

00572  
Zes.  
1



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**"INFLUENCIA DE LOS GRUPOS PSEUDOHALOGENOS SR"  
EN LA ESTABILIZACION DE COMPUESTOS CARBONILICOS  
DE RUTENIO II "**

**INFORME DE TRABAJO**

Que para obtener el Título de  
**MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS**  
(QUIMICA INORGANICA)

presenta

**ROSA MARIA CATALA RODES**

México, D. F.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

1989



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 está 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.

## INDICE

	Página
Abreviaturas y símbolos .....	1
Introducción.....	2
CAPITULO I. ANTECEDENTES .....	6
I.1 Compuestos de Ru (II) y (III) con fosfinas terciarias y halogenuros .....	7
I.2 Compuestos dicarbonílicos de Ru (II) tipo $[RuX_2(CO)_2(PR_3)_2]$ .....	11
I.3 Especies de Ru y Os (II) con $SC_6F_5^-$ fosfinas terciarias y monóxido de carbono.....	15
CAPITULO II. RESULTADOS Y DISCUSION	
II.1 Síntesis y Caracterización de especies no carbonílicas tipo $[Ru(SR)_n(PR_3)_2]$ .....	19
II.2 Síntesis y caracterización de especies dicarbonílicas tipo $[Ru(SR)_2(CO)_2(PR_3)_2]$ .....	28

CAPITULO III. CONCLUSIONES Y PUBLICACIONES ANEXAS.....	41
III.1 "The Preparation and X-ray Structure of [Ru(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H-2)]".....	44
III.2 " A C-F-Ru interaction in a complex: Preparation and X-ray structure of [RuSC <sub>5</sub> F <sub>4</sub> (F-2)(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ]".....	47
III.3 "Pentafluoro thiophenolate derivatives of cobalt (II) and Nickel (II), The molecular structure of [Ni(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]".....	49
CAPITULO IV. PARTE EXPERIMENTAL.....	52
IV.1 Compuestos Insaturados (No carbonilicos).....	53
IV.2 Compuestos Dicarbonilicos.....	56
CAPITULO V. BIBLIOGRAFIA.....	63

## ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

IR	Infrarrojo
UV	Ultravioleta
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
THF	Tetrahidrofurano
M.B.	Magnetones de Bohr.
ppm	partes por millón
Ph	Fenil
EPR	Resonancia paramagnética electrónica
PF	Punto de fusión

$\mu_{\text{eff}}$	Momento Magnético (M.B.)
$^{\circ}\text{C}$	Grados Centígrados
$\delta$	Desplazamiento químico (ppm)
$\nu$	Frecuencia de vibración ( $\text{Cm}^{-1}$ )
$\text{Å}$	Angstroms

## INTRODUCCION

El presente trabajo se concentró en la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de rutenio (II) y (III) con ligantes azufrados de tipo pseudohalógeno, fosfinas y monóxido de carbono.

El objetivo principal fue el de ampliar el estudio sobre la química de los metales nobles coordinados a grupos tioles, observando los cambios de estructura y reactividad respecto a las de los compuestos precursores con halógenos, y su importancia se basa en el actual crecimiento de compuestos metálicos con ligantes azufrados, interesantes tanto por sus implicaciones biológicas como catalíticas<sup>(1-2)</sup>

Asimismo, la química de los metales nobles y en particular la del rutenio, ha mostrado ser relevante en estudios sobre activación del enlace C-H<sup>(3)</sup> y sobre compuestos coordinativamente insaturados potencialmente catalíticos<sup>(4-5)</sup>.

En todas las reacciones efectuadas se partió de especies tipo  $[RuCl_n(PR_3)_3]$  ( $n: 2 \text{ ó } 3$ ;  $PR_3: PPh_3, PMe_2Ph, PEt_2Ph, PMePh_2$ ) a las que se agregaron en disolución, las sales de plomo de los aniones  $SR^-$ .

Se aislaron compuestos del tipo  $[Ru(SR)_n(PR_3)_2]$  ( $n: 2 \text{ ó } 3$ ), siempre con pérdida de un ligante fosfina y formación paralela de los cloruros metálicos correspondientes. Estas especies se

hicieron reaccionar posteriormente con monóxido de carbono, obteniéndose los derivados dicarbonílicos de fórmula empírica  $[\text{Ru}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$  en sus distintas formas isoméricas.

Se procuró la presencia de fosfinas terciarias como ligante común tanto en productos de partida como en los derivados aislados, dada la rápida estabilización de los sistemas y a la numerosa y útil información espectroscópica que arrojan las especies con estos ligantes.

En el capítulo I, correspondiente a los antecedentes del trabajo, se presentan aquellos compuestos de rutenio (II) y (III), íntimamente relacionados con este estudio, así como una breve descripción de sus propiedades estructurales y químicas, que en la mayoría de los casos confieren a estas especies interesantes aplicaciones catalíticas.

En el capítulo II, se exponen los resultados obtenidos, incluyendo las distintas rutas de síntesis empleadas, datos analíticos y espectroscópicos de los compuestos, y, en la parte final, una breve descripción de la asignación de configuración de cada uno de los derivados.

Las conclusiones del trabajo se anotan en el capítulo III. En este mismo capítulo se incluyen los anexos I, II y III, correspondientes a tres publicaciones relacionadas directamente con los resultados obtenidos.

El capítulo IV corresponde a la parte experimental, donde se anotan las síntesis y datos analíticos que sustentan el trabajo.

Finalmente, en el capítulo V, se presenta la bibliografía consultada.

**ABSTRACT:** The syntheses and characterization of new ruthenium, (II) and (III) coordination complexes of the type  $[\text{Ru}(\text{SR})_n(\text{PR}_3)_2]$  and  $[\text{Ru}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$  are described. The first group of compounds were prepared by metathetic reactions between chloro-derivatives of the type  $[\text{RuCl}_n(\text{PPh}_3)_3]$  ( $n: 2$  or  $3$ ;  $\text{PR}_3$ :  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PMePh}_2$ ) and  $\text{M}(\text{SR})_n$ , where  $\text{M}$ :  $\text{Pb}$  or  $\text{Na}$  and  $\text{SR}^-$ :  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$ ,  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ ,  $\text{SC}_6\text{FH}_4^-$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_5^-$ ,  $\text{SCH}_3^-$ ,  $\text{Sbut}^-$ .

Reaction of these species with carbon monoxide were then carried out, with obtention of dicarbonyl compounds in their different isomeric forms.

The spectroscopic and analytic techniques used in the characterization of the complexes were: infrared spectroscopy, elemental analysis, nuclear magnetic resonance (NMR  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  and  $^{31}\text{P}$ ), electronic paramagnetic resonance and X-ray crystallography, when single crystals could be obtained.



## RESUMEN:

En este informe de trabajo se presenta la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación de rutenio (II) y (III) del tipo  $[\text{Ru}(\text{SR})_n(\text{PR}_3)_2]$  y dicarbonílicos de rutenio(II) del tipo  $[\text{Ru}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ .

La primera serie fue preparada mediante reacciones de metátesis entre los derivados clorados del tipo  $[\text{RuCl}_n(\text{PR}_3)_3]$  ( $n$ : 2 ó 3;  $\text{PR}_3$ :  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{FMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PMePh}_2$ ) y  $\text{M}(\text{SR})_n$ , donde  $\text{M}$ :  $\text{Pb}$  ó  $\text{Na}$ ;  $\text{SR}^-$ :  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$ ,  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ ,  $\text{SC}_6\text{FH}_4^-$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_5^-$ ,  $\text{SCH}_3^-$ ,  $\text{Sbu}^t^-$ .

Estas especies se hicieron reaccionar posteriormente con monóxido de carbono, con obtención de derivados dicarbonílicos en sus distintas formas isoméricas.

Las técnicas que se emplearon para la caracterización de los compuestos fueron: espectrofotometría infrarroja, análisis elemental, resonancia magnética nuclear (RMN  $^1\text{H}$ ,  $^3\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ), resonancia paramagnética electrónica (EPR), momentos magnéticos y cristalografía de rayos-X de los cristales únicos adecuados.

## C A P I T U L O I : A N T E C E D E N T E S

El empleo del metal noble rutenio, en sus diferentes estados de oxidación, ha dado como resultado en los últimos años, el desarrollo de una química muy rica tanto en número de compuestos como en contenido de información química básica. Este desarrollo se ha visto paralelamente dirigido a uno de los campos más interesantes y en constante avance actualmente : la catálisis homogénea por complejos metálicos insaturados, aplicada desde hace varios años a procesos industriales relevantes (hidrogenaciones, reacciones de Fisher-Tropsch, etc. (4)).

El tricloruro de rutenio trihidratado resulta una excelente materia prima en la obtención de compuestos con fosfinas terciarias y monóxido de carbono u otros ligantes tipo ácidos  $\pi$  como el ciclooctadieno, norbornadieno etcétera ).

En particular, este metal forma numerosos compuestos de coordinación en su estado de oxidación II, entre los que destacan las especies dicarbonílicas directamente relacionadas con este trabajo, del tipo  $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$  (X:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ;  $\text{PR}_3$ :  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PMePh}_2$ ,  $\text{FETPh}_2$ ), ampliamente estudiadas en los

últimos 20 años. (28-44)

Se conocen, asimismo, complejos de rutenio (III) con estos ligantes (21-22) , mismos que se utilizaron como precursores halogenados en la realización de este trabajo.

A continuación se resumen las obtenciones y propiedades químicas de algunos compuestos de Ru (II) y (III) con fosfinas terciarias, halogenuros y monóxido de carbono que hayan sido utilizados como materias primas, por un lado, y por otro, aquellos cuyas estructuras y características particulares se relacionen, en mayor o menor medida con los nuevos derivados obtenidos y descritos en el presente trabajo.

## I.1 COMPUESTOS DE Ru (II) Y (III) CON FOSFINAS TERCIARIAS Y HALOGENUROS

### I.1.1.- $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ (DiclorotristrifenílfosfinaRu(II))

Cuando una disolución metanólica de  $PPh_3$  y tricloruro de rutenio trihidratado se coloca a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno, se forman cristales rojo-café de fórmula empírica  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  (5). Este compuesto fue preparado originalmente por Vaska y se le hicieron estudios de difracción de rayos-X (6) (Ver figura I-1.)

Desde entonces han aparecido varias publicaciones en donde se describen síntesis alternativas para la obtención de esta especie (32-34). El compuesto resultó ser de gran interés en ese momento, ya que hasta 1965 no se conocía ninguna especie de pentacoordinada (7) (configuración que adquiere preferentemente

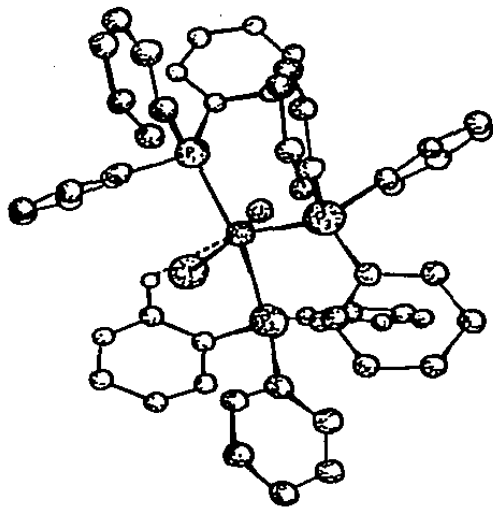


FIGURA I-1 .- Vista perspectiva de la estructura del compuesto  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ . Solo se muestra el átomo de hidrógeno que bloquea el sitio octahédrico.

estructura octaédrica).

El estudio de rayos-X muestra que la especie es monomérica (la distancia Ru-Ru más corta  $> 9 \text{ \AA}$  dentro de la celda unitaria), con el metal central ubicado muy cerca del centro geométrico de una pirámide cuadrada distorsionada. Esta se halla compuesta de átomos de cloro *trans* y átomos de fósforo *trans* formando la base de la pirámide y de un átomo de fósforo apical.

El factor relevante en este compuesto es la interacción del sitio octaédrico vacante con el hidrógeno *orto* de uno de los anillos fenílicos. Esta interacción resulta energéticamente favorable, debido a la rotación restringida implícita en esta geometría.

El compuesto muestra cambios de color cuando se disuelve en distintos disolventes orgánicos (5-6) resultando razonable postular, que estos cambios son debidos a la rotación del anillo fenílico; seguido por interacción del disolvente sobre el sitio octaédrico libre.

Este fenómeno imparte gran versatilidad al complejo de rutenio durante su desenvolvimiento como agente catalítico de fase homogénea. Su acción como catalizador ha sido sujeto de estudio de diversos grupos de investigación, entre los que destaca el de James *et al* en Canadá, el cual ha presentado numerosas evidencias experimentales que sustentan su acción catalítica a través de la especie dimérica  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]^{(2)}$ .

Entre los procesos más importantes en los que se utiliza como catalizador se encuentran la hidrogenación de olefinas (8) y de otras especies orgánicas (9-14), reacciones de isomerización (15-17), deshidrogenación (18-20), etcétera.

Cabe resaltar que esta especie es una de las materias primas

más utilizada en la obtención de especies dicarbonílicas de Ru (II) con trifenilfosfina y que ha sido, asimismo, idónea en su empleo como precursor de los nuevos sistemas de Ru (II) con ligantes pseudohalógenos informados en este trabajo.

I.1.2.-  $\text{mer-[RuCl}_3(\text{PR}_3)_3]$   $\text{PR}_3$ :  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ .

Cuando distintas fosfinas terciarias se agitan con tricloruro de rutenio trihidratado en etanol caliente en cortos tiempos de reacción, precipitan en forma cuantitativa cristales de las especies  $\text{mer-[RuCl}_3(\text{PPh}_3)_3]$  (21). Las disoluciones etanólicas deben ser fuertemente ácidas para evitar la formación de hidruro-carbonilos, auto-catalizados por el metal.

La descripción de estas síntesis, llevadas a cabo por Chatt y colaboradores, se ven complementadas en un artículo posterior, en donde aparecen los datos analíticos correspondientes a los compuestos, y con los cuales se basan para hacer la asignación de configuración de los mismos (22). La asignación del isómero "mer", se hace a través de la existencia de tres bandas en el IR lejano, zona en la que aparece la vibración de baja energía metal-halógeno. Estas tres bandas corresponden a los tres tipos de vibraciones permitidas por simetría para un grupo puntual  $\text{C}_{2v}$ , ( $2a_1 + b_2$ ). (Fig. I-2.)

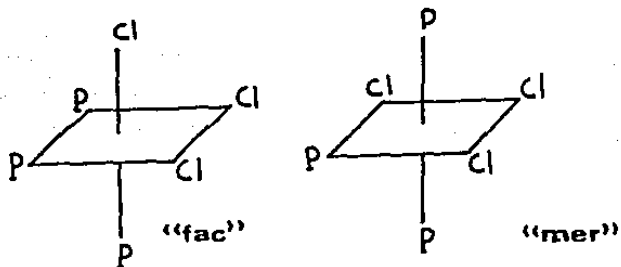


Fig. I-2.- Estructura y grupos puntuales correspondientes a los isómeros "mer" y "fac" $[\text{RuCl}_3(\text{PR}_3)_3]$ .

