

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



19

SINTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS DE RUTENIO, RODIO Y PALADIO CON PUENTES DE PENTAFLUOROTIOFENOL.

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

p r e s e n t a :

ROBERTO SALCEDO PINTOS



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS. TESIS 1979
ADG. M.T. 374
FECHA 317
FOLIOS _____
\$ _____



PRESIDENTE LENA RUIZ-RAMIREZ

VOCAL DIANA CRUZ VALVERDE

Jurado asignado originalmente
según el tema

SECRETARIO HUGO TORRENS MIGUEL

1er. SUPLENTE AMELIA GARCIA RODRIGUEZ

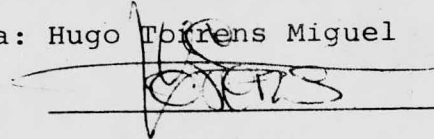
2do. SUPLENTE JOSE ANTONIO CHAMIZO GUERRERO

Sitio donde se desarrolló el tema: Departamento de química Inorgánica
de la División de Estudios de Posgrado.

Nombre completo y firma del sustentante: Roberto Salcedo Pintos



Nombre completo y firma del asesor del tema: Hugo Torrens Miguel



Agradezco al Dr. Hugo Torrens M. por la confianza depositada en mí, y a todas-aquellas personas que, de una u otra ma_-nera, hicieron posible la realización de-este trabajo.

A mis Padres.

A mi hermano Fernando.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS DE RUTENIO, RODIO Y PALADIO
CON PUENTES DE PENTAFLUOROTIOFENOL.

ROBERTO SALCEDO PINTOS

QUIMICO

INDICE

	Pág.
Prólogo	1
I Antecedentes	2
a) Compuestos de Rutenio	2
b) Compuestos de Rodio	3
c) Compuestos de Paladio	5
d) Pentafluorotiofenol y tiofenol	11
e) Compuestos puenteados	13
f) Naturaleza del enlace π	14
II Resultados	
-II.1 Compuestos con Rutenio	18
II.1.a Reacción con $[\text{Ru}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]_2\text{Cl}_2$	18
II.1.b Reacción con $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_2\text{Me})]_n$	20
-II.2 Compuestos con Rodio	21
II.2.a Reacción con $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$	21
II.2.b Reacción con $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$	22
II.2.c Reacción con $[(\text{DCP})\text{RhCl}]_2$	23
-II.3 Compuestos con Paladio	24
II.3.a Reacción con $[(\text{PPh}_3)\text{PdCl}_2]_2$	24
II.3.b Reacción con $[\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)]_2\text{PdI}_2$	25
III Discusión	
Introducción	27
-III.1 Compuestos con Rutenio	27
III.1.a $[\text{Ru}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)]_2\text{Cl}_2$	27
III.1.b Reacción con $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_2\text{Me})]_n$	28
-III.2 Compuestos con Rodio	28
III.2.a $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)]_2$	28
III.2.b $[(\text{NBD})\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)]_n$	29
III.2.c $[(\text{DCP})\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)]_n$	30
-III.3 Compuestos con Paladio	30
III.3.a $[(\text{PPh}_3)\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)\text{Cl}]_2$	30
III.3.b $[\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)]_2\text{PdI}_2$	31

	Pag.
IV Conclusiones	33
V Parte Experimental	34
Apendice I	
Compuestos Fluorados con puentes de azufre	42
Apendice II	
Metodo de Evans	44
Apendice III	
Tabla de Frecuencias de Absorción en Infrarrojo	46
Nomenclatura	50
Bibliografía	51

PROLOGO

El propósito del presente trabajo fue la síntesis de nuevos compuestos con puentes de pentafluorotiofenol entre especies monoméricas.

Estos compuestos son de importancia debido a que, en el caso de aquellos que contienen rodio y paladio, complementan trabajos anteriores reportados en la literatura y en el caso de los de rutenio, son los primeros compuestos de éste tipo que se han obtenido hasta la fecha con dicho metal.

Para llegar a este objetivo, se ha hecho uso, en casi todos los casos, de análogos halogenados, algunos de los cuales se han tenido que sintetizar siguiendo las técnicas reportadas en artículos que se citan en los casos correspondientes.

Los capítulos correspondientes a resultados y discusión son independientes uno del otro y se obtienen breves conclusiones posteriormente.

I

ANTECEDENTES

El grupo VIII de la tabla periódica está formado por tres triadas de elementos. Los que corresponden a la primera serie de elementos de transición se denominan metales ferroso (fierro cobalto y níquel) mientras que los que corresponde a la segunda y tercera series, se les conoce como los elementos del grupo del platino. (Rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino) ¹

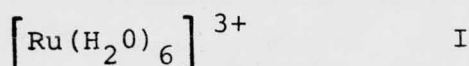
a) Compuestos de Rutenio.

El rutenio fué aislado por K.K. Klaus en 1844. El nombre fué dado por G.W. Osann dieciocho años después, por ser uno de los tres nuevos metales aislados de residuos platínicos en Rusia (del latín, Rutenia - Rusia). Se puede aislar de la laurita (Ru, Os) S₂, o de impurezas de osmiridium; ambos son tambien fuentes de osmio.

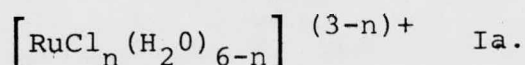
Tanto rutenio como osmio son metales nobles, en condiciones normales de temperatura y presión, resisten el ataque de la atmósfera y de los ácidos. Sin embargo son atacados por oxígeno, fluor y cloro, a temperaturas elevadas. Son solubles en peróxido de sodio para dar oxi-sales.

El rutenio presenta estados de oxidación muy altos, como un formalismo se considera que es VIII en sus tetroxidos, hasta cero en carbonilos y compuestos relacionados. Sus principales estados de oxidación son II y III y su estabilidad depende del ligante en particular.

El rutenio es el único de los metales del grupo del platino que forma acuo iones. Hay evidencias para afirmar que existe la especie:



Aunque la hidrólisis del grupo o complejo estable:

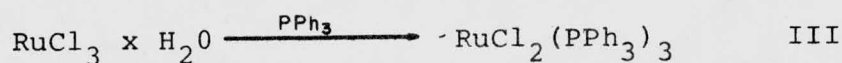


va más allá de $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ II

La especie $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ definitivamente existe en solución acuosa y se puede obtener por reducción electrolítica de cloruros de Rutenio (III) por intercambio iónico.²

En estados de oxidación II y III se pueden obtener casi todos los halógenuros de rutenio. Con Ru (III) todos y con Ru (II) no se conoce el fluorado. Con altos estados de oxidación sólo se conocen fluoruros. Se conoce gran cantidad de compuestos complejos halogenados. Se debe citar la importancia que tiene el RuCl_3 como precursor de muchas reacciones. Este se sintetiza por combinación directa de sus constituyentes. Existe en dos formas isoestructurales, una insoluble en agua y la otra soluble; presentan estructura de capas reticulares y geometría octahédrica respectivamente. La forma soluble posiblemente presenta la fórmula $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y se obtiene por la reacción de RuO_4 con ácido clorhídrico. Es materia prima de gran número de complejos halogenados.³

Entre los compuestos a que da lugar la especie anterior, cabe citar el caso de fosfinas de gran interés cuya obtención se esquematiza a continuación.⁴



El compuesto que se obtiene es uno de los más importantes compuestos de Ru (II) ya que es un catalizador muy versátil para hidrogenación de 1-alquenos.

Tomando en cuenta la configuración d^6 para el metal en estado de oxidación Ru(II), encontraremos todos sus electrones apareados en los orbitales t_{2g} , esto es importante ya que los compuestos a que da lugar serán especies diamagnéticas y por lo tanto factibles de ser estudiadas por RMN.

b) Compuestos de Rodio.

El rodio fué descubierto por W.H. Wollaston en 1804. Su nombre

se deriva por la coloración rosa de algunas de sus sales (del griego rhodon-rosa).

Los principales estados de oxidación que presenta son III y I. Para complejos con ligantes donadores π , en general presenta estados de oxidación de cero a VI.

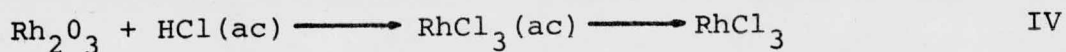
Debido a la alta energía de estabilización de campo cristalino en d^6 , se favorece notablemente el estado de oxidación III y casi no se conoce para II. El estado de oxidación I para compuestos con geometría cuadrada y configuración d^8 , presenta todos los electrones del metal apareados y tiene comportamiento diamagnético.

Al tratar $RhCl_3$ con un exceso de ácido perclórico se obtiene $[Rh(H_2O)_6](ClO_4)_3$ de muy alta estabilidad. Existen evidencias de la formación de una especie de Rh (II) al reducir $[RhCl(H_2O)_5]^{2+}$ con iones cromosos.⁶

En el estado de oxidación III presenta todos los halogenuros. En estado de oxidación IV, V y VI solo se conocen fluoruros.

El $RhCl_3$ es el compuesto más común de rodio, se prepara por combinación directa de sus constituyentes a $300^\circ C$. Es un producto rojo, volatiliza a $800^\circ C$. Presenta una estructura similar a la de el $AlCl_3$ con puentes de cloros combinados. Se disocia en fase gaseosa a $1000^\circ C$ en $RhCl_2(g)$ y Cl_2 .⁷

El $RhCl_3$ es insoluble en agua, pero se puede encontrar una forma soluble por la reacción:



Este compuesto produce iones hidratados al estar en un exceso de agua a ebullición. El ión amarillo $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ es un ejemplo de ellos y es muy estable.⁶

Al disolver el compuesto $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{ClO}_4)_3]$ en HCl se obtienen varias especies complejas en mezcla con formula general $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+}$, algunas de estas especies han podido aislarse, una de ellas, el compuesto $\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, es de utilidad en el presente trabajo y se hablará de él en el capítulo III.

Es posible obtener complejos que contengan fosfinas; al reflujar RhCl_3 con un exceso de fosfina en solución de etanol, se logra aislar especies como el compuesto $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.⁸

c) Compuestos de Paladio.

El nombre de este metal proviene de la mitología griega (Del latín palladium y este del griego palladión. Estatuilla guerrera protectora militar de una ciudad, representaba a la diosa Palas Atenea).

La química del paladio está íntimamente relacionada a la química del platino y en menor grado con la del níquel. El $\text{Pd}(\text{IV})$ se estabiliza con ligantes clorados como en el caso $[\text{PdCl}_6]^{2-}$. El estado de oxidación más estable que presenta además del anterior, es $\text{Pd}(\text{II})$.

Es de hacerse notar que el incremento en el valor del desdoblamiento de campo cristalino afecta la geometría del metal. Esto se debe a los siguientes factores:

- 1 El incremento en el estado de oxidación produce a su vez un incremento en el valor del desdoblamiento.
- 2 El valor del desdoblamiento de campo cristalino para iones metálicos del mismo grupo y con la misma carga, se incrementa de 30 a 50 por ciento de la primera a la segunda serie de transición. Análogamente hay un incremento de la segunda a la tercera.
- 3 La naturaleza del ligante con respecto a su habilidad para

desdoblar en niveles los orbitales d. La serie que se obtiene es llamada la serie espectroquímica. Esta serie es útil en la determinación de la orientación a campo débil o fuerte para la geometría octahédrica, pero en una serie empírica y debe trabajarse con cuidado. ⁹

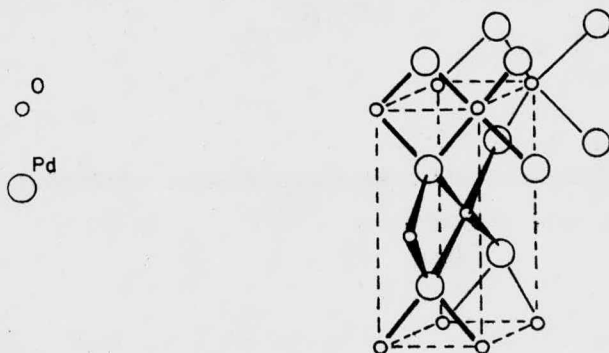
Debido a estos factores se encuentra que los complejos de Ni(II) son actaédricos, tetraédricos o cuadrados, mientras que los de Pd (II) y Pt (II) son en general cuadrados. Además Pd (II) y Pt (II) pueden distinguirse en estabilidad por la formación de complejos isoméricos del tipo cis y trans MA_2B_2 ; este comportamiento es típico para Pt (II), pero en el caso de Pd (II) la tendencia es menor a formar isómeros. La estabilidad de la geometría de cuadrado con relación a la tetraédrica depende de la mayor energía de estabilización de campo cristalino para el sistema d⁸; en el caso de Ni (II), esta estabilización se encuentra cuando se tiene ligantes que producen un campo alto, por ejemplo ciano, pero para Pd (II) y Pt (II) no requiere ligantes específicos, la geometría se estabiliza por si sola.

El paladio puede formar percloratos hidratados de fórmula $[Pd(OH_2)_4][ClO_4]_2$ al tratar $PdCl_2$ con $AgClO_4$. La reacción tiene algunos subproductos. ^{10, 11}

Halogenuros binarios de Pd se forman en los estados de oxidación II y IV. En Pd (II) cloruros, bromuros, ioduros y fluoruros, en Pd (IV) unicamente fluoruros. Se preparan por combinación directa entre el metal y el halógeno. Se conocen diversas especies y se presentan diferentes reactividades, también se conocen formas isoestructurales Pd_6Cl_{12} • $PdCl_2$, generalmente la forma que adoptan es de cadenas con puentes coplanares clorados. ¹²

Sólo existe un óxido anhidro de paladio, el PdO. Se prepara

por combinación directa de oxígeno y el metal. Muestra el efecto de alta energía de estabilización de campo cristalino para la configuración d^8 , a esto se debe que presente estructura geométrica cuadrada como se ve en la figura. ¹³



Se conocen compuestos binarios estequiométricos de fórmula simple un ejemplo es el PdS , se obtiene de una solución acuosa de $Pd(II)$ al tratarse con H_2S , su fórmula no es conocida, pero se presume que sea del tipo $Pd^{2+}(S_2)^{2-}$. ¹¹

Con estado de oxidación (0), se conocen complejos en los que es indispensable la presencia de ligantes π enlazantes para la formación de complejos estables. El ligante π enlazante más conocido es el monóxido de carbono; el $Pd(CO)_4$ no existe al igual que su análogo de Pt , sin embargo el análogo de Ni sí se conoce. La explicación de la ausencia de estos compuestos se ha ofrecido en términos de la diferencia en la estructura electrónica del estado basal, $Ni(3d^8 4s^2)$, $Pd(4d^{10})$ y $Pt(5d^9 6s^1)$. El fenómeno no se extiende a complejos análogos con ligantes arsénicos o fosfóricos, estos dan complejos de fórmula $Pd(di-L)_2$ que se obtienen a partir de los análogos en estado de oxidación más alto, el ejemplo clásico de reducción de $Pd(II)$ se ilustra a continuación.



En este caso, la geometría que presenta es exclusivamente tetraédral.

Para $Pd(0)$ el número de coordinación no es exclusivamente

cuatro, existen compuestos del tipo PdL_x en donde el valor de x depende de factores estéricos.

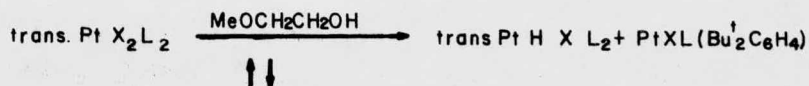
Los compuestos de coordinación que contienen fosfinas, por ejemplo $Pd(PPh_3)_4$ reaccionan rápidamente con oxígeno molecular en solución bencénica obteniéndose el aducto $Pd(PPh_3)_2O_2^{14}$, el cual es materia prima para un gran número de reacciones.

La química de los compuestos en estado de oxidación $Pd(II)$ es muy extensa, los complejos estables de esta especie a diferencia de los análogos de $Pt(II)$ son sumamente lábiles. La geometría que presentan generalmente es cuadrada. Se les puede clasificar en tres categorías i). Complejos clásicos con ligantes clásicos como amoníaco o halógenos ii) Alquil o hidrocomplejos con enlace π y, iii) Complejos olefínicos y acetilénicos.

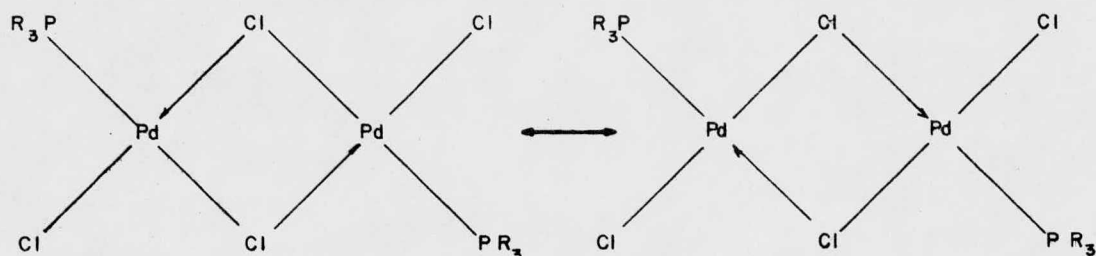
Un ejemplo de compuestos del primer tipo son los tetracloropaladatos (II) de sodio y potasio, que se obtienen por la acción del halogenuro de sodio o potasio sobre el ácido tetracloropaládico preparado previamente el disolver paladio metálico en agua regia.¹⁵ Es materia prima para múltiples reacciones.

Debido a la gran velocidad de isomerización cis-trans los derivados de $Pd(II)$ de la forma $PdCl_2(PR_3)_2$ generalmente son trans. Si se agita una mezcla acuosa de una fosfina dada con K_2PdCl_4 , el producto inicial que se obtiene es $[Pd(PR_3)_4][PdCl_4]$ que al calentarse da un compuesto trans de la forma $Pd(PR_3)_2Cl_2$.¹⁴ Por este camino se pueden obtener compuestos similares de piridina.

Cuando se hace reaccionar metoxi-etanol con un complejo de $Pd(II)$ que contenga fosfinas terciarias, se lleva a cabo una reacción de metalación interna, es decir la sustitución de un hidrógeno por un enlace π de metal carbón.

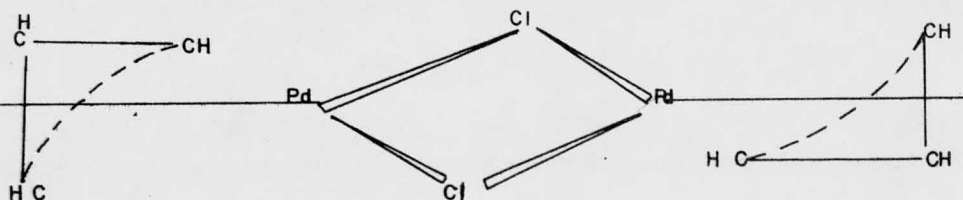


Existen gran variedad de compuestos de Pd (II) binucleares debido al puente que forma un ligante de un metal a otro, el ligante debe ser aniónico o neutro a continuación se ilustra un compuesto de este tipo.



