

## Investigación

# Sintonas fluoroazufradas\*

Erika Martin,<sup>1</sup> Hugo Torrens<sup>2\*</sup> y Jorge Tovilla

División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Escolar, Cd. Universitaria, 04510 México D.F.

<sup>1</sup>erikam@servidor.unam.mx, <sup>2</sup>torrens@servidor.unam.mx

Recibido el 28 de enero del 2000; aceptado el 17 de marzo del 2000

*Dedicado a la memoria del Dr. Jacobo Gómez-Lara*

**Resumen.** Las olefinas fluoroazufradas  $R_FSCH_2CBr=CH_2$ ,  $R_F = C_6F_5$  **1**,  $C_6HF_4$ -2,3,5,6 **2**,  $C_6H_4F$ -2 **3**,  $C_6H_4F$ -3 **4**,  $C_6H_4F$ -4 **5** y  $C_6H_4(CF_3)$ -3 **6** fueron preparadas por tratamiento de  $BrCH_2CBr=CH_2$  con la sal  $Pb(SR_F)_2$  correspondiente. La caracterización de los nuevos compuestos fue llevada a cabo por RMN  $^1H$  y  $^{19}F$ , espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>, análisis elemental y espectroscopía IR. Para todos los compuestos sintetizados, la posibilidad de la substitución del átomo de bromo en reacciones posteriores, fue sugerida por los resultados obtenidos en espectrometría de masas.

**Palabras clave:** Flúor, azufre, tioéteres fluorados, olefinas fluoroazufradas.

**Abstract.** The fluoro-sulfur containing olefines  $R_FSCH_2CBr=CH_2$ ,  $R_F = C_6F_5$  **1**,  $C_6HF_4$ -2,3,5,6 **2**,  $C_6H_4F$ -2 **3**,  $C_6H_4F$ -3 **4**,  $C_6H_4F$ -4 **5** and  $C_6H_4(CF_3)$ -3 **6** have been prepared by treatment of  $BrCH_2CBr=CH_2$  with the corresponding  $Pb(SR_F)_2$ . Characterisation of these new compounds was carried out using  $^1H$  and  $^{19}F$  NMR, FAB<sup>+</sup> mass spectrometry, elemental analysis and IR spectroscopy. For all the compounds synthesised, further bromine substitution in subsequent reactions was suggested by FAB<sup>+</sup> mass spectrometry.

**Key Words:** Fluorine, sulfur, fluorinated thioethers, fluorinated olefins.

## Introducción

El creciente interés en nuevos materiales que contengan átomos de flúor y azufre se debe principalmente a las novedosas propiedades que pueden presentar y a sus potenciales aplicaciones en diferentes campos de la química.

De hecho, la presencia de flúor en compuestos biológicamente activos influye directamente en su actividad biológica. Esto ha tenido como consecuencia un gran desarrollo de potentes agentes terapéuticos [1] y agrícolas basados en compuestos organofluorados, p. ej. retinoides fluorados, feromonas, piretroides e inhibidores enzimáticos [2-6].

Por otro lado, recientemente la investigación en catálisis, tanto a nivel académico como industrial, se ha enfocado al diseño de ligantes y catalizadores con grupos perfluoro-alquil o -

aril y su aplicación en catálisis bifásica con disolventes fluorados (FBS) [7].

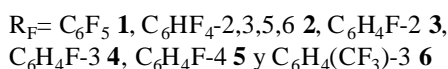
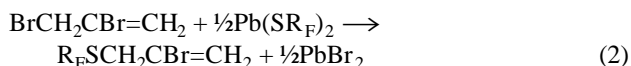
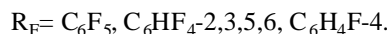
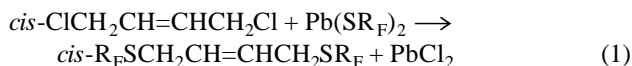
De esta manera la investigación de compuestos organofluorados ha experimentado una creciente actividad en los últimos años y especialmente se ha dirigido hacia el desarrollo y evaluación de nuevos agentes fluorantes [8], en la síntesis enantioselectiva de compuestos fluorocarbonílicos [8,9], y en la síntesis de compuestos de metales de transición con ligantes fluorados [10].