La asignación de isómeros se ve asimismo ratificada, con base en datos de momentos dipolares y mediciones de ESR de los compuestos.

Como en el caso de la especie  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ , los compuestos de Ru (III) se emplearon también en reacciones de metátesis por pseudohalógenos tipo  $\text{SR}^-$ , con resultados que se exponen en el capítulo siguiente.

#### I.2.- COMPUESTOS DICARBONÍLICOS DE Ru (II) TIPO $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$

Un método de síntesis muy común para la obtención de especies dicarbonílicas de rutenio, es a través de la disolución roja de Chatt(23). Por agitación de disoluciones etanólicas de tricloruro de rutenio trihidratado en atmósfera de monóxido de carbono a 20°C, Chatt *et. al.*, se obtiene una disolución de color rojo muy intenso, la cual contiene algún compuesto carbonílico de rutenio, que hasta la fecha sigue sin caracterizarse. Esta disolución cambia invariablemente a blanco o amarillo en la preparación de numerosos compuestos fosfina-dicarbonílicos de rutenio (II)(23-24).

Wilkinson y colaboradores usaron disoluciones similares para preparar complejos dieno de rutenio(5), así como otros derivados dicarbonílicos con presencia de varios ligantes neutros como fosfinas, arsinas, halogenuros de estaño y ditiocarbamatos(25-26).

Si el tricloruro de rutenio se trata con monóxido de carbono y fosfina terciaria en etanol hirviendo, entonces los complejos  $[RuCl_2(CO)_2(PR_3)_2]$  son de color anaranjado y poseen por lo general la configuración *trans*, mientras que el tratamiento con CO bajo condiciones más drásticas da la formación de isómeros *cis* de color blanco(27).

Collman y Roper carbonilaron tricloruro de rutenio trihidratado a bajas presiones (4 atm) en metanol, para dar un intermediario postulado (pero no confirmado hasta la fecha) como  $[RuCl_2(CO)_2]_n$ , el cual, con adición de trifenilfosfina da como producto especies dicarbonílicas análogas a las ya mencionadas(28).

La ruta de síntesis que ha probado ser más sistemática y útil en la obtención de especies dicarbonílicas de metales nobles, es la reducción de los compuestos fosfina-halogenuro tipo  $Me_2C-(RuCl_3(PR_3)_3)$  ( Ver pág.7), con amalgamas de cinc o sodio en



presencia del ligante neutro monóxido de carbono<sup>(29)</sup>.

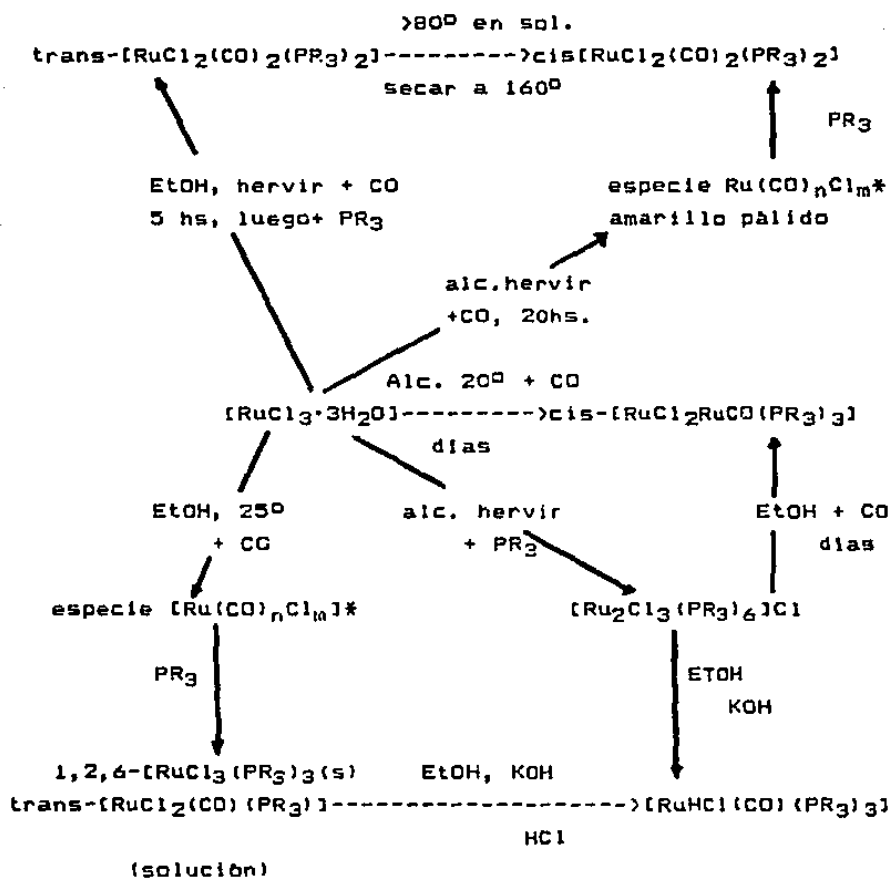
A través de esta vía, Chatt y su grupo<sup>(30)</sup>, informaron una gran cantidad de este tipo de derivados de rutenio y extendieron la serie, no sólo a otros metales (Os, Pt, Ir, Re, Rh), sino a otros ligantes tipo ácidos  $\pi$ , como el dinitrógeno, cianuro orgánico, etcétera.<sup>(31-32)</sup>.

Existe numerosa bibliografía relacionada con las especies dicarbonílicas consideradas<sup>(33-43)</sup>, en la que se describen síntesis alternativas de las mismas y propiedades particulares de cada compuesto. (Ver esquema I-1). A continuación, sólo revisaremos brevemente, los principales aspectos químicos y configuracionales de los mismos.

Las especies *cis*- $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$  (X:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) muestran ser, en todos los casos, extremadamente estables e inertes a la sustitución química. Esta gran estabilidad de los compuestos *cis*, formados a partir de cualquiera de las rutas del esquema I-1, depende de la interrelación funcional  $\sigma$ -donador/ $\pi$  aceptor del ligante y de las propiedades  $\sigma$  aceptoras/ $\pi$  donadoras del metal<sup>(30)</sup>.

El monóxido de carbono es un ligante aceptor  $\pi$  fuerte y tiende a no estar en posición *trans* a otro ligante monóxido de carbono<sup>(23)</sup>. La posición *trans* a una fosfina terciaria es aceptable, dado a que esta última es mucho mejor donador  $\sigma$  que aceptor  $\pi$ . Por este hecho, se explica también el porqué las especies metálicas que contienen a ambos ligantes son más estables que los derivados "homopléticos", es decir, aquéllos que contienen a uno solo de los ligantes en todas las posiciones de coordinación.

Gill y Mann, observaron en 1973, que el intento de metátesis en compuestos tipo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$  por  $\text{Br}^-$  o  $\text{I}^-$ , da siempre la obtención de isómeros *cis*<sup>(44)</sup>. Esta tendencia de pasar



ESQUEMA I-1. Compuestos carbonílicos de Ru (II) con fosfinas terciarias. Alc.: 2-metoxietanol. Diferentes fosfinas pueden conducir a reacciones diferentes.

del isómero menos, al más estable, había sido ya observada por Chatt (23) y por Jenkins (24), en trabajos anteriores, en donde informaron datos que muestran la considerable menor estabilidad térmica del isómero trans. Este, pasa rápidamente al isómero cis por calentamiento a 190°C.

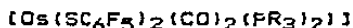
Barnard et. al. publicaron posteriormente sus resultados sobre rearrreglos cis-trans inducidos por luz ultravioleta y la rápida reversibilidad de este proceso por calentamiento (45). En este proceso de reconversión térmica, es interesante notar el paso por uno de los tres posibles isómeros cis, que no había podido aislarse hasta ese momento por las vías de síntesis comunes: el todo-cis. Este isómero, debido al volúmen considerable de las fosfinas, no se estabiliza espontáneamente en esta clase de sistemas ( Fig. I-3).

Finalmente, es importante mencionar que también las especies dicarbonílicas de Ru (II) con halógenos y fosfinas terciarias, también han mostrado ser útiles en procesos catalíticos de síntesis orgánica. Entre estos destacan la hidrogenación de ciclododeceno (46), isomerización de ciclodeceno (47), hidrogenación de 1-deceno (48), oligomerización de buteno (49), entre otras.

### I.3. ESPECIES DE Ru y Os (II) CON $SC_6F_5^-$ , FOSFINAS TERCIARIAS Y MONOXIDO DE CARBONO

#### I.3.1.-Derivados de Os (II):

En su trabajo de tesis de Maestría, P. Sosa informó la síntesis y caracterización de compuestos tipo



con fosfinas terciarias iguales a las hasta ahora mencionadas

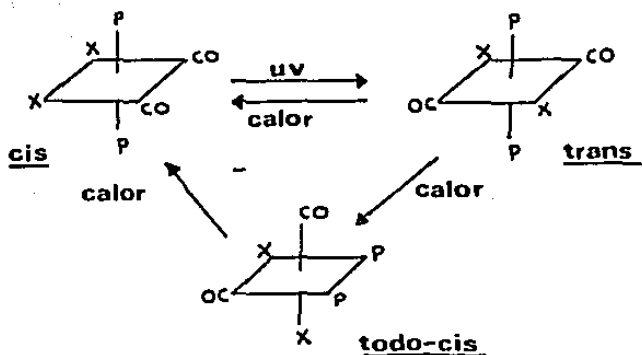


FIGURA I-3.- Mecanismos de reacción de isomerización cis-trans de compuestos dicarbonílicos de Rutenio (II) con fosfinas terciarias y halógenos.

con fosfinas terciarias iguales a las hasta ahora mencionadas para derivados halogenados de rutenio.<sup>(50)</sup> Esta serie está íntimamente relacionada con este informe y resulta de gran importancia, puesto que con ella se pudo estudiar la influencia de las diferentes fosfinas sobre el enlace metal-carbonilo. Este estudio se hizo a través de los datos espectroscópicos de los sistemas, principalmente por el estudio de las frecuencias de vibración del grupo CO en los espectros de infrarrojo.

Resulta particularmente interesante resaltar que, con este metal, se pudieron aislar y caracterizar la serie de compuestos ~~todo-trans~~ dicarbonílicos con las cuatro fosfinas terciarias, y que para el caso específico de la  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ , se sintetizaron los cinco posibles isómeros de este tipo de compuestos.

En la figura I-4, se observa la estructura de rayos-X del derivado  $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$ .

Uno de los aspectos más importantes a los que se llega como conclusión en este trabajo es el estudio de la tendencia  $\nu_{\text{CO}}$  (IR) debido a las fosfinas, el cual se hace a través de los parámetros electrónico y estérico ( $\sigma$  y  $\theta$ ) de Tolman. Esta tendencia se ve gobernada principalmente por el factor electrónico para las dialquilfosfinas ( $\text{PR}_2\text{Ph}$ ), y por el factor estérico para las difenilfosfinas ( $\text{PRPh}_2$ ).

### I.3.2.- Derivados de Ru(II):

Como antecedente directo a este informe, se cuenta con mi trabajo de tesis de Licenciatura, presentado en 1985<sup>(51)</sup>, en la cual se informó la síntesis y caracterización de especies dicarbonílicas de rutenio (II) con trifenil y dimetilfenilfosfina y el ligante pseudohalógeno  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$ . Para el derivado con  $\text{PPh}_3$  se

aisló uno de los isómeros, el *cis*, y para el caso de la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  coprecipitaron los isómeros *cis* y *trans* dicarbonílicos.

Como podrá verse en el siguiente capítulo, estos compuestos fueron los primeros, de lo que ahora es una extensa serie de derivados análogos, con éste y otros ligantes pseudohalógenos.

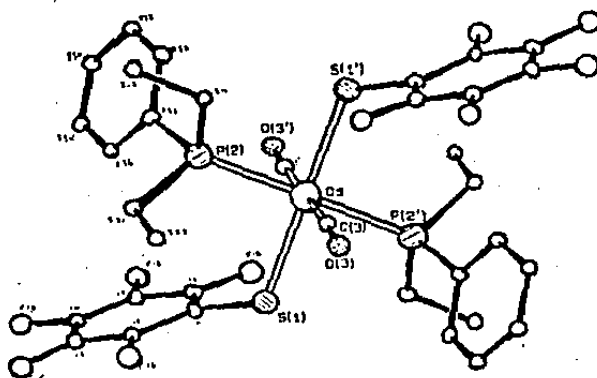


FIGURA I-4.- Estructura de rayos-X del compuesto de osmio  
(II)  $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{FEt}_2\text{Ph})_2]$ . (46)

## CAPITULO II: RESULTADOS Y DISCUSION

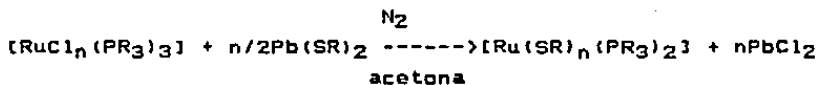
### II.1.- SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ESPECIES NO CARBONILICAS TIPO $[\text{Ru}(\text{SR})_n(\text{PR}_3)_2]$

n: 2 ó 3

$\text{PR}_3$ :  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$

$\text{SR}^-$ :  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$ ,  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ ,  $\text{SC}_6\text{FH}_4^-$

Cuando se hicieron reaccionar los derivados halogenados de Ru(II) y (III) con las sales de plomo de los ligantes pseudohalógenos  $\text{SR}^-$ , se aislaron un total de cinco productos en forma de polvos cristalinos o cristales oscuros (gammas verdes y azules), según la siguiente ruta general de síntesis:



n: 2 ó 3

Los tiempos de reacción fluctuaron entre 1 y 2 horas, siendo muy importante detener la agitación y precipitar el producto por

condensación del disolvente tan pronto se observó el total cambio de color de las disoluciones originales (café) y la precipitación abundante de  $PbCl_2$ . Cuando la reacción se mantuvo por arriba de 2 a 3 horas, se formaron precipitados insolubles del tipo  $[Ru(SR)_n]_m$ , lo cual se corroboró por medio de los espectros de IR de los compuestos. En éstos se observa la desaparición total de las señales correspondientes a las fosfinas terciarias y la presencia única de las bandas características de los ligantes  $SR^-$ . Estos polímeros son conocidos y han sido estudiados por Beck y su grupo desde 1966, (52-53).

Los precipitados cristalinos deben lavarse repetidamente con etanol frío con el fin de eliminar la fosfina libre que dificulta la obtención de los compuestos puros. En particular, durante la interacción entre  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  y  $Pb(SC_6F_5)_2$ , la trifenilfosfina liberada en el seno de reacción, precipita por adición de una mezcla THF/Metanol 30:70.

