



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**Facultad de Química
División de Estudios de Posgrado**



**ESTUDIO DE NUEVOS ISOMEROS DICARBONILICOS
DE RUTENIO.
RUTA ALTERNATIVA DE SINTESIS.**

T E S I S

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

P r e s e n t a

MARIA EUGENIA COLSA GOMEZ

MEXICO, D. F.

1989

M-111324



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado según el tema:



Presidente: Dra. Noráh Barba B.
Vocal: Dr. Juan Manuel Fernández.
Secretario: Dra. Martha Sosa Torres.
1^{er} Suplente: Dr. Hugo Torrens M.
2^o Suplente: Dr. David Díaz.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Inorgánica. DEPg.
Facultad de Química. U.N.A.M.

ASESOR: Dra. Diana Cruz Valverde.

SUSTENTANTE: María Eugenia Colsa Gómez.

A mis padres y hermanos
con muchísimo cariño.

A Ernesto, por su amor,
apoyo y comprensión.

A la memoria de Diana;
"la mejor maestra, colega
y amiga".

A Rosa Mari, Erika, Mónica, Maribel, Aurea,
Hugo, José Antonio, Juventino, Plinio y
Federico, compañeros y amigos del
extraordinario "209".

A las maestras del grupo piloto de
Química General.

Deseo agradecer:

Al Dr. Raymond Richards su invaluable ayuda.

A CONACyT, por el apoyo brindado a través del proyecto Fijación de Nitrogeno, clave PCCBBNA 020927, primero y por la beca que me otorgó, despues.

I N D I C E

Abreviaturas y símbolos.....	1
Introducción.....	2
CAPITULO I. ANTECEDENTES.....	5
I.1. Dímeros de Ru(II) con fosfinas terciarias.....	6
I.2. Compuesto dicarbonílicos de Ru(II) con fosfinas terciarias y halógenos.....	12
I.3. Compuestos de Os(II) y Ru(II) con pseudo- halógenos, fosfinas terciarias y monóxido de carbono.....	17
CAPITULO II. RESULTADOS Y DISCUSION.....	20
II.1. Compuestos dicarbonílicos con metildifenil- fosfina	
II.1.1. Derivado clorado.....	22
II.1.2. Derivados tiolados.....	35
II.2. Compuestos dicarbonílicos con etildifenil- fosfina	
II.2.1. Derivado clorado.....	48
II.2.2. Derivados tiolados.....	58
CAPITULO III. CONCLUSIONES.....	76
CAPITULO IV. PARTE EXPERIMENTAL.....	79
CAPITULO V. BIBLIOGRAFIA.....	90

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS .

IR	Infrarrojo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
EtOH	Etanol
ppm	Partes por millon
TMS	Tetrametil silano
Hz	Hertz
J	Constante de acoplamiento
Ph	Fenil
d	Doblete
m	Multiplete
t	Triplete
pt	Pseudotriplete
AE.	Análisis Elemental
°C	Grados centígrados
δ	Desplazamiento químico (ppm)
$\bar{\nu}$	Frecuencia de vibración (cm^{-1})
$\Delta\bar{\nu}$	Intervalo de frecuencia de vibración

I N T R O D U C C I O N

Desde 1985 y hasta la fecha, en el Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, se desarrolla un proyecto global de investigación donde se estudia la química de compuestos de Ru(II) y Os(II) con fosfinas terciarias, grupos carbonilo y pseudohalógenos. Estos últimos son grupos tiolato que pueden o no estar fluorados (SR = $SC_6F_5^-$, $SC_6HF_4^-$, $SC_6H_4F^-$, $SC_6H_5^-$, etcetera.)

Con el fin de contribuir y ampliar este proyecto, se realizó el presente trabajo, cuyo objetivo principal es buscar rutas alternativas de síntesis para la obtención de compuestos dicarbonil-tiolados de Ru(II), del tipo $[Ru(SR)_2(CO)_2(PR_3)_2]$, a través de la obtención, como primer paso de síntesis, de los análogos clorados.

Estos compuestos clorados con $PR_3 = PMePh_2$ y $PEtPh_2$ se sintetizaron, por medio de la reacción de rompimiento del dímero $[Ru_2Cl_3(PR_3)_6]Cl$.

En el capítulo I se hace una breve reseña de aquellos compuestos de Ru(II) y Os(II) que, de alguna manera se encuentran relacionados con este estudio, así como de su comportamiento químico.

En el capítulo II se exponen los resultados espectroscópicos y analíticos obtenidos, así como la discusión y unificación de éstos, que dan lugar a la caracterización de los compuestos sintetizados.

Las conclusiones del trabajo se anotan en el capítulo III.

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

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

A B S T R A C T

Since 1985 a research group in the Department of Inorganic Chemistry (UNAM) has been working on a program dealing with Ru(II) and Os(II) compounds with tertiary phosphines, carbonyl and pseudohalogens. The latter, are thiolate groups some of which

have fluorine substituents. (SR = SC_6F_5^- , SC_6H_5^- , SC_6HF_4^- , $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}^-$, etcetera)

The main purpose of the present research is to find new synthetic routes for compounds of the type $[\text{Ru}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ using their chloro analogues as starting material. The chloro derivatives with PMePh_2 and PEtPh_2 were synthesized by cleavage of the dimers $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PR}_3)_6]\text{Cl}$.

Chapter I is a brief review of those Ru(II) and Os(II) compounds related to this work.

In chapter II the spectroscopic and analytical data leading to the characterization of the synthesized compounds are discussed.

The most relevant conclusions of this work are shown in chapter III.

Chapter IV deals with the experimental part.

References can be found in chapter V.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

El estudio de compuestos de rutenio con fosfinas y otros ligantes, se remonta a principios de los años sesentas generándose, a partir de entonces y hasta nuestros días, una gran cantidad de especies que han enriquecido el conocimiento de la química de coordinación y organometálica para este elemento y otros del grupo del platino.

A lo largo de estos años, se ha acumulado una gran cantidad de información, tanto física como química. Un ejemplo representativo son las series de datos espectroscópicos de los compuestos del tipo $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ donde X = Cl, Br, I y $\text{PR}_3 =$

PMe_2Ph , PEt_2Ph , PMePh_2 , PEtPh_2 , a través de los cuales es posible elucidar estructuras de distintos isómeros, con relativa facilidad.

De la misma forma, en la actualidad se pueden sintetizar compuestos de rutenio con ciertas características de manera que, dada la experiencia previa, puede suponerse que funcionan como catalizadores potenciales.