En química organometálica, las olefinas fluoroazufradas son particularmente interesantes debido a que pueden actuar como ligantes con grupos donadores polifuncionales con diversas posibilidades estéricas y electrónicas. Propiedades tales como la basicidad del átomo de azufre, versatilidad estructural, isomerismo y capacidad de coordinación multidentada pueden ser moduladas, simultáneamente, con estas especies [11-16].

Nuestro interés en complejos de metales de transición con ligantes fluoro-tiolatos y -sulfuros [17-19] ha dirigido parte de nuestro trabajo de investigación a la síntesis y estudio de ligantes olefínicos con diferentes substituyentes fluorotiolato. Recientemente hemos preparado 2-butenos 1, 4 substituidos (reacción 1, Esquema 1) [20], empleando fluorotiolatos metálicos como intermediarios para la introducción del grupo  $-SR_F$  a través de su reacción con el respectivo haluro hidrocarbonado [21-28].

\* El desarrollo de nuevos materiales —y el estudio de sus propiedades— fue, indudablemente, una de las áreas a las que el Dr. Jacobo Gómez Lara dirigió un interés pionero. A lo largo de su trayectoria científica, Jacobo no sólo mantuvo este fructífero interés sino que lo contagió a su alrededor. Por su influencia, nuestra contribución a este número especial en homenaje al Dr. Gómez Lara, presenta la preparación de olefinas fluoroazufradas que puedan funcionar como sintonas de polímeros funcionalizados, ligantes tio-olefínicos complejos tioalilo, etcétera.

Siguiendo la misma estrategia, describimos en este artículo la síntesis y caracterización de 2-bromo-3-arilfluorotio-propenos a partir de 2,3-dibromopropeno y las sales de plomo  $\text{Pb}(\text{SR}_\text{F})_2$ ,  $\text{R}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_5$  **1**,  $\text{C}_6\text{HF}_4$ -2,3,5,6 **2**,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -2 **3**,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -3 **4**,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -4 **5** y  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -3 **6** (reacción 2, Esquema 1).



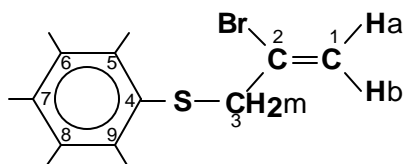
### Esquema 1.

## Resultados

Todas las reacciones se llevaron a cabo en tolueno a reflujo, empleando cantidades estequiométricas de la olefina y de la correspondiente sal metálica. Al término de la reacción, el  $\text{PbCl}_2$  formado se separa por filtración y por evaporación lenta del disolvente se obtienen las olefinas fluoroazufradas en forma de cristales blancos relativamente estables e higroscópicos, de bajos puntos de fusión y solubles en disolventes orgánicos comunes.

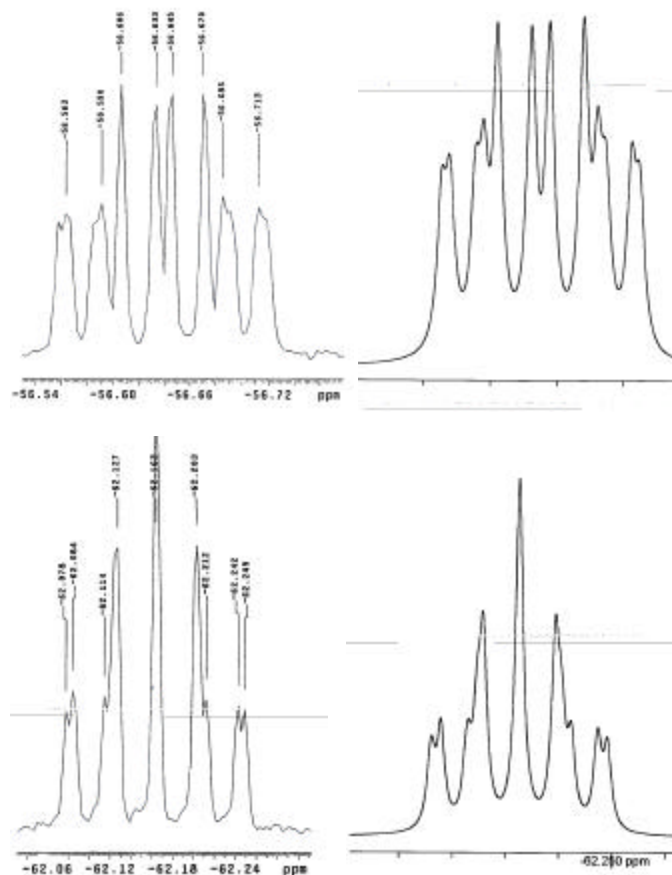
Como era de esperarse bajo las condiciones usadas en este trabajo, solo se presenta la sustitución del bromo metilénico dejando intacto el fragmento  $\text{CH}_2=\text{CBr}$ .