La mayoría de los derivados precipitan al concentrar los volúmenes originales de disolvente a 1/3 aproximadamente. En algunos casos la disolución debe llevarse a sequedad y lograr la precipitación de los compuestos por adición de distintas mezclas de disolventes (Ver capítulo IV, Parte Experimental).

En la Tabla II-1 se anotan los datos espectroscópicos de los compuestos obtenidos.

En los espectros de IR de los 5 derivados se observan las señales correspondientes a los ligantes  $SR^-$  y a las fosfinas. Se observa también la desaparición de las bandas metal-halógeno en la zona del infrarrojo lejano ( $300-400\text{ cm}^{-1}$ ) descritas en la bibliografía<sup>(21-22)</sup>. (Ver Figura II-2).



TABLA II-1. DATOS ESPECTROSCOPICOS (IR y EPR) DE COMPUESTOS TIPO  
 $[Ru(SR)_n(PR_3)_2]$ ; n: 2 ó 3.

COMPUESTO	IR (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>		EPR <sup>b</sup>
	SR <sup>-</sup>	PR <sub>3</sub>	
$[Ru(SC_6F_5)_2(PPh_3)_2]$	1507	1436	-
	1474	1084	-
	845	519	-
$[Ru(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$	1505	1436	g <sub>11</sub> 2.34
	1475	1085	g <sub>1</sub> 2.143
	850	510	espectro axial
$[Ru(SC_6F_5)_3(PEt_2Ph)_2]$	1508	1435	g 2.209
	1475	1085	g <sub>m</sub> 2.172
	853	504	-
$[Ru(SC_6F_4H)_3(PEt_2Ph)_2]$	1120	1084	g <sub>1</sub> 2.194
	918	725	g <sub>2</sub> 2.113
	893	548	g <sub>3</sub> 2.013
$[Ru(SC_6FH_4)_3(PPh_3)_2]$	1152	1084	-
	1037	719	-
	821	520	-

a.- En pastilla KBr y suspensión Nujol. b.- Sol. 10<sup>-3</sup>molar 150 K.

Como un ejemplo de este tipo de espectros de IR, en la figura II-1 se presenta el que corresponde al derivado con  $SC_6F_5^-$  y  $PMe_2Ph$ .

Los datos de análisis elemental corresponden a las formulaciones anotadas en la tabla, y a continuación se discuten brevemente las características e información considerada como relevante de las especies en forma particular.

II.1.1  $[Ru(SC_6F_5)_2(PPh_3)_2]$ (54) Ver Publicación Anexo I en el capítulo IV.

De la reacción entre  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  y la sal de plomo del grupo  $SC_6F_5^-$ , se obtienen cristales azul oscuro que descomponen a negro con rapidez si se les deja expuestos al aire. Los datos analíticos corresponden a la fórmula mínima  $[Ru(SC_6F_5)_2(PPh_3)_2]$ , misma que pudo ser corroborada (en estado sólido), por estudios de difracción de rayos-X llevados a cabo sobre uno de los cristales aislados. (Ver figura II-3).

Con la información arrojada por la difracción de los cristales se puso de manifiesto la presencia de dos interacciones Ru-H-C a través de los hidrógenos orto de los anillos fenilo de las fosfinas. La coordinación sobre el metal central puede considerarse octaédrica, muy distorsionada y consiste de dos grupos tiolato *trans* apicales y de dos grupos fosfina en posición *cis* con los dos sitios vacantes de coordinación ocupados por hidrógenos del carbono orto de un grupo fenilo de cada uno de los ligantes trifenilfosfina. La débil interacción Ru-H es un fenómeno conocido para otras especies insaturadas y se designa como interacción "agóstica" (55).

El espectro de RMN  $^1H$  correspondiente al compuesto, no arroja información útil, con excepción de una señal ancha en la región

de los protones fenilicos a 6.5-7.5 ppm (relativo a SiMe<sub>4</sub>). No se observa resonancia asignable a los protones agbsticos.

Cabe destacar que el análogo del compuesto con cloros, el [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], se ha postulado como un intermediario dimérico en procesos catalizados por [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Aparentemente, la especie con SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub><sup>-</sup> pierde un ligante trifenilfosfina dado el notable impedimento estérico que provoca la presencia de grupos tan voluminosos, impidiendo la formación del dímero en estado sólido. (56).

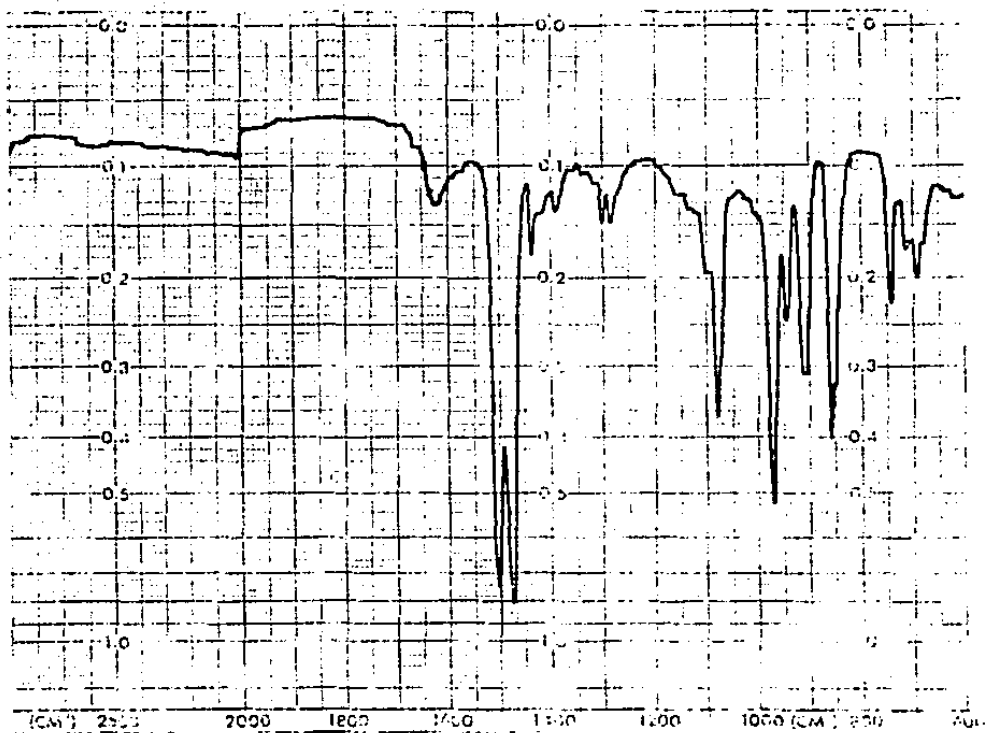
#### II.1.2.- [Ru(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] (57) (Ver publicación Anexo II en capítulo IV)

El bis(dimetilfenilfosfina)trispentafluorotiofenolato)Ru(III) se obtiene de la interacción en acetona de las especies *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] y Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> en relación estequiométrica y tras dos horas de agitación bajo nitrógeno. El análisis elemental corresponde a la formulación empírica indicada y es congruente también con datos de EPR y  $\mu_{\text{eff}}$  para un derivado de Ru (III).

Afortunadamente, también en este caso pudo aislarse un cristal adecuado para efectuar el estudio de difracción de rayos-X del compuesto, mismo que confirma, en estado sólido, la pentacoordinación propuesta.

En la figura II-4 se observa la estructura de este compuesto; misma en la que se pone de manifiesto una coordinación sobre el rutenio casi octaédrica. Este comportamiento, no esperado para una pentacoordinación, se logra a través de la interacción del 2-flúor de un grupo SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub><sup>-</sup> con el metal, creando un ligante pseudoquelato S-F. Cabe destacar que esta interacción es la primera descrita en la bibliografía del tipo Ru-F-C, y es nuevamente considerada de tipo "agbstico".

FIGURA II-1.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .



En pastilla de KBr.

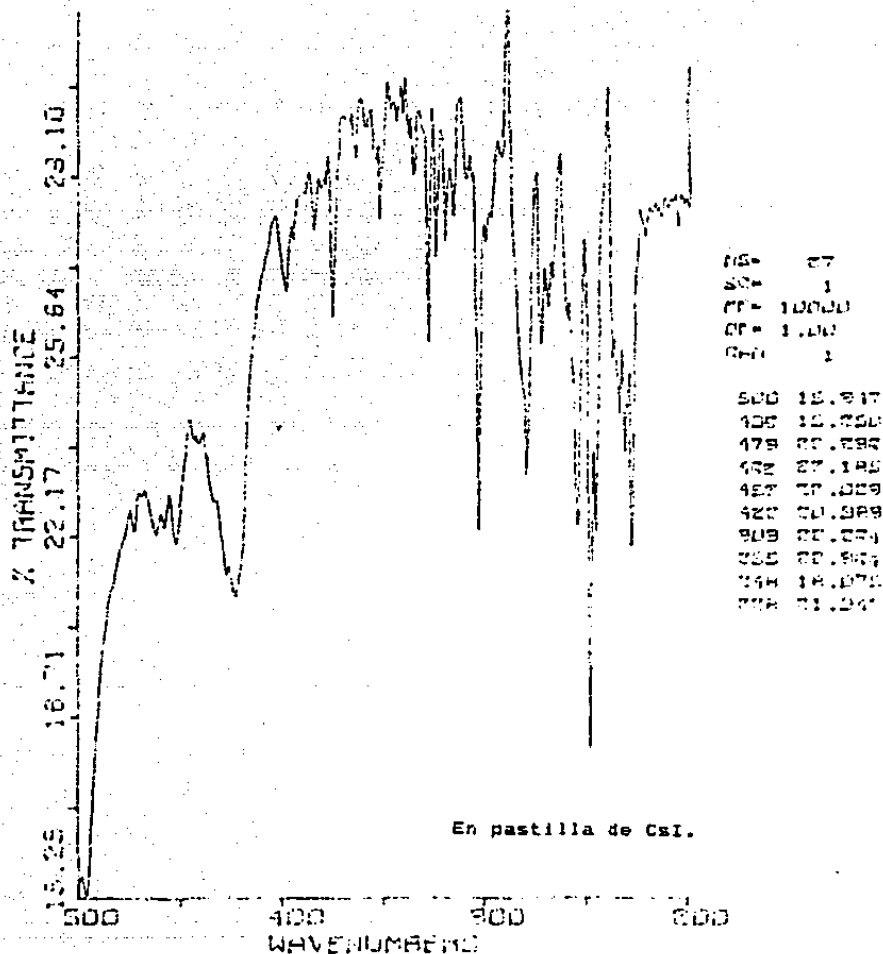


FIGURA II-2.- Espectro IR lejano del compuesto  $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .

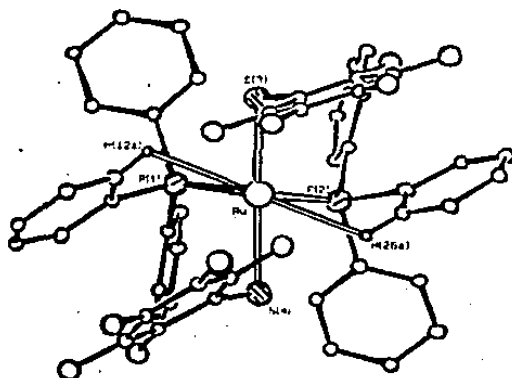


FIGURA II-3.- Vista de la estructura de rayos-X del compuesto  $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

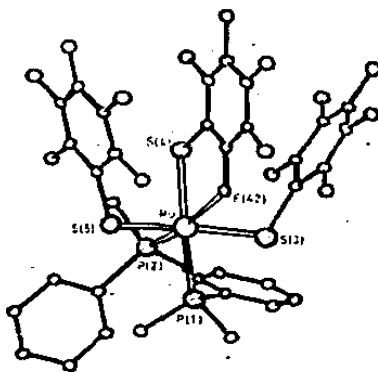


FIGURA II-4.- Vista de la estructura de rayos-X del compuesto  $[\text{Ru}(\text{SC}_2\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .

El espectro de resonancia paramagnética electrónica (EPR) es el esperado para un sistema con  $s:1/2$  y simetría axial. Otra característica de la estructura, es que los grupos  $C_6F_5$  unidos a  $S(3)$  y  $S(5)$  están eclipsados sobre el vector S-S; y están por lo tanto alineados con el ligante quelato central, para formar, en lo posible, un patrón empacado. Este efecto se conoce también para otros compuestos de coordinación con  $SC_6F_5^-$ , destacando particularmente un monómero de níquel y bis difenilfosfina etano<sup>(58)</sup> cuya estructura de rayos-X y descripción general se anotan en la publicación Anexo III del capítulo IV.

### II.1.3.- Comentarios sobre las demás especies no carbonílicas.

No resulta claro cómo el metal central en el precursor  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  pasa a Ru (III) para dar la formación de los compuestos  $[Ru(SC_6F_4H)_3(PPh_3)_2]$  y  $[Ru(SC_6FH_4)_3(PPh_3)_2]$ . Sin embargo, es innegable la oxidación del rutenio, tanto por la buena correlación de los datos de análisis elemental, como por los de EPR y  $\mu_{eff}$ .

Los tres compuestos finales de la tabla II-1, son paramagnéticos con momentos magnéticos que varían de 1.8 a 1.9 M.B. (un electrón desapareado), congruentes con una configuración  $d^5$  de bajo espín, la más común en complejos de Ru en estado de oxidación III.

Nuevamente el metal central está coordinativamente insaturado en estas especies, pero resulta factible suponer (con base en las evidencias de interacciones agósticas en otros derivados con ligantes fosfina y pseudohalógenos), que la insaturación se vea fácilmente desplazada por este tipo de interacciones del tipo Ru-C-X (X: F ó H).

Lamentablemente, parece no haber ninguna evidencia analítica que pueda aplicarse a estas especies paramagnéticas a excepción de la cristalografía de rayos-X para corroborar esta proposición.

Cabe mencionar que no pudieron aislarse, como sólidos estables, (bajo las condiciones de reacción mencionadas) compuestos puros derivados de grupos tioles alquílicos ( $\text{SCH}_3^-$ ,  $\text{Sbu}^-$ ,  $\text{Sbu}^n^-$ ), mismos que descompusieron rápidamente en disolución a especies poliméricas del tipo  $[\text{Ru}(\text{SR})_n]_m$  y que, sin embargo, pasan fácilmente a la forma monómera cuando reaccionan con monóxido de carbono para dar especies del tipo dicarbonílico, descritas a continuación.