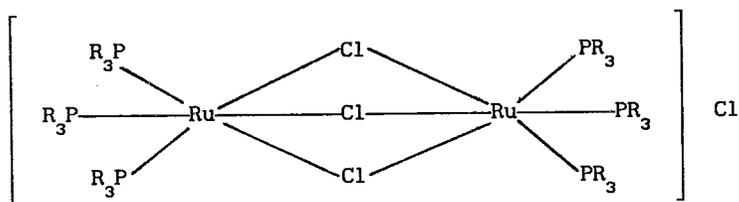
A continuación se resume el desarrollo histórico de esta parte de la química, en forma cronológica, centrandó nuestra atención en los compuestos precursores del presente trabajo; dímeros de Ru(II) con fosfinas terciarias, compuestos de Ru(II) con fosfina terciarias halogenuros y monóxido de carbono y las reacciones de éstos con distintos pseudohalógenos.

I.1 DIMEROS DE Ru(II) CON FOSFINAS TERCARIAS .

En 1961, ^{<1>}Chatt y Hayter informaron la síntesis de algunos compuestos de Os(II) y Ru(II) con fosfinas, aislados a partir de la reacción entre $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ o $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y distintas fosfinas terciarias ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PEt_2Ph , PMePh_2 , PEtPh_2).

A partir de estos reactivos y reacciones se sintetizan , por primera vez, los dímeros de Ru(II), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PR}_3)_6]\text{Cl}$ 1.

Cuando se hace reaccionar, por un lapso de 24 horas una disolución acuosa de tricloruro de rutenio trihidratado con un exceso de fosfina disuelta en metanol, a reflujo en atmósfera de nitrógeno, se obtiene un producto cristalino de color amarillo o naranja (según sea la fosfina) al cual, basándose en mediciones de peso molecular, análisis elemental y conductividad se le asigna la siguiente estructura:



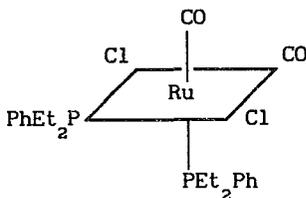
1

Figura I-1. Estructura propuesta para los dímeros de Ru(II).

en la cual los átomos de rutenio se encuentran enlazados por medio de un triple puente de cloros.

Este tipo de sistemas se conocen para las cuatro fosfinas mencionadas . Los autores indican que los productos de reacción entre 1 y 2,2'-bipiridina ó 1-10 fenantrolina, son menos estables cuando las fosfinas son arílicas (PRPh_2 , R = Me, Et.), que cuando son alquílicas (PR_2Ph , R = Me, Et.).

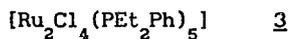
Posteriormente Chatt, Shaw y Field^{<2>} en 1964 , muestran que el cloruro de tri- μ -clorohexakis(dietilfenilfosfina)dirutenio(II), reacciona con alcoholes en presencia de bases, para producir compuestos mono y dicarbonílicos a través del rompimiento de la especie dimérica. Las especies dicarbonílicas que se aislaron siempre fueron los isómeros *cis* carbonil, para las cuales se sugiere la siguiente estructura:



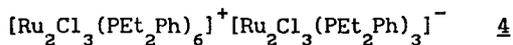
2

Figura I-2. Estructura propuesta para los isómeros *cis* carbonil.

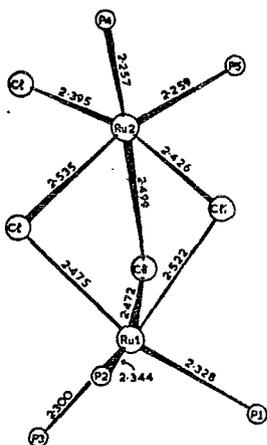
La estructura cristalina de las especies diméricas no se conoce. Sin embargo, si se calienta ^{<2><3>} $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PET}_2\text{Ph})_6]\text{Cl}$, en ésteres, cetonas o aldehídos, en ausencia de aire, se obtiene alguno de los siguientes compuestos diamagnéticos:



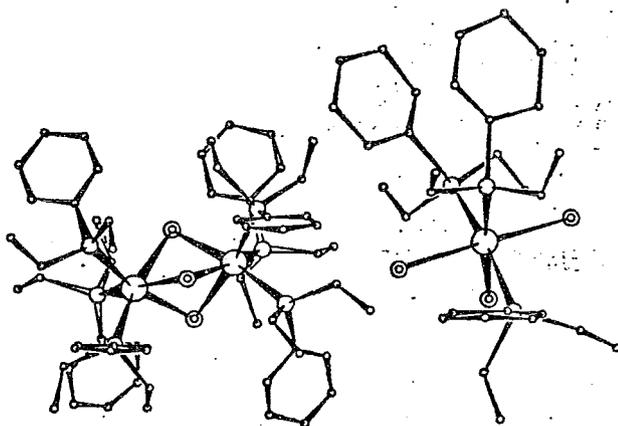
ó



de los cuales se conoce la estructura cristalina a partir de difracción de rayos X.



3



4

Figura I-3. Estructura de rayos X de los compuestos 3 $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{PET}_2\text{Ph})_5]$ y 4 $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PET}_2\text{Ph})_6]^+ [\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PET}_2\text{Ph})_3]^-$

Por otro lado, R.H. Price y K.A. Raspin describieron, en 1969^{<5>}, un estudio de decarboxilación de aldehídos saturados por la reacción con el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PEt}_2\text{Ph})_6]\text{Cl}$, donde sí se utiliza acetaldehído, se logra aislar $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PEt}_2\text{Ph})_3]$ y CH_4 . Ellos comparan además, la reactividad de este compuesto y la de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, utilizando aldehídos deuterados, a partir de lo cual proponen un mecanismo para la decarboxilación. Este difiere notablemente del propuesto para el compuesto de rodio, en el que se produce solamente $\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$ y CD_3CH_3 , mientras que el sistema de rutenio da lugar a una gran variedad de hidrocarburos deuterados, lo que muestra la labilización tanto de los hidrógenos α como de los β en los aldehídos usados.

Posteriormente, ^{<6>} se realizó un estudio de reactividad de los compuestos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{L})_6]\text{Cl}_6$ ($\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2$) con $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ utilizando, nitrilos orgánicos como disolventes y se lograron aislar complejos del tipo $\text{fac}[\text{Ru}(\text{RCN})_3\text{L}_3](\text{BF}_4)_2$. Estos compuestos a su vez reaccionan con $\text{Na}(\text{BH}_4)$ para generar el compuesto $\text{mer}[\text{RuH}(\text{BH}_4)(\text{L})_3]$.

En particular, el producto $\text{mer}[\text{RuH}(\text{BH}_4)(\text{PMePh}_2)_3]$ mostró actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de olefinas, observándose que ésta es mucho mayor en presencia de NEt_3 debido probablemente, a la formación del intermediario $[\text{RuH}_2(\text{PMePh}_2)_3]$ de 16 electrones, suponiendo entonces que éste es el verdadero catalizador.

Más recientemente^{<7>}, en 1985, se informó en la bibliografía, la utilización del compuesto dimérico $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PETPh}_2)_6]\text{Cl}$ como precursor en la síntesis de compuestos trimetálicos.