**Resonancia Magnética Nuclear.** Una característica común en los compuestos **1-6**, es la libre rotación de todos los enlaces sencillos C-C y C-S. Así, para los núcleos protónicos, el sistema magnético del fragmento  $-\text{CH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$  puede ser descrito como  $\text{ABM}_2$ . Los valores de las constantes de acoplamiento no presentaron cambios significativos de un compuesto a otro, encontrándose que  $J_{\text{AB}} = 1.8\text{-}2$ ,  $J_{\text{AM}} \approx 1.0$  y  $J_{\text{BM}} = 0$  Hz (Fig. 1).



**Fig. 1.** Descripción del sistema magnético para el fragmento  $-\text{CH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$  y numeración de los átomos de carbono.

A pesar de que los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  exhiben señales complejas para los fragmentos aromáticos,  $\text{C}_6\text{H}_n\text{F}_m$  **1-5** y  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_6$ , los sistemas magnéticos fueron resueltos satisfactoriamente por análisis de subespectros para **1**, **2**, **5** y **6**, y simulados usando el programa gNMR V3.6 [29]. En la Fig. 2 se muestran el espectro experimental y simulado del sistema magnético  $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$  para el compuesto **2**.



**Fig. 2.** Espectros de RMN  $^{19}\text{F}$ , experimentales (izq.) y simulados (der.), para el sistema  $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$  en el compuesto  $\text{C}_6\text{HF}_4\text{-2,3,5,6-SCH}_2\text{CBrCH}_2$  **2**.

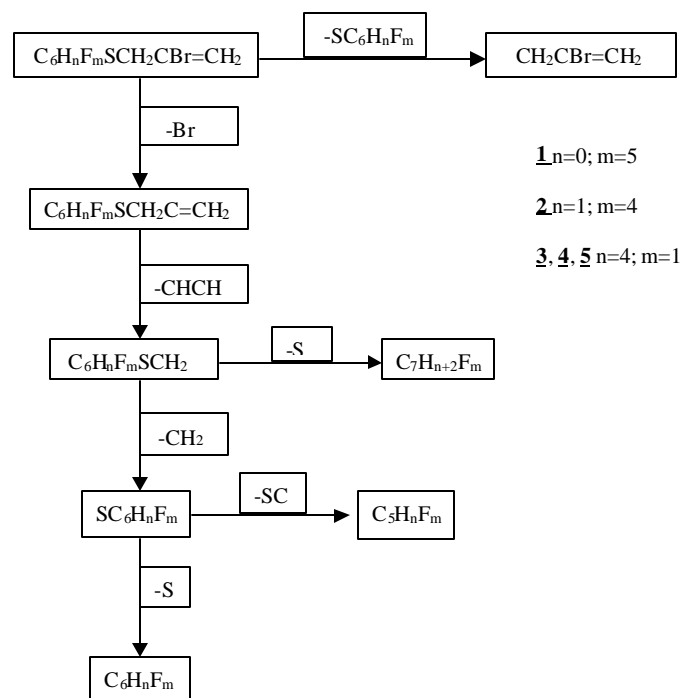
Los datos espectroscópicos de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  se reportan en la parte experimental.

**Espectroscopía de masas.** En todos los espectros de masas se detecta el ion molecular con relación  $m/z = 319$  (**1**), 301(**2**), 247(**3**), 247(**4**), 247(**5**) y 297(**6**). El patrón isotópico de esta señal fue corroborado en cada caso.