## II.-SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ESPECIES DICARBONILICAS TIPO $[\text{Ru}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$

$\text{SR}^-$ :  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$ ,  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ ,  $\text{SC}_6\text{FH}_4^-$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_5^-$ ,  
 $\text{SCH}_3^-$ ,  $\text{Sbu}^-$

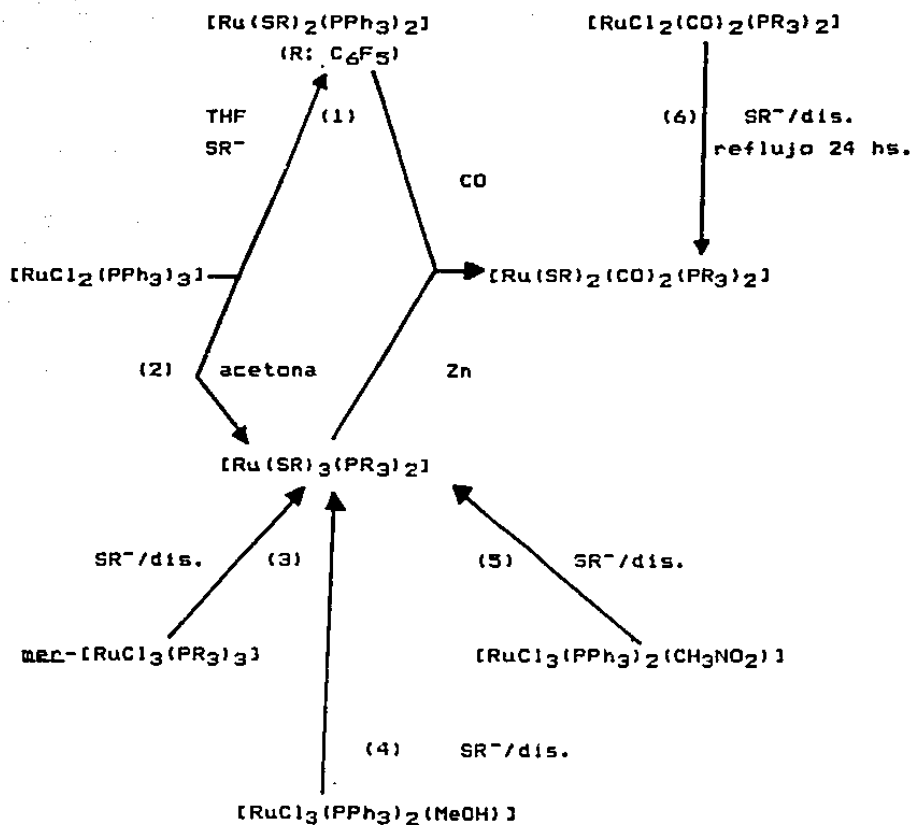
$\text{PR}_3$ :  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PMePh}_2$ .

Los derivados dicarbonílicos se obtienen a partir de distintas rutas de reacción. Estas se resumen en el esquema II-1 en la página siguiente.

Las disoluciones oscuras de los derivados no carbonílicos con cloro o pseudohalógenos, según sea la ruta de síntesis utilizada, se tornan rápidamente amarillas o anaranjadas por burbujeo directo de monóxido de carbono en el seno de reacción y adición de granalla de cinc amalgamada con mercurio. Este último paso se efectúa cuando se parte de derivados de rutenio (III).

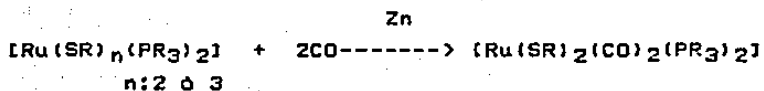
La reacción general es la siguiente:





Disolventes: Acetona, THF o etanol (Ver Capitulo IV).

ESQUEMA II-1.- Distintas rutas de sintesis para derivados dicarbonilicos de Ru (II) con ligantes tioles y fosfinas terciarias.



Como en el caso de los derivados halogenados dicarbonílicos, la obtención de uno u otro isómero entre los 5 posibles (Ver figura II-5), depende de las condiciones de reacción y de las distintas rutas de síntesis empleadas.

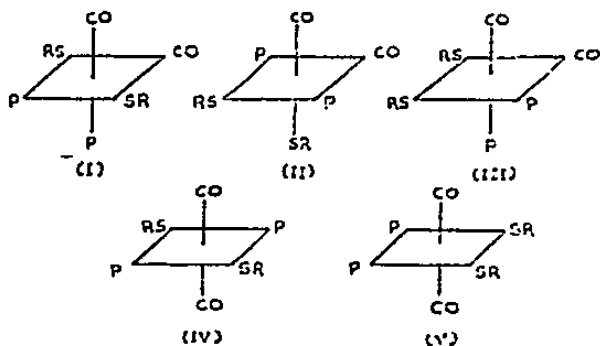


Figura II-5.- Configuraciones cis y trans posibles para los derivados dicarbonílicos tipo  $[\text{Ru}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ .

Se aislaron un total de 12 compuestos y sus datos espectroscópicos de infrarrojo y resonancia magnética nuclear se anotan en las tablas II-2 a la II-5. Las primeras dos tablas corresponden a compuestos con  $\text{SC}_2\text{F}_5^-$  constante y fosfina terciaria variable. Las 2 tablas restantes son para compuestos

COMPUESTO	Nº	$\bar{\nu}$ cm <sup>-1</sup>		
		CO	SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> <sup>-</sup>	PR <sub>3</sub>
[Ru(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1	2046	1505	1431
		1990	1477	1084
[Ru(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2		845	519
		2044	1505	1430
		1995	1475	1084
[Ru(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PEt <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ]	3		840	509
		1969 <sup>b</sup>	1509	1439
		1960	1475	1079
[Ru(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PEt <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ]	4		852	500
		2063	1512	1440
		1990	1482	1082
[Ru(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PEt <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ]	5		850	500
		2020	1510	1440
		1960	1479	1080
[Ru(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ]	6		851	501
		2054	1511	1439
		1963	1491	1080
[Ru(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PMePh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	7		854	500
		2040	1510	1440
		1983	1480	1080
			856	512

TABLA II-2.- Espectro IR de compuestos tipo  
[Ru(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>a</sup>

a.- En pastilla de KBr.

b.- En disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

COMPUESTO	Nº	$\delta(^1\text{H})$ ppm <sup>a</sup>	$\delta(^31\text{P})$ ppm <sup>b</sup>
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	1	mult. Ph	-111.6(s) -122.3(s)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	2	mult. Ph	-110.1(d) -118.4(d)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$	3	2.20(n) (CH <sub>2</sub> ) 0.93(q) (CH <sub>3</sub> )	-115.5(s)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$	4	2.05(m) (CH <sub>2</sub> ) 0.99(m) (CH <sub>3</sub> )	-122.0(d) -137.0(d)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$	5	2.07(m) (CH <sub>2</sub> ) 0.98(m) (CH <sub>3</sub> )	-123.3(d) -138.2(d)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	6	1.78(m) (CH <sub>3</sub> )	-155.0(s)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$	7	2.3(d) (CH <sub>3</sub> ) 2.0(d)	-153.0(s)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$	8	2.43(s) (CH <sub>3</sub> )	-122.4(s)
<p><sup>a</sup> Relativo a SiMe<sub>4</sub> en disolución de CDCl<sub>3</sub>. Todos los compuestos muestran un multiplete en la región 6.9-8.2 ppm debido a los grupos Ph.</p> <p><sup>b</sup> Relativo a P(OMe)<sub>3</sub>.</p>			

TABLA II-3<sub>a</sub>. Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P de compuestos tipo  $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ .

COMPUESTO	Nº	$\delta^{19}\text{F ppm}^a$	$3J(\text{PF}); {}^4J(\text{FF}) \text{ Hz}$
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	1	-161.3(t) -163.6(m) -133.0(dd)	19.5 ; 7.3
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	2	-165.35(m) -132.25(dd)	19.5 ; 7.3
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$	3	-161.59(t) -164.24(m) -131.09(dd)	19.5 ; 7.3
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$	4	-168.5(m) -131.9(m)	19.5
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$	5	-163.90(t) -168.48(m) -133.33(dd)	19.5 ; 7.3
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	6	-160.74(t) -165.38(m) -131.58(dd)	19.5 ; 7.3
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$	7	-164.0 (t) -168.20(m) -132.08(dd)	19.5 ; 7.3
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$	8	-168.20(m) -170.65(m) -132.08(dd)	19.5 ; 7.3
<p><sup>a</sup> Relativo a <math>\text{CFCl}_3</math>.</p>			

TABLA II-3<sub>b</sub>.- Resonancia Magnética Nuclear de  $^{19}\text{F}$  de compuestos tipo  $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ .

COMPUESTO	NO	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$		
		CO	SR <sup>-</sup>	PPh <sub>3</sub>
[Ru(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	9	2066 2000	1630 1490 910	1430 1090 520
[Ru(SC <sub>6</sub> FH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	10	2055 1978	1635 1500 900	1432 1088 505
[Ru(SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	11	2031 1973	1635 1500 900	1430 1088 505
[Ru(SCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	12	2059 1996	1632 1505 899	1428 1095 512
[Ru(S <sup>t</sup> bu) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	13	2060 1998	1567 1476 900	1430 1087 524
En pastilla de KBr.				

TABLA II-4.- Espectro IR de compuestos tipo [Ru(SR)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

COMPUESTO	Nº	$\delta^1\text{Hppm}^a$	$\delta^{31}\text{Pppm}^b$	$\delta^{19}\text{Fppm}^c$
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	9	mult. Ph 6.3-7.2	-114.4(s)	-127.4(m) -139.7(m)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{FH}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	10	mult. Ph 6.3-7.2	-111.4(s)	-115.0(m)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	11	mult. Ph 6.3-7.2	-145.88(s)	-
$[\text{Ru}(\text{SCH}_3)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	12	1.48(s) (CH <sub>3</sub> )	-118.2(s)	-
$[\text{Ru}(\text{SBut}^t)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	13	0.8(s) (CH <sub>3</sub> )	-101.43(s)	-
a.- Relativo a SiMe <sub>4</sub> .    b.- Relativo a P(OMe) <sub>3</sub> . c.- Relativo a CFCl <sub>3</sub> .				

TABLA II-5.- Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P y <sup>19</sup>F de compuestos tipo  $[\text{Ru}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

con trifenilfosfina constante y grupos  $SR^-$  variable. La asignación de configuraciones de cada compuesto se hizo con base en los datos anotados en las tablas, usando métodos bien establecidos para los análogos clorados (24,29), ya descritos previamente por otros autores y utilizados con éxito en trabajos anteriores a este.

### II.2.1 Espectroscopia Infrarroja (Resultados):

A través de los espectros efectuados tanto en pastilla de KBr como en suspensión de Nujol, se detecta de forma inmediata la presencia de los ligantes tiol y monóxido de carbono coordinados al metal central. Esto se debe a las frecuencias de vibración características de estos grupos, que se manifiestan como bandas muy intensas para ambos ligantes. Asimismo, se observa que las fosfinas terciarias siguen formando parte de la estructura, ya sin pérdida de este ligante durante la reacción.

En el caso de las pocas reacciones efectuadas a partir de derivados dicarbonílicos de cloro, se observa también la desaparición de las tres bandas Ru-Cl en la zona del IR lejano, corroborando la metátesis de los grupos  $SR^-$  por los  $Cl^-$ .

El número de señales en la zona de los  $1900-2100\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos monóxido de carbono, es de gran utilidad en la discriminación de isómeros *cis-trans*. Los isómeros *cis* presentan dos bandas, mientras que los *trans*, exhiben sólo una banda de intensidad apreciable en esta zona.

El análisis por simetría, combinado con el estudio de esta zona del espectro infrarrojo, es una primera aproximación válida para poder distinguir entre un tipo de isómero u otro, dado que el número de bandas activas en el IR, depende de la simetría local en torno al metal coordinado a los grupos carbonilo.

Este estudio fue realizado con detalle por P. Sosa en su tesis



de maestría durante el estudio de derivados dicarbonílicos de osmio(50), apoyado por las leyes básicas de la teoría de grupos y por observaciones empíricas en compuestos análogos por parte de otros autores sobre derivados halogenados(59).

### II.2.2.- Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( $^1\text{H}$ ): (resultados)

Esta técnica resulta particularmente útil en la elucidación de derivados con fosfinas mono y dialquílicas, no así para los compuestos con trifenilfosfina, donde sólo se confirma la presencia de protones fenílicos.

Cuando dos ligantes dimetilfenilfosfina están mutuamente en posición *trans* en compuestos tipo  $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  ( $\text{X}: \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) la señal correspondiente a la resonancia de los metilos es un triplete 1:2:1, dos tripletes o multiplete, dado el fenómeno de "acoplamiento virtual" entre los dos núcleos de fósforo de las fosfinas. Un ligante dimetilfenilfosfina sin otro ligante igual en la posición *trans*, muestra un doblete 1:1 en la resonancia de los metilos(22).

Shaw y colaboradores(59), desarrollaron en 1963 un método para asignar configuraciones basándose en el fenómeno de acoplamiento descripto. La "anormalidad" de los espectros se explica por el fuerte acoplamiento de los núcleos de fósforo en posición *trans*, resultado a su vez, de lo que en química de coordinación se conoce como influencia *trans*. Los efectos electrónicos en compuestos metálicos son generalmente más intensos entre dos ligantes mutuamente *trans*, que entre dos ligantes en posición *cis*; por lo que resulta muy fácil distinguir entre los dos tipos de isómeros a través de esta técnica.

Se observaron efectos similares y se da una explicación análoga en el caso de compuestos dicarbonílicos con metales nobles y otras fosfinas terciarias(22,29-30). Así, el espectro de

RMN protónica para los derivados con dietilfenilfosfina, es, como puede esperarse, más complicado cuando existe acoplamiento virtual (fosfinas trans). Este consiste entonces de un quinteto 1:4:6:4:1, para los protones metílicos y de un nonanete 1:2:4:6:6:6:4:2:1, para los protones metilénicos.

Adoptando la técnica de Shaw, se pudo discriminar entre isómeros cis o trans fosfinas de los derivados dicarbonílicos con tioles aislados.

### II.2.3.- Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo ( $^{31}\text{P}$ ): (resultados)

Esta técnica resulta útil en la distinción de especies con grupos fosfina equivalentes o no, así como en la identificación rápida y confiable de fosfina libre contaminante en los compuestos aislados.

Cuando los dos grupos fosfina terciaria son equivalentes en el derivado (Isómeros I, II, IV y V en Fig. II-4), el espectro muestra una señal singulete, mientras que para el isómero restante (III o logo cis), se observan dos dobletes indicativos de la no equivalencia de los núcleos de fósforo.