Cuando se hace reaccionar $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PETPh}_2)_6]\text{Cl}$ con cantidades equimoleculares de AgCl a temperatura ambiente, se produce un nuevo compuesto heterotrimetálico con formulación $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{PETPh}_2)_4 \text{Ag}(\text{PETPh}_2)]$, cuya estructura molecular se muestra en la figura I-4:

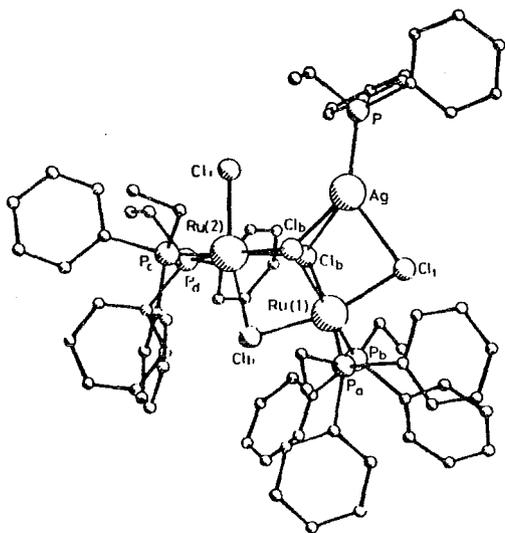
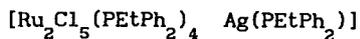


Figura I-4. Estructura de molecular del compuesto



Estos los autores indican también, que la reacción se desarrolla de la misma manera con otros halogenuros metálicos, como AuCl, CuCl, PtCl₂ y PdCl₂.

Como se muestra en la bibliografía, este tipo de compuestos diméricos de Ru(II) han sido, a lo largo del tiempo, excelentes materias primas para una gran cantidad de reacciones las cuales generan, a su vez, información en varias áreas del conocimiento.

Cabe resaltar que las especies [Ru₂Cl₃(PMePh₂)₆]Cl y [Ru₂Cl₃(PEtPh₂)₆]Cl son las materias primas para la obtención de especies dicarbonílicas de Ru(II) que, como se verá más adelante, dan lugar a nuevos sistemas de Ru(II) con ligantes pseudohalógenos, descritos en este trabajo.

I.2. COMPUESTOS DICARBONILICOS DE Ru (II) CON FOSFINAS TERCIARIAS Y HALOGENOS.

En 1964, Chatt, Shaw y Field ^{<2>}, publicaron la obtención de especies mono y dicarbonílicas de Ru (II) a través de dos métodos de síntesis.

Por un lado, utilizaron la ruta de rompimiento de los dímeros, $[\text{RuCl}_3(\text{PR}_3)_6]\text{Cl}$, con hidróxido de potasio y ácido clorhídrico para producir, dependiendo de la concentración de base utilizada, compuestos monocarbonílicos con fosfinas en posición *mer* o compuestos dicarbonílicos con configuración *cis* carbonil (figura I-5a).

El segundo método que utilizaron para la obtención de especies dicarbonílicas, fue la formación de la disolución roja de Chatt, que se obtiene cuando se hace pasar monóxido de carbono en una disolución etanólica a ebullición de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ por varias horas, y a la cual se le agregan cantidades equimoleculares de la respectiva fosfina, para aislar el isómero *todo trans* (figura I-5b).

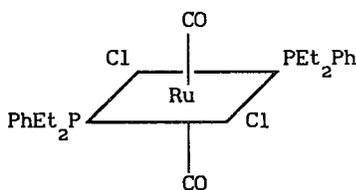
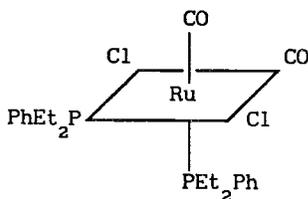


Figura I-5. (a) Estructura correspondiente al isómero *cis* carbonil y (b) estructura correspondiente al isómero *trans*.

Ambos isómeros se caracterizaron a través de mediciones de momento dipolar , análisis elemental e infrarrojo.

Poco después Stephenson y Wilkinson^{<8>}, utilizaron la disolución roja antes mencionada para obtener también compuestos mono y dicarbonílicos de Ru(II) con trifenilfosfina, trifenilarsina y trifenilestibina y algunos otros ligantes neutros. Además^{<9>}, aislaron compuestos dicarbonílicos con dienos tales como 1,5 ciclo-octadieno y 2,2,1-biciclo-2,5-heptadieno .

En el mismo año, Jenkins , Lupin y Shaw ^{<10>}, hicieron un estudio de la sustitución de cloruros por bromuros y yoduros, en las especies dicarbonílicas con PMe_2Ph , llegando a conclusiones interesantes a cerca del efecto *trans* de las fosfinas y el monóxido de carbono en un compuesto octahédrico de Ru (II).

Así mismo, estudiaron los espectros de RMN ¹H de estos compuestos, por medio de los cuales discutieron los factores que afectan el desplazamiento químico de las señales metálicas y sugirieron que el principal factor que disminuye τ es el traslado de densidad electrónica de los metilos por la retrodonación del rutenio al halógeno.

Continuando con el estudio de este tipo de compuestos , en 1968 Lupin y Shaw^{<11>} analizaron las frecuencias de vibración Ru-Cl y a través de los desplazamientos de estas bandas, discutieron el efecto *trans* que tienen los distintos ligantes involucrados

Compuestos dicarbonílicos similares a los de Ru(II)^{<12><13><14>} se generaron en gran cantidad con otros metales, proponiéndose, entonces, rutas alternativas de síntesis que proporcionan a su vez información química de gran utilidad .

La síntesis alternativa que ha demostrado ser más útil en la obtención de especies dicarbonílicas^{<15>} es la reducción de los compuestos $mer[MCl_3(PR_3)_3]$ con amalgamas de cinc o sodio en presencia de monóxido de carbono.

Esta ruta de síntesis, publicada por Chatt, Leigh y Richards en 1970 generó, con el tiempo, numerosas publicaciones^{<16><17>} donde se describieron este tipo de derivados con rutenio y posteriormente se extendieron a otros metales nobles y otros ligantes neutros.

A través de estudios de RMN de ^{13}C y ^{31}P y utilizando monoterbutilfosfinas, Gill, Mann y Shaw^{<18>}, describieron patrones muy claros para elucidar los diferentes isómeros en especies dicarbonílicas. Así mismo, cuando realizaron reacciones de metátesis en compuestos del tipo $trans[RuCl_2(CO)_2(PR_3)_2]$ por Br^- o I^- , siempre obtuvieron isómeros con carbonilos en posición mutuamente *cis*. Los complejos *trans* carbonilo mostraron ser térmicamente inestables e isomerizaban, por calentamiento, al compuesto carbonilos *cis*.