Un patrón característico en todos los casos es que el pico base corresponde a la pérdida de bromo a partir del ion molecular, lo cual sugiere que el átomo de Br puede ser substituido. De hecho, en la reacción de **1** con  $\text{NiCl}_2$  se ha observado que el enlace C-Br es activado produciendo especies arilfluorotioalilo estabilizadas por coordinación al centro metálico. Estos estudios se encuentran en proceso.

Debido a que el patrón de fragmentación es similar en todos los casos, a continuación se describe la asignación realizada para el compuesto **1**. Aparte de la pérdida de bromo, el ion molecular también presenta la salida de  $[C_6F_5S]^+$ , produciendo así, el fragmento  $[CH_2CBr=CH_2]^+$ . Otros fragmentos detectados corresponden a particiones consecutivas de  $[C_6F_5SCH_2C=CH_2]^+$ , que generan los iones  $[C_2F_5SCH_2]^+$ ,  $[C_6F_5S]^+$  y  $[C_6F_5]^+$ . Adicionalmente, se identificaron las especies cíclicas  $[C_7F_5]^+$  y  $[C_5F_5]^+$ , formadas por transposiciones y pérdida de S y SC de los fragmentos anteriores.

En el esquema 2, se muestra el diagrama de fragmentación propuesto para los compuestos **1-5**.



Esquema 2.

En resumen, en este trabajo informamos la síntesis de nuevas olefinas fluoroazufradas que pueden ser empleadas como fuente de grupos arilfluorotioalilo, como unidades de construcción molecular para obtener polímeros funcionalizados, como sustratos en catálisis homogénea, o bien, como materias primas para la síntesis de una gran variedad de ligantes multidentados y sus respectivos compuestos de coordinación.

## Parte experimental

Los espectros de IR se adquirieron en un espectrómetro Perkin Elmer (FTIR 1600) en el intervalo 4000-400  $cm^{-1}$  usando pastillas de KBr. Los espectros de RMN  $^1H$  y  $^{19}F$  se obtuvieron en un espectrómetro Varian Unity operando a 300 y 282.4 MHz respectivamente. Los desplazamientos químicos

son relativos a TMS ( $^1H$ ) y  $CF_3COOH$  ( $^{19}F$ ). La espectrometría de masas FAB $^+$  se realizó en un espectrómetro Jeol (JMS-5X102A) acoplado a un cromatógrafo de gases de alta resolución. Los estudios anteriores se llevaron a cabo en la USAI de la Facultad de Química de la UNAM. Los análisis elementales fueron determinados por Galbraith Labs. Inc., EUA.

Los disolventes empleados fueron secados y degasificados por técnicas estándar.  $Pb(SC_6F_5)_2$ ,  $Pb(SC_6HF_4-2,3,5,6)_2$ ,  $Pb(SC_6H_4F-2)_2$ ,  $Pb(SC_6H_4F-3)_2$ ,  $Pb(SC_6H_4F-4)_2$  y  $Pb(SC_6H_4(CF_3)-3)_2$  fueron preparados de acuerdo a métodos informados en la literatura [25,30]. Debido a que todas las síntesis son similares, solo se describe la técnica general: En un matraz redondo con 100mL de tolueno, se mezclan 20 mmol de  $BrCH_2CBr=CH_2$  y 20 mmol de la sal de plomo  $-Pb(SR_F)_2-$  correspondiente. El sistema se lleva a reflujo y se mantiene a esa temperatura hasta que la coloración del tiolato de plomo desaparece. A temperatura ambiente, se separa el  $PbBr_2$  por filtración y el disolvente se evapora a vacío. El sólido final se recrystaliza de acetona.