### II.2.4.- Resonancia Magnética Nuclear de Flúor ( $^{19}\text{F}$ ): (Solo se efectuaron los espectros en derivados con $\text{SC}_6\text{F}_5^-$ )

Cuando los grupos pentafluorotiofenolato son equivalentes (isómeros I, II, IV y V, Fig. II-4), aparecen en el espectro 3 grupos de señales bien definidas:

- Un triplete correspondiente al flúor en posición "para"
- Un doblete de dobletes para los dos fluores en posición "orto"
- Un multiplete correspondiente a los dos fluores en posición "meta". (Con integración 1:2:2)

Cuando los grupos  $SC_6F_5^-$  no son equivalentes (isómero III), se tienen dos grupos de señales complicadas no asignables fácilmente.

Como ejemplo, se describe a continuación la asignación de configuración, paso a paso, de uno de los derivados dicarbonílicos con ligantes pseudohalógenos aislados: el  $[Ru(SC_6F_5)_2(CO)_2(PEt_2Ph)_2]$ . Dicha asignación se hizo de forma análoga para cada uno de los compuestos obtenidos, los resultados se anotan en la Tabla II-6.

-Fórmula mínima:  $[Ru(SC_6F_5)_2(CO)_2(PEt_2Ph)_2]$

-Espectro IR : Una sola señal en la región de los carbonilos indica que se trata de uno de los dos posibles isómeros trans(IV,V).

- R M N  $^{31}P$  : Un singlete corrobora la presencia de grupos dietilfenilfosfina equivalentes. No ayuda en distinción entre trans y todo-trans (IV y V).

- R M N  $^{19}F$  : Aparición de tres señales características de grupos pentafluorotiofenolato equivalentes. Tampoco resuelve la distinción entre los dos isómeros

- R M N  $^1H$  : La presencia de dos grupos de señales complicadas (quintuplete y nonanete para protones metálicos y metilénicos, respectivamente), es característica de grupos fosfina mutuamente "trans"; aunada a un fuerte acoplamiento P-P, evidencia la estructura (todo-trans) IV, para el compuesto.

COMPUESTO	Nº	Ruta síntesis	Conf.	Isómero
$[Ru(SC_6F_5)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$	1	4	I	cis
$[Ru(SC_6F_5)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$	2	5	III	todo-cis
$[Ru(SC_6F_5)_2(CO)_2(PEt_2Ph)_2]$	3	6	IV	t-trans
$[Ru(SC_6F_5)_2(CO)_2(PEt_2Ph)_2]$	4	3	III	todo-cis
$[Ru(SC_6F_5)_2(CO)_2(PEt_2Ph)_2]$	5	3	II	$CO_{cis}Pt$
$[Ru(SC_6F_5)_2(CO)_2(PMe_2Ph)_2]$	6	3	II	"
$[Ru(SC_6F_5)_2(CO)_2(PMePh_2)_2]$	7	3	I	$CO_{cis}St$
$[Ru(SC_6F_5)_2(CO)_2(PMePh_2)_2]$	8	6	II	$CO_{cis}Pt$
$[Ru(SC_6F_4H)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$	9	1	I ó II	$CO_{cis}$
$[Ru(SC_6FH_4)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$	10	1	I ó II	"
$[Ru(SC_6H_5)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$	11	1	I ó II	"
$[Ru(SCH_3)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$	12	1	I ó II	"
$[Ru(SBu^t)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$	13	1	I ó II	"

TABLA II-6.- Configuraciones o isómeros que adquirieron los distintos compuestos dicarbonílicos sintetizados.

### C A P I T U L O III : CONCLUSIONES Y PUBLICACIONES ANEXAS

A partir del análisis preliminar de los datos arrojados por este trabajo, se pueden concluir los siguientes aspectos:

1.- El empleo de ligantes voluminosos, tanto tioles como fosfinas terciarias de estas características, es particularmente efectivo en la creación de centros potencialmente insaturados, que conducen a complejos con interacciones intramoleculares rutenio-ligante.

2.- Los nuevos sistemas de rutenio (II) y (III) del tipo  $[Ru(SR)_n(PR_3)_2]$  (n: 2 ó 3) presentados, mostraron ser mas fáciles de aislar cuando el grupo  $SR^-$  empleado fue el  $SC_6F_5^-$ . Las especies que presentan este ligante, se obtuvieron con rendimientos mayores y, en general, el aspecto de los productos así como sus análisis elementales evidenciaron mayor pureza respecto a la de los derivados con otros grupos  $SR^-$ .

3.- Los compuestos  $[Ru(SC_6F_5)_2(PPh_3)_2]$  y  $[Ru(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$ , cuentan, dadas sus características, con un gran potencial en aplicaciones catalíticas, ya que, en sus estructuras se observan 2 y 1 posiciones libres de coordinación respectivamente. Estas posiciones se encuentran, en estado sólido, bloqueadas por interacciones "agósticas", Ru-C-H y Ru-C-F, siendo esta última la primera descrita en la bibliografía para compuestos de rutenio en estado de oxidación (III).

4.- Todos los compuestos aislados con el ligante pentafluorotiofenolato mostraron mayor reactividad frente a monóxido de carbono.

### PUBLICACIONES ANEXAS

1.- Català R.M., Cruz-Garritz D., Hills A., Hughes D., Richards R., Terreros P. y Torrens H. " The Preparation and X-ray structure of  $[Ru(SC_6F_5)_2(P(C_6H_5)_2(H_4C_6H-2))_2]$ " Journal of Organometallic Chemistry, 328 (1987) C37-C39.

2.- Català R.M., Cruz-Garritz D., Hills A., Hughes D.L., Richards R., Sosa P. y Torrens H. " A C-F-Ru Interaction in a Complex: Preparation and X-ray Structure of  $[Ru(SC_6F_4(F-2))(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$ . J. Chem. Soc., Chem. Commun., 261 (1987).

3.- Català R.M., Coisa M.E., Cruz-Garritz D., Torrens H., " Pentafluorothiophenolate derivatives of cobalt (II) and nickel (II). The molecular structure of  $[Ni(SC_6F_5)_2Ph_2PCH_2CH_2PPh_2]$ ". Transition Met. Chem., 12, 197-199 (1987).

Preliminary communication

The preparation and X-ray crystal structure  
of  $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{H}_4\text{C}_6\text{H}-2)\}_2]$

Rosa-Maria Catala, Diana Cruz-Garritz, Pilar Terreros and Hugo Torrens  
Facultad de Química, Ciudad Universitaria, 04510 Mexico DF (Mexico)

Adrian Hills, David L. Hughes and Raymond L. Richards  
AFRC Unit of Nitrogen Fixation, University of Sussex, Brighton BN1 9RQ (Great Britain)  
(Received April 1st, 1987)

Abstract

The complex  $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$  has been prepared from  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  and  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  and shown by X-rays to have a pseudo-octahedral structure apparently with two Ru-H-C interactions. It reacts with CO to give  $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

The chemistry of ruthenium is prominent in the area of C-H bond activation [1] and in the formation of unsaturated complexes which have potential as, or act as, catalysts in hydrogenation, Fischer-Tropsch reactions etc. [2]. Prominent among catalytically active compounds are those of the  $\text{PPh}_3$  ligand whose bulk aids the formation of unsaturated complexes such as  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  [3]. During the course of our studies of metal-thiolate complexes [4] we have found that the bulky thiolate ligand  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$  is particularly effective in creating potentially unsaturated centres and here we report the formation of the mononuclear complex  $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$ , in which the unsaturated ruthenium centre interacts with two aromatic C-H bonds, revealed by X-ray crystallography as discussed below.

Treatment of  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  with  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  in acetone gave purple, very air-sensitive crystals analysing as  $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$  (A). This complex is an analogue of the series  $[\{\text{RuX}_2\text{L}_2\}_2]$  [5] (X = H or halogen, L =  $\text{PPh}_3$  or  $\text{AsPh}_3$ ) but unlike these dimers, A is a monomer, presumably a consequence of the bulk of the thiolate and phosphine ligands.

This has been confirmed by an X-ray diffraction study which has shown (Fig. 1) a greatly distorted octahedral coordination of two mutually *trans* thiolate ligands, two *cis* phosphine ligands, and two rather weaker ('agostic') Ru...H interactions



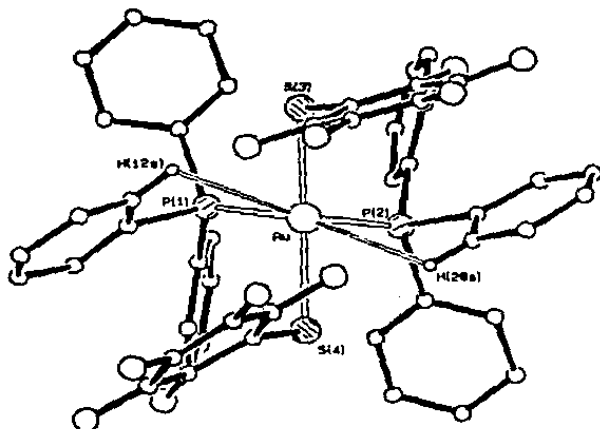


Fig. 1. View of the complex  $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$ , down an axis of pseudo-two-fold symmetry. Selected bond dimensions: Ru-P(1) 2.213(5), Ru-P(2) 2.215(4), Ru-S(3) 2.334(5), Ru-S(4) 2.333(4), Ru-H(12a) 2.86, Ru-H(26a) 2.80 Å, P(1)-Ru-P(2) 106.2(2), P(1)-Ru-H(12a) 64.2, P(2)-Ru-H(26a) 64.9, H(12a)-Ru-H(26a) 126.4, S(3)-Ru-S(4) 157.8(2)°. Note: the H atoms are in idealised positions with respect to their phenyl rings.

involving *ortho*-hydrogen atoms of a phenyl of each of the phosphine ligands\*. The next nearest atoms to the metal atom are a pair of fluorine atoms, but with Ru...F at 3.73 and 3.34 Å we do not consider these F atoms to be bonded to the Ru, but instead involved in the tight packing of ligands. The Ru-P-C angles in the chelating rings are, at ca. 103°, much reduced from the other Ru-P-C angles (116.9–122.6°) and indicate the strains required to achieve the agostic bonding.

Interactions of this type have been observed for  $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$  [6],  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  [3] and the cation  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$  [7]; formation of these may be considered to be a first step in an *ortho*-metallation reaction, which is also common in this area of coordination chemistry.

It is significant also that a C-F-Ru interaction has been observed in the ruthenium(III) complex  $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\{\text{SC}_6\text{F}_5(\text{F}-2)\}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  [8], but such an interaction has not occurred in the ruthenium(II) complex reported here. Evidently the greater electrophilicity of the ruthenium(III) centre is necessary to allow interaction with fluoride.

Complex A reacts with CO in tetrahydrofuran or acetone to give yellow  $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\nu(\text{CO})$ , 2048, 1990  $\text{cm}^{-1}$ , KBr) but does not react with

\* A table of atomic coordinates and a full list of bond lengths and angles have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre.

cyclooctadiene. As might be expected for such an essentially unsaturated molecule, A is active in hydrogenation and Fischer-Tropsch reactions which will be reported at a later date.

*Crystal data.* [Ru(PPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. C<sub>48</sub>H<sub>30</sub>F<sub>10</sub>P<sub>2</sub>RuS<sub>2</sub>. *M* = 1023.9. Monoclinic, C2/c (no. 15), *a* 24.030(7), *b* 13.402(5), *c* 29.184(10) Å. β 107.34(3)°, *V* 8971.4 Å<sup>3</sup>. *Z* = 8, *F*(000) = 4112, μ(Mo-Kα) 5.8 cm<sup>-1</sup>, *D*<sub>c</sub> = 1.516 g cm<sup>-3</sup>.

Crystals are purple-coloured plates; the one chosen for diffractometer measurements was ca. 0.12 × 0.24 × 0.48 mm, mounted on a glass fibre and coated in epoxy resin. Photographic examination showed sharp diffraction spots, but a limited range of θ for measurable intensities. Indeed, on our Enraf-Nonius CAD4 diffractometer (with monochromated Mo-radiation), intensity measurements could usefully be made only to θ<sub>max</sub> 17°. Accurate cell dimensions were refined from the goniometer settings of 25 reflections having 10 < θ < 11°.

During processing of the data, corrections were made for Lorentz-polarisation effects and to ensure no negative net intensities. 2605 unique reflections were then read into the SHELX program system [9] for structure determination and refinement.

The coordinates of the Ru atom were calculated from a Patterson map, and the remaining non-hydrogen atoms were located in electron-density and difference Fourier maps. Hydrogen atoms were introduced in idealized positions. With the limited dataset, only the Ru, P, S and F atoms were refined anisotropically; the H atoms were set to ride on their bonded C atoms.

Refinement was concluded at *R* = 0.080, *R*<sub>w</sub> = 0.071 for 2135 reflections (all those with *I* > σ(*I*)) weighted w = (σ(*F*<sup>2</sup>) + 0.00102*F*<sup>2</sup>)<sup>-1</sup>. Scattering factors for C, H, F, P, Ru and S atoms were from ref. 10.

All computations were made on the VAX11/750 computer at the Glasshouse Crops Research Institute, Littlehampton, with programs described in ref. 11.

**Acknowledgement.** We are grateful to CONACYT (México) for financial support (contract PCCBBNA-020927).

## References

- 1 H. Werner, M.A. Estervelas and H. Otto, *Organometallics*, 5 (1985) 2295 and ref. therein.
- 2 B.R. James and D.K.W. Wang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 550 and ref. therein.
- 3 S.J. Laplace and J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 778.
- 4 D. Cruz-Garriz, J. Leal, R.L. Richards and H. Torrens, *Transition Metal Chem.*, 8 (1983) 127; D. Povey, C. Shortman and R.L. Richards, *Polyhedron*, 5 (1986) 369, D. Cruz-Garriz, G. Domenzain and H. Torrens, *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 30 (1986) 11.
- 5 B.R. James, L.K. Thompson and D.K.W. Wang, *Inorg. Chim. Acta*, 29 (1978) 1237.
- 6 A.C. Slapshii and P.G.H. Troughton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1968) 1230.
- 7 Y.W. Yased, S.L. Miles, R. Bau and C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7076.
- 8 R.M. Catala, D. Cruz-Garriz, A. Hills, D.L. Hughes, R.L. Richards, P. Sosa and H. Torrens, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987) 261.
- 9 SHELX, Program for crystal structure determination, G.M. Sheldrick, University of Cambridge, 1976.
- 10 *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. 4, p. 99 and 149.
- 11 H. Dadihah, J.R. Dilworth, K. Fairman, C.T. Kan, R.L. Richards and D.L. Hughes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985) 1523.

### A C-F-Ru Interaction in a Complex: Preparation and X-Ray Structure of $[\text{Ru}(\text{SC}_2\text{F}_3(\text{F}-2))(\text{SC}_2\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

Rosa María Catalá,<sup>a</sup> Diana Cruz-Garritz,<sup>a</sup> Adrián Hila,<sup>b</sup> David L. Hughes,<sup>b</sup> Raymond L. Richards,<sup>b</sup> Benito Sosa,<sup>a</sup> and Hugo Toranzo

<sup>a</sup> Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510 México DF, México  
<sup>b</sup> A.R.F.C. Unit of Nitrogen Fixation, University of Sussex, Brighton BN1 9RQ, U.K.