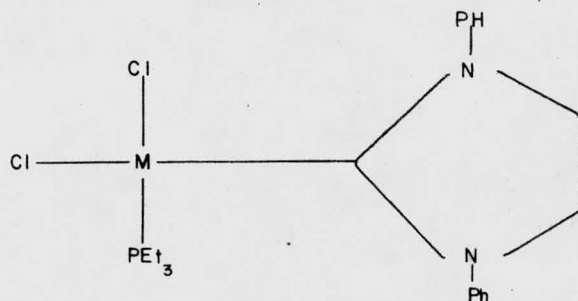
Se conocen compuestos de paladio que presentan enlaces a olefinas y acetilenos. La materia prima básica para llegar a la síntesis de compuestos de este tipo, es decir complejos que contienen olefinas o alquinos unidos por enlace π , es el $\text{K Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3$ el cual a su vez se obtiene de una mezcla de K_2PdCl_4 y SnCl_2 en HCl 1M. Una solución etanólica de este compuesto reacciona con HCl y da lugar a un dímero anaranjado con puentes de cloro de fórmula $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2$ que es inestable.¹⁴

Se conoce un dímero π -alilo paladio (II) muy curioso que presenta un enlace asimétrico como se muestra a continuación:



VIII

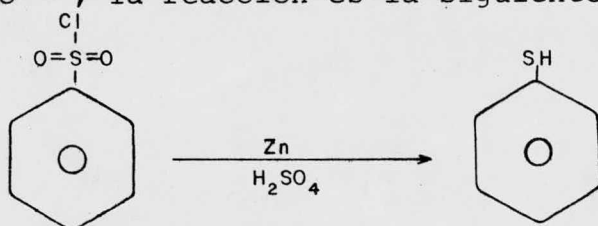
Existen complejos carbenos como el siguiente.¹⁶



IX

d) Pentafluoro tiofenol y tiofenol.

El tiofenol es un compuesto aromático que se prepara por la reducción de cloruro de bencenosulfonilo con polvo de zinc en ácido sulfúrico ¹⁷, la reacción es la siguiente:



El pentafluorotiofenol, es el análogo del tiofenol en el que se han sustituido todos los hidrógenos por átomos de fluor esto necesariamente provoca variaciones en el comportamiento químico de la especie. El fluor, debido a su alta electronegatividad, es un desactivante como sustituyente en anillos aromáticos, en el caso presente tenemos cinco sustituyentes, por lo tanto es sumamente difícil llevar a cabo reacciones de sustitución en el anillo; pero la especie en sí tiene una electronegatividad alta que puede variar dependiendo de su interacción con el resto de la molécula del compuesto del que forma parte. Se ha estimado que el valor de electronegatividad debe estar en el rango entre los valores correspondientes al cloro y el bromo. ¹⁸ Debido a esto el grupo $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}^-$ puede clasificarse como un pseudohalógeno.

El pentafluorotiofenol tiende a polimerizarse a temperatura ambiente en presencia de una base, pero el proceso es sumamente lento. ¹⁹

Trabajando el compuesto en atmósfera de nitrógeno o al vacío, se evitan problemas por polimerización. Sin embargo, existen materias primas que pueden actuar como fuentes de la especie $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}^-$

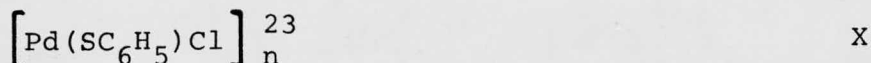
cuya manipulación es mas sencilla

El disulfuro correspondiente es un buen ejemplo sobre estas materias primas, se prepara partiendo del mismo fenol y no presenta problemas por polimerización.²⁰

Se han preparado además sales conteniendo átomos metálicos del tipo $M(S C_6F_5)_n$, donde $M = Pb (II), Hg (II) y Ag (I)$; estas sales tienen diferentes solubilidades lo cual da mayor versatilidad a su aplicación en el laboratorio^{18, 19, 21}.

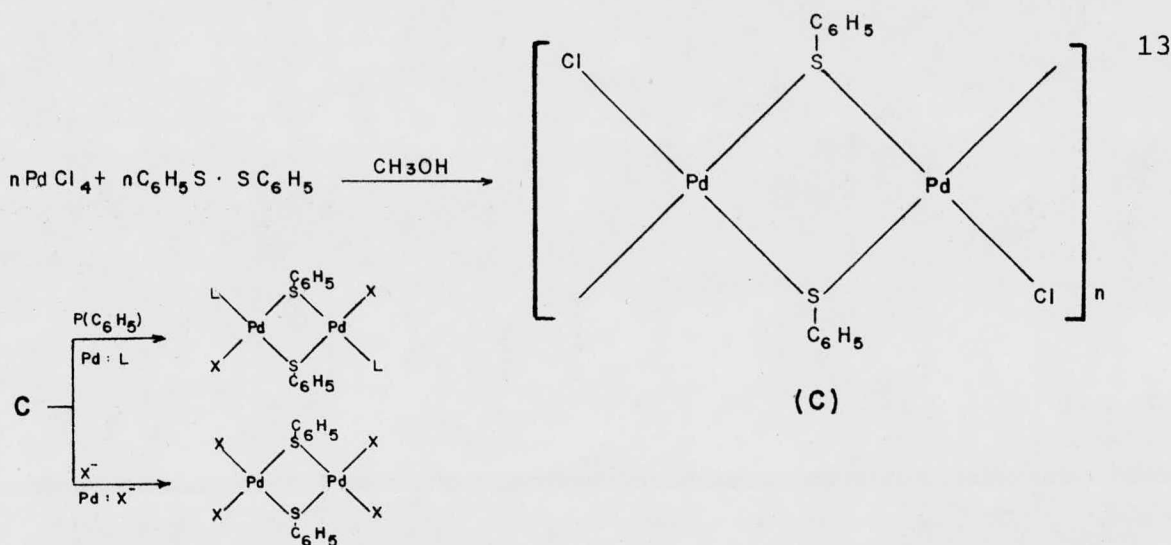
Se conoce gran cantidad de compuesto que contienen especies de la forma SR^- . Se han realizado estudios en los cuales se ha comprobado que mientras aumenta la capacidad de atraer electrones del grupo R, disminuye la tendencia a la polimerización^{21, 22}.

Ejemplos de estos compuestos y su comportamiento se ilustran a continuación:



Como se puede ver, el compuesto que contiene el anillo hidrogenado es un polímero, mientras que el que contiene el anillo análogo fluorado, es un dímero. Obviamente la electronegatividad de la especie fluorada es mayor y el comportamiento sugerido se corrobora.

Sin embargo, dicha sugerencia no se puede generalizar como una regla ya que existen otros factores que se deben tomar en cuenta, en primer lugar en el proceso de obtención de un compuesto dado de naturaleza polimérica al cambiar las condiciones de reacción; naturaleza del solvente, polaridad, calor, etc. ; se puede variar la cinética de la reacción y sus propiedades termodinámicas de tal manera que es posible aislar especies diméricas ó monoméricas . En segundo lugar, un polímero se puede romper dependiendo de las condiciones de reacción y dar unidades de cadena pequeña ó en el mejor de los casos dímeros y monómeros.²³ Estas posibilidades se ilustran a continuaci



También se han preparado compuestos de la forma $\text{N}(\text{SC}_6\text{F}_5)_n$, donde N es un no metal ó una especie orgánica. La utilidad de estas especies es que se prestan para realizar estudios de electronegatividad del pseudohalógeno, dicha electronegatividad puede variar dependiendo de la naturaleza de N. A su vez, estos compuestos pueden formar parte de moléculas de compuestos de coordinación como ligantes. ¹⁸

e) Compuestos Puenteados.

Un compuesto puenteado presenta un mínimo de dos unidades monoméricas de un compuesto de coordinación unidas entre sí por dos moléculas aniónicas o neutras a manera de puente. En cada unidad del puente, se tiene hacia uno de los metales un enlace iónico y hacia el otro un enlace coordinado o ambos coordinados, en algunos casos se presenta además un enlace metálico entre los dos núcleos de cada unidad.

La especie que forma los puentes debe poseer pares electrónicos no compartidos capaces de coordinarse a un metal. Esta condición se cumple facilmente para un anión puesto que presenta en su superficie, niveles electrónicos semillenos.

Debido a lo anterior se conocen gran cantidad de compuestos

de la forma $M_2(L_4X_2)$, donde L es un ligante cualquiera que se coordina por la parte exterior de la molécula y X es un anión que forma el puente interior. El caso anterior muestra una especie dimérica, pero se puede generalizar para trímeros, tetrameros o polímeros en general.

Se conocen gran cantidad de especies con diferentes aniones formando el puente para compuestos complejos de metales de transición. En el apéndice I se enlistan algunas especies de este tipo ordenadas según la naturaleza del anión del puente.

f) Naturaleza del enlace. π

El sistema etileno-metal proporciona un modelo útil con el cual describir el enlace en los complejos organometálicos. La descripción se basa en la teoría de orbitales moleculares.

La consideración de la simetría de una molécula, seguida por la aplicación de teoría de grupos, nos permite determinar qué orbitales del metal y de los ligantes han de combinarse para formar orbitales moleculares, aunque un grado significativo de enlace químico solamente resulta cuando son de energías adecuadas y semejantes. En la discusión que sigue, se trata principalmente con un tipo de elementos de simetría: un eje de simetría rotacional, perpendicular al plano que contiene el ligante orgánico que está siendo considerado y que pasa a través del átomo metálico. Por convención, a este eje se le denomina eje z. Usando este eje, los orbitales del ligante y del metal pueden clasificarse frecuentemente como orbitales σ, π o δ (a condición de que la simetría de rotación de la molécula sea mayor de dos)

La función de onda de un orbital σ no cambia de signo por rota

ción de 180° alrededor del eje de simetría (eje z). Para un orbital π el signo de la función de onda cambia una vez y para un orbital δ dos veces, por efecto de tal rotación.

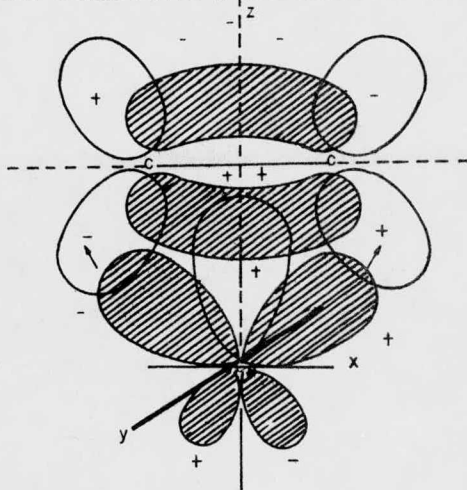
Se puede hacer una clasificación de los orbitales atómicos del metal según la simetría con respecto a rotación alrededor del eje z, es la siguiente:

Simetría	Orbitales atómicos del metal
σ	s, d_z^2, p_z
π	d_{zx}, d_{yz}, p_y, p_x
δ	$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$

Las consideraciones de simetría por sí solas no nos dicen nada acerca de las energías de los orbitales moleculares derivados a partir de los orbitales del metal y de los ligantes y ni siquiera acerca del orden relativo de los mismos. Sin embargo, puede deducirse que un gran traslapamiento entre orbitales de energía semejante da lugar a enlace fuerte y que cuanto más próximos en energía sean los orbitales interactuantes, tanto más estable será el orbital molecular enlazante que resulta. La evidencia experimental acerca de las energías relativas de los orbitales moleculares puede obtenerse a menudo a partir de datos espectroscópicos (espectro electrónico) y magnéticos. Normalmente, tales energías se expresan en términos de eV o kcal/mol por debajo de la energía de ionización.

Una representación del enlace metal-olefina se muestra en la siguiente figura. En esta figura los orbitales p_z del carbono se han combinado primero para formar un orbital molecular enlazante π y otro antienlazante π^* , los orbitales del metal están hibridados. Uno de los orbitales híbridos del metal es capaz de traslapar

se con el orbital molecular de enlace lleno de etileno para dar un enlace σ , mientras que los otros pueden interactuar con los orbitales moleculares antienlazantes vacíos del ligante, lo que da lugar a un enlace con simetría π alrededor del eje z .



De esta forma, el enlace metal-olefina está constituido por dos componentes, donación σ del ligante al metal y simultáneamente donación π del metal al ligante. Esta descripción del enlace es muy semejante a la que se da para el enlace metal-monóxido de carbono en los carbonilos metálicos. Tanto el etileno como el monóxido de carbono son donadores σ demasiado débiles para formar aductos con ácidos de Lewis. Sin embargo poseen orbitales vacantes de baja energía que pueden aceptar electrones de los orbitales d llenos parcialmente llenos de los elementos de transición. La transferencia de electrones del ligante al metal en la formación de un enlace σ puede probablemente ser aumentada por la simultánea eliminación de carga del metal a través de retrodonación π al ligante. Es difícil estimar la importancia relativa de los enlaces σ y π en tales sistemas. Sin embargo, se sugiere que, en general, el enlace π efectúa la contribución mayor.

Dado que la donación π del metal al ligante tiene lugar a partir de orbitales llenos del metal, los complejos olefina-metal los forman usualmente los metales en estados de oxidación bajos, ricos en electrones, especialmente los últimos elementos de las series de transición como Fe, Co, Ni, y Cu y por ende sus congéneres en los periodos posteriores. Naturalmente, estos elementos tienen más elec

trones de valencia que los que están al principio de la serie.

Tanto la eliminación de electrones del orbital enlazante del etileno, como la donación a orbitales antienlazantes π tenderá a debilitar el enlace C - C . En concordancia con esto, en las olefinas coordinadas a los metales de transición se observa generalmente una disminución en la frecuencia de alargamiento C=C de 60-150 cm^{-1} en el espectro Raman.²⁴

RESULTADOS

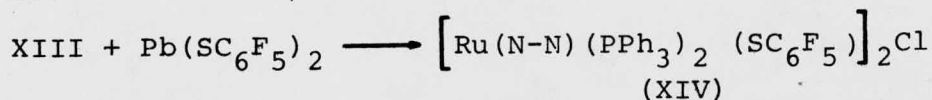
II

En todos los casos, la materia prima con la que se hizo reaccionar los análogos halogenados, es el pentafluorotiofenolato de plomo $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ (XII)

II.1 Compuestos con Rutenio.

II.1.a Reacción con $[\text{Ru}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]_2\text{Cl}_2$ (XIII) ²⁵

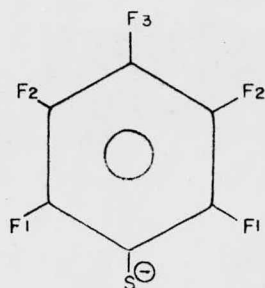
Se hace reaccionar XIII con la sal de plomo (XII) en medio acetónico (Ver parte experimental) obteniéndose un compuesto rojo y un subproducto verde en muy bajo rendimiento. La reacción es la siguiente:



El análisis elemental concuerda con la composición porcentual del compuesto (XIV).

En el espectro de infrarrojo encontramos bandas de absorción a 3400 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} debidas a la presencia de agua en el compuesto; bandas a 1520, 1470, 1080 y 970 que corresponden al fluotiolato; bandas en 1440, 720 y 690 debidas a la fosfina y una banda en 1120 debida a la bipyridina. (Ver Apéndice II).

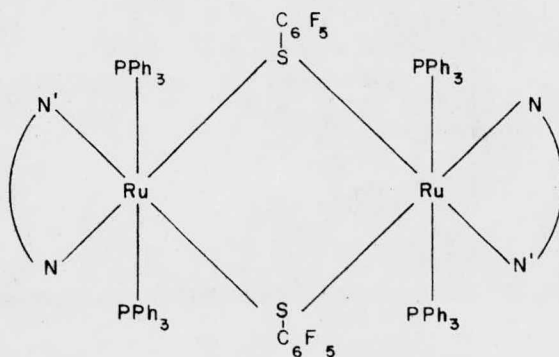
En el espectro RMN ¹⁹F 94.1 MHz. El orden de aparición de las señales, en la dirección en que aumenta el campo, tomando en cuenta la estructura siguiente.



XV

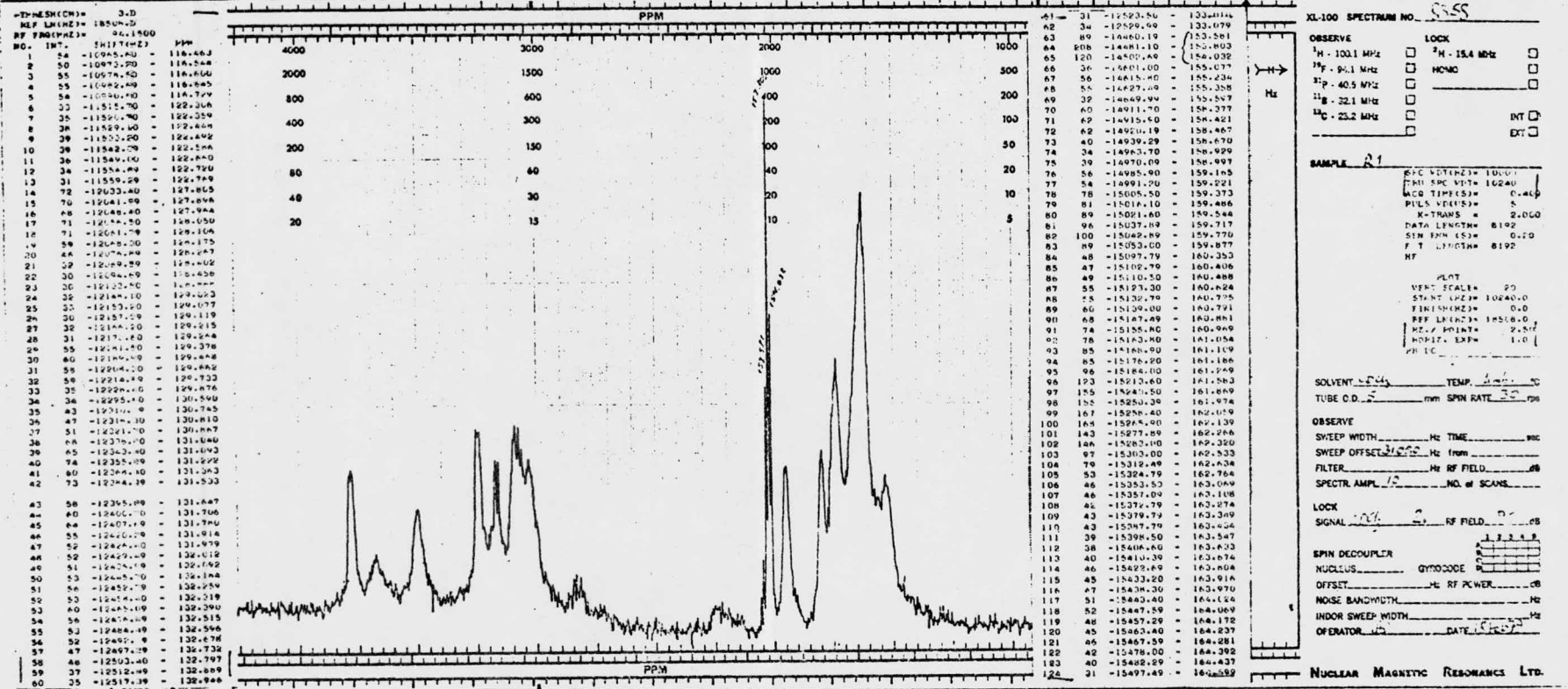
Son orto, para, meta con respecto al azufre. El espectro es de segundo orden, pero en una parte de él, el comportamiento se aproxima al primer orden. Tomando en cuenta la posición del grupo (XV) con respecto a la unión con el azufre y debido a la geometría y orientación del mismo, puede variar el ambiente químico que lo rodea y comportarse diferente en un campo magnético y de tal manera que para cada tipo de fluor puede dar más de una señal dependiendo de cuántos ambientes químicos diferentes se presenten. ²⁶

El sistema es A_2B_2C . La señal correspondiente a F_3 es la que se aproxima más al primer orden y por ende la que proporciona mayor información. En el espectro (Fig. N-1) se encuentran dos tripletes traslapados correspondientes a esta señal. Uno de ellos en $\delta = 153.803$ mucho más intenso que el otro, este triplete corresponde, junto con el menos intenso traslapado a él, a la señal debida el isómero siguiente.