**$C_6F_5SCH_2CBr=CH_2$  1.** Cristales blancos: pf 45-46°C; IR (KBr)  $\nu_{max}$  1640, 1623, 1515, 1486, 1204, 1090, 981, 861  $cm^{-1}$ ; RMN  $^1H$  ( $C_3D_6O$ , 300MHz)  $\delta$  5.6(1H, td,  $J_{a,b} = 1.8$ ,  $J_{a,m} = 0.9$ Hz,  $H_a$ ), 5.4(1H, d,  $J_{b,m} \approx 0$ Hz,  $H_b$ ), 3.8(2H, ps,  $H_m$ );  $^{13}C$  ( $C_3D_6O$ , 300MHz)  $\delta$  102.2(1C, s,  $C_1$ ), 127.7(1C, s,  $C_2$ ), 44.5(1C, s,  $C_3$ ), 107.3(1C, m,  $C_4$ ), 147.7(2C,  $J_{C,F} = 247$ Hz, dm,  $C_5$ ), 141.7(2C,  $J_{C,F} = 255$ Hz, dm,  $C_6$ ), 137.6(1C,  $J_{C,F} = 256$ Hz, dm,  $C_7$ );  $^{19}F$  ( $C_3D_6O$ , 300MHz)  $\delta$  -55.4 (2F, m,  $J_{Fo-Fm} = 23.36$ ,  $J_{Fo-Fp} = 2.26$ Hz, Fo), -85.6 (2F, m,  $J_{Fm-Fp} = 21.09$ Hz, Fm), -76.3 (F, tt, Fp); EMFAB $^+$   $m/z$  (int. rel.): 319[M] $^+$ (50), 239(100), 213(28), 199(65), 181(15), 167(10), 155(45), 120(28); Anal. C, 33.6%, H 1.3%, S 10.2%, Calcd para  $C_9H_4BrF_5S$ , C 33.88%, H 1.26%, S 10.05%.

**$C_6HF_4-2,3,5,6-SCH_2CBr=CH_2$  2.** Cristales blancos: pf 33-34°C; IR (KBr)  $\nu_{max}$  1629, 1495, 1437, 1231, 1172, 918, 850, 879, 712  $cm^{-1}$ . RMN  $^1H$  ( $C_3D_6O$ , 300MHz)  $\delta$  5.7(1H, td,  $J_{a,b} = 2.1$ ,  $J_{a,m} = 1.0$ Hz,  $H_a$ ), 5.4(1H, d,  $J_{b,m} \approx 0$ Hz,  $H_b$ ), 3.9(2H, ps,  $H_m$ ), 7.1(H, tt,  $J_{H,Fo} = 7.2$ ,  $J_{H,Fm} = 9.6$ Hz, Hp);  $^{13}C$  ( $C_3D_6O$ , 300MHz)  $\delta$  102.1(1C, s,  $C_1$ ), 127.7(1C, s,  $C_2$ ), 44.1(1C, s,  $C_3$ ), 105.3(1C, m,  $C_4$ ), 113.3(2C,  $J_{C,F} = 246$ Hz, dm,  $C_5$ ), 112.7(2C,  $J_{C,F} = 255$ Hz, dm,  $C_6$ ), 106.7(1C, s,  $C_7$ );  $^{19}F$  ( $C_3D_6O$ , 300MHz)  $\delta$  -56.6 (2F, m,  $J_{Fo-Fm} = 22.7$ Hz, Fo), -62.2 (2F, m, Fm); EMFAB $^+$   $m/z$  (int. rel.): 301[M] $^+$ (15), 221(100), 195(10), 181(30), 163(8), 150(10), 137(25), 120(13); Anal. C 36.6%, H 1.9%, S 10.3%, Calcd para  $C_9H_5BrF_4S$ , C 35.90%, H 1.67%, S 10.65%.

**$C_6H_4F-2-SCH_2CBr=CH_2$  3.** Cristales blancos: pf 35-36°C; IR (KBr)  $\nu_{max}$  1570, 1460, 1255, 1210, 815, 750, 540  $cm^{-1}$ . RMN  $^1H$  ( $C_3D_6O$ , 300MHz)  $\delta$  5.7(1H, td,  $J_{a,b} = 2.0$ ,  $J_{a,m} = 0.9$ Hz,  $H_a$ ), 5.2(1H, d,  $J_{b,m} \approx 0$ Hz,  $H_b$ ), 3.7(2H, ps,  $H_m$ ), 7.2(4H, m, Ho, Hm, Hp, Hm');  $^{19}F$  ( $C_3D_6O$ , 300MHz)  $\delta$  -27.2 (1F, m,  $J_{F5-H6} = 10.7$ Hz, F5); EMFAB $^+$   $m/z$  (int. rel.): 247[M] $^+$ (14), 167(100), 141(26), 120(10); Anal. C 43.6%, H 3.1%, S 12.9%, Calcd para  $C_9H_8BrFS$ , C 43.74%, H 3.26%, S 12.97%.