Treatment of  $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  with  $\text{Pb}(\text{SC}_2\text{F}_5)_2$  in acetone gives  $[\text{Ru}(\text{SC}_2\text{F}_5(\text{F}-2))(\text{SC}_2\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  whose X-ray structure shows a C-F-Ru interaction.

As part of our programme of investigation of sulphur ligands at metal sites, we have examined the reactions of  $[\text{MCl}_2(\text{PR}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Ru}$  or  $\text{Os}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  or  $\text{Br}$ ,  $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , or  $\text{PEtPh}$ ) with thiolate reagents, in particular  $[\text{Pb}(\text{SC}_2\text{F}_5)_2]$ .

Treatment of  $[\text{MCl}_2(\text{PR}_3)_2]$  with  $[\text{Pb}(\text{SC}_2\text{F}_5)_2]$  in acetone at reflux gives a smooth reaction with precipitation of  $\text{PbCl}_2$ , and the compounds  $[\text{M}(\text{SC}_2\text{F}_5)_2(\text{PR}_3)_2]$  have been isolated in high yield as paramagnetic green ( $\text{M} = \text{Ru}$ ) or purple ( $\text{M} = \text{Os}$ ) crystals.

The crystal structure of one example of this series,

<sup>1</sup> Crystal data:  $[\text{Ru}(\text{SC}_2\text{F}_5(\text{F}-2))(\text{SC}_2\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{F}_{10}\text{P}_2\text{RuS}_4$ ,  $M_r = 974.7$ , orthorhombic, space group  $Fmca$  (No. 61),  $a = 18.110(4)$ ,  $b = 18.033(3)$ ,  $c = 22.852(8)$  Å,  $V = 7477.3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_x = 1.732$  g cm<sup>-3</sup>,  $\rho(\text{MoK}\alpha) = 3.54$ ,  $\rho(\text{MoK}\alpha) = 7.6$  cm<sup>-1</sup>,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$  Å. The crystals are small, very dark green, square prisms. One, ca.  $0.10 \times 0.12 \times 0.25$  mm was mounted on a glass fibre and, suspected of being slightly  $z$ -axis sensitive, was coated in epoxy resin. After photographic examination, accurate cell dimensions were refined from the goniometer settings of 25 reflections having  $\theta$  ca.  $10^\circ$  on an Enraf-Noddy CAD4 diffractometer (using monochromated Mo-radiation). Diffraction intensities were recorded to  $2\theta_{\text{max}} = 20^\circ$ , beyond which there were few observable reflections. Corrections were made for Lorentz +  $\mu$  polarisation effects, and no attempt was made to correct for absorption or extinction. Absorption corrections were made by the  $\psi$  scan method. 3473 unique reflections were entered into the SHELX program system<sup>2</sup> for structure determination (by the heavy atom method) and refinement (by full block matrix least-squares methods). At convergence,  $R = 0.031$ ,  $R_w = 0.034$  for 2664 reflections (with  $I > 3\sigma$ ) weighted  $w = \sigma_p^{-2}$ . (For the 1037 reflections with  $I > 2\sigma$ ,  $R = 0.034$ ,  $R_w = 0.035$ ). Hydrogen atoms were included in idealised positions (the methyl group H-atoms in staggered arrangement), and their parameters were set to ride on those of their bonded C-atoms. Scattering factors for neutral atoms were used.<sup>3</sup> Computer programs, as listed in reference 9, were adapted for, and run on, a VAX-11/750 machine at G.C.R.L., Lincolnshire. Atomic co-ordinates, bond lengths and angles, and thermal parameters have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre. See Notice in Authors, Issue No. 1.

$[\text{Ru}(\text{SC}_2\text{F}_5(\text{F}-2))(\text{SC}_2\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  ( $\mu_{\text{eff}} = 1.9$   $\mu_B$ ; a.s.r. rhombic signal,  $g$  values ca. 2.11, 2.09, and 2.00 in frozen  $\text{Cl}_2/\text{Cl}_2$ ) has been determined as shown in Figure 1, which includes selected bond distances and angles. The important feature of this structure is the intersection of a 2-fluorine of one  $\text{SC}_2\text{F}_5$  ligand with the metal to create an S-F chelate ligand,

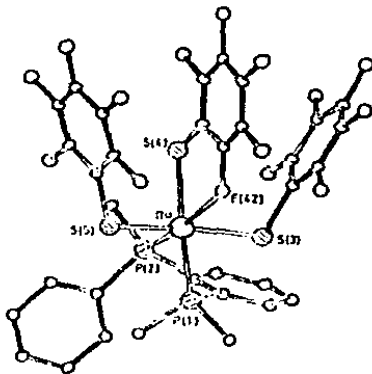


Figure 1. Structure of  $[\text{Ru}(\text{SC}_2\text{F}_5(\text{F}-2))(\text{SC}_2\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . Principal bond dimensions (Å and  $^\circ$ ): Ru-F(42) 2.457(6), Ru-S(1) 2.321(3), Ru-S(4) 2.419(3), Ru-S(5) 2.321(3), Ru-P(1) 2.354(3), Ru-P(2) 2.276(3), C(42)-F(42) 1.317(4); S(4)-Ru-F(42) 36.4(7), S(5)-Ru-F(4) 95.0(1), S(5)-Ru-F(42) 87.0(1), S(4)-Ru-P(2) 94.1(1), P(1)-Ru-(42) 55.1(2), P(2)-Ru-P(1) 94.4(1).

thus achieving six co-ordination in an approximately octahedral arrangement. The Ru-F distance of 2.489(6) Å (cf. calc. 2.7 Å for F (van der Waals' radius) + Ru (atomic radius))<sup>7</sup> implies a moderate bond strength for the interaction, which is to our knowledge the first characterised example of a fluorine attached to carbon interacting with a metal (an 'agostic' C-F).<sup>8</sup> Two Ir-X-C (X = Br or I) interactions have been structurally characterised.<sup>9</sup>

A further feature of this structure is that the  $C_6F_5$  groups of S(3) and S(5) are eclipsed about the  $S \cdots S$  vector; they are thus aligned with the central chelating ligand to form, as close as possible, a stacked pattern.

Ruthenium-H-C interactions are known in complexes; for example the compound  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  complexed octahedral co-ordination at the metal by interaction of a 2-hydrogen of a phenyl group.<sup>3</sup> Treatment of this complex with  $[Pt(SC_2F_5)_2]$  gives  $[Ru(SC_2F_5)_2(PPh_3)_3]$  which has two such C-H-Ru interactions giving octahedral co-ordination (X-ray structure).<sup>8</sup>

We find that the compounds  $[M(SC_2F_5)_2(F-2)]$  ( $SC_2F_5$ )( $PR_3$ )<sub>2</sub> have a potentially rich chemistry. For example, they react with CO to give adducts and in the presence of zinc these are reduced to give *trans*- $[M(SC_2F_5)_2(CO)_2(PR_3)_2]$ . These and other products of reactions with small molecules will be described in detail at a later date.

We are grateful to CONACYT (Mexico) for financial support.

Received, 13th October 1986; Com. 1459

#### References

- 1 D. Cruz-Garrits, J. Leal, R. L. Richards, and H. Torres, *Transition Met. Chem.*, 1983, 8, 127; D. Foray, C. Shortman, and R. L. Richards, *Polyhedron*, 1986, 5, 359 and references therein.
- 2 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 3rd edn., 1960.
- 3 M. Brookhart and M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, 1980, 153, 395.
- 4 M. L. Burk, R. H. Crabtree, and E. M. Holt, *Organometallics*, 1984, 3, 634.
- 5 S. J. La Placa and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 772.
- 6 A. Hilt and D. L. Hughes, unpublished.
- 7 G. M. Sheldrick, SHELX-76 Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, 1976.
- 8 'International Tables for X-ray Crystallography', Kynoch Press, Birmingham, 1974, vol. 4, pp. 59 and 149.
- 9 S. M. Anderson, D. L. Hughes, and R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 245.

# Pentafluorothiophenolate derivatives of cobalt(II) and nickel(II). The molecular structure of $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$

R. M. Canalá, M. E. Cuello, D. Cruz-Garriz\* and H. Tizjens

División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM, 04510, México, D.F., México

J. L. Brismo and J. E. Piniella

Departamento de Cristalografía, Universidad Autónoma de Barcelona, Bellaterra (Barcelona), Spain

G. Germain

Unité de Chimie Physique Moléculaire et de Cristallographie, Université de Louvain, 1 Place Louis Pasteur, Louvain-La-Neuve, Belgium

## Summary

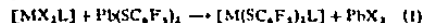
The tetrahedral compounds  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{L}]$  ( $\text{L} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ,  $n = 1, 2$  and 3) and the square-planar compound  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$  have been obtained by mathematical reactions of  $[\text{MX}_2\text{L}]$  ( $\text{M} = \text{Co}$  or  $\text{Ni}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  or  $\text{Br}$ ) and  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ . The reaction of penta-coordinate  $[\text{CoCl}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$  and the lead salt yields  $[\text{CoCl}_2\text{L}]$  and  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{L}]$ . Magnetic moments, u.v. data (both in solution and solid state) and the crystal and molecular structure of the nickel compound are reported.

## Introduction

Organo-sulphur derivatives of transition metals are the focus of increasing attention, not only due to the interest in their singular chemical and structural properties but also because these species play an important role in several biological and catalytic processes<sup>1-7</sup>.

Thiolates of transition metals have been known for many years, and represent the most common class of metallo-sulphur compounds. Thiolate groups are, in general, highly polarizable, and as a consequence, tend to behave as bridging ligands between metal centres, giving rise to polymeric compounds<sup>8,9</sup>. However, this tendency is markedly reduced when the electronegativities of the sulphur substituents are increased, probably as a consequence of the diminished availability of the donor atom lone pairs to form coordinated bonds. To date, a considerable number of monometal complexes have been reported with fluorinated thiolates<sup>10-12</sup>.

As part of a project to study the chemistry of metal thiolates when these groups have fluorinated substituents, we have examined some cobalt(II) and nickel(II) compounds obtained by the metathesis reaction (1)



In reaction (1),  $\text{M} = \text{cobalt(II)}$  or  $\text{nickel(II)}$ ,  $\text{X} = \text{halogen}$  and  $\text{L} = \text{tertiary diphosphine}$ . Other derivatives of cobalt and nickel with pentafluorothiophenolate have been described<sup>10-12</sup>. The synthesis and some properties of these complexes are discussed in this paper.

## Experimental

I.r. spectra were obtained as Nujol mulls using CaF<sub>2</sub> plates in the 600–200  $\text{cm}^{-1}$  range and KBr pellets in the 4000–600  $\text{cm}^{-1}$  region, using a Perkin-Elmer 240-B spectrometer. Electronic spectra were obtained from  $\text{Me}_2\text{CO}$  solutions (ca.  $10^{-3}$  M) using a Spectronic-200 spectrometer or in solid state, using the diffuse reflectance technique with a Cary 14 spectrometer. Magnetic susceptibilities were determined by the Gouy method. Microanalyses were performed by the Analytical Chemistry Department, DEFG, Facultad de Química, UNAM.

$[\text{CoBr}_2(\text{dppm})]^{13}$  (dppm = bis(diphenylphosphino)methane),  $[\text{CoCl}_2\text{L}]^{14}$  ( $\text{L} = \text{bis}(1,2\text{-diphenylphosphino})\text{ethane}$  or dpe; or  $\text{bis}(1,3\text{-diphenylphosphino})\text{propane}$  or dpp),  $[\text{CoCl}(\text{dpe})_2\text{Cl}]^{15}$ ,  $[\text{NiCl}_2(\text{dpe})]^{16}$  and  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2^{17}$  were prepared according to published methods.

All reactions were carried out under an atmosphere of dry,  $\text{N}_2$ -free  $\text{O}_2$ , using Schlenk techniques. All complexes were obtained under similar conditions and the following procedure is typical.

### *Bis(pentafluorothiophenolato)bis(1,2-diphenylphosphino)ethane-cobalt(II)*

$[\text{CoBr}_2(\text{dpe})]$  (0.2 g, 0.331 mmol) and  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$  (0.2 g, 0.330 mmol) were dissolved in  $\text{Me}_2\text{CO}$  (30  $\text{cm}^3$ ) and the mixture was stirred at room temperature for 4 h.  $\text{PbBr}_2$  was filtered off and  $\text{Et}_2\text{O}$  (15  $\text{cm}^3$ ) was added to the solution which was held at 0°C for 24 h. Green crystals were thus obtained.

### *Crystal data for $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ .*

Monoclinic, group  $\text{P2}_1/\text{n}$ ;  $Z = 4$ ;  $a = 18.441(4)$ ,  $b = 12.790(2)$ ,  $c = 16.189(4)$  Å,  $\beta = 108.71(2)^\circ$ ;  $V = 3616.5$  Å<sup>3</sup>,  $D_x = 1.57$   $\text{g cm}^{-3}$ ;  $F(000) = 1728$   $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$  Å. A total of 3359 reflections were measured and 1638 considered significant ( $I \geq 2.5\sigma(I)$ ). Index range  $h, -20$  to  $20$ ,  $k, 0$  to  $14$  and  $l, 0$  to  $18$ . The  $-1, -3, -1$  reflection was used as check reflection for each of 55 reflections. The structure was determined by direct methods (MULTAN)<sup>18</sup> after applying Lorentz polarization corrections. Refinement was carried out by least-square methods (SHELX-76)<sup>19</sup> using blocked full matrix. The positions of the H atoms were calculated and floated on the adjacent C atoms,

\* Author to whom all correspondence should be directed.

Compound	Colour	$\lambda_{max}$ (Å)	Found (calcd) % C H	$\mu_{eff}$ ( $M_B$ )
[Co(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (dpm)]	green	109-116	53.3(52.8) 2.5(2.6)	4.4
[Co(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (dpe)]	green	103-109	52.1(53.3) 2.7(2.8)	4.99
[Co(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (dpp)]	blue	189-193	53.2(53.9) 3.0(3.0)	4.53
[Ni(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (dpe)]	red-orange	216-218	52.9(52.8) 2.2(2.6)	-

Table 2. Electronic spectra of pentafluorothiolato-derivatives

Compound	$\lambda, nm(\epsilon, cm^{-1} M^{-1})$
[Co(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (dpm)]	645.3(311)
	590.0(211)
[Co(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (dpe)]	637.0(458)
	588.0(267)
[Co(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (dpp)]	637.9(461)
	586.4(297)
[CoCl <sub>2</sub> (dpm)] <sup>14</sup>	647.0(273)
	587.0(151)
[CoBr <sub>2</sub> (dpm)] <sup>14</sup>	680.8
	638.0(217)
	592.0(142)
	464.5(226)
[CoCl <sub>2</sub> (dpp)] <sup>11</sup>	672.1(186)
	595.1(243)
[CoBr <sub>2</sub> (dpp)] <sup>11</sup>	763.7(974)
	659.3(955)
	619.5(1171)

assuming C-H = 1.08 Å and fixed temperature factor of 8.9 Å<sup>2</sup>. The final conventional R value was 0.042.

