text{Ph}, \text{PEt}_3$.

Jesús E. Sueiras y Juan C. Rodríguez

Dpto. Química Inorgánica. Fac. Química.

Univ. Barcelona. Dependencias de Tarragona.

Tarragona.

Se ha sintetizado la familia de complejos con nitrógeno molecular indicados, usando tolueno como disolvente, resultando unos rendimientos considerablemente mayores que en etanol, medio comúnmente usado en la bibliografía; fenómeno que se puede predecir por medio de las ecuaciones de Drago y Wayland sobre fuerza ácido-base. La identificación se ha seguido a través de espectroscopía infrarroja y análisis elemental.

Se discute la influencia de la fosfina sobre la fuerza del enlace $\text{N} \equiv \text{N}$ y metal-N, y sobre la estabilidad del complejo al aire, por lo que se han calculado las constantes de inestabilidad por espectroscopía UV-Visible.

También se ha investigado la posible reducción del nitrógeno a amoníaco e hidracina utilizando reactivos reductores del tipo metanol/ SO_4H_2 . La determinación de hidracina mediante 4-dimetilaminobenzaldehído, y de amoníaco tanto por reactivo Hessler como por la técnica Kjeldal han dado resultados negativos.

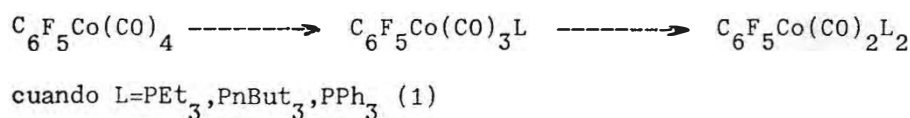
Desde el punto de vista estructural es interesante observar que tanto el Fe como Co, Ir, Mo, W, etc. con las fosfinas monodentadas del tipo que se han estudiado aquí dan complejos en los que el nitrógeno tiende a evitar los ligandos más fuertemente π -aceptores en posición trans a él.

ORGANOCARBONIL COMPLEJOS DE COBALTO (I)

C. Carriedo, P. Gómez, P. Royo, A. Vázquez.

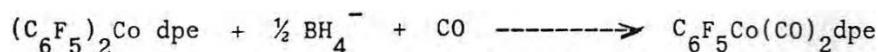
Departamento de Química Inorgánica. Universidad de A. de Henares (Madrid)

En trabajos anteriores se había descrito la preparación de complejos de Co(I) de estequiometría $C_6F_5Co(CO)_{4-n}L_n$, por adición de la cantidad adecuada de ligando a $C_6F_5Co(CO)_4$.

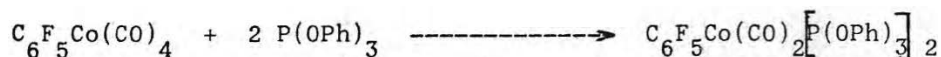


No se había podido preparar $C_6F_5Co(CO)_2dpe$ mediante esta síntesis directa, y su obtención era de interés por cuanto permitiría fijar las posiciones cis y realizar así un estudio estructural comparativo.

Esta especie ha sido preparada por reducción en atmósfera de CO de $(C_6F_5)_2Co$ dpe, previamente preparado con $NaBH_4$ en etanol

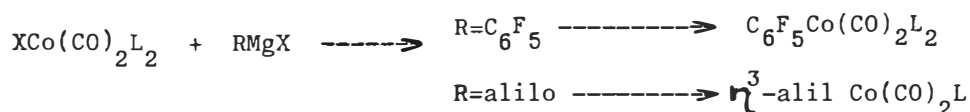


Por otra parte, la serie se completa con la obtención de $C_6F_5Co(CO)_2[P(OPh)_3]_2$, obtenido por la síntesis directa descrita.



En ningún caso fué posible la sustitución de mayor número de moléculas de CO por moléculas de ligando.

Separadamente se habían obtenido las especies $XCo(CO)_2L_2$ con $X=Cl, Br, I$ y $L=PPh_3$, cuyo comportamiento químico se estudia en reacciones con $RMgX$ y $CpTi$, siendo $R=C_6F_5$, alilo.



Todas estas especies han sido identificadas por análisis elemental y espectroscopía IR, así mismo se someten a un estudio de RMN de ^{31}P , 1H y ^{19}F , en orden a conocer su estructura y establecer relaciones entre los diversos ligandos.

COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE TIPO $[MR_2L_2]$

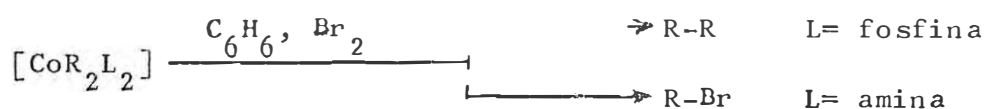
J.M. Coronas, J. Sales, G. Muller, J. Vinaixa, M. Rocamora, I. Torra
 Departament de Química Inorgànica, Facultat de Química.
 Universitat de Barcelona.