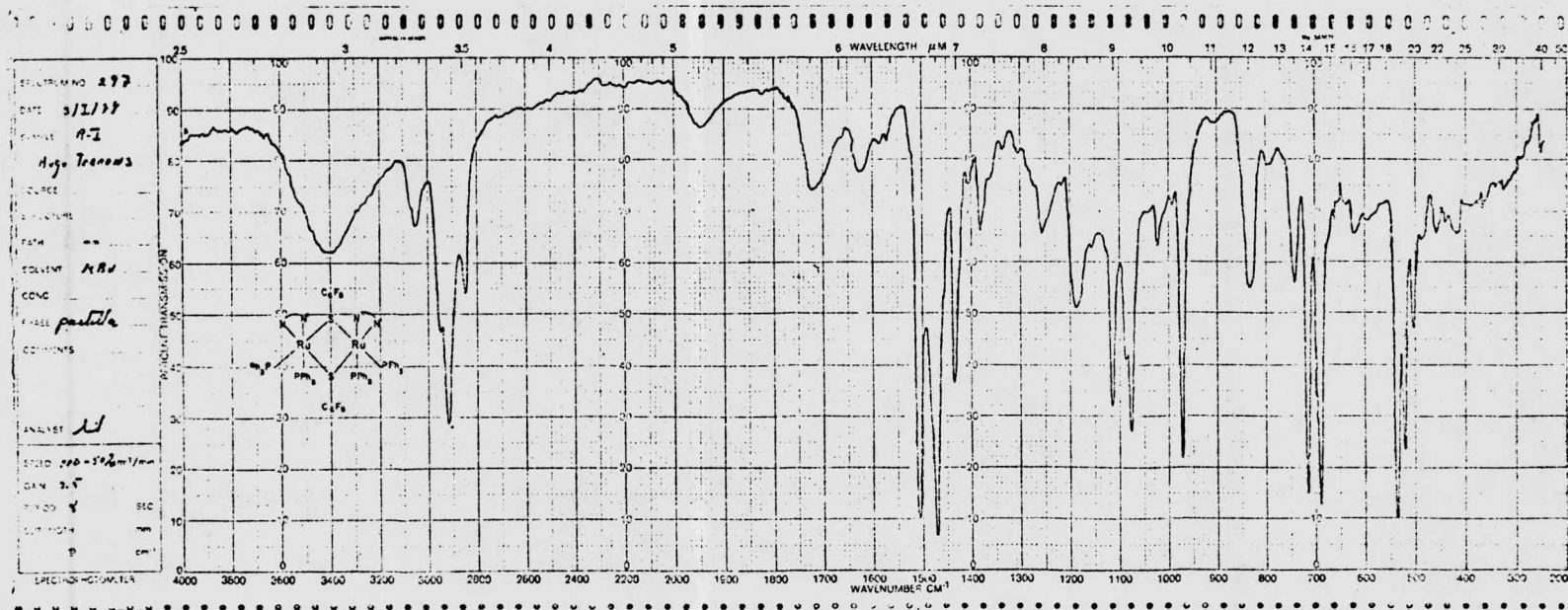


La explicación de por que se asocia esta estructura con la señal descrita es la siguiente: Dos tripletes correspondientes a una señal implican dos ambientes químicos diferentes, en este caso uno de ellos es predominante ya que la señal es mucho más intensa.

N - 1



I-1



Si la molécula de bipyridina se encuentra bidentada ecuatorialmente el ambiente químico será similar en ambos lados de la molécula con respecto a un plano imaginario xy . Entonces, la única variación estará dada por la orientación del anillo fluorado y tendrá dos posiciones; sin y anti. Obviamente deben existir otros isómeros, pero al presentar otra geometría se tendrán muchos más ambientes químicos y la señal que se obtenga será mas complicada como se puede ver en la señal a $\delta = 155.358$ que deben corresponder a otros isómeros pero no aporta información útil. La constante de acoplamiento para el triplete mencionado arriba es de $J=21.59$ Hz, en trabajos anteriores se han reportado, para sistemas similares con otros nucleos metálicos (Ni, Fe), $\delta = 152.1$ p.p.m. y $J=21.2$ Hz ²⁶.

II.1.b Reacción con $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_2\text{Me})]_n$ ²⁷ (XVI)

Se prepara una suspensión de la sal de plomo (XII) en CH_2Cl_2 y a esta se agrega una cantidad estequiométrica del compuesto (XVI) (ver parte experimental), se calienta y se obtiene un polvo cristalino verde de punto de fusión definido ($90-92^\circ\text{C}$). El compuesto análogo del que se partió tiene punto de descomposición. Se ignora cual será la formula del compuesto que se obtuvo (ver conclusiones).

Se hicieron pruebas de susceptibilidad magnética por el método de Evans (ver Apéndice III), la prueba resultó negativa como se puede ver en la figura (Fig. E-1). por lo tanto la muestra es diamagnética.

Encontramos en el espectro de infrarojo, bandas en 3500 y 1650 cm^{-1} debidas a la presencia de agua en el compuesto; una banda en 1740 que sugiere posiblemente la presencia de un anillo fluorado; bandas en 1510, 1470, 1080 y 970 correspondientes al fluorotiol; bandas en 1090, 870, 740 y 500 debidas a la presencia de fosfina. Estas últimas se pueden comparar con las que aparecen en el espectro del compuesto (XVI) que aparecen en la misma zona, el espectro correspondiente al producto obtenido se puede ver en la figura (Fig.1-2).



varian instrument division

palo alto, california

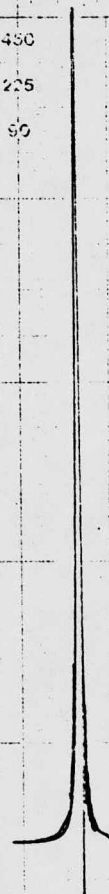
START OF SWEEP

E-1

END OF SWEEP

10ppm	900Hz	750	600	450	300	150	0
5ppm	450	375	300	225	150	75	0
2ppm	130	150	120	90	60	30	0

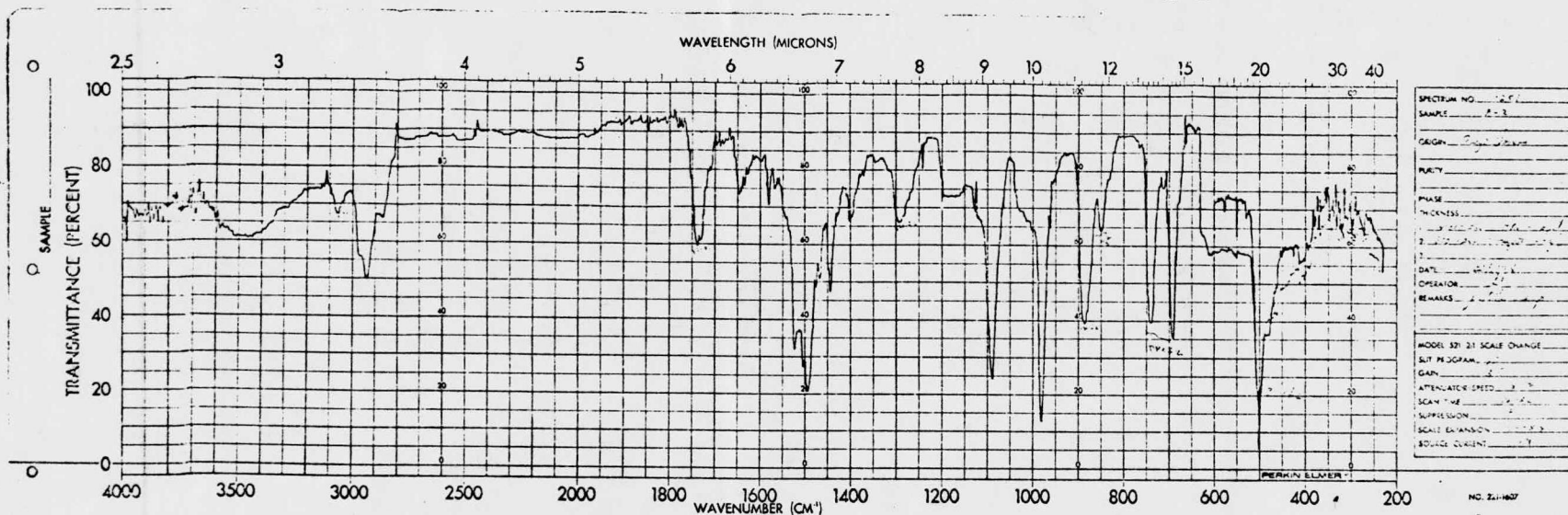
ppm (δ) 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0



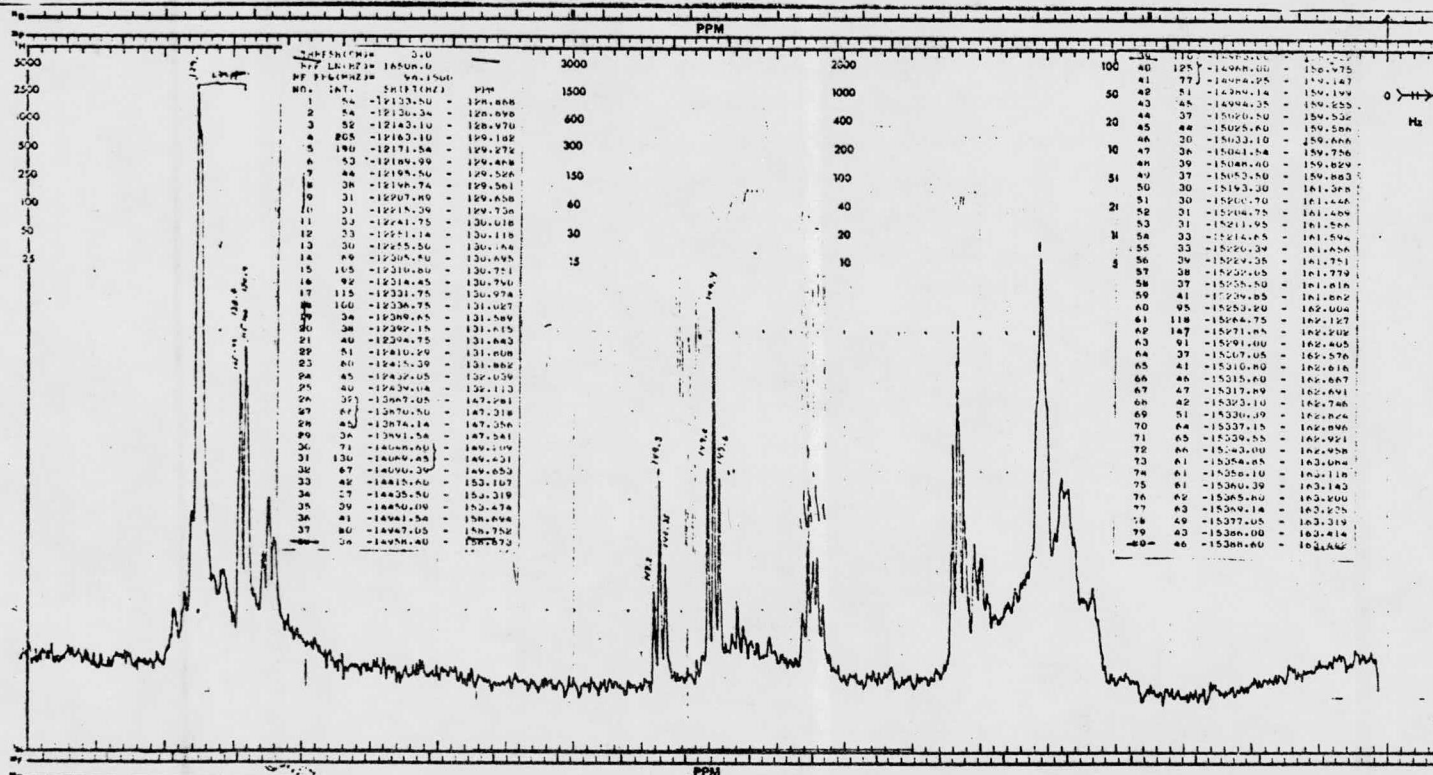
LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: *R-2* OPERATOR _____
 LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH. *5* ppm ZERO REF. _____ DATE _____
 DECOUPLE POS. _____ ppm RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: _____ SPECTRUM NO. _____
 DECOUPLING POWER _____ mG

EM-300 50 MHz NMR SPECTROMETER

I-2



N-2



XL-100 SPECTRUM NO. 8203

OBSERVE ☐ LOCK ☐
 1H - 100.1 MHz ☐ 1H - 15.4 MHz ☐
 13C - 40.5 MHz ☐ NMR ☐
 13C - 32.1 MHz ☐
 13C - 25.2 MHz ☐ NT ☐
 DT ☐

SAMPLE 32
 1H - 100.1 MHz 100.1
 13C - 40.5 MHz 40.5
 13C - 32.1 MHz 32.1
 13C - 25.2 MHz 25.2
 1H - 15.4 MHz 15.4
 1H - 40.5 MHz 40.5
 1H - 32.1 MHz 32.1
 1H - 25.2 MHz 25.2
 NT

VERT SCALE 20
 START INT 100.0
 FINISH INT 1.0
 1H - 100.1 MHz 100.1
 13C - 40.5 MHz 40.5
 13C - 32.1 MHz 32.1
 13C - 25.2 MHz 25.2
 1H - 15.4 MHz 15.4
 1H - 40.5 MHz 40.5
 1H - 32.1 MHz 32.1
 1H - 25.2 MHz 25.2
 NT

SOLVENT 100% TEMP 40
 TUBE O.D. 5 mm SPIN RATE 100

OBSERVE
 SWEEP WIDTH 100 Hz TIME 100
 SWEEP OFFSET 100 Hz TIME 100
 FILTER 100 Hz RF FIELD 100
 SPECTR. AMP. 100 NO. OF SCANS 100

LOCK
 SIGNAL 100 RF FIELD 100

SPIN DECOUPLER
 NUCLEUS 13C CYCLOIDE
 OFFSET 100 Hz RF POWER 100
 NOISE BANDWIDTH 100 Hz
 INDR SWEEP WIDTH 100 Hz
 OPERATOR DATE

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE LTD.

En el espectro de RMN ^{19}F 94.1 MHz se obtuvieron tres señales correspondientes a F_3 , que nuevamente es la señal que más se aproxima al primer orden y la que puede rendir información. En principio se tienen dos triplete traslapados o tal vez tres, en cualquiera de los casos, sólo uno de ellos se puede identificar, tiene un desplazamiento químico $\delta = 147.318$ y una $J=21.04$, después se tiene un triplete independiente de mayor intensidad que el anterior a $\delta = 149.431$ con una constante de acoplamiento $J=20.94$ y después un quintuplete formado por el traslapamiento de dos triplete con desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de $\delta = 153.107$ $J = 19.90$ y $\delta = 153.474$, $J=14.59$ respectivamente, con esto se puede tener la certeza de que se tiene por lo menos cuatro isómeros, aunque es muy factible que se tengan más, la conclusión correspondiente se obtendrá posteriormente, (ver conclusiones). (Fig. N-2).

II.2 Compuestos con Rodio.