#### Discussion

The complexes prepared and the corresponding analytical data are shown in Table 1. All compounds were obtained following reaction (1) as crystalline, air-stable solids.

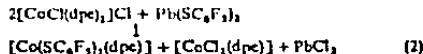
The electronic absorption bands of the cobalt compounds are shown in Table 2, together with corresponding parameters of similar halogenated complexes with which they are compared. In agreement with the data, the cobalt derivatives have been formulated as monomeric species.

The magnetic moments of the compounds lie in the 4.4 to 4.9  $M_B$  range, and are typical of cobalt(II) complexes with a pseudo-tetrahedral structure. This geometry is also indicated by the electronic spectroscopy. These studies were performed both in solution and in the solid state using the diffuse reflectance technique, to detect structural changes associated with the state of the samples. However, in no case were significant differences detected. The absorption patterns corresponding to [Co(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>L] (X = Cl or Br) (Table 2), in which the bands in the 13000-17000  $cm^{-1}$  region have been associated to the  $^4A_1 - ^4T_1$  transition in a tetrahedral geometry.

\* Atomic coordinates together with lists of structure factors and anisotropic thermal parameters have been deposited with the editor.

For [CoX<sub>2</sub>L]X (X = Cl, Br or SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, L = dpm or dpp),  $\lambda_{max}$  appears in the order: Cl > Br > SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, which, considering the nephelauxetic effect, can be interpreted as an increase in the covalent character of the metal-ligand bond from Co-Cl to Co-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>. The electronic spectra also allow the assignment of a spectroscopic series according to the backbone between phosphorus atoms: CH<sub>2</sub> > Cl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> > CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. Similar observations have been previously reported<sup>10,11</sup>.

In 1973, Stalick, Corfield and Meck<sup>12,13</sup> found that [CoCl(dpe)]<sup>+</sup>, in solution, showed an equilibrium between the square pyramid and the trigonal bipyramidal structures, both of which have been isolated and resolved in the solid state. Reaction 2 was carried out in order to study the effect of (SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sup>-</sup> in this system,



Instead of producing a pentacoordinate compound, analogous to the starting material, reaction (2) yielded a mixture of [CoX<sub>2</sub>(dpe)] (where X = Cl or SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>). Although there is no evidence regarding the mechanism of reaction, it is reasonable to relate the observed behaviour with the apparently larger *trans* effect of SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub><sup>-</sup> compared with that of chloride. This difference could destabilize the triangular bipyramid in which a (SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sup>-</sup> axial group has replaced the chloride ion in a position *trans* to a phosphorus atom, promoting an intramolecular rearrangement, with diphosphine ligand elimination and formation of the more stable tetracoordinate complex. In this way it is important to note that cobalt compounds in which diphosphines are bound to the metal through a single phosphorus atom, are well known<sup>14</sup>.

The compound [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(dpe)] has been reported previously<sup>14</sup>, although prepared by an alternative synthesis. However, the majority of transformation represented by reaction (3) yield polymeric substances, the interaction of



[NiCl<sub>2</sub>(dpe)] with Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> produces the monometallic substituted compound. In view of the scarcity of structural data on this type of fluorinated complex, an X-ray diffraction study was undertaken.

Table 3 shows relevant interatomic bond lengths and angles. The molecular structure and the numbering scheme are depicted in Figure 1, and a stereoscopic view of the crystal packing is shown in Figure 2.

The results show the molecule of [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(dpe)] to be essentially square-planar, with S(1)-Ni-P(2) and S(2)-Ni-P(1) angles of 172.4° and 171.9°, respectively. Distances from the least-squares plane defined by the atoms

Table 3. Relevant bond length and angles of [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(dpe)] (standard deviations in parentheses)

Bond lengths (Å)	Bond angle (°)		
Ni-S(1)	2.218(3)	S(1)-Ni-S(2)	101.6(1)
Ni-S(2)	2.216(3)	S(1)-Ni-P(1)	86.1(1)
Ni-P(1)	2.182(3)	S(1)-Ni-P(2)	171.4(1)
Ni-P(2)	2.193(3)	S(2)-Ni-P(1)	171.9(1)
S(1)-C(7)	1.764(10)	S(2)-Ni-P(2)	86.8(1)
S(2)-C(1)	1.761(10)	P(1)-Ni-P(2)	85.7(1)
P(1)-C(14)	1.796(13)	Ni-S(2)-C(1)	111.5(3)
P(1)-C(17)	1.824(10)	Ni-S(1)-C(7)	112.0(3)
P(1)-C(18)	1.835(11)	Ni-P(1)-C(14)	113.4(3)
P(2)-C(13)	1.823(13)	Ni-P(1)-C(18)	108.4(4)
P(2)-C(16)	1.783(10)	Ni-P(2)-C(13)	114.8(3)
P(2)-C(17)	1.842(10)	Ni-P(2)-C(17)	109.7(3)
C(17)-C(18)	1.378(14)	P(2)-C(17)-C(18)	104.4(7)

Least-squares plane calculation. Plane defined by Ni, S(1), S(2), P(1), P(2). Equation of plane (in crystal space)  $-6.939x - 0.794y + 16.12z = 0.3747$ . Minimum deviation (Å) Ni 0.0025; S(1) 0.0456; S(2)  $-0.0465$ ; P(1)  $-0.0540$ ; P(2) 0.0525.

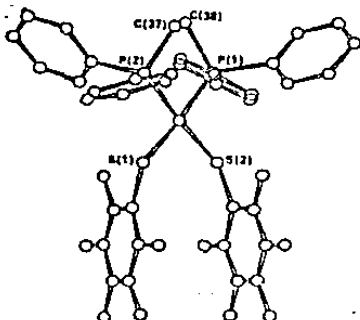


Figure 1. Molecular structure and numbering scheme.



Figure 2. Stereoscopic view of the crystal packing.

Ni, S(1), P(1) and P(2) are given in Table 3. On the other hand, the Ni-S-C angles, 111.5° and 112.0°, indicate a quasi-tetrahedral environment around the sulphur atoms. Both the Ni-P(2.19 Å and 2.181 Å) and the Ni-S(2.218 Å and 2.216 Å) distances are practically equal, as expected for a symmetrical molecule, and are within normal values.

#### Acknowledgements

Drawings were made using the ESTER program developed by Professor W. Gaete (Inorganic Chemistry Department, Universidad Autónoma de Barcelona). The authors are indebted to CONACYT (PCC BBNA-020927), Intercambio Académico UNAM and CSIC for financial support.

#### References

- (1) G. Dance, *Inorg. Chem.*, **20**, 1487 (1981).
- (2) K. S. Hagen, D. W. Stephan and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **21**, 2928 (1982).
- (3) D. Coucouvanis, M. Kanatzidis, E. Simhon and N. C. Baenzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1874 (1982).
- (4) J. M. Dawson, J. Whelan and D. Bosnich, *Inorg. Chem.*, **20**, 1081 (1981).
- (5) T. E. Wolf, J. M. Berg and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **20**, 174 (1981).
- (6) K. S. Hagen and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **23**, 418 (1984).
- (7) D. Cruz-García, J. Leal, R. L. Richards and H. Torrents, *Transition Met. Chem.*, **8**, 127 (1983).
- (8) M. H. D. Studdard and R. E. Townsend, *J. Chem. Soc. (A)*, 2719 (1970).
- (9) R. Salcedo and H. Torrents, *Transition Met. Chem.*, **5**, 247 (1980).
- (10) W. Beck, K. H. Stetter, S. Tadros and K. E. Schwarzhardt, *Chem. Ber.*, **100**, 3944 (1967).
- (11) W. Beck, W. P. Fehlhammer, K. H. Stetter and S. Tadros, *Chem. Ber.*, **100**, 1955 (1967).
- (12) G. Ior and G. Natle, *J. Organometal. Chem.*, **26**, C33 (197).
- (13) W. Beck and K. Stetter, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **383** (1966).
- (14) K. K. Chow and C. A. McAuliffe, *Inorg. Chim. Acta*, **14**, 121 (1975).
- (15) W. D. Horrocks, G. R. VanHecke and D. W. Hall, *Inorg. Chem.*, **6**, 694 (1967).
- (16) G. Booth and J. Chats, *J. Chem. Soc. (A)*, 3238 (1965).
- (17) M. E. Peach, *Can. J. Chem.*, **46**, 2699 (1968).
- (18) P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq and M. M. Woolfson *MULTAN80, A system of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, Univ. York (England) and Louvain (Belgium), 1980.
- (19) G. M. Sheldrick, *A Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge (England), 1976.
- (20) J. C. Cloyd and D. W. Meek, *Inorg. Chim. Acta*, **6**, 480 (1972).
- (21) K. K. Chow and C. A. McAuliffe, *Inorg. Chem.*, **14**, 5 (1975).
- (22) J. K. Stilleck, P. W. R. Curfield and D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **12**, 1668 (1973).
- (23) Q. B. Bao, S. J. Landon, A. L. Rheingold, T. B. Brill and T. M. Hailer, *Inorg. Chem.*, **24**, 900 (1985).
- (24) V. W. Beck and S. Tadros, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **375**, 231 (1970).

#### C A P I T U L O IV: PARTE EXPERIMENTAL

Todas las reacciones descritas se llevaron a cabo en línea doble de vacío-nitrógeno, a través de la técnica Schlenk. Los disolventes empleados se purificaron previamente a su utilización, siendo refluídos y destilados bajo nitrógeno.

Los espectros de Infrarrojo se realizaron en el Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado, en un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer Modelo 1330.

Los análisis elementales, los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón,  $^{31}\text{P}$  y  $^{19}\text{F}$ , así como los espectros de resonancia paramagnética electrónica (EPR) y la resolución de estructuras de rayos X, se realizaron en el Centro de Fijación de Nitrógeno de la Universidad de Sussex, Inglaterra,



con la colaboración de Adrian Hills y David Hughes.

Los espectros de RMN se realizaron en un espectrómetro Varian XL-100 y las estructuras de rayos X se resolvieron a través de un difractómetro Enraf-Nonius (CAD-4), con radiación de Mo monocromada. Las coordenadas de los átomos de rutenio fueron calculadas a partir de un mapa de Patterson y los átomos no hidrogenoides remanentes fueron localizados en mapas de densidad electrónica y diferencial de Fourier.

Se realizaron asimismo correcciones de efecto de polarización de Lorentz y procesamiento de datos con sistema de programación SHELX hechos en una computadora VAX11/750.

La preparación de  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ , se hizo de acuerdo a los datos publicados por Stephenson y Wilkins<sup>(5)</sup>, basados en una comunicación personal de Vaska, quien sintetizó el compuesto por primera vez en 1964<sup>(6)</sup>.

La obtención de los complejos tipo  $\text{UGL} - [\text{RuCl}_3(\text{PR}_3)_3] \text{PR}_3$ :  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$  y  $\text{PMePh}_2$ , se llevó a cabo según el método experimental descrito por Chatt et al en 1969<sup>(21)</sup>.

#### IV-1 COMPUUESTOS INSATURADOS (NO CARBONILICOS)

IV.1.1 Con  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$  constante y  $\text{PR}_3$  variable:

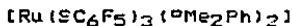
Ver datos analíticos en tabla IV-1.

$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$ :

Bis(pentafluorotoluenolato)bis(trifenilfosfina)rutenio(II):

De la reacción entre  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0.4 g ; 0.417 mmol) disueltos en 25 ml. de acetona con 0.252 g (0.417 mmol) de

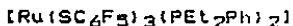
$Pb(SC_6F_5)_2$  se obtiene bajo agitación y a temperatura ambiente, una disolución azul oscuro de la que, transcurridas dos horas de reacción, se filtra el  $PbCl_2$  precipitado. La disolución se lleva a sequedad y se agregan 35 ml. de mezcla THF/MeOH (1:6). Precipita y se filtra una cantidad de trifenilfosfina equivalente a uno de estos ligantes. Se obtienen cristales azul-violeta oscuros.



Bisdimetilfenilfosfinatris(pentafluorotiofenolato)Ru(III):

A la disolución café de *mer*- $[RuCl_3(PMe_2Ph)_3]$  (0.3 g; 0.4968 mmol) en 25 ml. de acetona, se agregan 0.45 g (0.7433 mmol) de  $Pb(SC_6F_5)_2$  con agitación y a temperatura ambiente. Se dejan reaccionar por dos horas. Se obtiene una disolución verde oscuro de la que precipita y se filtra  $PbCl_2$ .

La disolución se condensa a un tercio del volumen original y se recrystaliza agregando 10 ml de etanol.



Bisdialilfenilfosfinatris(pentafluorotiofenolato)Ru(III):

Se agregan 0.45 g, (0.7433 mmol.) de  $Pb(SC_6F_5)_2$  a una disolución de *mer*- $[RuCl_3(PEt_2Ph)_3]$  (0.3 g; 0.4968 mmol.) en 25 ml de acetona y la mezcla se agita a temperatura ambiente por dos horas. Se filtra el cloruro de plomo formado y la disolución verde musgo resultante se evapora a un tercio bajo presión reducida. Se agregan 10 ml. de etanol, con precipitación de un producto verde que se filtra.

COMPUESTO	Rend. %	Color	Análisis <sup>a</sup>		P.F. <sup>b</sup> °C
			%C	%H	
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$	90	azul	55.4(56.5)	2.7(2.9)	160-167
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	64	verde	40.9(41.9)	2.0(2.2)	172-178
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$	32	verde	41.2(40.6)	2.5(2.7)	130-135
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PPh}_3)_2]$	61	verde	55.1(55.5)	3.7(3.8)	137-139
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{FH}_4)_3(\text{PPh}_3)_2]$	34	verde	64.6(64.4)	5.2(4.2)	>250

a. - Valores teóricos entre paréntesis.

b. - Sin corregir. Con descomposición.

TABLA IV-1 .- Datos analíticos correspondientes a compuestos tipo  $[\text{Ru}(\text{SR})_n(\text{PR}_3)_m]$ . n: 2 ó 3.  
(Ver datos espectroscópicos en Tabla II-1).

- b.- Con  $SR^-$  variable,  $PPh_3$  constante:  
Ver datos analíticos en Tabla IV-2.

Las reacciones efectuadas para obtener compuestos tipo  $[Ru(SR)_n(PPh_3)_2]$  ( $n$ : 2 ó 3), se realizaron de igual forma a la del método descrito a continuación para el derivado con  $SC_6F_4H^-$ .