**$C_6H_4F-3-SCH_2CBr=CH_2$  4.** Cristales blancos: pf 35-36°C; IR (KBr)  $\nu_{max}$  1570, 1270, 1260, 1210, 870, 680  $cm^{-1}$ ;

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 300MHz)  $\delta$  5.6(1H, td,  $J_{a,b} = 2.2$ ,  $J_{a,m} = 0.9\text{Hz}$ ,  $\text{H}_a$ ), 5.3(1H, d,  $J_{b,m} \approx 0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_b$ ), 3.9(2H, ps,  $\text{H}_m$ ), 7.1(2H, m,  $\text{H}_8$ ,  $\text{H}_9$ ), 7.25(H, d,  $\text{H}_5$ ), 7.4(H, m,  $\text{H}_7$ );  $^{19}\text{F}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 300MHz)  $\delta$  -28.4 (1F, m,  $J_{\text{F6-H5}} = 11.3\text{Hz}$ ,  $\text{F6}$ ); EMFAB $^+$   $m/z$  (int. rel.): 247[M] $^+(11)$ , 167(100), 141(21), 120(12); *Anal.* C 43.5%, H 3.1%, S 12.9%, Calcd para  $\text{C}_9\text{H}_8\text{BrFS}$ , C 43.74%, H 3.26%, S 12.97%.

**$\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4-SCH}_2\text{CBr=CH}_2$  5.** Cristales blancos: pf 35-36°C; IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  1585, 1490, 625, 820, 520 $\text{cm}^{-1}$ ; RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 300MHz)  $\delta$  5.7(1H, td,  $J_{a,b} = 2.2$ ,  $J_{a,m} = 1.1\text{Hz}$ ,  $\text{H}_a$ ), 5.4(1H, d,  $J_{b,m} \approx 0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_b$ ), 3.9(2H, ps,  $\text{H}_m$ ), 7.06(2H, m,  $\text{H}_o$ ), 7.38(2H, m,  $\text{H}_m$ );  $^{19}\text{F}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 300MHz)  $\delta$  -30.1 (1F, m,  $J_{\text{F7-H6-8}} = 11.9\text{Hz}$ ,  $\text{F7}$ ); EMFAB $^+$   $m/z$  (int. rel.): 247[M] $^+(9)$ , 167(100), 141(13), 120(12); *Anal.* C 43.8%, H 3.2%, S 12.8%, Calcd para  $\text{C}_9\text{H}_8\text{BrFS}$ , C 43.74%, H 3.26%, S 12.97%.

**$\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-3-SCH}_2\text{CBr=CH}_2$  6.** Cristales blancos: pf 36-37°C; IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  1435, 1320, 1300, 1270, 1155, 790, 690, 650 $\text{cm}^{-1}$ ; RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 300MHz)  $\delta$  5.6(1H, td,  $J_{a,b} = 2.0$ ,  $J_{a,m} = 1.1\text{Hz}$ ,  $\text{H}_a$ ), 5.4(1H, d,  $J_{b,m} \approx 0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_b$ ), 3.9(2H, ps,  $\text{H}_m$ ), 7.3(1H, m,  $\text{H}_o$ ), 7.13(1H, m,  $\text{H}_p$ ), 6.78(1H, m,  $\text{H}_m$ ), 6.92(H, m,  $\text{H}_o'$ );  $^{19}\text{F}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 300MHz)  $\delta$  -56.94 (3F, s,  $\text{CF}_3$ ); EMFAB $^+$   $m/z$  (int. rel.): 297[M] $^+(12)$ , 217(100), 191(14), 177(18), 120(9); *Anal.* C 40.3%, H 2.9, S 10.8, Calcd para  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrF}_3\text{S}$ , C 40.42%, H 2.71%, S 10.79%.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACyT (25108E) y a DGAPA-UNAM (202797) por el financiamiento del proyecto.