Dentro del grupo de compuestos plano cuadrados con enlace $\sigma(M-C)$ se han obtenido derivados con dos grupos orgánicos de fórmula $[CoR_2L_2]$, donde R es un policlorofenilo con dos átomos de cloro en posición orto y L son fosfinas o aminas, y $[NiRR'L_2]$, donde R y R' son grupos arílicos o vinílicos y $L = PEt_3$ o PMe_3 .

Los compuestos de cobalto se obtienen por acción de reactivos de Grignard sobre $[CoX_2L_2]$, o bien sobre $CoBr_2$ anhidro y posterior adición del ligando estabilizador.

Se han estudiado las reacciones de intercambio de ligando L; las cuales se desplazan en un sentido u otro en función del carácter básico y del tamaño de los ligandos involucrados.

El estudio de reacciones de descomposición en distintos disolventes a reflujo, en presencia o ausencia de bromo o en estado sólido, indican la existencia de diversos mecanismos de descomposición que dependen del ligando y del disolvente empleado, por ejemplo:



Los compuestos de níquel se obtienen por acción de los derivados líticos $R'Li$ sobre los $[NiRXP_2]$, preparados por los métodos habituales.

La acción de monóxido de carbono sobre las soluciones de estos compuestos, conduce a la formación de cetonas $RC(O)R'$, aislándose en algún caso el intermedio organometálico con grupo acilo.

COMPLEJOS CATIONICOS DE RODIO (I) CON LIGANDOS AZUFRE DONOR

CARMEN CLAVER y AURORA RUIZ

Facultad de Químicas. Dependencias de Tarragona.

Universidad de Barcelona.

Tarragona.

Se han preparado nuevos complejos catiónicos de Rh(I) del tipo $[\text{Rh}(\text{COD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$ (COD = 1,5-ciclooctadieno; L = tetrahidrotiofeno o tetrametilen sulfuro; $\text{L}_2 = \text{}^t\text{BuS}(\text{CH}_2)_2\text{SBu}^t$ utilizando dos rutas alternativas:

- a) Adición de ligando neutro L o L_2 a disoluciones de $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$ en diclorometano.
- b) Tratamiento del $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ en diclorometano con AgClO_4 y el correspondiente ligando.

Los compuestos preparados $[\text{Rh}(\text{COD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$, por reacción con isoquinoleina, trifenilfosfina o trifenilarsina, conducen a la obtención de compuestos del tipo $[\text{Rh}(\text{COD})\text{LL}']\text{ClO}_4$ y $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{}^t\text{BuS}(\text{CH}_2)_2\text{SBu}^t)\text{L}']\text{ClO}_4$.

Estos compuestos, así como compuestos similares $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{SR}_2)\text{L}']\text{ClO}_4$ (R = Me o Et; $\text{L}' = \text{iquin, PPh}_3, \text{AsPh}_3$), son preparados por una ruta más directa, consistente en la adición de los correspondientes ligandos L y L' a disoluciones de $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$ en diclorometano.

Todos los compuestos han sido determinados por análisis elemental de C, H y N, espectroscopía infrarroja, medidas de conductividad en acetona y puntos de fusión.

COMPLEJOS α -PIRIDINCARBOXILATO DE Rh(I). REACCIONES DE ADICION OXIDATIVA.

J.V. Heras, E. Pinilla, M. Martínez y L.A. Oro.

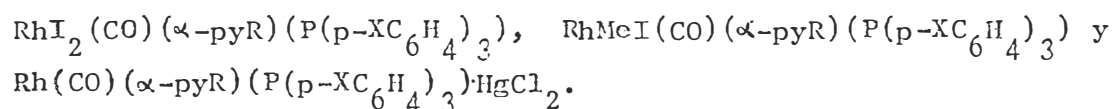
Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C., Facultad de Ciencias Químicas Universidad Complutense de Madrid.

Se ha preparado una serie de compuestos de formulación general $\text{Rh}(\alpha\text{-pyR})(\text{CO})(\text{P}(\text{p-XC}_6\text{H}_4)_3)$ donde $\alpha\text{-pyR} = \alpha\text{-piridincarboxilato}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$, por reacción de dicarbonil $\alpha\text{-piridincarboxilato}$ rodio(I) con la fosfina correspondiente.

Estos compuestos se han caracterizado y estudiado por análisis elemental de C, H y N, medidas de conductividad, puntos de fusión y espectroscopía infrarroja. Todos ellos de color amarillo y estables al aire.

La alta densidad electrónica que presenta el átomo metálico en dichos compuestos, hace pensar, en un posible comportamiento como bases de Lewis frente a diferentes nucleófilos.

Por ello, se ha llevado a cabo la reacción de los complejos monocarbonílicos de rodio (I) con I_2 , ICH_3 y HgCl_2 lo que nos ha permitido obtener tres series de compuestos del tipo



Todos ellos se han identificado y estudiado por análisis elemental de C, H y N, medidas de conductividad, punto de fusión y espectroscopía infrarroja. En algunos casos se ha realizado un estudio por resonancia magnética nuclear de protón. Los espectros infrarrojos de los compuestos obtenidos, presentan valores de la frecuencia de vibración de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, superiores a los que presentan los productos monocarbonílicos de partida, lo que está de acuerdo con una posible reacción de adición oxidativa.