II.2.a Reacción con $\left[\text{COD RhCl}\right]_2^{28}$. (XVII)

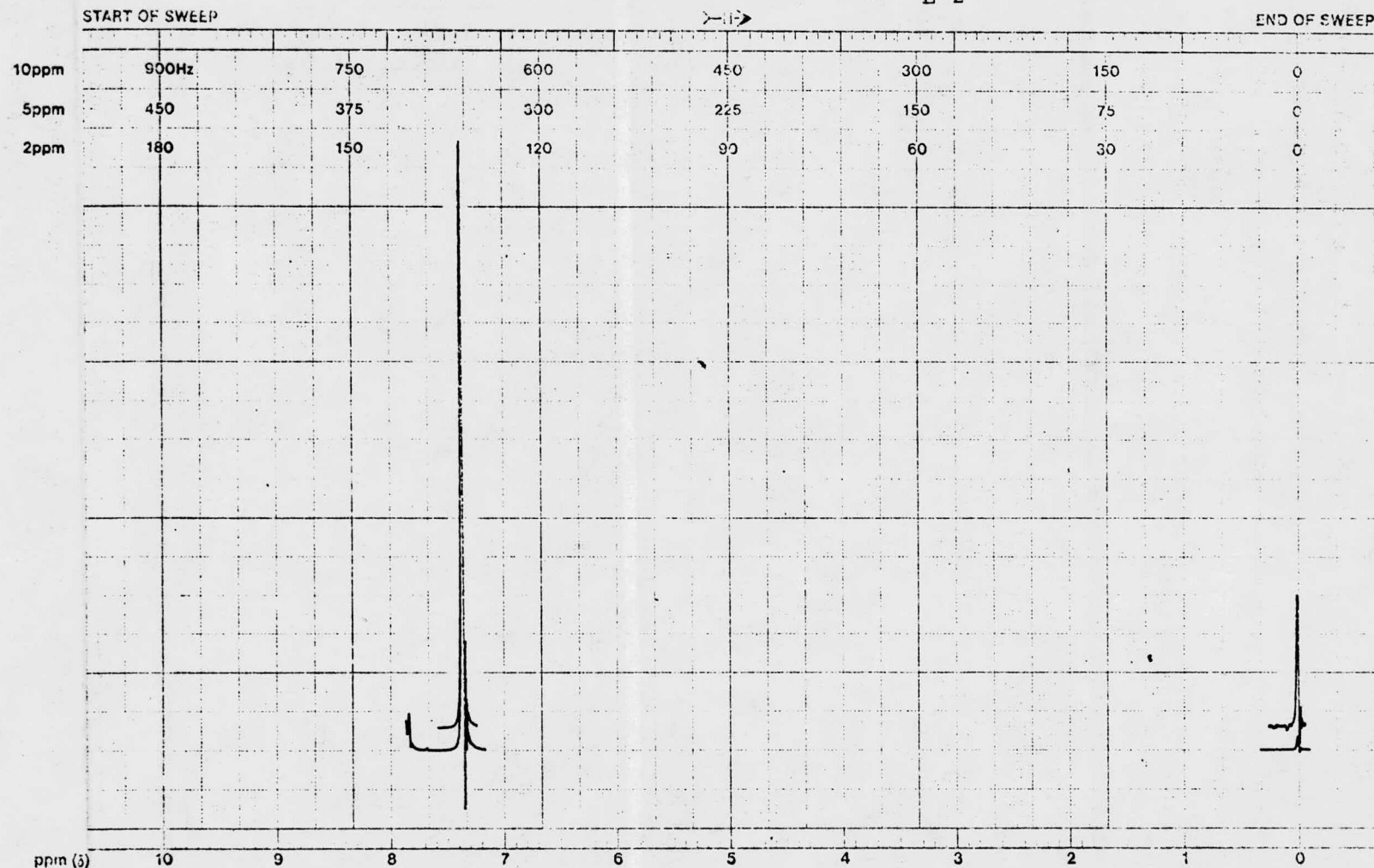
Se efectuó la reacción entre el compuesto (XVII) y la sal de plomo en suspensión bencénica, con calentamiento, (ver parte experimental), la reacción es la siguiente:



La medida de susceptibilidad magnética por el método de Evans (Fig. E - 2) , muestra comportamiento diamagnético.

En el espectro de infrarojo, nuevamente se encuentran las bandas del pseudohalógeno (ver Apéndice II); se encuentran además bandas de 2930, 2895, y 2840 debidas a la vibración longitudinal del enlace C-H; bandas en 868, 850 y 815 que corresponden a vibraciones de deformación fuera del plano para el enlace C - H en ole

E-2



LOCK POS. _____ ppm	SPECTRUM AMPL. _____	SWEEP TIME _____ min	NUCLEUS _____	SAMPLE: <i>CRh</i>	OPERATOR <i>lin</i>
LOCK POWER _____ mG	FILTER _____ sec	SWEEP WIDTH _____ ppm	ZERO REF. _____	<i>5-80</i>	DATE <i>30-11-77</i>
DECOUPLE POS. _____ ppm	RF POWER _____ mG	END OF SWEEP _____ ppm	SAMPLE TEMP. _____ °C	SOLVENT: <i>C</i>	SPECTRUM NO. _____
DECOUPLING POWER _____ mG					

EM-390 90 MHz NMR SPECTROMETER

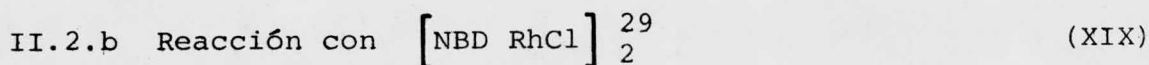
fina; una banda poco intensa en 1635 correspondiente a la vibra
 ción longitudinal del grupo C=C y dos bandas poco intensas también
 en 790 y 772 debidas a la vibración S-C . (Fig. I-3)

Del espectro de RMN ^{19}F 94.1 MHz se pueden observar señales correspondientes a F_1 y F_3 que se aproximan al primer orden. Para F_1 se observan dos pares de dobletes, para F_3 dos tripletes, sus desplazamientos químicos y constantes de coplamiento son los siguientes: (Fig. N-3)

	$J_{1,2}$	$J_{1,1}$	$J_{2,3}$	δ	δ
C_6F_5	26.85	6.76	21.05	129.14	157.14
C_6F_5	26.50	7.35	21.25	129.98	157.82

Se ha considerado que hay un mínimo de dos isómeros, la con
 secuencia de esto se verá más adelante, (Ver conclusiones).

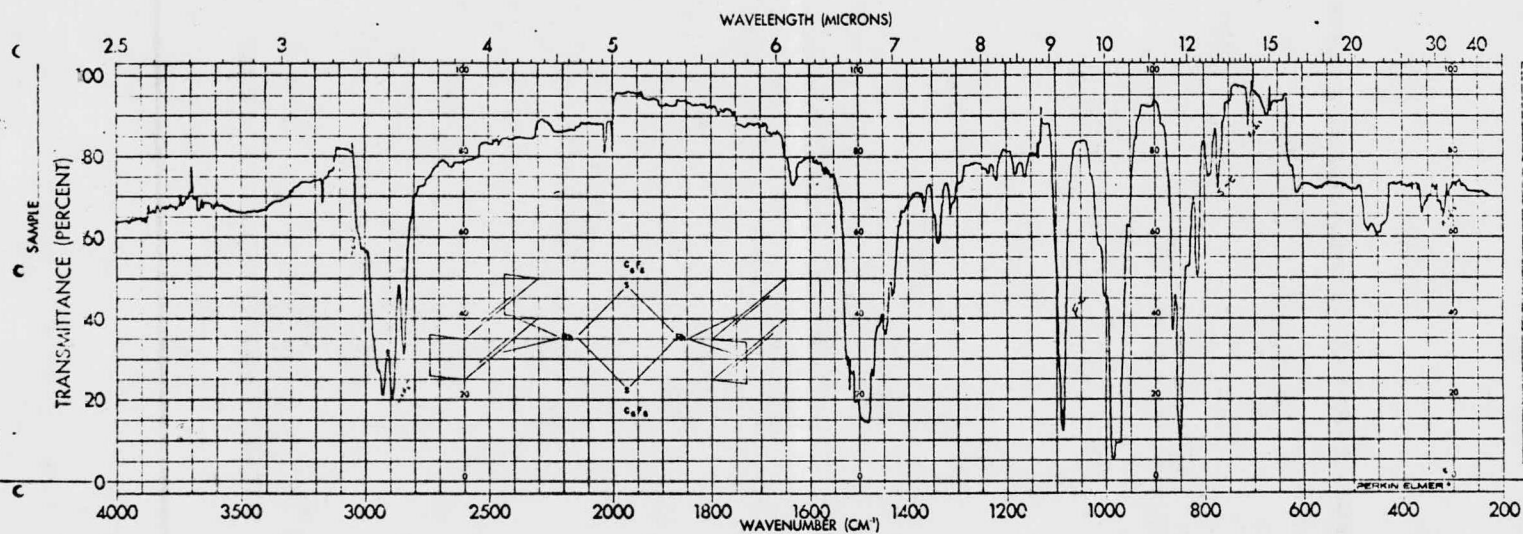
El análisis elemental concuerda aproximadamente con la com
 posición porcentual del compuesto XVIII. (ver parte experimental)



El compuesto (XIX) fué sintetizado por el método reportado en la literatura ²⁹, en el mismo medio de reacción en que se obtuvo (recristalización en cloroformo), se redisolvió y posteriormente se suspendio la sal de plomo por agitación y se sometió a calenta
 miento, la reacción llevada a cabo fué la siguiente:



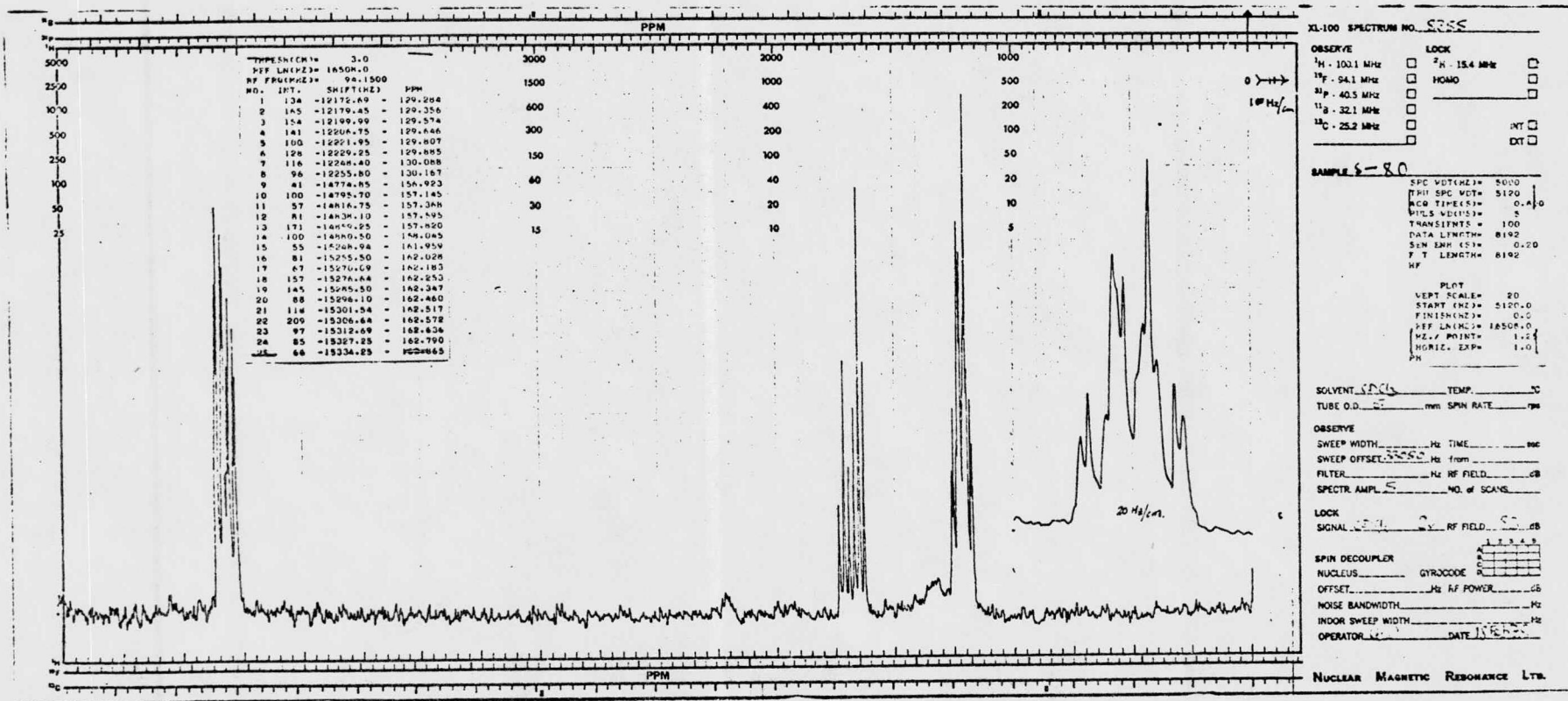
I-3



SPECTRUM NO.	1-3
SAMPLE	2-1
ORIGIN	
PURITY	
PHASE	
THICKNESS	
1	
2	
DATE	
CHART	
REMARKS	
MODEL 321 21 SCALE CHANGE SPLIT PROGRAM GAIN ATTENUATION SPEED SCAN TIME SUPPRESSION SCALE EXPANSION SOURCE CURRENT	

NO. 229-1607

N-3



Nuevamente se realizó la medida de la susceptibilidad magnética por el método de Evans y manifestó comportamiento diamagnético. (Fig. E-3) .

El análisis elemental coincide aproximadamente con la composición porcentual del compuesto (XX), pero como se puede notar, el análisis se corroborará siendo en cualquier número, más adelante se discutirá esto, (ver conclusiones y parte experimental).

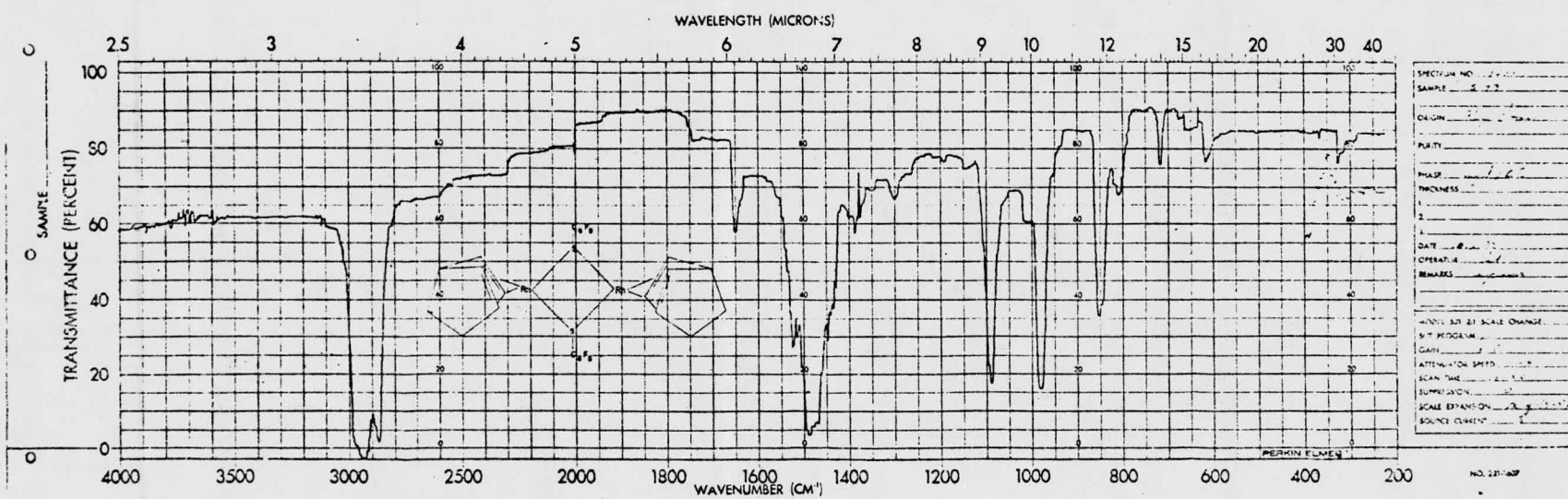
En el espectro infrarojo puede apreciarse nuevamente las bandas del fluorotiolato ya reportadas anteriormente; bandas en 1650 y 850 debidas a vibración longitudinal del grupo C=C y vibraciones fuera del plano de C-H olefínico, además se encuentra la banda característica de norbornadieno coordinado en 1303 cm^{-1} 30.

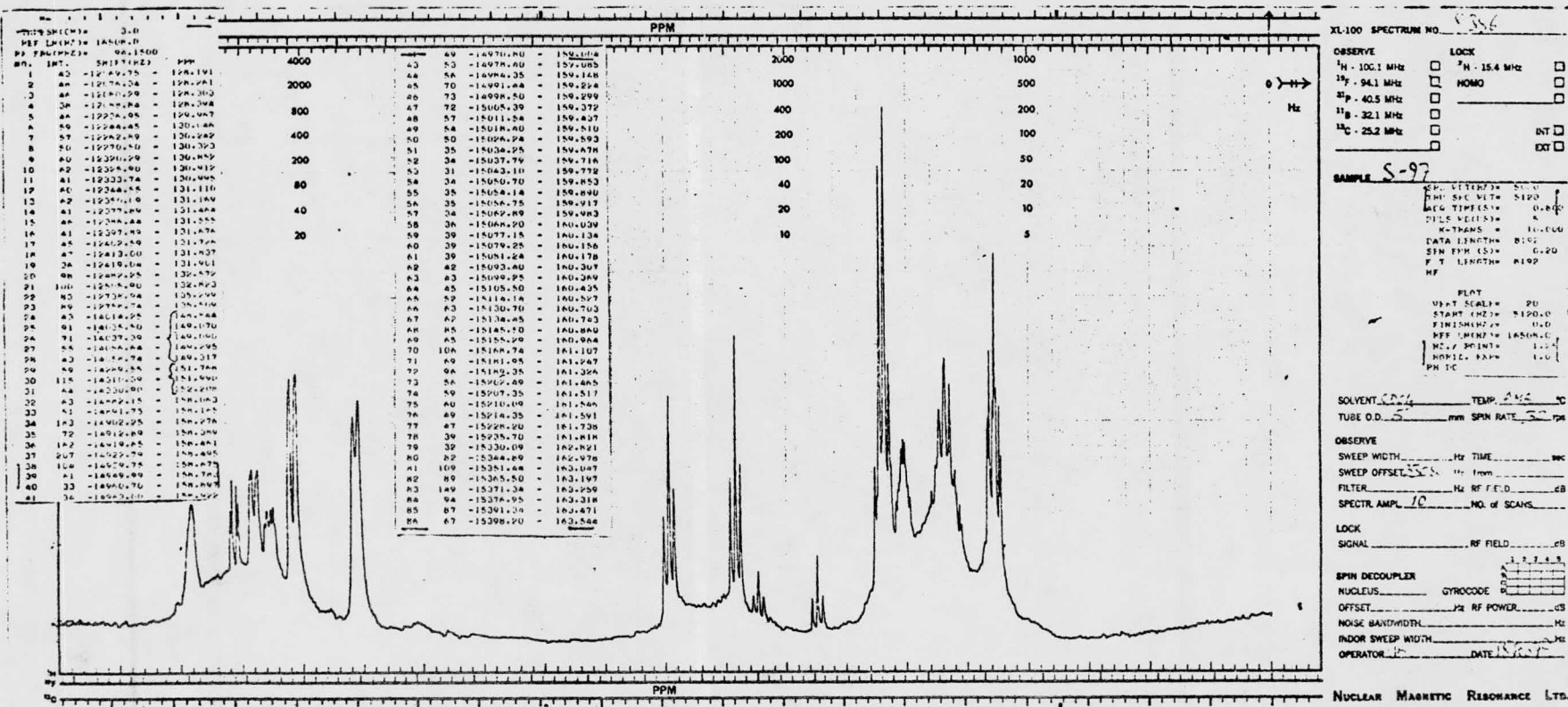
En el espectro de RMN ^{19}F 94.1 MHz, se aprecian señales correspondientes a F_3 , nuevamente el comportamiento se aproxima al primer orden para este núcleo, se tienen tres tripletes; dos de ellos traslapados, sus constantes de acoplamiento y desplazamiento químicos son los siguientes: (Fig. N-4)

	J	δ
C_6F_5	21.14	149.07
C_6F_5^*	21.35	149.09
$\text{C}_6\text{F}_5^{**}$	20.51	151.99

SE observan por lo menos tres isómeros, pero las señales pequeñas en el espectro que no se alcanza a integrar, indican que debe haber más, la discusión correspondiente se encuentra más adelante (Ver conclusiones).