Posteriormente Barnard, Daniels, Jeffery y Mawby,^{<19>} realizaron un estudio del proceso de isomerización que se lleva a cabo entre las especies previamente mencionadas. Quizá lo más interesante en este trabajo es el paso por un tercer isómero con carbonilos *cis*, el *todo cis*, que hasta entonces no había sido aislado.

(figura I-6)

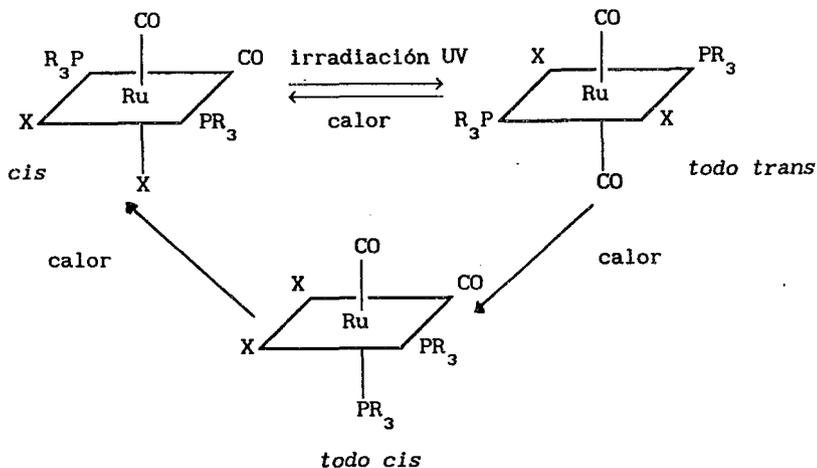


Figura I-6. Rearreglos isoméricos de los compuestos $[RuX_2(CO)_2(PR_3)_2]$

Por otro lado, también se han utilizado complejos del tipo $[RuX_2(CO)_2(PR_3)_2]$ como materias primas en la síntesis de muchos compuestos organometálicos^{<20>}. Debido a que se han propuesto algunos compuestos arílicos y alquílicos de rutenio como interme-

diarios en reacciones catalíticas, la síntesis^{<21>} de sistemas del tipo $[\text{RuCl}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{R}]$, ($\text{PR}_3 = \text{PMePh}_2, \text{PMe}_2\text{Ph}$; $\text{R} = \text{Me, Et y Ph}$), puede generar modelos para llegar a comprender ciertos sistemas catalíticos.

I.3. COMPUESTOS DE OS (II) Y Ru (II) CON PSEUDOHALÓGENOS, FOSFINAS TERCIARIAS Y MONÓXIDO DE CARBONO.

En 1985 R. M. Catalá^{<22>}, informó la síntesis de nuevos compuestos de Ru(II) y (III), con pentafluortiofenol y fosfinas, del tipo $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PR}_3)_2]$; donde $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}$, y la subsecuente reacción de éstos con monóxido de carbono para dar lugar a los compuestos dicarbonílicos $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$.

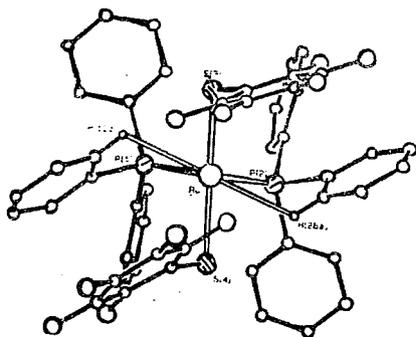
Posteriormente M. Sacristán^{<23>}, analizó la reacción de metátesis entre el compuesto $[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ y distintos tiolatos, reacción cuya interacción con CO, *in situ*, conlleva a la formación de una serie de compuestos dicarbonílicos donde las especies aisladas presentan configuraciones, en las que las fosfinas se encuentran mutuamente *trans*, siendo además, más abundante la especie *todo trans*.

En ese mismo año P. Sosa^{<24>}, describió la síntesis y caracterización de compuestos del tipo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PEt_2Ph , PMePh_2 , PEtPh_2), los cuales sintetizó a partir de los derivados $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PR}_3)_2]$ y burbujeó de CO.

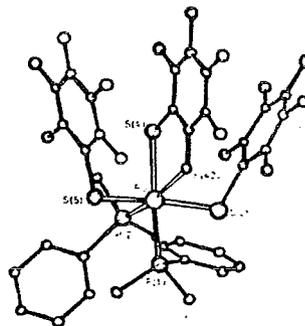
En esta serie le fue posible aislar, para el caso particular de la PEt_2Ph , los cinco isómeros posibles en este tipo de reacciones y con las otras fosfinas obtuvo siempre el isómero *todo trans* y algunos otros isómeros variando las condiciones de reacción y cristalización. En este trabajo se estudió, además, la influencia de las distintas fosfinas sobre el enlace metal-carbonilo.

Finalmente en 1989 R.M.Catalá^{<25>}, obtuvo derivados de Ru(II) y (III) insaturados con fosfinas y grupos pseudohalógenos del tipo $[\text{Ru}(\text{SR})_n(\text{PR}_3)_2]$ donde $n = 2$ ó 3 , a partir de los cuales después sintetizó y caracterizó una larga serie de compuestos de Ru(II) dicarbonílicos con distintas fosfinas y tioles del tipo $[\text{Ru}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$, ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PEt_2Ph , PMePh_2 , PEtPh_2 y $\text{SR}^- = \text{SC}_6\text{F}_5^-$, SC_6HF_4^- , $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}^-$, SC_6H_5^- , SCH_3^- , SBu^t^-).

Este último trabajo generó, a su vez, cuatro publicaciones^{<26>} <27><28><29> donde se discuten las interacciones agósticas Ru-F-C y Ru-H-C en los compuestos insaturados cuyas, estructuras se muestran en la figura I-7 y las propiedades de los compuestos dicarbonil-tiolados.



7a



7b

Figura I-7. (a) Estructura molecular de $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$.

(b) Estructura molecular de $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$.

Estos últimos son el antecedente más cercano a este trabajo, ya que por una ruta distinta de reacción se pueden aislar compuestos cuya fórmula química es $[\text{Ru}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ y cuya caracterización y estructura se analizarán en el siguiente capítulo.