PREPARACION Y ESTRUCTURA DE CARBONILOS DE HIERRO DI Y TRINUCLEARES CON o-FENILBISDIMETILARSINA.

W.I. Bailey^{a)}, A. Bino^{a)}, F.A. Cotton^{a)}, B.W.S. Kolthamer^{a)}, P. Lahuerta^{b)}, P. Puebla^{c)}, R. Usón^{c)}.

a) Chemistry Department, Texas A&M University. College Station, Texas 77843 USA

b) Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Químicas. Burjasot. Valencia.

c) Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Zaragoza.

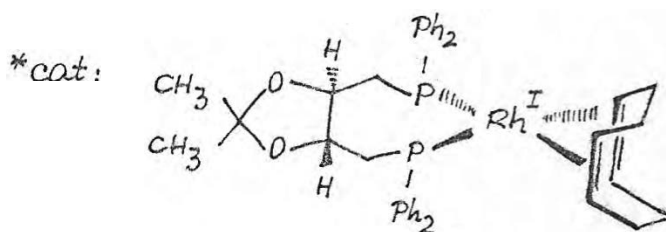
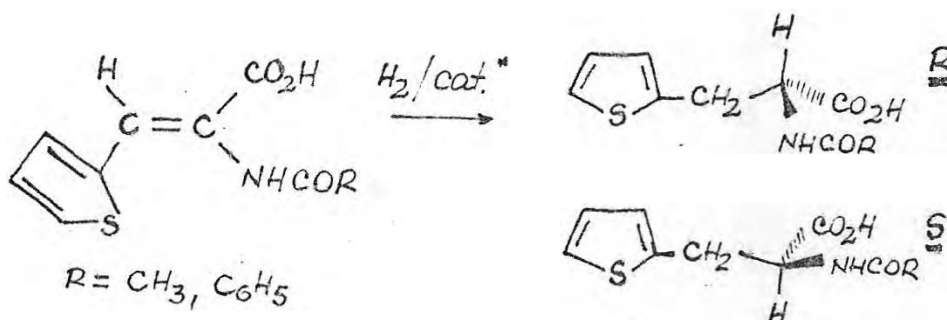
La reacción de $\text{Fe}_2(\text{Co})_9$ con o-fenilenbisdimetilarsina (diars) en corriente de argón y en medio THF permite el aislamiento de la especie (diars) $\text{Fe}_3(\text{Co})_{10}$ (I). La misma reacción en atmósfera de monóxido de carbono conduce a la preparación de (diars) $\text{Fe}_3(\text{Co})_{10}$ (II). La estructura molecular de I consiste en clusters Fe_3 con la molécula de diars actuando como quelato a uno de los átomos de hierro, Fe1. Dos grupos carbonilo se encuentran en una disposición semipiente entre el átomo Fe(1) y los átomos Fe(2) y Fe(3) respectivamente.

La estructura molecular de II consiste en especies dímeras con la molécula de diars quelato a uno de los átomos de hierro, Fe1, que a su vez coordina dos grupos carbonilo terminales. La molécula posee igualmente un grupo carbonilo puente simétrico y otro semipiente con enlaces $\text{Fe1-C } 2,103(7)\overset{\circ}{\text{Å}}$ y $\text{Fe2-C } 1,894(7)\overset{\circ}{\text{Å}}$. El espectro de RMN de ^{13}C indica la equivalencia de todos los carbonilos a temperatura ambiente mientras que a -132°C aparecen cinco picos de intensidades 1:2:2:1:1.

HIDROGENACION ASIMETRICA HOMOGENEA POR SISTEMAS DE Rh(I)-DIOP.

C. CATIVIELA^{*}, J. FERNANDEZ^{*}, J.A. MAYORAL^{*}, E. MELENDEZ^{*}R. USON^{**}, L.A. ORO^{**} y M.J. FERNANDEZ^{**}^{*}Dpto. Química Orgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza.^{**}Dpto. Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza.

La hidrogenación catalítica homogénea de los sustratos proquirales, ácidos Z-2-benzoilamino(acilamino)-3-(2-tienil)-2-propenóicos, empleando catalizadores complejos de rodio(I) con fosfinas quirales, (+) ó (-)-DIOP, da lugar a la obtención enantioselectiva de los ácidos 2-benzoilamino (acilamino)-3-(2-tienil)-propanóicos con una conversión cuantitativa y con elevada pureza óptica.



Un estudio de las diferentes variables que influyen en el proceso de hidrogenación permite concluir las condiciones más adecuadas para realizar la reducción destacando, al mismo tiempo, la insensibilidad del catalizador frente al presumible envenenamiento por el compuesto tiofénico.