I-4







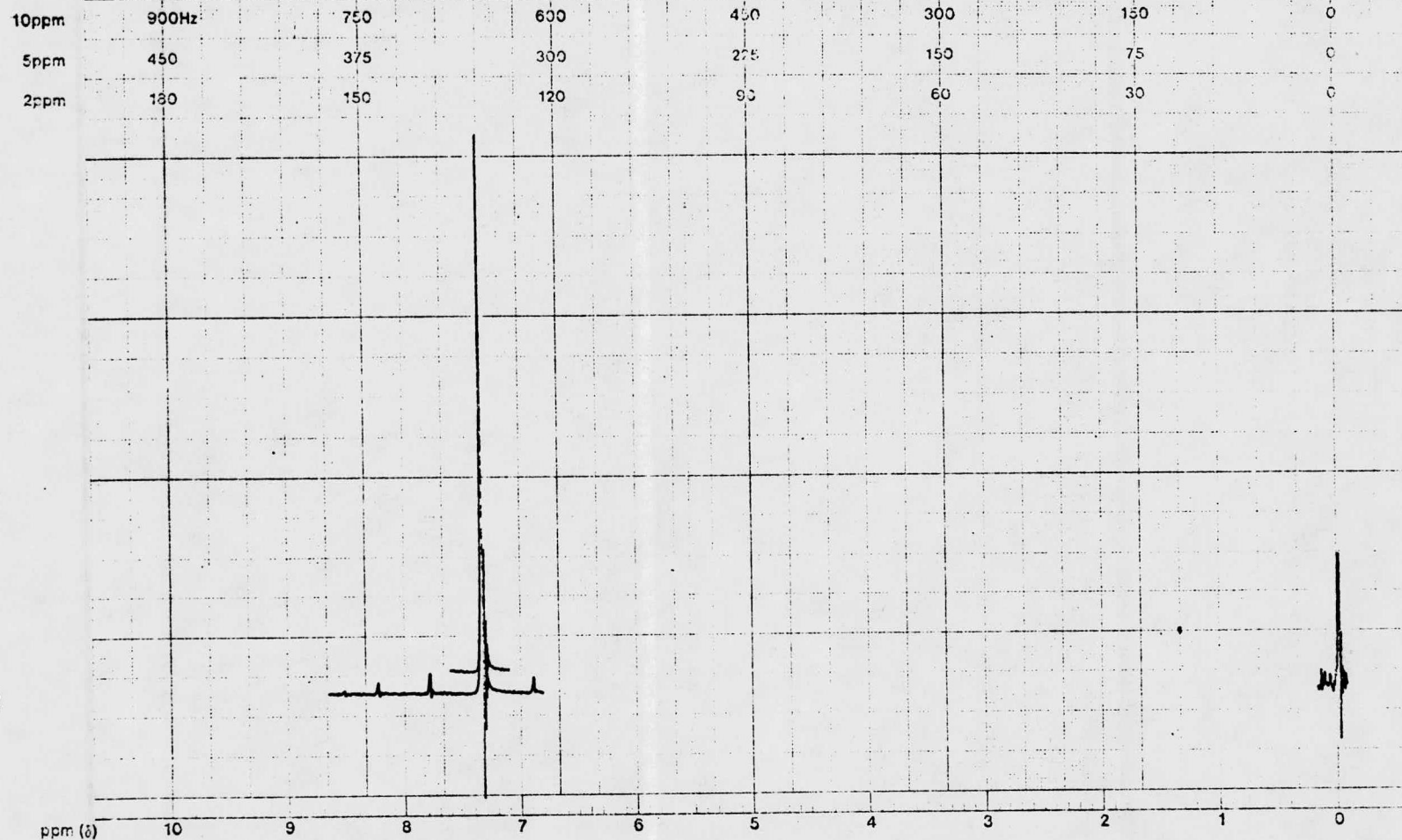
varian instrument division

palo alto, california

START OF SWEEP

E-3

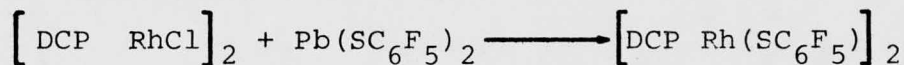
END OF SWEEP



EM-390 90 MHz NMR SPECTROMETER

LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: EVANS OPERATOR Tini
 LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ NRh
 DECOUPLE POS. _____ ppm
 DECOUPLING POWER _____ mG RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: _____ DATE Dec. 11, 70
 SPECTRUM NO. 223

La materia prima fué sintetizada siguiendo la técnica descrita en la literatura ²⁸, en el medio de cristalización, (benceno), se redisolvió el compuesto (XXI) y la sal de plomo fué añadida con ca lentamiento, la reacción llevada a cabo fué la siguiente:



El comportamiento diamagnético fué observado tanto por el método de Evans como por la balanza de Gay.

El espectro de infrarojo muestra las bandas reportadas anteriormente para el pentafluorotiofenolato; bandas en 2940, 1633 y 836 debidas a la vibración longitudinal del enlace C-H, la vibración longitudinal del enlace C=C y la vibración fuera del plano del grupo C-H olefínico, además se tiene una banda pequeña en 1388 que posiblemente se deba a los enlaces dobles coordinados. ³⁰ (Figs 1-5, 1-5')

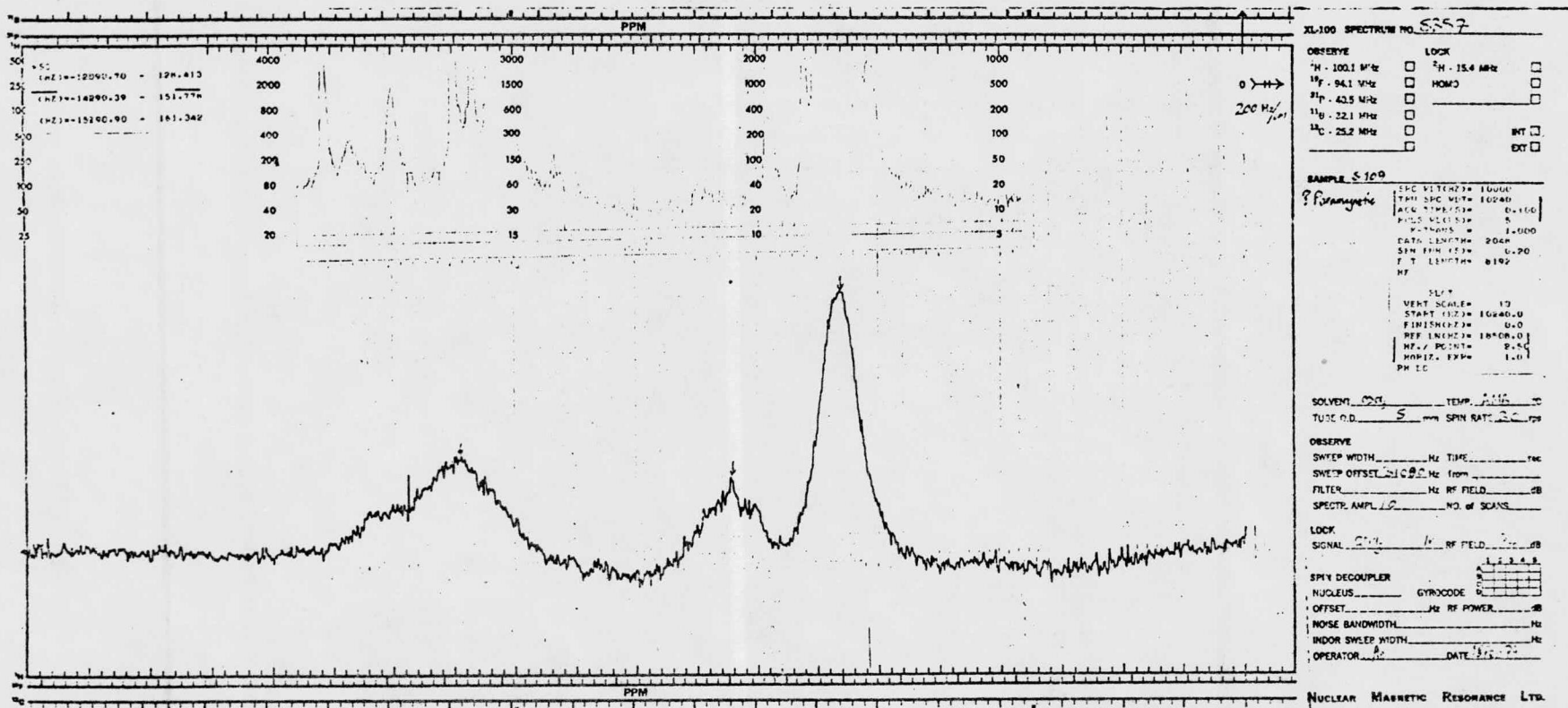
El espectro RMN ¹⁹F 94.1 MHz, no muestra señales que puedan interpretarse posteriormente se analizara esta situación, (Fig.n-5)

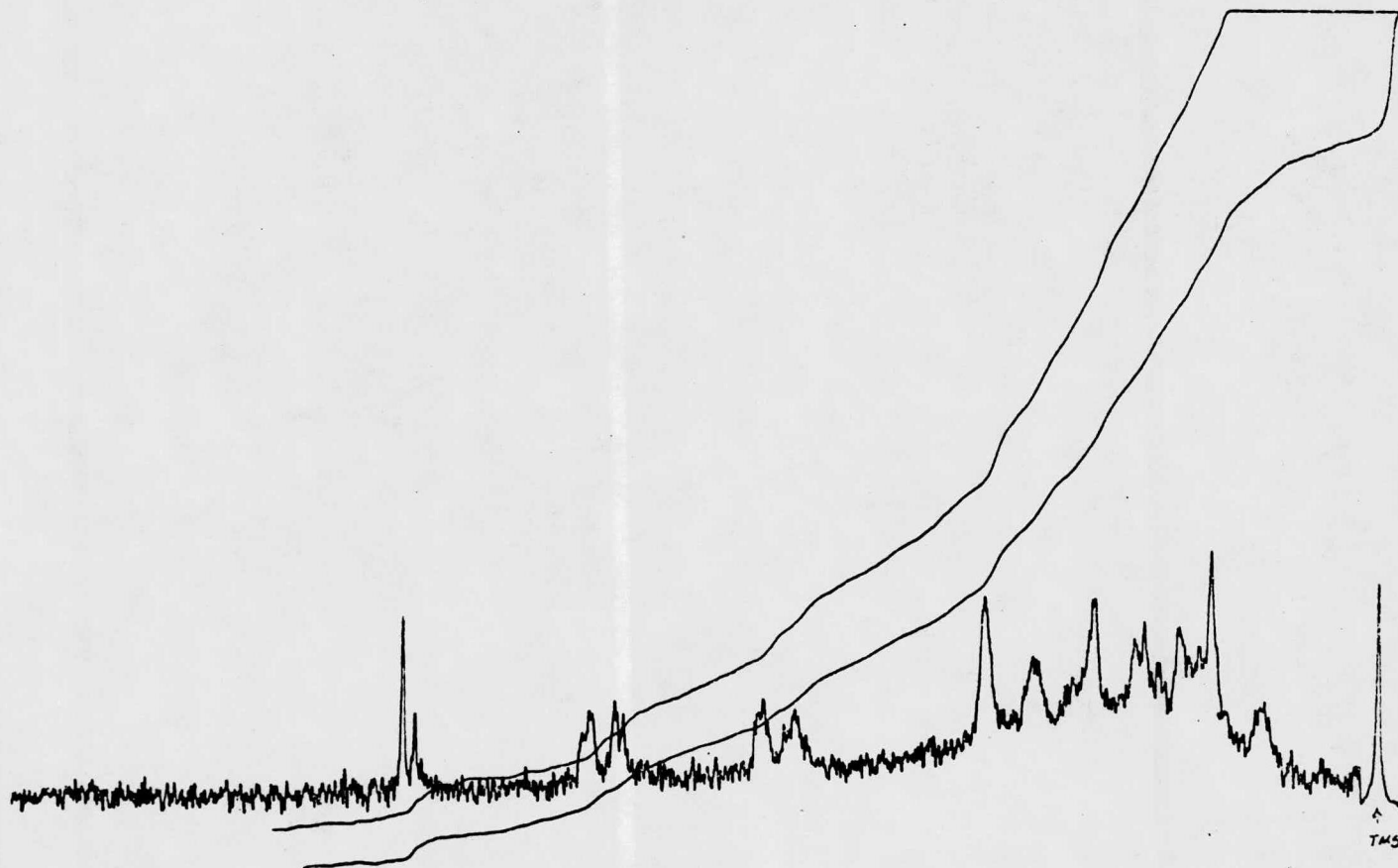
El análisis elemental no concuerda satisfactoriamente con la composición porcentual del compuesto (XXI), (ver parte experimental y conclusiones).

II.3 Compuestos con Paladio.

II.3.a Reacción con $\left[(\text{PPh}_3)\text{PdCl}_2 \right]_2^{31}$ (XXII)

El compuesto (XXII) fué preparado previamente por la técnica reportada en la literatura ³¹, éste y la sal de plomo se agitaron en solución clorofórmica y se obtuvo un sólido anaranjado rojizo, la reacción es la siguiente:



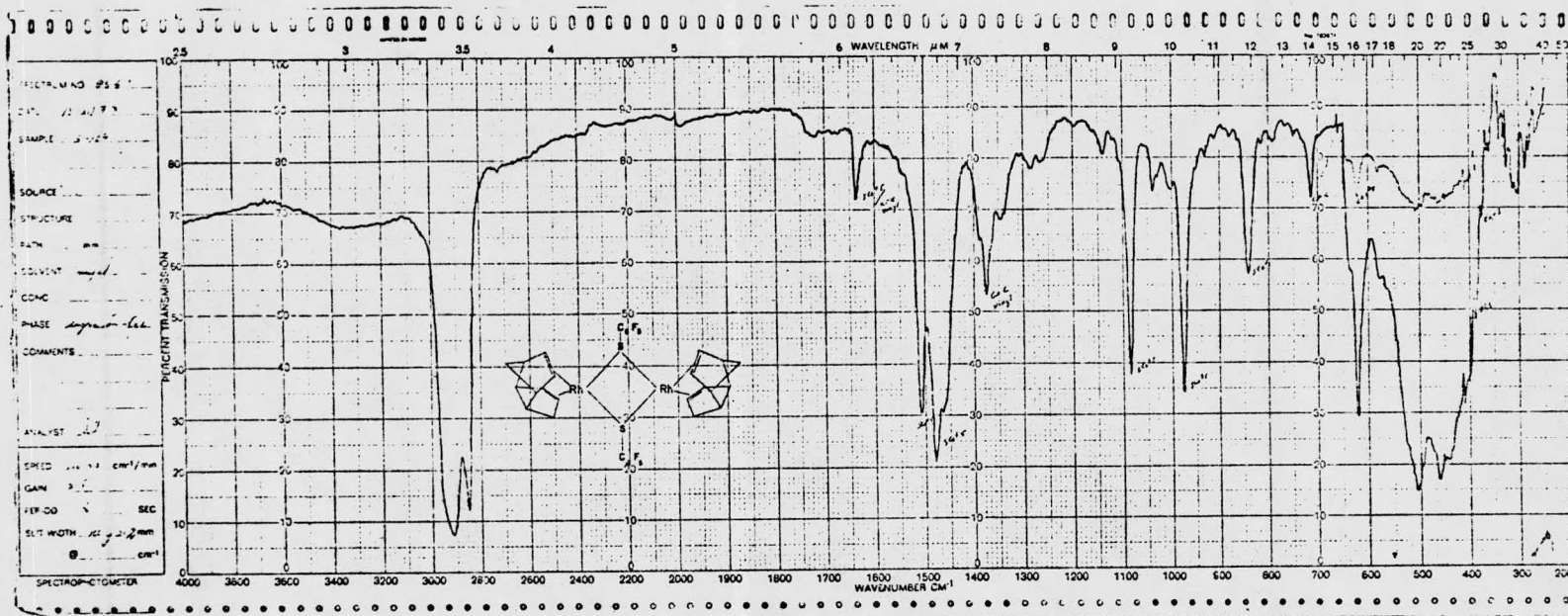


S.P. 6000
Filter 0.1

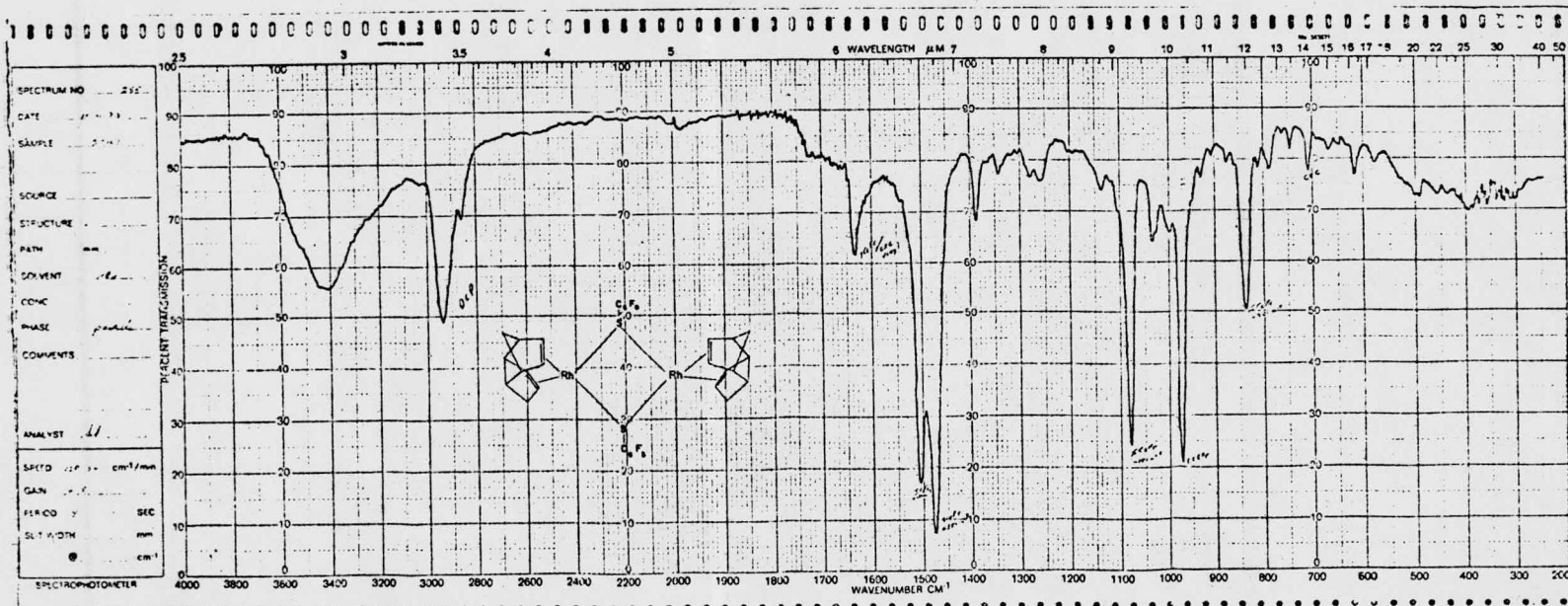
Arginine
11- Dec- 78
320

N-5

I-5



I-5





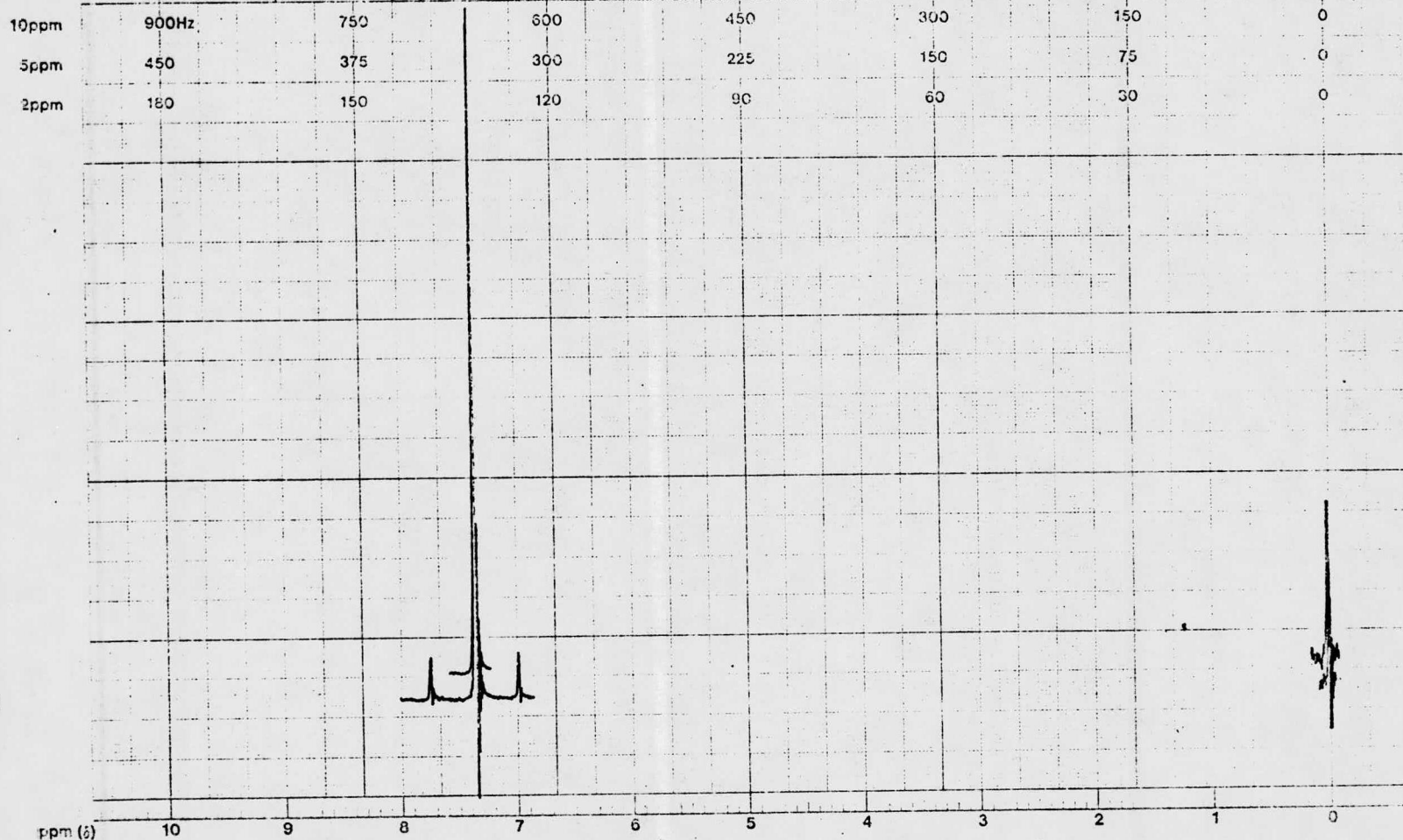
varian instrument division

palo alto, california

E-4

END OF SWEEP

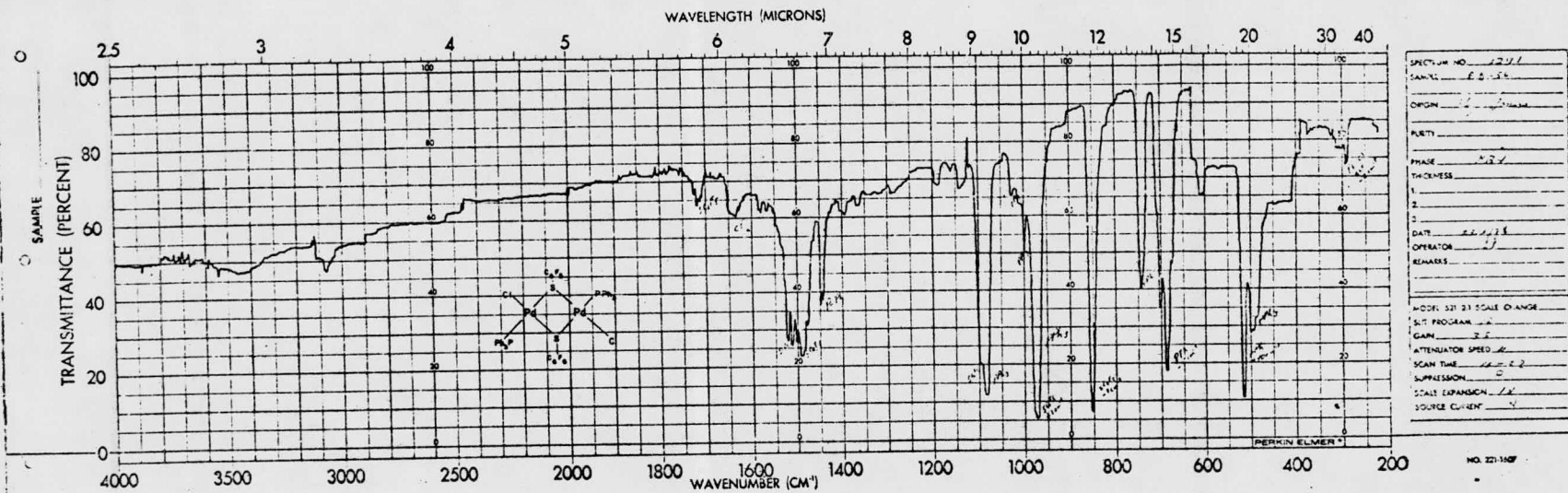
START OF SWEEP

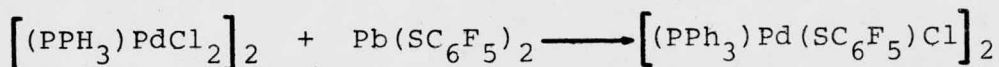


LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS H SAMPLE: DRh OPERATOR Tim
 LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. 7.2 DATE 22-XI-77
 DECOUPLE POS. _____ ppm RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: - SPECTRUM NO. 274
 DECOUPLING POWER _____ mG

EM-380 90 MHz NMR SPECTROMETER

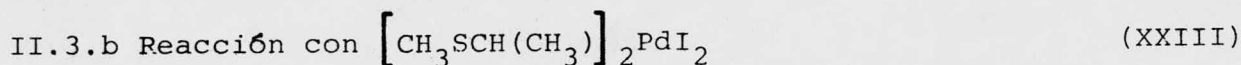
I-6



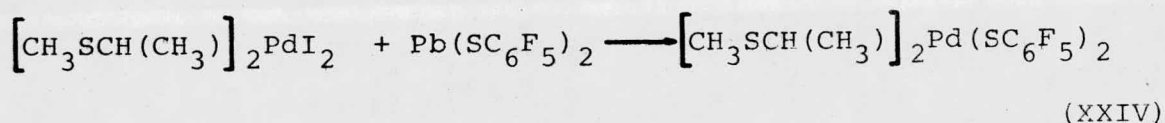


Nuevamente se encuentran en el espectro infrarojo las bandas pertenecientes al fluorotiolato; bandas en 1450, 1440, 745, 690, 510, y 495 correspondientes a la trifenil-fosfina y una banda pequeña en 291 debida a posible enlace puenteado .

El análisis elemental coincide con la composición porcentual del compuesto (XXII), la estructura que presenta se propondrá posteriormente (ver conclusiones).



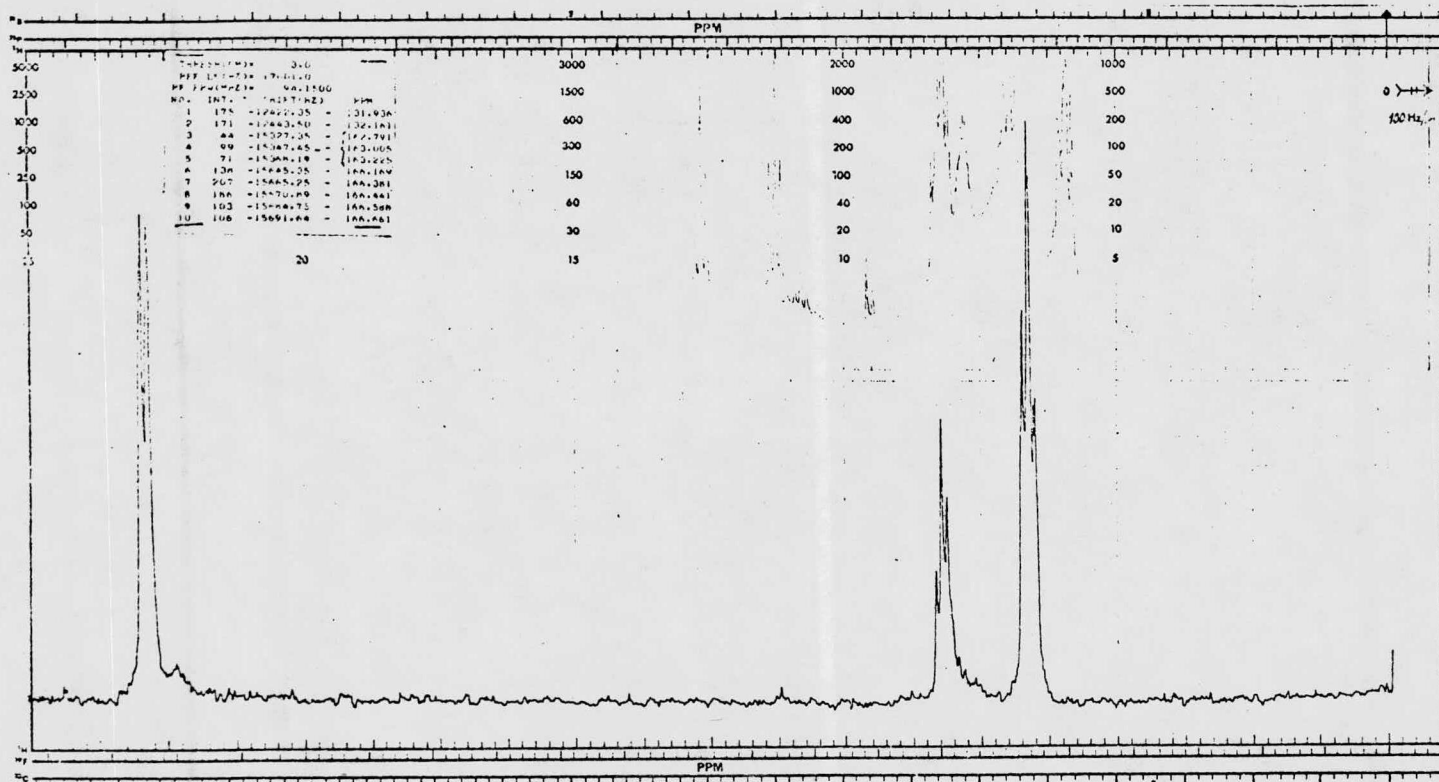
Se hace reaccionar (XXIII) con la sal de plomo en solución acetónica y se obtiene un compuesto rojo y ioduro de plomo, la reacción es la siguiente:



El análisis elemental concuerda aproximadamente con la composición porcentual del compuesto (XXIV), (ver parte experimental).

En el espectro de infrarojo se encuentran las bandas correspondientes al hidrocarburo son difíciles de ver, en la amplificación se encuentran las bandas debidas a las vibraciones S-C en 720, 640 y 625, además se tienen bandas en 330 y 290 correspondientes a vibraciones S-Pd. (Figs. 1-7, 1-78).

El espectro RMN ^{19}F 94.1 MHz. presenta comportamiento muy aproximado al primer orden en todas sus señales el orden de aparición es el mismo: orto, para meta. Para F_1 aparece un doblete para



XL-100 SPECTRUM NO. 375

OBSERVE		LOCK	
^1H - 100.1 MHz	☐	^2H - 15.4 MHz	☐
^{19}F - 54.1 MHz	☐	HOMO	☐
^{31}P - 40.5 MHz	☐	_____	☐
^{13}C - 32.1 MHz	☐		
^{13}C - 25.2 MHz	☐		
	☐		

SAMPLE 22 101

[illegible]

FLOT	
VERT SCALE	FO
START DATE	1961.0
FINISH DATE	0.0
REF. 100210	17001.0
27.2 W 187	1.5
HOBIT. 535	1.0

SOLVENT CH₂Cl₂ TEMP. 4°C
TUBE O.D. 5 mm SPIN RATE 50 rpm

OBSERVE

SWEEP WIDTH _____ Hz TIME _____ sec

SWEEP OFFSET 200 Hz FROM _____

FILTER _____ Hz RF FIELD _____ dB

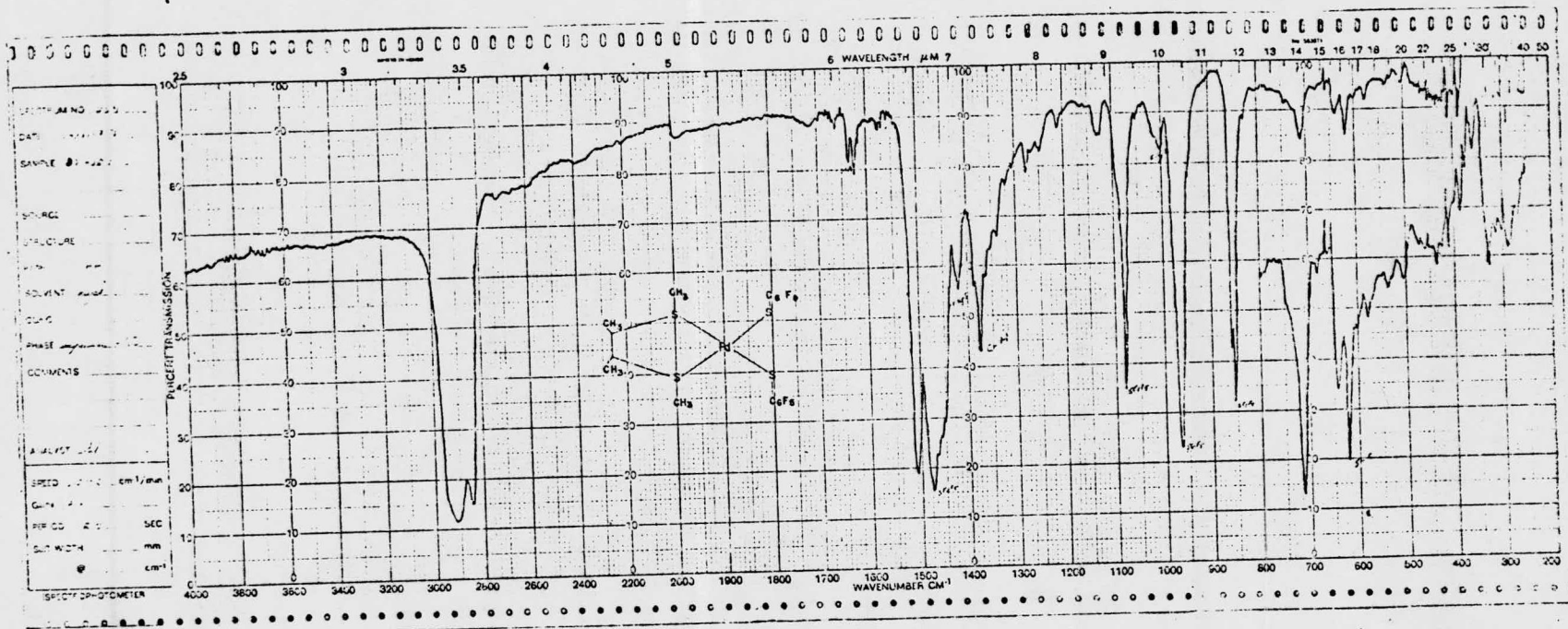
SPECTR. AMPL. 2 NO. of SCANS _____

LOCK
SIGNAL 2000 RE FIELD 1

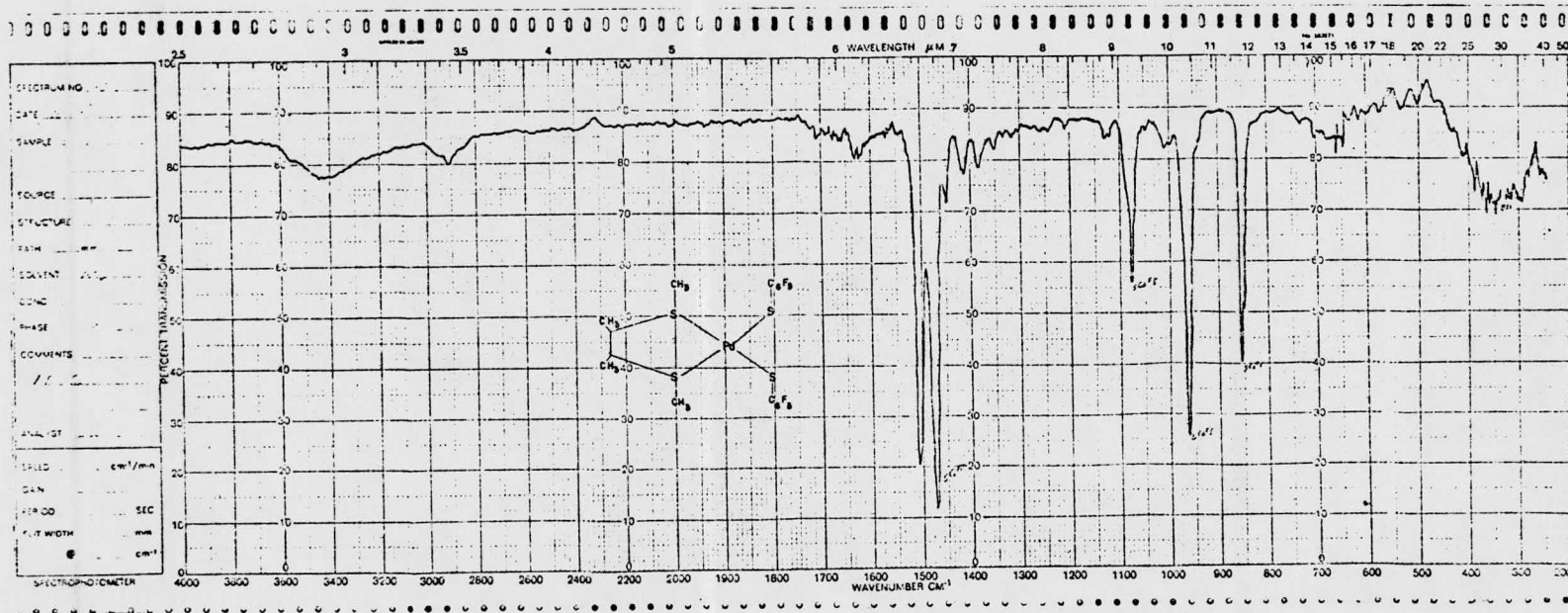
1 SPIN DECOUPLER _____
 NUCLEUS _____ GYROCODE _____
 OFFSET _____ Hz RF POWER _____ dB
 NOISE BANDWIDTH _____ Hz
 INDR SWEEP WIDTH _____ Hz
 OPERATOR _____ DATE _____