C A P I T U L O I I

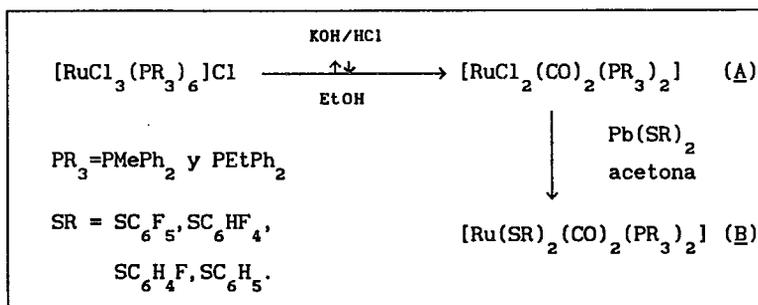
R E S U L T A D O S Y D I S C U S I O N

El objetivo principal de este trabajo fue la búsqueda de una nueva ruta de síntesis para la obtención de los derivados $[\text{Ru}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$, a partir de $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{SR} = \text{SC}_6\text{F}_5$, SC_6HF_4 , $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$, SC_6H_5 ; $\text{PR}_3 = \text{PMePh}_2$ y PEtPh_2), con la idea inicial de encontrar un método de preparación más sencillo y de mejores rendimientos, que el utilizado en trabajos anteriores^{<22><29>}

La primera parte de la ruta de reacción utilizada, ya se había informado en la bibliografía por Chatt, Shaw y Field^{<2>} en 1964. Esta consiste en el rompimiento de una especie dimérica de

rutenio, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PR}_3)_6]\text{Cl}$, a través de su reacción con alcoholes en presencia de bases. De esta manera se producen compuestos mono o dicarbonílicos, según sea las cantidades de base utilizadas. Una vez obtenido el producto dicarbonílico, se le hace reaccionar con las sales de plomo de diferentes grupos tiolato, para provocar la metátesis y aislar los productos $[\text{Ru}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ deseados.

En el siguiente cuadro se esquematiza la ruta general de síntesis:



Se optó por utilizar las fosfinas PMePh_2 y PEtPh_2 (aunque el rompimiento del dímero sólo se ha informado para PEt_2Ph) ya que son las menos estudiadas, en este tipo de compuestos.

En general los derivados obtenidos, (A) y (B), son sólidos amarillos, relativamente solubles en disolventes orgánicos e inestables térmicamente y su caracterización se hizo con base en datos de espectroscopía IR, RMN ^1H , ^{31}P , ^{19}F y análisis elemental.

II.1. COMPUESTOS DICARBONILILICOS
CON METILDIFENILFOSFINA.

II.1.1. DERIVADO CLORADO.

El análisis elemental de este compuesto corresponde a la formulación $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$ (1). Ver parte experimental.

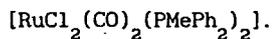
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

En el espectro de IR (Figura II-1) se aprecian las bandas características de la fosfina y dos bandas muy intensas en la zona de vibración de estiramiento del grupo carbonilo (tabla 1).

COMPUESTO	$\bar{\nu}^*$ PMePh ₂ (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}^*$ CO (cm ⁻¹)
$[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$ (1)	1440, 890, 699, 510.	1953, 1933.

* Pastilla de KBr

Tabla 1. Datos seleccionados del IR del compuesto



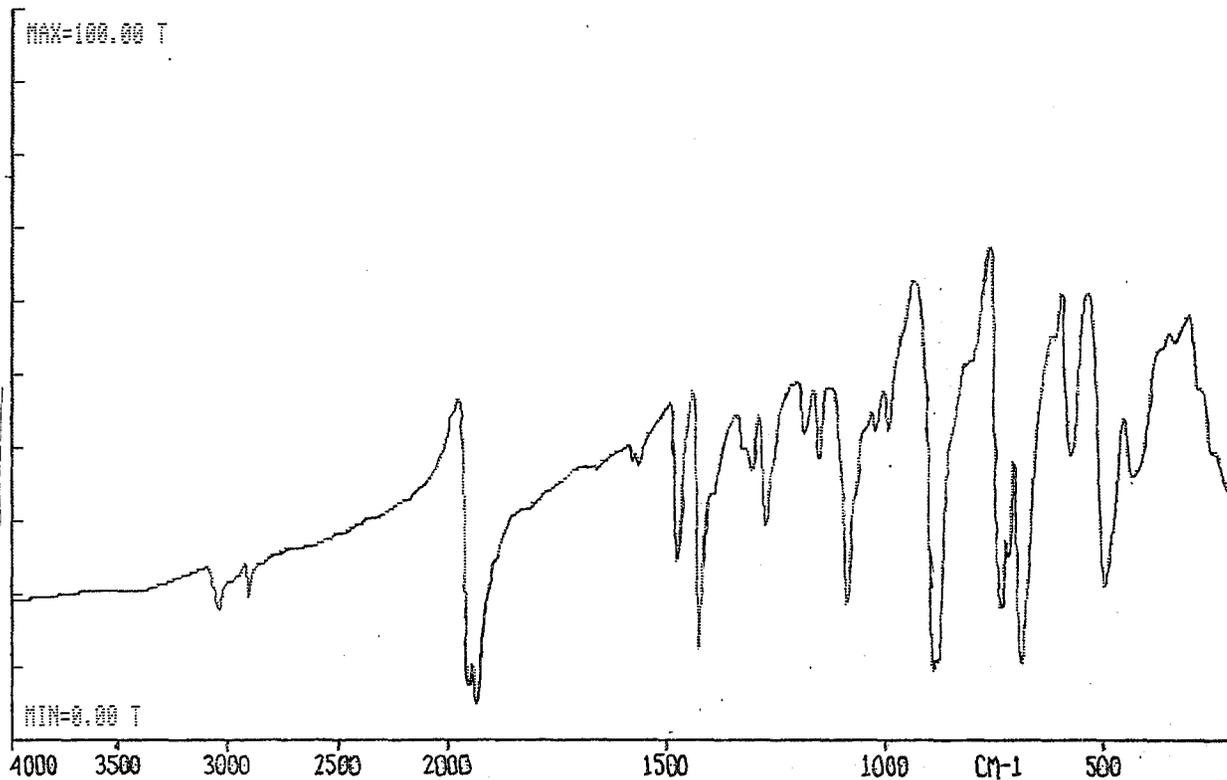


Figura II-1.- Espectro de IR del compuesto $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{CMePh}_2)_2]$

Para este tipo de compuestos dicarbonílicos existen cinco posibles isómeros estructurales (Figura II-2) y es precisamente el espectro de IR, el que proporciona la información necesaria para iniciar su caracterización.