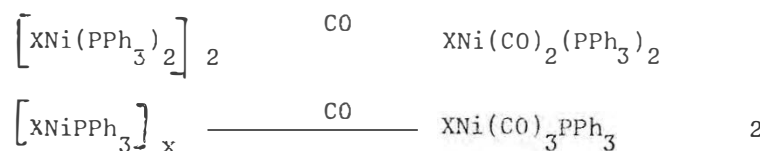
SINTESIS Y COMPORTAMIENTO QUIMICO DE NUEVOS HALO Y ORGANOCARBONIL COMPLEJOS DE Ni(I)

E.Hernández, P.Royo, I.Sáez

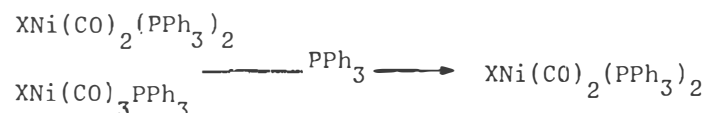
Dpto. Química Inorgánica. Universidad Alcalá de Henares

Siguiendo los estudios sobre preparación y comportamiento químico de complejos de Niquel (I), hemos preparado nuevos halocarbonil complejos y hemos estudiado su comportamiento frente a ligandos, así como su reactividad frente a diferentes derivados organolitados y reactivos de Grignard.

El paso de una corriente de CO sobre especies binucleares conduce al aislamiento de complejos $XNi(CO)_2(PPh_3)_2$. De igual forma el paso de una corriente de CO sobre especies polinucleares $[XNiPPh_3]_x$ conduce al aislamiento de complejos $XNi(CO)_3PPh_3$.



Se ha estudiado la reacción de 1 y 2 con PPh_3 , encontrándose que en el caso de $XNi(CO)_3PPh_3$ se produce la sustitución de un grupo CO por un grupo PPh_3 , mientras que en el caso de $XNi(CO)_2(PPh_3)_2$ la sustitución no progresa.



Por otra parte, se ha ensayado la reactividad de los compuestos 1 y 2 frente a diversos reactivos de Grignard y organoderivados de Li.



El complejo $C_6F_5Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ ya había sido preparado por reducción directa de $Br(C_6F_5)Ni(PPh_3)_2$ con BH_4Na .

La reducción no progresa igual en caso de que el radical orgánico sea C_6Cl_5 .

Todos los complejos preparados han sido caracterizados por espectroscopía IR, magnetismo y análisis elemental.

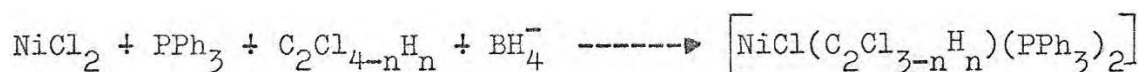
Del mismo modo se ha estudiado la reacción con CpTl de $ClNi(CO)_2(PPh_3)_2$ aislándose un σ -ciclopentadienil carbonil complejo, cuyo comportamiento químico está en fase de estudio.

COMPUESTOS ORGANAMETALICOS DE TIPO $[MXRL_2]$.

J.M. Coronas, J. Sales, G. Muller, M. Antón, J. Domenech, J. Carvajal.
 Departament de Química Inorgànica. Facultat de Química.
 Universitat de Barcelona.

Se ha continuado la preparación de compuestos plano cuadrados de fórmula $[MXRL_2]$, donde M es Ni o Pd, y R son todos los posibles policlorofenilos coordinados, mediante la adición oxidante de los correspondientes iodopoliclorobencenos sobre $[M(PPh_3)_4]$.

Por otro lado se ha ampliado el estudio a compuestos donde R es $C_2Cl_{3-n}H_n$, habiéndose obtenido $[NiCl(C_2Cl_{3-n}H_n)(PPh_3)_2]$. Estos compuestos se obtienen también por adición oxidante de los policlorovinilos adecuados a especies de Ni(O), formadas en el seno de la reacción:



En ocasiones se obtiene previamente $[Ni(PPh_3)_4]$.

Se han estudiado distintas reacciones de estos compuestos, como metátesis del ligando Cl, formación de compuestos iónicos, intercambio de fosfinas, sustitución de fosfinas por aminas, acción de cloruro de hidrógeno y de los halógenos. Los resultados de dichas reacciones se interpretan en base a la electronegatividad, basicidad y volumen de los ligandos presentes.

REACCIONES DE CICLOMETALACION DE AZINAS

J.Sales , J.Granell , R.M^a.Ceder

Departament de Química Inorgànica

J.Vilarrasa

Departament de Química Orgànica

Facultat de Química . Universitat de Barcelona

El estudio de los procesos de ciclometalación de azinas del tipo $(RC_6H_4CH=N-)_2$, presenta un especial interés, dado que pueden formarse especies dinucleares mediante la metalación de los dos anillos de la molécula.

Con el objeto de ver la influencia de la azina y del metal en estos procesos de ciclometalación, se está estudiando la acción de compuestos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) sobre distintas azinas.

Los intentos realizados con compuestos de Ni(II) ($NiCl_2$, $Ni(C_5H_5)_2$), no han conducido en ningún caso a especies metaladas, recuperándose la azina inalterada o productos de su descomposición.

Con $K_2[PtCl_4]$, se obtienen resultados análogos a los encontrados con $PdCl_2$, no obstante se observa una menor capacidad metalante del Pt(II); así, si bien logra metalarse la azina $(p-ClC_6H_4CH=N-)_2$, no se produce dicha reacción con $(C_6H_5CH=N-)_2$.