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE LTD

כ



I-7



F_3 un triplete y para F_2 una señal múltiple, sus constantes de acoplamiento y desplazamientos químicos se tabulan a continuación:
(fig. N-7)

	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	δ_1	δ_3
C_6F_3	21,15	20,74	132,04	163 005

Se tiene un isómero. La estructura que se propone se analizará posteriormente. (ver conclusiones).

III DISCUSION

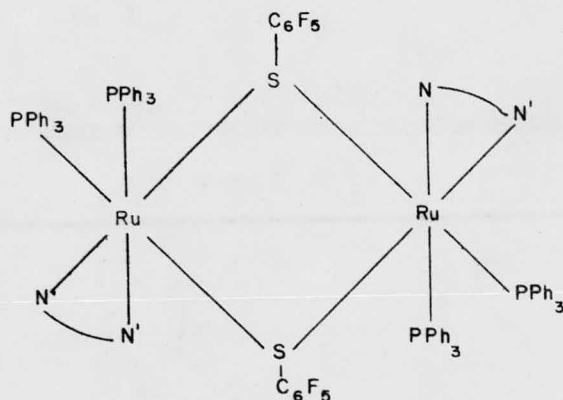
Introducción:

Son varias las conclusiones que se pueden obtener de este trabajo. En todos los casos presentados, la información y resultados obtenidos dan lugar a proposiciones con respecto a posibles estructuras de los compuestos preparados.

III.1 Compuestos con Rutenio.

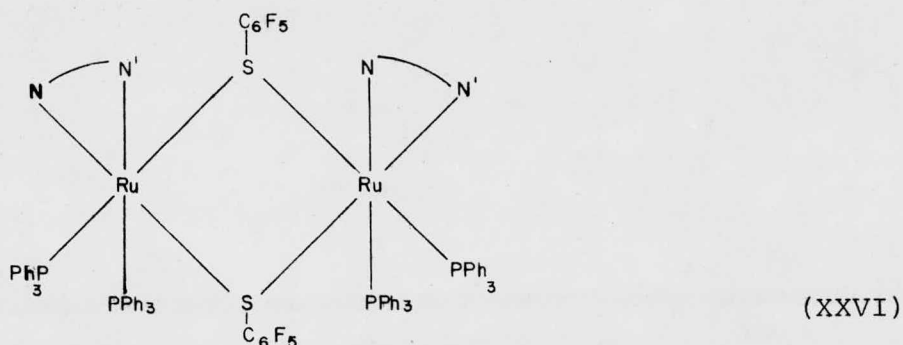
III.1.a $[\text{Ru}(\text{N-N}) (\text{PPh}_3)_2 (\text{SC}_6\text{F}_5)]_2 \text{Cl}_x$

Considerando el análisis elemental y el espectro infrarojo se puede afirmar la fórmula (XIV), pero se pueden encontrar varios isómeros estructurales y estos a su vez tener varios isómeros conformacionales. En el espectro RMN ^{19}F 94.1 MHz, como se vió en el capítulo anterior, se encuentran dos tipos de señales, una definida para dos conformómeros y otra muy complicada de la que no se puede determinar el número de isómeros presentes. Los desplazamientos químicos respectivos son $\delta=153.803$ y $\delta=155.358$. La primera señal debe corresponder a un isómero en el cual el ambiente químico por arriba y por abajo del plano imaginario xy es similar ya que la única variación en la estructura estará dada por la orientación del anillo fluorado. La estructura XXV cumple con éste requisito, pero existe otro isómero que a su vez presenta la misma característica y es el siguiente:



(XXV)

La segunda señal puede corresponder a una estructura como la mostrada abajo.



III.1.b Reacción con $\left[\text{RuCl}_3 (\text{PPh}_2\text{Me}) \right]_n$ (XVI)

El compuesto A preparado a partir del compuesto (XVI) y la sal de plomo (XII), no ha podido ser dilucidado en cuanto a su fórmula composición porcentual y estructura, en el capítulo anterior se citan los resultados analíticos y espectroscópicos obtenidos a partir del él.

La dilucidación estructural del compuesto A deberá ser realizada por cristalografía de rayos X.

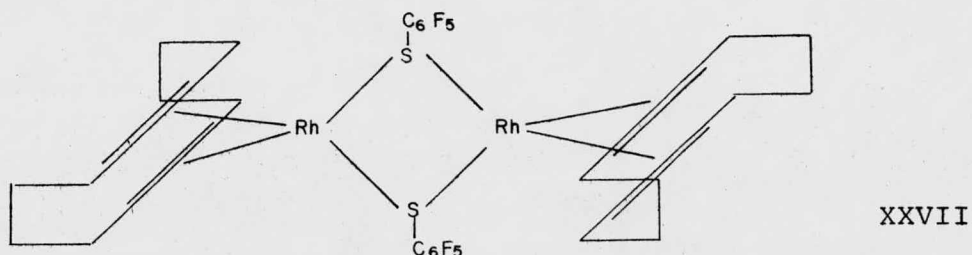
III.2 Compuestos con Rodio

III.2.a $\left[\text{COD Rh} (\text{SC}_6\text{F}_5) \right]_2$ (XVIII)

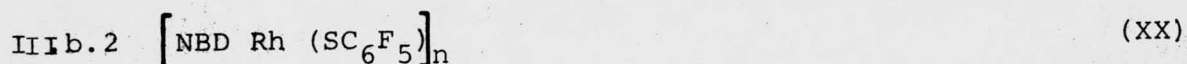
El espectro infrarojo y el análisis elemental permiten considerar una probabilidad aproximada de tener la especie (XVIII).

Como se vió en el capítulo anterior, en el espectro RMN ^{19}F , aparecen señales para dos isómeros. Tomando en cuenta la composición porcentual del compuesto (XVIII) con respecto al análisis elemental obtenido, se puede pensar que en el caso de existir dos especies químicas, estas deben ser isómeros.

Conociendo la estructura de la materia prima (XVII), se puede proponer para el compuesto obtenido la siguiente estructura:



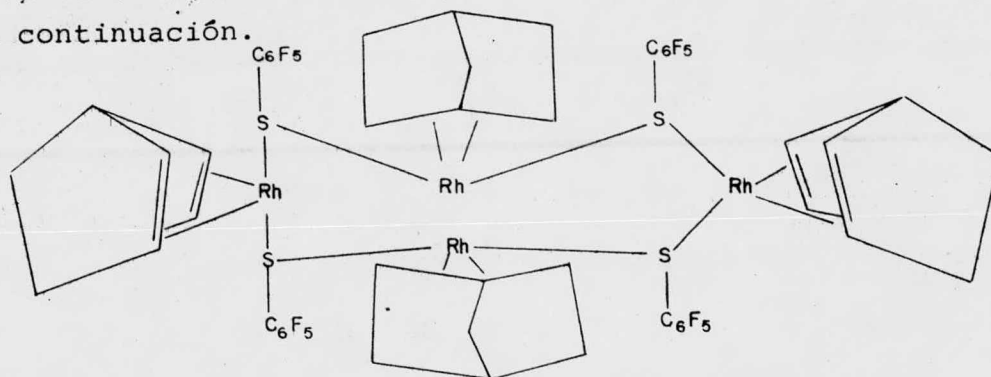
Para esta estructura, es posible obtener dos isómeros anti y sin. Hay pocas posibilidades de tener otros compuestos. Por lo tanto se propone la estructura (XXVII) como la más probable.



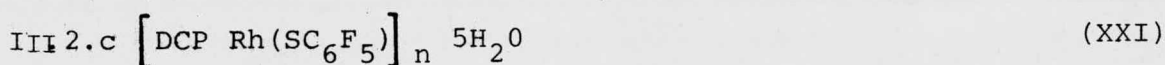
El análisis elemental obtenido es correcto para la fórmula reportada aunque, desafortunadamente en este caso dicho análisis solo incluye la composición porcentual de carbono e hidrógeno. Por su parte el espectro infrarrojo es compatible, con la presencia tanto de enlaces metal-doble enlace como de enlaces metal-azufre.

Los datos citados sugieren la formula reportada para este compuesto, pero estos serían los mismos para cualquier valor de n en (XX).

El peso molecular determinado osmométricamente, sugiere que el compuesto obtenido contiene varias unidades monoméricas además como se vió en el capítulo anterior el espectro RMN ^{19}F muestra señales para un mínimo de siete grupos $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}$ diferentes. Con estos resultados es claro que existe una enorme cantidad de estructuras posibles. Un ejemplo de una posible estructura para (XX) es el tetrámero correspondiente, un isómero de este se muestra a continuación.



Esta es una posibilidad ya que como se dijo anteriormente las señales en el espectro RMN pueden corresponder a siete isómeros o a siete compuestos diferentes (monómeros, dímeros trímeros). Además, el resultado obtenido tanto en osmometría, como en RMN es del comportamiento del compuesto en solución, un argumento determinante solo puede obtenerse por cristalografía de rayos X.



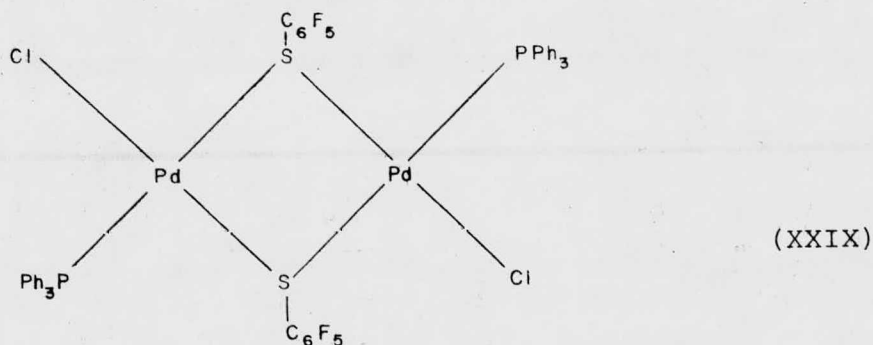
En este caso, como en casos anteriores, el análisis elemental y el espectro infrarrojo corroboran la fórmula del compuesto (XXI), pero, a diferencia del caso anterior, no se tiene datos osmoétricos de peso molecular y el espectro RMN ^{19}F no da ninguna información por lo que no se puede proponer ninguna estructura.

III 3 Compuestos con Paladio.

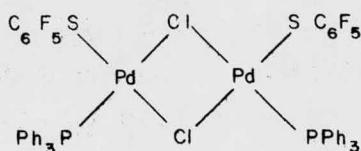


Nuevamente el análisis elemental y el espectro infrarrojo corroboran la fórmula del compuesto (XXII). En este caso tampoco se tiene estudio de espectroscopía RMN ^{19}F .

Se tienen dos posibilidades sobre la estructura posible del compuesto, la primera de ellas es la sustitución de los cloros del puente por moléculas de pentafluorotiofenolato, la estructura es la siguiente:



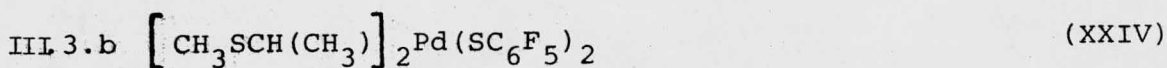
La otra posibilidad es que se hayan sustituido los cloros externos y se obtenga una estructura como la siguiente.



XXX

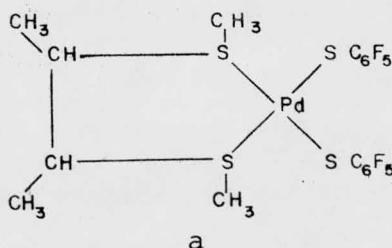
No se puede afirmar ninguna de las dos estructuras basándose en resultados experimentales, a excepción de una pequeña banda en el espectro infrarrojo en la zona 293 cm^{-1} que con respecto a trabajos anteriores sugiere que la estructura XXX esta presente. ³³

Se debe tomar en cuenta ambas posibilidades, la dilucidación de la estructura real se debe realizar por cristalografía de rayos X.



Con respecto a este caso, como en casos anteriores. el espectro infrarrojo y el análisis elemental son coherentes para el compuesto (XXIV), la resonancia magnética nuclear ^{19}F reporta señales para un sólo isómero o compuesto. Tomando en cuenta la estructura del compuesto (XXIII) (Fig a) .

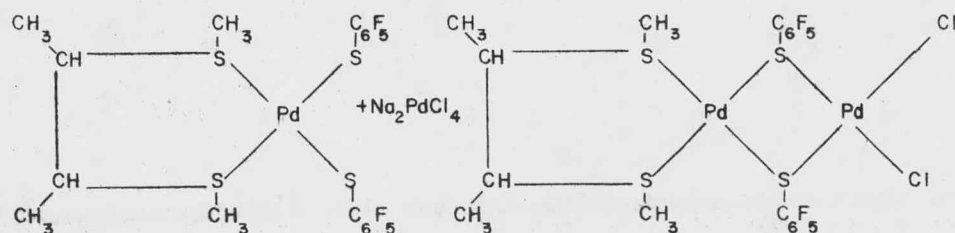
Se puede proponer la siguiente estructura:



XXXII

Como se puede ver, este es el único caso en que el compuesto que se preparó no presenta puentes. El objetivo inicial era preparar a partir de este último compuesto (Fig. a) una nueva especie que contuviera puentes por una reacción como la que se describe

(fig. b).



b

Esta reacción no pudo llevarse a cabo por la inestabilidad de los reactivos en solución. De cualquier modo, el compuesto (XXIV) es un compuesto nuevo y como tal se reporta.

IV CONCLUSIONES

No existe en la literatura reportada anteriormente ningún trabajo de síntesis o caracterización con respecto a compuestos de pentafluorotiofenol conteniendo rutenio; los que aquí se han reportado son los primeros que se sintetizan desafortunadamente en el caso del compuesto A, no se ha podido determinar su estructura pero el compuesto $[(N-N) (PPh_3)_2 Ru(SC_6F_5)_2]Cl_2$, está determinado y es el primero de esta especie que se conoce.

Los compuestos de rodio cuya síntesis y caracterización se reportan aquí son a su vez nuevos, pero también existen discrepancias en los casos de $[(NBD, Rh(SC_6F_5))]_2$ y $[(DCP) Rh(SC_6F_5)]_2$ con respecto a su estructura, un estudio de difusión de rayos X sería útil para determinarlos completamente.

Los compuestos de paladio, en cambio presentan; en el caso de $[(PPh_3)Pd (SC_6F_5)Cl]_2$, la necesidad de un estudio RMN ^{19}F para determinar la naturaleza del puente. El compuesto $[CH_3SCH(CH_3)]_2 PdI_2$ es el único no puenteado de la serie, pero también es una especie nuevos al igual que el anterior.

En general, se pudo comprobar que aquellos compuestos originalmente puenteados con halogenos dieron lugar a compuestos puenteados de pentafluorotiofenol y el último caso, de un compuesto no puenteado dio, a su vez, lugar a un compuesto no puenteado.

El trabajo requiere estudios complementarios, pero en la información obtenida se puede afirmar que todas las especies sintetizadas son originales.

V

PARTE EXPERIMENTAL

Los análisis elementales fueron realizados en los laboratorios de A. Bernard en Alemania Federal y Departamento de Química de la Universidad de Edimburgo, Escocia.

Los espectros infrarojos se obtuvieron en espectrofotómetros Beckmann 4240 y Perkin-Elmer 521 en pastillas de KBr para el intervalo 4000-600 y suspensiones de nujol/CsI para el intervalo 600-250 cm^{-1} , en el Departamento de Química Analítica de la D.E.Pg de la Facultad de Química de la U.NA.M.

Las determinaciones de susceptibilidad magnética por el método de Evans se realizaron en un espectrómetro Varian EM-390 90 MHz, en el mismo Departamento de Química Analítica antes mencionado.

Las determinaciones osmométricas y los espectros RMN ^{19}F 94.1 MHz fueron realizados en el Departamento de Química de la Universidad de Edimburgo los cuales fueron obtenidos con espectrómetro Varian HA-100.