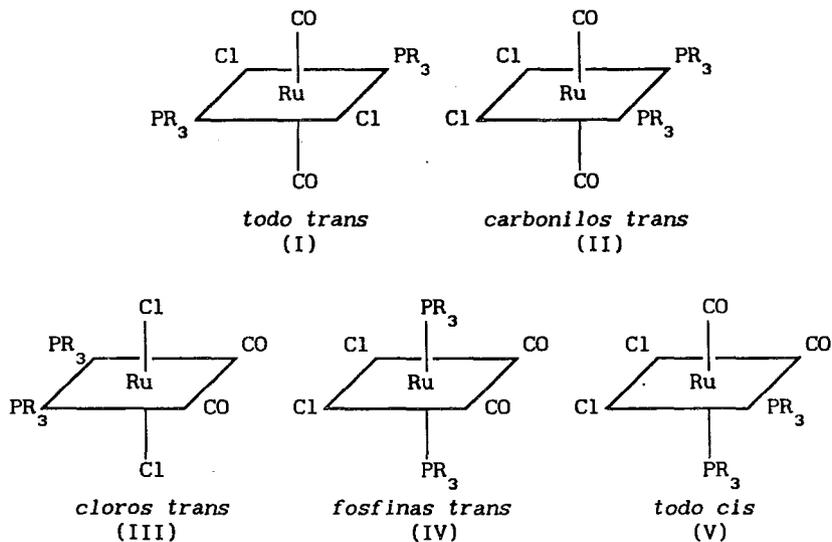


Figura II-2. Configuraciones de los posibles isómeros de los derivados dicarbonílicos del tipo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$

El número y posición relativa de las señales en la zona que comprende de 1900 a 2000 cm^{-1} que corresponde a aquélla en que los

grupos carbonilo absorben permite, en principio, discriminar entre los isómeros con carbonilos en posición *cis* (III, IV, V) y los isómeros con carbonilos en posición *trans* (I, II).

Sin entrar en un análisis profundo de simetría molecular, que es el método por el cual se obtienen estos resultados, los isómeros carbonilos *cis* presentan siempre dos bandas intensas de vibración con la misma intensidad relativa, mientras que aquellos con carbonilos *trans* exhiben sólo una banda en esta zona.

Un análisis detallado se encuentra descrito y desarrollado en la tesis de maestría de Plinio Sosa^{<23>} realizada en 1988, para compuestos dicarbonílicos análogos de osmio.

A primera vista, la información que proporciona la espectroscopía IR sugiere que el compuesto (1) posee configuración carbonilos *cis*. Sin embargo, es importante señalar que la diferencia entre las frecuencias de absorción de CO, $\Delta\bar{\nu}_{\text{CO}}$, para $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$ y para otros derivados dicarbonílicos análogos, ofrece importante información adicional..

Como puede observarse en la tabla 2, el valor de $\Delta\bar{\nu}_{\text{CO}}$ para los compuestos *cis* carbonil varía en un intervalo entre 57 y 90 cm^{-1} , mientras que para el compuesto $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$, la separación entre ambas señales es de apenas 20 cm^{-1} . Además, se puede apreciar que los compuestos con configuración *trans* (I) sólo exhiben una banda .

COMPUESTO	CONF.	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm ⁻¹)	REF.
[RuCl ₂ (CO) ₂ (PMePh ₂) ₂] (1)		1953, 1933 ^{<a>}	20	
[RuCl ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂]	IV	2037, 1972 ^{} 2055, 1990 ^{<c>}	65 65	<10> <10>
[RuCl ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂]	I	1996 ^{} 2008 ^{<c>}	--- ---	<10> <10>
[RuCl ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂]	V	2084, 1998 ^{<c>}	84	<19>
[RuCl ₂ (CO) ₂ (PMePh ₂) ₂]	IV	2059, 1996 ^{<c>}	63	<19>
[RuCl ₂ (CO) ₂ (PMePh ₂) ₂]	I	2014 ^{<c>}	---	<19>
[RuCl ₂ (CO) ₂ (PMePh ₂) ₂]	V	2090, 2000 ^{<c>}	90	<19>
[RuCl ₂ (CO) ₂ (PEt ₂ Ph) ₂]	IV	2037, 1980 ^{} 2048, 1975 ^{<c>}	57 73	<11> <11>
[RuCl ₂ (CO) ₂ (PEt ₂ Ph) ₂]	I	1999 ^{} 1997 ^{<c>}	--- ---	<11> <11>
[RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂]	IV	2064, 2001 ^{} 2059, 1997 ^{<c>}	63 62	<8> <19>

<a> Pastilla de KBr Nujol <c> Cloroformo

Tabla 2. Datos de IR para distintos compuestos dicarbonílicos.

Como puede observarse, la $\Delta \bar{\nu}_{\text{CO}}$ del compuesto (1) es mucho menor que los obtenidos para compuestos con configuración carbonilos *cis* (IV y V).

Esto nos hace suponer que el compuesto aislado no posee una configuración *cis*, mientras que los resultados de análisis elemental permiten descartar una mezcla de isómeros monocarbonílicos (ver análisis pag 53).

La alternativa más razonable, es que el derivado (1) esta formado por una mezcla de isómeros *trans* (I y II). La comprobación de esta hipótesis sería especialmente interesante, ya que el isómero II, no ha sido aislado, hasta el momento, para ninguna otra fosfina .

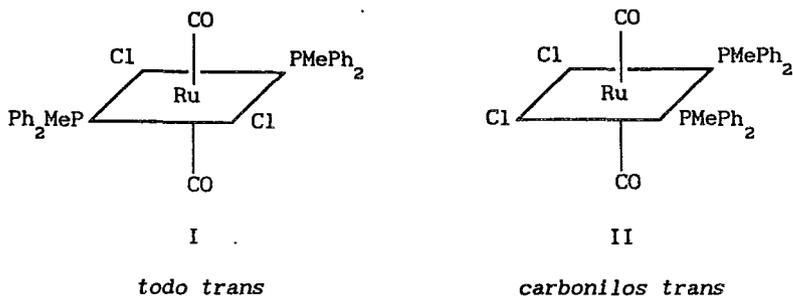


Figura II-3. Posibles isómeros dicarbonílicos .

ESPECTROSCOPIA RMN ^1H

La resonancia magnética nuclear de protón es muy útil para determinar configuraciones en compuestos con fosfinas terciarias

alquil-arílicas, no sólo porque éstas poseen protones alifáticos y aromáticos; sino por la existencia adicional de un fenómeno conocido como acoplamiento virtual que se ilustra con un ejemplo a continuación .

La señal de los protones metílicos en la dimetilfenilfosfina libre es un doblete simétrico, debido a la interacción espín-espín entre los núcleos de hidrógeno y de fósforo que, en cloroformo deuterado aparece a $\delta = 1.39 \text{ ppm}^{<30>}$, junto con un multiplete centrado en $\delta = 7.5 \text{ ppm}$ correspondiente a los protones aromáticos y cuya relación de integraciones es 1.2:1 o 6:5.

Cuando dos moléculas de esta fosfina están presentes en un compuesto de coordinación y se encuentran mutuamente *trans*, es frecuente que la señal para los metilos no sea un doblete sino una señal más compleja, que puede encontrarse como un triplete bien definido con intensidades relativas 1:2:1 $^{<10><31><32>}$.

Esto se debe a que los protones metílicos se acoplan con ambos núcleos de fósforo. El caso extremo, en el que ambos fósforos parecen ser equivalentes, produce un acoplamiento virtual que resulta en el triplete 1:2:1 mencionado arriba. Cuando las fosfinas se encuentran en posición *cis* este acoplamiento virtual no se observa, ya que los fósforos practicamente no se acoplan y se obtienen solamente dobletes $^{<10><31><32>}$. (Ver figura II-4).