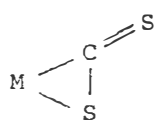
En relación a los compuestos de paladio, $[(PR_3)ClPd(RC_6H_3CH=N-)]_2$ y $[(PR_3)_2ClPd(RC_6H_3CH=N-)]_2$, se ha ensayado la acción de distintos reactivos, -organolíticos, CO, etc.- con el objeto de introducir sustituyentes en los carbonos metalados de la azina.

COMPUESTOS DE PALADIO CON CS₂. SINTESIS Y REACTIVIDAD.

R. Usón, J. Forniés, R. Navarro y M.A. Usón

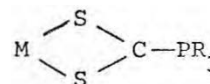
Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza.

Aunque los derivados más frecuentes de metales de transición con CS₂ son aquellos en que este ligando se coordina a través de un átomo de C y de otro de S (π -CS₂)⁽¹⁾, existe algún caso en el que no se da este tipo



de coordinación sino que se produce una inserción de CS₂ en el enlace M-P de las fosfinas presentes como ligandos auxiliares⁽²⁾, con formación

de un complejo con R₃P⁺-C₂S₂ que se coordina como quelato al átomo metálico.



Aquí describimos la síntesis de compuestos de paladio con R₃P·CS₂ como ligando mediante reacción directa de perclorato complejos con los aductos R₃P·CS₂, o por un proceso de inserción del CS₂ en el enlace Pd-P de los correspondientes complejos catiónicos.

De otro lado, las reacciones de (PR₃)₂Pd(π -CS₂) con O₂ ó S₈ en presencia de PR₃ en exceso, permiten aislar ditio y tritio carbonato complejos de paladio.

Referencias

- (1) I.S. Butler and A.E. Fenster, J. Organomet. Chem., 66 (1974) 161.
 (2) G.R. Clark, T.J. Collins, S.M. James, W.R. Roper and K.G. Town, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 475;
 P.W. Armit, W.J. Sime and T.A. Stephenson, J. Organomet. Chem., 161 (1978) 391.

SINTESIS DE NUEVOS PENTAHALOFENIL DERIVADOS ANIONICOS DE PALADIO Y PLATINO
Y ESTUDIO DE SU REACTIVIDAD.

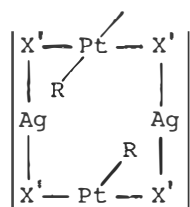
R. Usón, J. Forniés, M. Tomás y R. Fandos

Dpto. Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza.

La arilación de distintos sustratos de paladio y platino con LiC_6X_5 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) permite obtener $[\text{M}(\text{C}_6\text{X}_5)_4]^{2-}$ con rendimientos que oscilan entre 50-80%, así como los complejos binucleares $[\text{M}_2(\mu\text{-X})_2(\text{C}_6\text{X}_5)_4]^{2-}$, aunque éstos últimos solo se obtienen con rendimientos aceptables para paladio. En la preparación de $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{X}_5)_4]^{2-}$ se obtiene además trans- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{X}_5)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$).

Estos últimos complejos, reaccionan con AgClO_4 (1:1) dando los derivados aniónicos tetranucleares mixtos del tipo A, en los que el tratamiento con ligandos neutros, produce la ruptura total o parcial de los puentes

Fig. A



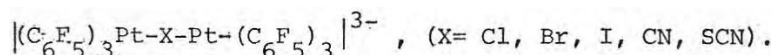
$\text{R} = \text{C}_6\text{X}_5$; $\text{X}' = \text{Cl}$

de halógeno.

La reacción de $[\text{M}(\text{C}_6\text{X}_5)_4]^{2-}$ con HCl (1:2) conduce a $[\text{M}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{C}_6\text{X}_5)_4]^{2-}$ con excelentes rendimientos, mientras que cuando la proporción es 1:1, no se produce la ruptura selectiva de uno solo de los enlaces

$\text{M}-\text{C}_6\text{X}_5$ más que en $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{2-}$, dando lugar

a la formación de $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cl}]^{2-}$, a partir del que se pueden preparar derivados binucleares con un solo halógeno o pseudohalógeno puente



Todos los complejos aniónicos han sido aislados como sales de los cationes NBu_4^+ ó PPN^+ .

COMPUESTOS ORGANOMETALICOS CON ENLACE METAL-METAL

J. Sales, O. Rossell, M. Seco, S. Alvarez

Departament de Química Inorgànica. Facultat de Química. Universitat de Barcelona.

Recientemente hemos descrito la preparación de compuestos con enlace Pt-Hg del tipo $[(PPh_3)_2(R)Pt-Hg(R)]$ en donde R es un grupo policlorofenilo. Este estudio se ha ampliado, actualmente, con la obtención de compuestos del tipo $[(PPh_3)_2(Me)Pt-Hg(R)]$. La acción del calor sobre las soluciones en xileno de estos compuestos conduce a la rotura del enlace Pt-Hg, con formación de $[(PPh_3)_2Pt(Me)(R)]$ y mercurio metálico, unicamente cuando el grupo R posee un solo cloro en orto.