Cloruro de μ dipentafluorotiofenol tetrakis (trifenilfosfina) bis (2,2-bipiridina) di-Tutenio (II). $\left[\text{Ru}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5) \right]_2 \text{Cl}_x \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

A una solución de 0.4 g. (0.2 mmol) de cloruro de μ dicloro tetrakis-(trifenilfosfina) bis (2,2-bipiridina) di-Rutenio (II) en 100 ml. de acetona, se agregaron 0.14 g. (0.23 mmol) de pentafluorotiofenolato de plomo y se agitó sin calentamiento durante seis horas.

Se evaporó el disolvente recuperandose un sólido rojo y uno verde, este último en muy bajo rendimiento. La muestra se disolvió en acetona y se corrió en una columna de alúmina empacada con éter de petróleo, se separó el producto y se recrystalizó de CH_2Cl_2 / hexano. Punto de descomposición $148-50^\circ\text{C}$.

Atomo	Análisis Encontrado	Análisis Calculado para $\text{Ru}_2\text{C}_{104}\text{Cl}_2\text{F}_{10}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_4$
C	58.34%	58.34%
H	4.59%	4.12%
N	2.56%	2.61%

Síntesis del compuesto A.

Se agregaron 0.1 g. del compuesto $\text{RuCl}_3(\text{PMePh}_2)_n$ a una suspensión en CH_2Cl_2 de 0.07 g. (0.1 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ y se sometió a reflujo por 12 hrs. Se separó por filtración un polvo verde oscuro que fué nuevamente disuelto en acetona, se recristalizó por evaporación lenta un producto cristalino de color verde oscuro que es el compuesto A. P.f. 90-92°C.

Peso Molecular. Osmometría en benceno : 2074

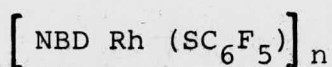
No se tienen datos de análisis elemental teórico ya que no se sabe cual puede ser la configuración del compuesto. Análogamente, el peso molecular no puede compararse contra un peso teórico por la misma razón.

Bis (ciclo octa-1,5-dieno) μ dipentafluorotiofenol dirodio (I)
 $[\text{COD Rh} (\text{SC}_6\text{F}_5)]_2$

Una suspensión benéfica de 0.5 g. (0.8 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ con 0.4 g. (0.81 mmol) de bis(ciclo octa-1,5 dieno) μ dicloro dirodio ²⁸ se puso a reflujo durante seis horas. Posteriormente se evaporó y disolvió en cloroformo dejando recrystalizar por evaporación lenta, el producto sufre decoloración con la luz por lo que se guarda en frascos ambar. P.d. 170-4.

Atomo	Análisis Encontrado	Análisis Calculado para $\text{Rh}_2\text{C}_{28}\text{F}_{10}\text{H}_{24}\text{S}_2$
C	40.43%	40.97%
H	3.94%	2.93%
S	6.94%	7.80%

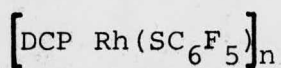
Peso Molecular encontrado 775, teórico 820. Osmometría en Benceno.



0.4 g. (0.86 mmol) de bis(norbornadieno) μ dicloro dirodio (I) fueron sintetizados de acuerdo a E.W. Abel⁸. En el medio de recristalización (benceno) se disolvieron y se suspendieron por agitación 0.52 g. (0.85 mmol) de $\text{Pb(SC}_6\text{F}_5)_2$. La agitación se continuó durante dos días, acto seguido se evaporó el disolvente, el producto obtenido se disolvió nuevamente en benceno y se dejó recristalizar por evaporación lenta. El compuesto calentado a 250°C no sufre ningún cambio.

Atomo	Análisis Encontrado	Análisis Calculado para $(\text{RhC}_{13}\text{F}_5\text{H}_8\text{S})_n$
C	39.53%	39.59%
H	1.77%	2.03%

Peso Molecular. Osmometría en benceno. encontrado 1450, teórico 1576.



De acuerdo a Chatt & Venanzi ²⁸ se preparó la materia prima. Se separaron 0.012 g. (0.02 mmol) y se disolvieron en cloroformo (50 ml.) A esta solución se agregaron 0.013 g. (0.021 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ que fueron suspendidos por agitación. La agitación se continuó a temperatura ambiente durante cinco horas, después se evaporó el disolvente y el producto obtenido se disolvió nuevamente en cloroformo dejándolo precipitar por cristalización lenta, se aisló un producto cristalino rojo que no sufre ningún cambio calentándose a 300 °C

Atomo	Análisis Encontrado	Análisis Calculado para $\text{Rh}_2\text{C}_{32}\text{F}_{10}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S}_2$
C	40.48%	40.85%
H	3.03%	3.40%

Di μ pentafluorotiofenol bis (cloro) bis (trifenilfosfina) paladio (I) o Di μ cloro bis (pentafluorotiofenol) bis (trifenilfosfina) paladio (I)

El análogo con puentes de cloro se preparó de acuerdo a Chatt & Venanzi ³¹ 0.154 g. (0.18 mmol) de este - $\text{PPh}_3\text{PdCl}_2$ y 0.105 (0.17 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ se suspendieron en cloroformo por agitación durante tres horas, se forma un compuesto rojo que se disuelve en el medio clorofórmico y en precipitado blanco, se filtra la solución y se deshecha el precipitado. La solución se evapora y el producto se disuelve nuevamente en cloroformo. Esta solución se somete a evaporación lenta y cristaliza un compuesto cristalino rojo P.d. 242-45 °C.

Atomo	Análisis Encontrado	Análisis Calculado para $\text{Pd}_2\text{C}_{48}\text{Cl}_2\text{F}_{10}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{S}_2$
C	47.77%	48.00%
H	2.48%	2.47%
S	5.53%	5.31%

Bis (pentafluorotiofenolato bis (2,3 ditiometil-butano) paladio (II)).

En un matraz se disuelven 0.1 g. (0.19 mmol) de bis (Iodo)bis (2,3 ditiometil-butano) paladio (II) en 25 ml. de acetona; a esta solución se agrega una solución de 0.12 g. (0.19 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ y se produce una reacción instantanea, se precipita un polvo amarillo que es ioduro de plomo y se forma un compuesto rojo que se disuelve en el medio acetónico. Se decanta la fase líquida, se evapora el disolvente y el producto formado se lava con una solución al 10% de tiosulfato de potasio para eliminar el ioduro de plomo, se disuelve nuevamente en acetona y se recristaliza por evaporación lenta P.D. 153-56°C.

Atomo	Análisis Encontrado	Análisis Calculado para $\text{PdC}_{18}\text{F}_{10}\text{H}_{12}\text{S}_4$
C	33.32%	33.10%
H	2.19%	1,84%

APENDICE I

COMPUESTOS FLUORADOS CON PUENTES DE AZUFRE

COMPUESTO	REFERENCIAS
$[\text{CF}_3\text{Re}(\text{CO})_4]_2$	33
$[\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_4]_2$	33, 34, 35, 36
$[(\text{CF}_3\text{S})(\text{CH}_3\text{S})][\text{Mn}(\text{CO})_4]_2$	35
$[\text{Mn}(\text{CO})_4]_2(\text{SCF}_3)(\text{SC}_6\text{H}_5)$	35
$[\text{Mn}(\text{CO})_4]_2(\text{SCF}_3)\text{Cl}$	35
$[\text{W}(\text{CO})_4\text{SCF}_3]_2$	37
$[\text{CpW}(\text{CO})_2\text{SCF}_3]_2$	34
$[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{SCF}_3]_2$	37
$[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{SCF}_3]_2$	34
$[\text{CpFe}(\text{CO})\text{SCF}_3]_2$	37
$\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3(\text{SCF}_3)_2$	37
$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{SCF}_3)]_2$	34, 37
$[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SCF}_3]_2$	37
$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SCF}_3]_2\text{C}_4\text{F}_6$	38
$\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{S}(\text{SCF}_3)_2$	34
$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SCF}_3]_2$	34
$[\text{CpNiSCF}_3]_2$	34

COMPUESTO	REFERENCIA
$\left[\text{CpNiSCF}_3 \right]_n$	37
$\left[(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})\text{NiCp} \right]_n$	39
$\left[(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})\text{Ni} \right]_n$	21
$\left[(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})\text{Re}(\text{CO})_4 \right]_2$	40
$\left[(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})\text{Fe}(\text{CO})_3 \right]_2$	39
$\left[(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \right]_2$	39
$\left[\text{Co}(\text{CO})_3 \right]_2 (\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2$	41
$\left[(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})\text{Mn}(\text{CO})_4 \right]_2$	34, 40
$(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{SC}_6\text{F}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$	42
$\left[(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2\text{Pt} \right]_n$	21
$\left[(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2\text{Pd}(\text{PPh}_3) \right]_2$	21
$\left[(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2\text{Pd} \right]_n$	21
$\left[(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})\text{Rh}(\text{CO})_2 \right]_2$	26, 43, 44
$\left[(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \right]_2$	26

APENDICE II

METODO DE EVANS

La posición de una línea en el espectro RMN ^1H para cualquier compuesto, depende de la susceptibilidad magnética del medio en que esta situada la molécula. Para una sustancia inerte en solución, los desplazamientos causados por los iones paramagnéticos están dados por la expresión teórica:

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{2\pi}{3} \Delta\kappa$$

$\Delta\kappa$ es el cambio en la susceptibilidad volumétrica.

Por tanto es posible medir la susceptibilidad magnética de una sustancia en solución diluida.

De acuerdo con D.F. Evans ⁴⁵, se coloca una sustancia inerte en un tubo de resonancia y un capilar que contenga la misma concentración de esta sustancia y el ión paramagnético, la sustancia inerte es una referencia; en soluciones acuosas se utiliza acetona, dioxano o alcohol terbutílico; en soluciones no acuosas, ciclohexano o tetrametil silano.

Aparecen dos líneas de resonancia para los protones tanto del disolvente como de la referencia en ambas soluciones, esto se debe a la diferencia en su susceptibilidad volumétrica. La línea proveniente de la sustancia más paramagnética aparece a mayor frecuencia.

La susceptibilidad magnética específica de la sustancia en solución esta dada por la expresión:

$$X = \frac{3\Delta t}{2\pi f m} + X_0 + \frac{X_0(d_0 - d_s)}{m}$$

Donde:

Δf es la diferencia de frecuencias entre las dos líneas en ciclos por segundo.

f es la frecuencia en que se estudian los espectros RMN

^1H , en ciclos por segundo.

m es la masa de sustancia en 1ml. de solución.

X es la susceptibilidad específica del disolvente.

d_s es la densidad de la solución.

d_o es la densidad del disolvente.

Para sustancias diamagnéticas habrá traslapamiento de líneas en el espectro.

Las soluciones deben ser diluidas, en caso contrario la línea correspondiente en el espectro será muy ancha.

APENDICE III

TABLA DE FRECUENCIAS DE ABSORCION EN INFRARROJO

COMPUESTOS	SC ₆ F ₅ *	C=C	C-H	S-C	PPh ₃ *	C-F	M-Cl	Otras Bandas
Ru(N-N)(PPh ₃) ₂ (SC ₆ F ₅) ₂ Cl _x	1510f		2976m		1434m			3400**d
	1470f	1625d	2920f	1255d	1090m	1115m	- - -	3050d
	1080f		2850m	720d	1022d			1725***d
	970f		1625d		740m			1381d
			832m		720f			1190m
					690f			535f
					505m			520f
					480d			
NBD Rh(SC ₆ F ₅) _n	1510f		2940f	718d	---	1389d	---	1740***d
	1470f	1650m	2870f	618d		1375d		330 d
	1080f	1300d	855m					
	980f							
COD Rh(SC ₆ F ₅) ₂	1510f	1620d	2928f	771d	---	1015d	---	985f
	1470f		2890f	610d		1005m		955d
	1080f		2822f					868m
	970f		1340m					835m
			850f					815m
								790d
								470d
								450d
								362d
								320d

COMPUESTO	-SC ₆ F ₅ *	C=C	C-H	S-C	PPh ₃	C-F	M-Cl	Otras Bandas
DCP Rh (SC ₆ F ₅) _n	1508f		2940m	789d		1135d		3400**d
	1475f	1633d	2830d	710d	---	1033d	---	505d
	1080f		1387d	617d				495d
	972f		837m					460d
								410d
								389d
								375d
								315d
								303d
								289d
(PPh ₃)Pd(SC ₆ F ₅)Cl ₂	1505f	1630d	1382d	610d	1435m	1190d	292d	3400**d
	1470f		853f		1090f	1139d		1720***d
	1080f				1000m			500m
	970f				743m			492m
					703m			
					688f			
					515f			
					476m			

COMPUESTO	-SC ₆ F ₅	C-H	S-C	C-F	PMePh ₃ *	Otras Bandas
CH ₃ SCH(CH ₃) ₂ Pd(SC ₆ F ₅) ₂	1508f 1472f 1079m 962f	1632d 855f	660d 618d	1279d 1248d 1130d	-----	1449d 1412d 1383d 849d 410d 389d 342d 331d 290d
Compuesto A	1508f 1478f 1089f 982f	1635d 850d	685m	1240d	2985m 2940f 2870m 1280m 890f 740f 690f 501f	3400**d 1740***m 1730***m 1442m 1390d 705d 550m

* Asignación a enlaces en moléculas de espectro conocido.

** Absorción de molécula de H₂O

*** Posible absorción de anillo aromático fluorado considerandolo como olefina
Posible absorción de puente metal-azufre.

NOMENCLATURA

PPh_3 - Trifenil Fosfina

RMN ^1H - Resonancia Magnética Nuclear de Protones

RMN ^{19}F - Resonancia Magnética Nuclear de Fluor

L - Ligante

MHz - Mega hertz

J - Constante de Acoplamiento

δ - Desplazamiento Químico

N - N - Bipyridina

PPh_2Me - Metil difenil fosfina

COD - Cicloocta 1.5 -dieno

NBD - Norbornadieno

DCP - Diciclopentadieno

Cp - Ciclopentadieno

BIBLIOGRAFIA

- 1 Moeller, T., Inorganic Chemistry, Ed. Reverté (1961) México.
- 2 James, R.B., Coord. Chem. Rev., 1, 505 (1966)
- 3 Fletcher, J.M., Gardner, W.E., Hooper, E.W., Hayde, K.R., Moore F.H. & Woodhead, J.L., Nature 199, 1089 (1963) .
- 4 Stephenson, T.A. & Wilkinson, G.J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 945 (1966)
- 5 Cotton, F.A. & Hart. F.A., The Heavy Transition Elements, The Whitefriars Press LTD, London (1975) .
- 6 Cotton, F.A. & Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa, México (1974).
- 7 Anderson, I.R. & Basolo F., Inorg. Syn., 7, 214 (1963) .
- 8 Booth, G., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 6, 1 (1964)
- 9 Jolly, W.L, The Principles of Inorganic Chemistry, McGraw-Hill, Inc. New York (1976).
- 10 Hartley, F.R., Organometallic Chem. Rev., 6A, 119 (1970)
- 11 Hartley, F.R. The Chemistry of Platinum and Palladium, Applied Science Publishers (1973).
- 12 Canterford, J.H. & Colton, R., Halides of the Second and Third Row Transitions Metals, John Wiley, New York (1968).
- 13 Wells, A.F., Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford, 3rd end, (1962).
- 14 Vananzi, L.M., Chem. Br., 4, 162 (1968)
- 15 Kauffman, G.B. & Tsai, J.H., Inorg. Syn. 8, 234 (1966)
- 16 Cross, R.J. Organometallic. Chem. Revs., 2A, 97 (1967)

- 17 Adams, M., Org. Sym., 1,71 (1921).
- 18 Peach, M.E. & Spinney, H.G., Can. J. Chem., 49 644 (1971)
- 19 Peach, M.E., Can J. Chem ,46, 2699 (1968)
- 20 Robson, P., Smith, T.A., Stevens, R. & Tatlow, J.C., J. Chem., Soc. 3692, (1963).
- 21 Nyholm, R.S., Skinner, J.F. & Stiddard, M.H.B., J. Chem. Soc. A 38 (1968).
- 22 Woodward, P., Dahl L.F., Abel E.W. & Crosse, B.C. JACS 87, 5251 (1965).
- 23 Boschi, T., Crocioni, B., Toniolo. L. & Belluco, U., Inorg. Chem. 532 (1970).
- 24 Coates, G.E., Green, M.L.H., Powell, P. & Wade, L., Principios de Química Organometálica, Ed. Reverté. (1975) México
- 25 Ruiz-Ramírez, L., Stephenson, T.A. & Switkes, E.S., J. Chem. Soc. Dalton, 1770 (1973).
- 26 Cooke, JI, Green, M. & Stone, F.G.A. J. Chem. Soc.. A, 170 (1968)
- 27 Cruz. V.D., Caracterización y Propiedades de un Nuevo Compuesto de Rutenio (III) $(\text{RuCl}_3(\text{PMe}\phi_2)_n$, tesis de Grado UNAM (1978).
- 28 Chatt, J. & Venanzi, L.M. J. Chem. Soc., 2351 (1957).
- 29 Stephenson, A., Switkes, E.S. & Ruiz-Ramírez, L.J. Chem. Soc. Dalton, 2112 (1973).
- 30 Chatt, J. & Venanzi, L.M., J. Chem. Soc. 2351 (1957).
- 31 Adams, D.M., & Chandler, P.I., J. Chem. Soc. A. 588 (1969)

- 32 King, R.B. & Welcman, N., Inorg. Chem., 8, (12), 2540, (1969).
- 33 Davidson, J.L. & Sharp, D.W.A., J. Chem. Soc. D, 107, (1972).
- 34 Grobe, J. & Kober, F., J. Organometal Chem., 24, (1), 191, (1970).
- 35 Grobe, J., Z. Naturforsch, 1346, (1969).
- 36 Davidson, J.L. & Sharp, D.W.A., J. Chem. Soc. D, 1957, (1973).
- 37 Davidson, J.L., Harrison, W, Sharp, D.W.A. & Sim, G.A.,
J. Organometal Chem., 46, (2), C-47, (1972).
- 38 Cooke, J., Green, M. & Stone, F.G.A., J. Chem. Soc., A170, (1968).
- 39 Osborne, A.G. & Stone, F.G.A., J. Chem. Soc., 1143, (1966).
- 40 Natile, G.J., J. Organometal Chem., 26, C-33, (1971).
- 41 Ehrl, W., Z. Naturforsch ted B., 28, 365, (1973).
- 42 Bolton, E.S., Haulin, R. & Knox, G.R., J. Organometal Chem.,
18, 153, (1969).
- 43 Dahl, L.F., J. Am. Chem. Soc., 1761, (1961).
- 44 Evans, D.F., J. Chem. Soc., 2003, (1959).