Algo similar ocurre cuando se realiza el análisis para la metildifenilfosfina $^{<33>}$, teniéndose entonces un triplete cuando

las fosfinas están mutuamente *trans*, un doblete cuando éstas se hayan en posición mutuamente *cis* y son equivalentes, y dos dobletes si las fosfinas se encuentran en posición *cis* y no son equivalentes. (Ver figura II-4).

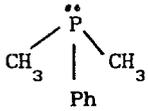
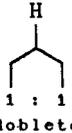
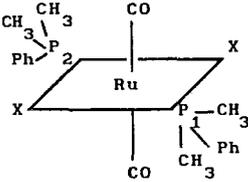
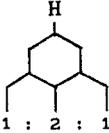
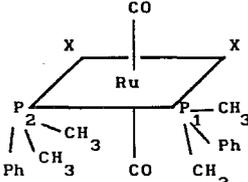
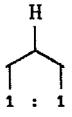
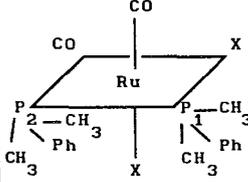
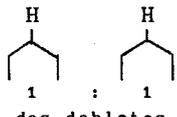
	<p>fosfina libre</p>  <p>1 : 1 doblete</p>	<p>INTEGRACION</p> <p>CH₃ — Ph</p> <p>1.2 : 1</p>
	<p>fosfinas <i>trans</i></p>  <p>1 : 2 : 1 triplete</p> <p>$P_1 = P_2$</p>	<p>INTEGRACION</p> <p>CH₃ — Ph</p> <p>1.2 : 1</p>
	<p>fosfinas <i>cis</i></p>  <p>1 : 1 doblete</p> <p>$P_1 = P_2$</p>	<p>INTEGRACION</p> <p>CH₃ — Ph</p> <p>1.2 : 1</p>
	<p>fosfinas <i>cis</i></p>  <p>1 : 1 : 1 : 1 dos dobletes</p> <p>$P_1 \neq P_2$</p>	<p>INTEGRACION</p> <p>CH₃ — Ph</p> <p>1.2 : 1</p>

Figura II-4. Patrones de desdoblamiento teórico para la PMe_2Ph de RMN 1H .

En la tabla 3 se encuentran los datos de RMN¹H para [RuCl₂(CO)₂(PMePh₂)₂] y en la figura II-6 su espectro.

COMPUESTO	δ(ppm)	² J _{PH} (Hz)	⁴ J _{PH} (Hz)
[RuCl ₂ (CO) ₂ (PMePh ₂) ₂]	1.755(d)	9.56	
	2.184(t)	8.19	4.1
	6.9 - 7.5(m)		

Disolvente CDCl₃. Referencia TMS .

Tabla 3. Datos de RMN¹H del compuesto [RuCl₂(CO)₂(PMePh₂)₂].

A primera vista, el espectro muestra señales correspondientes a fosfinas en posición cis (doblete) y a fosfinas en posición trans (triplete).

Esta información sería coherente con una especie de configuración *mer* como la mostrada en la figura II-5.

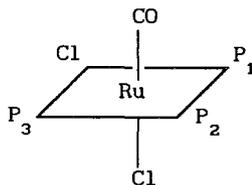
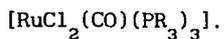


Figura II-5. Configuración meridional para un compuesto tipo



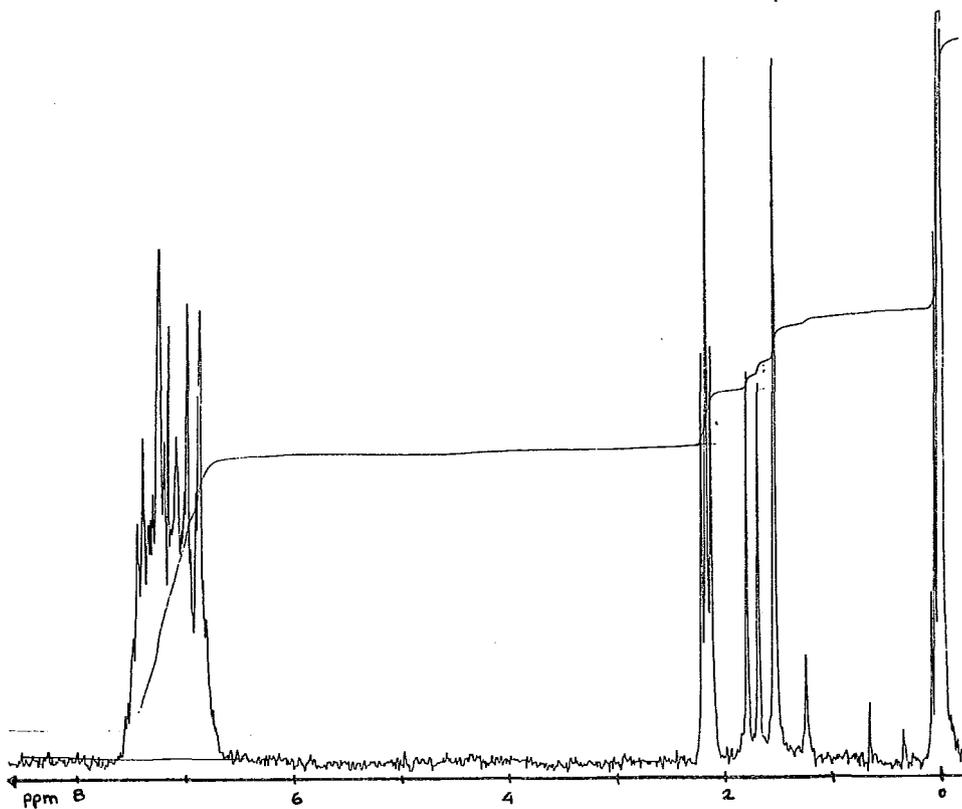


Figura II-6. Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$
(1)

Si este fuera el caso, las integraciones triplete-doblete deberían ser 2:1, lo cual no sucede. Adicionalmente, el acoplamiento fósforo-hidrógeno a dos enlaces (${}^2J_{PH}$), en ambas señales, debería tener el mismo valor, cosa que tampoco ocurre.

Este resultado conduce, de nuevo a pensar en una mezcla isomérica de productos dicarbonílicos, uno con fosfinas en posición *cis* (37.04 %) y otro con fosfinas en posición *trans* (62.96 %).

La integración global de hidrógenos alquílicos a hidrógenos fenólicos coincide, perfectamente, con el valor teórico para la metildifenilfosfina (1:3.33).