En relación con el compuesto formulado inicialmente como $[(PPh_3)_2(C_6Cl_5)Pt-Au(PPh_3)]$, la determinación de la estructura cristalina ha puesto de manifiesto que no existe unión directa entre los dos átomos metálicos, estando ambos enlazados a través de un puente tetraclorofenilo, $[(PPh_3)_2ClPt(\mu-C_6Cl_4)Au(PPh_3)]$. El derivado con un grupo metilo, $[(PPh_3)_2(CH_3)Pt-Au(PPh_3)]$, en cambio, probablemente tiene la estructura propuesta si se considera la intensa banda que a bajas frecuencias aparece en el espectro Raman.

Una intensa banda se aprecia también en los compuestos $[(PPh_3)_2IPt-Ag(PPh_3)]$ y $[(PPh_3)_2ClPt-Cu(PPh_3)]$, obtenidos por acción de $[AgI(PPh_3)]$ y $[CuCl(PPh_3)]$ sobre $[Pt(PPh_3)_3]$.

AZOLATO-COMPLEJOS DE ORO(I) Y PLATINO(II) COMO LIGANDOS EN COMPUESTOS DE RODIO(I).

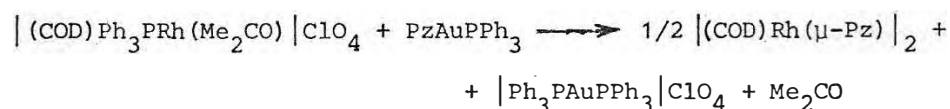
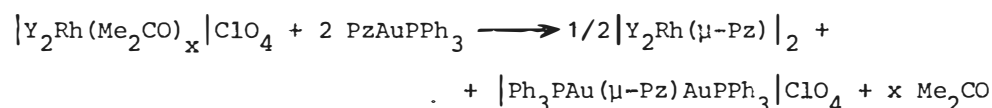
R. Usón, L.A. Oro, M.A. Ciriano, M.T. Pinillos y J. Cabeza.

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Zaragoza, Zaragoza.

Se ha estudiado la capacidad de los complejos $(az)AuPPh_3$ y $(az)_2Pt(dppe)$ ($az = imidazolato(Im)$ ó $pirazolato(Pz)$) para actuar como ligandos en complejos de rodio(I).

Las reacciones de los complejos solvatados $|Y_2Rh(Me_2CO)_x|ClO_4$ ($Y_2 =$ diolefina; $Y = PPh_3$ y/o CO) y $|(COD)Ph_3PRh(Me_2CO)|ClO_4$ con dos y un mol respectivamente del ligando $ImAuPPh_3$ permiten aislar los derivados heteropolinucleares $|Y_2Rh\{\mu-Im\}AuPPh_3|ClO_4$ y $|(COD)Ph_3PRh\{\mu-Im\}AuPPh_3|ClO_4$.

Con el ligando $PzAuPPh_3$ se producen en todos los casos las siguientes reacciones de redistribución:



$|(COD)Rh(\mu-Cl)|_2$ reacciona con $ImAuPPh_3$ y $PzAuPPh_3$ con formación de $ClAuPPh_3$ y $|(COD)Rh(\mu-Pz)|_2$ ó $|(COD)Rh(\mu-Im)|_3$.

Los complejos $(Pz)_2Pt(dppe)$ y $(Im)_2Pt(dppe)$ reaccionan con $|(COD)Rh(Me_2CO)_x|ClO_4$ con formación de los complejos heteronucleares $|(COD)Rh(\mu-Pz)_2Pt(dppe)|ClO_4$ y $|(COD)_2Rh_2(\mu-Im)_4Pt_2(dppe)_2|(ClO_4)_2$.

Se han estudiado las reacciones de carbonilación de los derivados diolefínicos, transcurriendo con simple sustitución o, alternativamente con reacciones de redistribución.

COMPLEJOS BI, TRIS Y TETRANUCLEAR DE ORO(I) U ORO(I) Y PALADIO(II) CON EL ANION PUENTE BIBENZIMIDAZOLATO..

R. Usón, J. Gimeno, J. Forniés, F. Martínez y C. Fernández

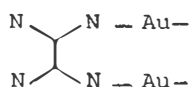
Dpto. Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza.

La versatilidad coordinativa potencial del anión bibenzimidazolato

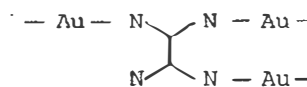


se pone de manifiesto en este trabajo donde se describen cuatro nuevos modos de coordinación.

a) Como ligando bi y tridentado con formación de complejos de oro(I), bi y trinucleares [I] y [II]

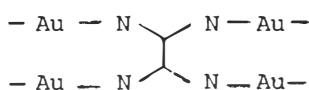


[I]

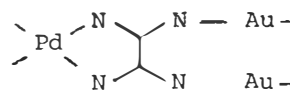


[II]

b) Como ligando tetradentado con formación de complejos tetranucleares de oro(I) [III] ó trinucleares de oro(I) y Pd(II) [IV]



[III]



[IV]

Complejos [I], obtenidos por tratamiento de halo derivados de oro(I) con la sal potásica de bibenzimidazol, son bases de Lewis potenciales. Esta capacidad coordinativa permite la preparación de II, III y IV por reacción con complejos de oro(I) o paladio(II) conteniendo ligandos fácilmente desplazables.