## Referencias

1. a) *Fluorine in Agriculture*; Banks, R. E., Ed.; Fluorine Technology Limited. Sale, Cheshire, U. K., **1995**.  
b) *Biomedical Frontiers of Fluorine Chemistry*; Ojima, I.; McCarthy, J. R.; Welch, J. T., Eds.; ACS Symposium Series 639; American Chemical Society. Washington, D.C., **1996**.
2. Filler, R.; Kobayashi, Y. *Biomedical Aspects of Fluorine Chemistry*; Elsevier. Amsterdam, **1982**.
3. Camps, F.; Coll, J.; Fabrias, G.; Guerrero, A. *Tetrahedron* **1984**, 40, 2871-2873.
4. Thenappan, A.; Burton, D. J. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4639-4646.
5. McCarthy, J. R.; Jarvi, E. T.; Matthews, D. P.; Edwards, M. L.; Prakash, N. J.; Bowlin, T. L.; Mehdi, S.; Sunkara, P. S.; Bey, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1127-1134.
6. Patrik, T. B.; Nadji, S. *J. Fluorine Chem.* **1990**, 49, 147-153.
7. a) de Wolf, A.C.A.; van Koten, G.; Deelman B. J. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 37-76.  
b) Barthel-Rosa, L. P.; Gladysz, J. A. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 1, 587-601.
8. Davis, F. A.; Kasu, P. V. N.; Sundrababu, G.; Qi, H. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7546-7551.
9. Enders, D.; Potthoff, M.; Raabe, G.; Runsink, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2362-2369.
10. Trasher, S. J.; Strauss, S. H., Eds. *Inorganic Fluorine Chemistry Toward the 21st Century*; ACS Symposium Series 555; American Chemical Society; Washington, D. C. **1994**.
11. Petrova, T. D.; Platonov, V. E.; Shchegoleva, J. N.; Maksimov, A. M.; Haas, A.; Schelvis, M.; Lieb, M. *J. Fluorine Chem.* **1996**, 79, 13-21.
12. Adamczyk, M.; Fishpaugh, J. R. *Tetrahedron. Lett.* **1996**, 37, 4305-4310.
13. Niebl, A.; Boese, R.; Haas, A.; Klare, C.; Peach, M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1263-1270.
14. Ito, A.; Konishi, K.; Aida, T. *Tetrahedron. Lett.* **1996**, 37, 2585-2589.
15. Maksimov, A.M.; Kireenkov, V.V.; Platonov, V.E. *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1996**, 1, 162-168.
16. Platonov, V. E.; Maksimov, A. M.; Maslovsky, P. I. *J. Fluorine Chem.* **1995**, 75, 41-74.
17. Cruz-Garriz, D.; Martin, E.; Torrens, H.; Mayoh, K.; Smith, A. *Trans. Met. Chem.* **1991**, 16, 236-238.
18. Garcia, J.; Martin, E.; Morales, D.; Torrens, H.; del Rio, F. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 207, 93-96.
19. Martin, E.; Toledo, B.; Torrens, H.; Lahoz F. J.; Terreros, P. *Polyhedron* **1998**, 17, 4091-4099.
20. Martin, E.; Tovilla, J.; Torrens, H. *Synthesis*, en prensa.
21. Robson, P.; Stancey, M.; Stephens, R.; Tatlow, J. C. *J. Chem. Soc.* **1960**, 4754-4759.
22. Eller, P. J.; Meek, D. W. *J. Organomet. Chem.* **1970**, 2, 631-639.
23. Belf, L. J.; Buxton, M. W.; Fuller, G. *J. Chem. Soc.* **1965**, 3372-3377.
24. Yakobson, G. G.; Furin, G. G.; Kobrina, L. S.; Vorozhtsov, N. N. *J. Gen. Chem. USSR* **1967**, 37, 1221-1226.
25. Bertrán, A.; García, J.; Martin E.; Sosa, P.; Torrens, H. *Rev. Soc. Quim. Mex.* **1993**, 37, 185-189.
26. Johnston, L. J.; Peach, M. E. *J. Fluorine Chem.* **1978**, 12, 41-47.
27. Robson, P.; Smith, T. A.; Stephens, R.; Tatlow, J. C. *J. Chem. Soc.* **1963**, 3692-3695.
28. Peach, M. E.; Spinney, H. G. *Can. J. Chem.* **1971**, 49, 644-647.
29. GNMR, Version 3.6, Cherrwell Scientific Publishing Ltd., Oxford **1995**.
30. Peach, M. E. *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 2699-2701.