A una disolución de 0.2 g (0.208 mmol) de  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  en acetona (café), se agregan 0.1187 g (0.208 mmol) de  $Pb(SC_6F_4H)_2$ , con agitación y a temperatura ambiente. Al cabo de dos horas, se forma una disolución verde oscuro, donde precipita y se filtra el cloruro de plomo.

La disolución se condensa a 1/4 del volumen original y se recristaliza agregando 10 ml. de hexano. Se obtienen cristales verde oscuro.

## II. COMPUESTOS DICARBONILICOS:

- a.- Con  $SC_6F_5^-$  constante;  $PR_3$  variable.  
Ver datos analíticos en Tabla IV-3.

Con el fin de facilitar la identificación de los diferentes isómeros que se aislaron para cada fosfina y tiof, se repite en la siguiente página la figura II-4, correspondiente a los cinco distintos isómeros cis-trans de los compuestos tipo

COMPUESTO	Conf.	Rend. %	P.F °C	Análisis	
				%C	%H
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	II	62	171-174	56.7(55.6)	2.4(2.8)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	III	60	169-168	56.1(55.6)	2.7(2.8)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$	IV	67	151-153	45.8(45.9)	3.1(3.3)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PET}_2\text{Ph})_2]$	III	32	132-135	44.3(45.9)	3.1(3.3)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PET}_2\text{Ph})_2]$	I	54	130-133	47.0(45.0)	2.9(3.3)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$	I	40	120-121	48.2(50.2)	2.4(2.7)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$	II	42	134-136	49.0(50.2)	2.4(2.7)
* Todos los compuestos son amarillos o amarillo-anaranjado.					

TABLA IV-2.- Datos analíticos correspondientes a los compuestos tipo  $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ .

ESTA TERCERA PARTE  
 SALVA DE LA LIBRERIA

COMPUESTO	Rend. %	P.F.* °C	Análisis	
			%C	%H
$[Ru(SC_6F_4H)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$	72	193-198	55.46(57.52)	3.4(3.1)
$[Ru(SC_6FH_4)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$	33	122-125	64.30(64.20)	4.3(4.1)
$[Ru(SC_6H_5)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$	68	117-121	65.80(66.70)	4.7(4.4)
$[Ru(SCH_3)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$	56	235-238	61.00(61.90)	4.5(4.6)
$[Ru(SBu^t)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$	40	214-218	63.80(64.40)	5.2(5.6)
<p>* Todos los compuestos funden con descomposición. Valores sin corregir.</p> <p>Todos los compuestos adquieren preferentemente las configuraciones I ó II.</p>				

TABLA IV-3.- Datos analíticos de compuestos tipo  $[Ru(SR)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$

amalgamado con mercurio y se hace pasar corriente de CO por seis horas a temperatura ambiente. La disolución pasa a amarillo-naranja; se concentra bajo presión reducida a 1/2 del volumen original y se agregan 10 ml. de hexano para lograr la precipitación de cristales amarillo intenso.

cis-[Ru(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] . Configuración I ó II.  
cis-dicarbonilbis(pentafluorotiofenolato) bistrifenilfosfina Ru (II).

Este compuesto se aisla procediendo de forma análoga a la descrita para el isómero anterior (configuración III), pero pueden emplearse indistintamente [RuCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MeOH] o [RuCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>] como precursores halogenados.

trans-[Ru(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PEt<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] . Configuración IV.  
trans-dicarbonilbis(diethylfenilfosfina)  
bispentafluorotiofenolatoRu(II).

0.25 g (0.431 mmol.) de trans-[RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PEt<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] se disuelven en 30 ml de acetona y se agregan 0.263g (0.431 mmol.) de Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, con agitación y a temperatura ambiente. Se filtra el cloruro de plomo formado a partir de la disolución, la cual, al cabo de dos horas de reacción ha pasado de amarillo pálido a amarillo intenso.

La disolución se concentra a 1/6 del volumen original y se agregan 5 ml de metanol seco. Se obtiene un precipitado amarillo claro que se filtra, se seca y se recristaliza de mezcla acetona/metanol 50:50. Se obtienen cristales amarillos.

**cis-[Ru(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PEt<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]. Configuración III.  
**cis**-dicarbonilbis(dietilfenilfosfina)  
**bis**pentafluorotiofenolatoRu(II).**

De la reacción entre mer-[LRuCl<sub>3</sub>(PEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (0.2g ;0.431 mmol.), disuelto en 25 ml. de acetona (color café) y 0.2573 (0.431 mmol.) de Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> se obtiene, bajo agitación y a temperatura ambiente, una disolución verde oscuro de la que precipita el cloruro de plomo formado. La disolución se lleva a sequedad, se agregan 20 ml. de mezcla MeOH:acetona 1:1, y granalla de cinc amalgamado con mercurio.

Al pasar corriente de monóxido de carbono durante 4 horas, se obtiene una disolución amarillo-naranja. Se filtra el exceso de Zn y PbCl<sub>2</sub> presentes, y se condensa a 1/6 del volumen original. Se obtienen monocristales anaranjados.

**cis-[Ru(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PMePh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Configuración II.  
**cis**-dicarbonilbis(difenilmetilfosfina)  
**bis**pentafluorotiofenolatoRu(II).**

Se disuelven 0.3 g (1.15 mmol.) de RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O en 30 ml. de etanol y se agregan 1.2 g (6 mmol) de metildifenilfosfina. La mezcla se calienta a reflujo por aproximadamente 5 minutos. La disolución, originalmente obscura, cambia a verde en este periodo de tiempo. Se agregan 0.9 g (0.260 mmol.) de Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> y la mezcla se mantiene bajo agitación y a temperatura ambiente bajo atmósfera de monóxido de carbono durante 5 horas. La disolución verde cambia a amarillo, con precipitación de PbCl<sub>2</sub>, que se filtra. Se lleva a sequedad y el residuo se recristaliza de



acetona:MeOH 1:1 para dar cristales amarillos.

b.- Con  $SR^-$  variable y  $PPh_3$  constante.

(Todos los compuestos adquieren configuración II o I)  
 $SC_6F_4H^-$ ,  $SC_6FH_4^-$ ,  $SC_6H_5^-$ ,  $SCH_3^-$ ,  $Sbut^-$

Todos los derivados de Ru(II) tipo  $[Ru(SR)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$ , se aislaron siguiendo el mismo procedimiento experimental. A continuación, se describe como ejemplo, la síntesis del derivado dicarbonílico con  $SC_6F_4H^-$ . Los datos analíticos se anotan en la Tabla IV-5.

cis- $[Ru(SC_6F_4H)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$

cis-dicarbonilbis(pentafluorotiofenolato)bistrifenilfosfina  
Ru(II)

Se disuelven 0.2 g (0.208 mmol.) de  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  en 25 ml. de acetona, obteniéndose una disolución café. Se agregan 0.1187 g (0.208 mmol.) de  $Pb(SC_6F_4H)_2$  y la mezcla se hace pasar por corriente de monóxido de carbono por 18 horas. Se filtra el cloruro de plomo formado en el seno de la disolución, la cual ha cambiado a amarillo claro durante el transcurso de la reacción. Se lleva a sequedad y por adición de 10 ml. de mezcla cloroformo:hexano 1:1, se recristaliza el producto amarillo claro deseado.

C A P I T U L O V: BIBLIOGRAFIA

- 1.- Chianelli, R.R., Advances in Catalytic Chemistry, Salt Lake City UT. Vol. II (1982). Blar, P.J. y Dilworth, J.R., Coord. Chem. Rev. 121, 26 (1987).
- 2.- Cruz-Garriz, D., Leal, J., y Torrens, H. Trans. Met. Chem. 2, 284 (1984). Henderson, R.A., Hughes, D.L., Richards, R.L. y Shortman, C., J.C.S. Dalton Trans. 1115 (1987).
- 3.- James, B.R., Thompson, R.K., y Wang, D.K.W., Inorg. Chem. Acta. 22, , L.237 (1978)
- 4.- Werner, H., Esterveias, M.A. y Otto, H., Organometallics. 5, 2295 (1985).
- 5.- Stephenson, T.A. y Wilkinson, G.J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 945-956 (1966).

- 6.- La Placa, S.J. e Ibers, J.A. Inorg. Chem. 4, 778 (1965).
- 7.- Nyholm, R.S. Proc. Chem. Soc. 273 (1961). (Tomado de referencia 2).
- 8.- Litvin, E.F., Freidlin, L. y Karimov, K.G. Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1853 (1972) [Chem. Abstr. 22, 151382 (1972)].
- 9.- Litvin, E.F., Freidlin, L. y Karimov, K.G. Neftekhimiya 12,318 (1972) [Chem. Abstr. 22, 100613 (1972)].
- 10.- Nishimura, S. Ichino, T. Akimoto, A., Tsumeda K. y Mori, H. Bull. Chem. Soc. Jpn. 48 2852 (1975).
- 11.- Freidlin, L., Litvin, E.F. y Karimov, K.G. Zh. Obshch. Khim. 44, 2531 (1974) [Chem. Abstr. 82, 124674 (1975)].
- 12.- Takagi, Y., Teratani, S., Takahashi, S. y Tanaka, K. J. Mol. Catal. 2, 321 (1977).
- 13.- Kolomnikov, I.S., Ioveeva, T.S. y Vol' pin, M.E. Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., 2339 (1972). [Chem. Abstr. 28, 83768 (1973)].
- 14.- Fahey, D.R., J. Org. Chem., 38, 80 (1972).
- 15.- Blum, J. y Pickholtz, Y., Isr. J. Chem. Soc. 723 (1969).
- 16.- Lyons, J.E., J. Chem. Soc. Commun., 562 (1971).
- 17.- Blum, J. y Becker, Y. J. Chem. Soc.. Perkin Trans., 982

(1972).

18.- Descontes, G. y Sabadie, J. J. Bull. Soc. Chim. Ec. (3-4 Pt 2) 153-57 (1978).

19.- Descontes, G. y Sabadie, J. J. Bull. Soc. Chim. Ec. (3-4 Pt 2) 158-62 (1978).

20.- Progress in Inorganic Chemistry. 31, 265 (1964).

21.- Chatt, J., Leigh, G.J. y Mingos, D.M.P. y Paske, J. J. Chem. Soc. (A) 2636 (1962).

22.- Chatt, J., Leigh, G.J. y Mingos, D.M.P., J. Chem. Soc. (A) 1674 (1969).

23.- Chatt, J., Shaw, B.L. y Field, A.E. J. Chem. Soc. (A) 3466 (1964).

24.- Jenkins, J.M., Lupin, M.S. y Shaw, B.L. J. Chem. Soc. (A), 1787 (1966).

25.- Robinson, S.D. y Wilkinson, G. J. Chem. Soc. (A), 300 (1966).

26.- Kingston, J.V. y Wilkinson, G. J. Inorg. Nuclear Chem. 28 2709 (1966).

27.- Bruce, M.I. y Stone, F.G.A. J. Chem. Soc. (A) 1238 (1967).

28.- Collman, J.P. y Roper, W.R. J. Amer. Chem. Soc. 92 4008 (1968).

- 29.- Chatt, J. Leigh, G.J. y Richards, R.L., J. Chem. Soc. Chem. Comm. 515 (1969); Chatt, J., Leigh, G.J. y Richards, R.L. J. Chem. Soc. (A) 2243 (1970).
- 30.- Chatt, J., Melville, D.P. y Richards, R.L. J. Chem. Soc. (A) 1169 (1971).
- 31.- Bell, B., Chatt, J. y Leigh, G.J., J. Chem. Soc. Chem. Comm. 842 (1970).
- 32.- Clarke, R.E. y Ford, P.C. Inorg. Chem. 9, 227 (1970).
- 33.- Lupin, M.S. y Shaw, B.L. J. Chem. Soc. (A) 741 (1968).
- 34.- James, B.R. y Markham, D. J. Chem. Soc. Dalton 2247 (1973).
- 35.- John, P. Chem. Ber. 103 2178 (1970).
- 36.- James, B.R., McMillan, R.S. y Ochiai, E. Inorg. Nuclear Chem. Letters 6 239 (1972).
- 37.- James, B.R. Inorg. Chim. Acta Rev. 4 73 (1970).
- 38.- James, B.R., Markham, L.D. Hui, B.C. y Rempel, G.L. J. Chem. Soc. Dalton 2247 (1973).
- 39.- Armit, P.W. Sime, W.J. y Stephenson, T.A. J. Chem. Soc. Dalton 2121 (1976).
- 40.- Chatt, J. Shaw, B.L. Chem. and Ind. 931 (1960), 290 (1961).

- 41.- Jeffery, J. y Mawby, R.J. J. Organometallic Chem. 40 C42 (1972).
- 42.- Colton, R. y Farthing, R.H. Austical. J. Chem. 20 1283 (1967).
- 43.- Hieber, W. y John, P. Chem. Ber. 103 2161 (1970).
- 44.- Gill, D.F., Mann, B.E. y Shaw, B.L. J. Chem. Soc. Dalton. 311 (1973).
- 45.- Barnard, C.F.J., Daniels, J.A. , Jeffery, J. y Mawby, R.J. J. Chem. Soc. Dalton 553 (1976).
- 46.- Fahey, D.R. J. Org. Chem. 80 (1973).
- 47.- Fahey, D.R. J. Org. Chem. 3343 (1973).
- 48.- Singer, H., Halemer, E., Oehmicken, U., y Dixneuf, P. J. Organomet. Chem. 178, C13 (1979).
- 49.- Pittman, G.U. Catalysis Homogeneous and Heterogeneous, 398-402 . Elsevier (1975).
- 50.- Sosa, P. Tesis de Maestria. Facultad de Quimica. UNAM 1988.
- 51.- Català, R.M. Tesis de Licenciatura. Facultad de Quimica UNAM 1985.
- 52.- Beck, W., y Stetter, K., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 22, 383 (1966)

53.- Beck, W., Fehlhammer, W., Stetter, K., y Tadros, S. Chem. Ber., 100, 3955 (1967).

54.- Català, R.M., Cruz-Garritz, D., Hills, A., Hughes, D., Richards, R., Terreros, P. y Torrens, H. J. Organomet. Chem. C-37 y C-39. 328 (1987).

55.- Brookhart, M. y Green, M.L.H. J. Organomet. Chem., 250 395 (1983) ; Crabtree, R.H. Chem. Rev. 85, 245 (1985).

56.- James, B.R. Inorg. Chim. Acta Rev. 73 (1970).

57.- Català, R.M., Cruz-Garritz, D., Hills, A., Hughes, D., Richards, R., Sosa, P. y Torrens, H. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 261-262 (1987).

58.- Català, R.M., Colsa, M.E., Cruz-Garritz, D., Torrens, H., Briansò, J.L., Pinnella, J. E. y Germain, G. Transition Met. Chem. 12 197-199 (1987).

59.- Jenkins, J.M., y Shaw, F.L. Proc. Chem. Soc., 279 (1963).