POLIFLUOROFENILCOMPLEJOS POLINUCLEARES DE ORO Y PLATA

R. Usón, A. Laguna, M. Laguna y M.A. Abad

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Zaragoza

Se describen dos comportamientos poco frecuentes de AgClO_4 frente a polifluorofenil-auratos(I) y (III) que han conducido a la preparación de complejos polinucleares de oro y plata.

A) La reacción de $\text{trans-} \left[\text{AuR}_2(\text{CN})_2 \right]$ (en todos los casos $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{Q} = \text{NBu}_4$) con AgClO_4 da un sólido blanco de estequiometría $\text{AuAgR}_2(\text{CN})_2$ (I) que en base a estudios de IR y su reactividad frente a diversos ligandos tales como PPh_3 , py , u o-fenantrolina se postula como el recogido en la figura 1.

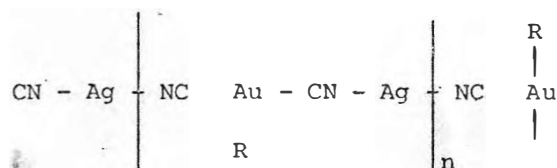
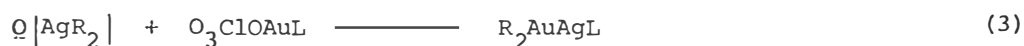
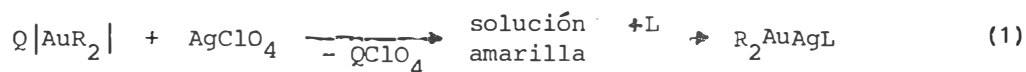


Figura 1.

B) La reacción de $\left[\text{AuR}_2 \right]$ y AgClO_4 (relación 1:1), en diclorometano, da lugar a una disolución amarilla intensa de la que por adición de diversos ligandos se aislan compuestos de color amarillo, naranja o rojo de estequiometría R_2AuAgL (II). Este mismo tipo de compuestos pueden obtenerse por otras vías de reacción tal como recogen las ecuaciones 1 a 3:



Se describen las propiedades espectroscópicas y la reactividad de este tipo de compuestos, así como la estructura cristalina de uno de ellos, $\text{L} =$ tetrahidrotiofeno, determinada por difracción de rayos X.

SINTESIS DE ORGANOANIONES DE PLATA(I)

R. Usón, A. Laguna y J.A. Abad

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza.

Son muy escasos los ejemplos conocidos de complejos organometálicos aniónicos de plata(I) (1) ya que, si bien se han descrito algunos derivados de estequiometría $\text{Li}|\text{AgR}_2|$, estos no parecen poseer una estructura iónica (2).

En la presente comunicación describimos la preparación de nuevos organoaniones de plata(I). Así por reacción de AgOCCF_3 con un exceso del correspondiente derivado organolitiado, se pueden aislar complejos estables del tipo $\text{Q}|\text{AgR}_2|$ ($\text{Q} = \text{Bu}_4\text{N}$), cuando $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, C_6Cl_5 .

La reacción de $\text{Bu}_4\text{N}|\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2|$ con AgNO_3 ó AgOCCF_3 conduce a la síntesis de nuevos derivados aniónicos como se recoge en la ecuación:



Cuando estas reacciones se realizan a partir de $\text{Q}|\text{Ag}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2|$ precipita AgC_6Cl_5 .

Finalmente, si se adicionan ácidos YH a los organoaniones $|\text{AgR}_2|^-$ se obtienen complejos de los tipos $|\text{AgRY}|^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{Y} = \text{CH}_3\text{COO}$, 8-hidroxiquinolinato; $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$, $\text{Y} = \text{CH}_3\text{COO}$, 8-hidroxiquinolinato) y $|\text{RAgYAgR}|^{2-}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{Y} = \text{bibencimidazolato}$).

REFERENCIAS

- (1) J.G. Noltes y col.; Organometal. Chem. Rev. A; 5(1970)215.
- (2) G.J.M. van der Kerk y col.; J. Organometal. Chem., 168(1979)251.

COMPUESTOS ORGANOMERCURICOS COMO INTERMEDIOS EN SINTESIS DE COMPLEJOS ORGANOMETALICOS DE ELEMENTOS DE TRANSICION.

- J. Vicente, M.T. Chicote, J. Belmonte, G. Sánchez, M. Artíga y M.D. Bermudez.
- Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia.

Los compuestos organomercúricos son, de modo bastante general, especies de alta estabilidad térmica y frente a la humedad y el oxígeno ambientales. Para su preparación es posible utilizar reacciones de mercuriación, descomposición de sales - mercuricas de diazonio, adición de sales mercúricas a compuestos insaturados, etc, que conducen a la síntesis de organomercuriales no accesibles por los métodos convencionales. Todos estos factores hacen de los organomercuriales compuestos de interés como intermedios en la síntesis de compuestos organometálicos de otros elementos.

El objeto de esta comunicación es presentar los resultados obtenidos en el estudio de la reactividad de organomercuriales frente a halocomplejos de Au(I), Au(III) y Pd(II). Así, Ph_2Hg reacciona con $|\text{AuCl}_2|^-$ según el proceso:



La reacción permite, de un modo simple, preparar complejos organometálicos aniónicos de Au(I) que son relativamente escasos.

El uso de $(\text{o-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{Hg}$ frente a $|\text{AuCl}_4|^-$ y $|\text{PdCl}_4|^{2-}$ conduce a la preparación de los primeros o-nitrofenilderivados de elementos de transición.

Finalmente, reacciones de $(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ ó $(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{HgCl}$ con $|\text{AuCl}_4|^-$ ó $\text{AuCl}_3(\text{tht})$ dan lugar a complejos de Au(III) con el radical $(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)$.

^a
1 Reunión del Grupo Especializado de Química Organometálica.

LISTA DE PARTICIPANTES

1. Abad Baños, José Antonio	Zaragoza
2. Abad Roger, Miguel Angel	Zaragoza
3. Antiñolo Garcia, Antonio	Alcalá de Henares
4. Arnaiz Garcia, Francisco Javier	Burgos
5. Arias Pérez, M ^ª Selma	Alcalá de Henares
6. Avilés Perea, M ^ª Teresa	Alcalá de Henares
7. Barroso Parla, Francisca	Alcalá de Henares
8. Baruque García, Carlos	Valladolid
9. Cabeza de Marco, Javier	Zaragoza
10. Carmona Guzman, Ernesto	Sevilla
11. Carreño Fernandez, Francisco	Alcalá de Henares
12. Carriedo Ule, Carmen	Alcalá de Henares
13. Carriedo Ule, Gabino A.	Valladolid
14. Catiniela Marin, Carlos	Zaragoza
15. Ciriano López, Miguel A.	Zaragoza
16. Claver Cabrero, Carmen	Tarragona
17. Coronas Ribera, Juan M.	Barcelona
18. Cuenca Agreda, Tomás	Alcalá de Henares
19. Espinet Rubio, Pablo	Zaragoza
20. Fajardo Gonzalez, Mariano	Alcalá de Henares
21. Fernandez Dominguez, M ^ª José	Alcalá de Henares
22. Fernandez Moreno, M ^ª Dolores	Alcalá de Henares
23. Fernandez Sanchez, Concepción	Alcalá de Henares
24. Fernandez Urzainqui, M ^ª Jesus	Zaragoza
25. Forniés Gracia, Juan	Zaragoza
26. Garcia Alonso, Francisco J.	Valladolid
27. Garcia Herbosa, Gabriel	Burgos
28. Garralda Hualde, M ^ª Angeles	San Sebastian
29. Gimeno Heredia, José	Zaragoza
30. Gómez Anton, M ^ª Rosa	Madrid
31. Gómez Rubio, Manuel	Alcalá de Henares
32. Gómez Sal, Pilar	Alcalá de Henares
33. Granell Sanvicente, Jaime	Barcelona

1ª Reunión del Grupo Especializado de Química Organometálica

LISTA DE PARTICIPANTES

34.Hernández Vizcaíno,M ^a Elisa	Alcalá de Henares
35.Laguna Castrillo,Antonio	Zaragoza
36.Laguna Castrillo,Mariano	Zaragoza
37.Lahoz Díaz,Francisco José	Zaragoza
38.Lahuerta Peña,Pascual	Valencia
39.Lorente Perez,Antonio	Alcalá de Henares
40.Marín Elena,José María	Sevilla
41.Martínez Buenaga,Francisco	Zaragoza
42.Miguel San José,Daniel	Valladolid
43.Moya Molina,Emilia	Alcalá de Henares
44.Muller Jevenois,Guillermo	Barcelona
45.Navarro Martín,Rafael	Zaragoza
46.Oro Giral,Luis A.	Zaragoza
47.Otero Montero,Antonio	Alcalá de Henares
48.Pérez Manrique,Mercedes	Burgos
49.Pinilla Aguilar,Elena	Madrid
50.Reoyo Latorre,Inmaculada	Zaragoza
51.Riera González,Víctor M.	Valladolid
52.Rossell Alfonso,Oriol	Barcelona
53.Royo Gracia,Pascual	Alcalá de Henares
54.Royo Maciá,Miguel	Madrid
55.Ruiz Manrique,Aurora	Tarragona
56.Sáez Sáez,Isabel	Alcalá de Henares
57.Salagre Carnero,Pilar	Tarragona
58.Sales Cabré,Joaquim	Barcelona
59.Sanaú Torrecilla,Adela	Zaragoza
60.Santamaría García,Francisco	Valladolid
61.Serrano Roche,Ricardo	Alcalá de Henares
62.Sueiras Romero,Jesús	Tarragona
63.Tomás Lisboa,Milagros	Zaragoza
64.Usón Lacal,Rafael	Zaragoza
65.Vicente Soler,José	Murcia