ESPECTROSCOPIA RMN ${}^{31}P$

Para concluir el análisis se presentan a continuación los datos de RMN ${}^{31}P$ en la tabla 4 y el espectro obtenido en la figura II-7.

COMPUESTO	δ (ppm)
[RuCl ₂ (CO) ₂ (PMePh ₂) ₂]	-132.505(s)
	-133.206(s)

Referido a P(OMe)₃. Disolvente CDCl₃

Tabla 4. Datos de RMN ${}^{31}P$ para el compuesto [RuCl₂(CO)₂(PMePh₂)₂]

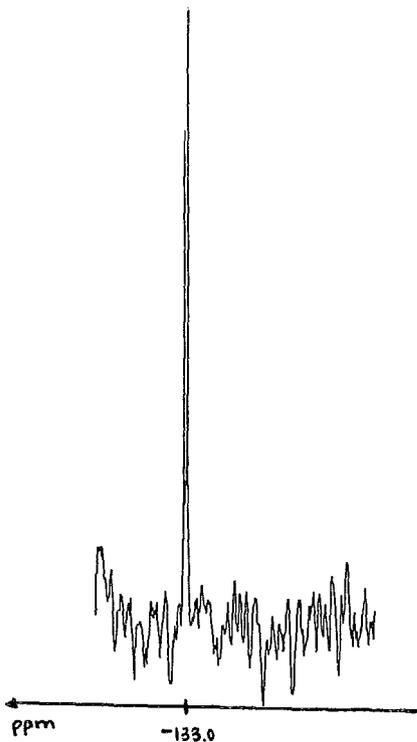
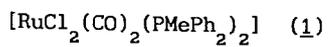


Figura II-7 Espectro de RMN ³¹P del compuesto



Los datos obtenidos experimentalmente muestran dos singuletes, no acoplados entre sí.

Analizando detalladamente las geometrías de los cinco posibles isómeros (figura II-2), se puede ver que los compuestos I, II, III y IV presentan fosfinas equivalentes, lo cual en RMN ^{31}P daría lugar a un singulete en cada caso. Para el compuesto V, sin embargo, las fosfinas no son equivalentes y por lo tanto aparecerían dos señales.

De esta manera, se puede considerar una mezcla de isómeros I, II, III o IV. De estos, solo las estructuras III y IV tienen carbonilos en posición *cis*.

Reuniendo la información discutida, es posible proponer que el derivado aislado, con formulación $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$, corresponde a una mezcla de los dos isómeros cuyos carbonilos se encuentran en posición *trans*.

Además se sabe por RMN ^1H , que en uno de los isómeros las fosfinas se encuentran en posición mutuamente *trans* (tripleto) y en el otro en posición *cis* (doblete), lo que unido a los datos de RMN ^{31}P , donde aparecen dos señales de fósforo, hace posible corroborar que el sólido aislado es una mezcla de los isómeros I y II (figura II-8).

Esta mezcla isómerica no es separable por métodos convencionales. Esto es relativamente frecuente y ha sucedido

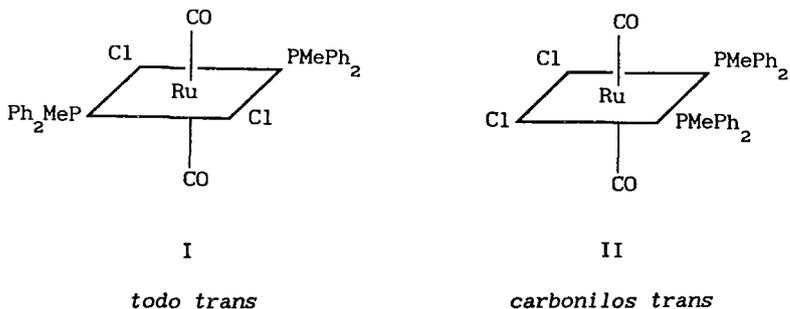


Figura II-8. Configuraciones de los isómeros dicarbonílicos aislado.

tambien en otras investigaciones de compuestos carbonílicos de rutenio^{<13>}, por lo cual se decidió utilizar esta mezcla para realizar la segunda parte de la síntesis y estudiar, entre otras cosas la factibilidad de desplazar la reacción hacia alguno de los isómeros .

II.1.2. DERIVADOS TIOLADOS .

En esta parte del trabajo se discuten los resultados obtenidos en la caracterización de los derivados sintetizados, cuando se hace reaccionar $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$ con las sales de plomo de distintos tioles (SC_6F_5^- , SC_6HF_4^- , $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}^-$ y SC_6H_5^-).

El análisis elemental para los compuestos con SC_6F_5^- y SC_6H_5^- corresponden, adecuadamente, para las siguientes formulaciones, $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$ y $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$. Ver parte experimental.

Los cuatro compuestos exhiben bandas muy intensas en el intervalo $1900-2000\text{ cm}^{-1}$, asignadas como ya se indicó, a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo, y también muestran las bandas características del tiol y la fosfina.^{<34>}

COMPUESTO	$\bar{\nu}_{\text{CO}}^*$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{PR}_3}^*$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{SR}}^*$ (cm^{-1})
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$ (2)	1950 1937	886 693 505	1505, 1470 1430, 970 890
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$ (3)	1943 1933	882 694 505	1620, 1585 1430, 910 890
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$ (4)	1940	885 693 503	1581, 1478 821, 624
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$ (5)	1938	886 688 503	1570, 1465 1117

* Pastilla de KBr.

Tabla 5. Datos de IR de los derivados dicarbonil-tiolados.

Como puede observarse en la tabla 5, para el caso de los compuestos (4) y (5) sólo se observa una banda en la zona carbonílica. Sin embargo, para los compuestos (2) y (3) se tienen dos señales similares a las de la materia prima. En especial, para

el compuesto (2), una de ellas es de mayor intensidad que la otra. (Ver espectros de IR figuras II-9 y II-10).

En la tabla 6 se presentan los valores de $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ para distintos compuestos dicarbonil-tiolados^{<28>}, incluyendo los aislados en este trabajo. Se puede apreciar que el valor de $\Delta\bar{\nu}_{\text{CO}}$ en aquellos compuestos con configuración carbonilos *cis* (III, IV, V), varía entre 42 y 91 cm^{-1} , mientras que para los derivados (2) y (3) tiene un valor entre 10 y 13 cm^{-1} .

También se observa que aquellos compuestos a los que se le asigna la configuración *todo trans* (I) sólo exhiben una banda como en el caso de los compuestos (4) y (5).

Por lo tanto, de la misma forma que para el derivado halogenado (1), se descartan todas aquellas configuraciones donde los carbonilos se encuentran mutuamente *cis* (III, IV, V), aceptando la probable existencia de una mezcla para (2) y (3), donde los carbonilos se encuentran en posición *trans* (I y II) y quizás un solo isómero en el caso de los compuestos (4) y (5) (I ó II).

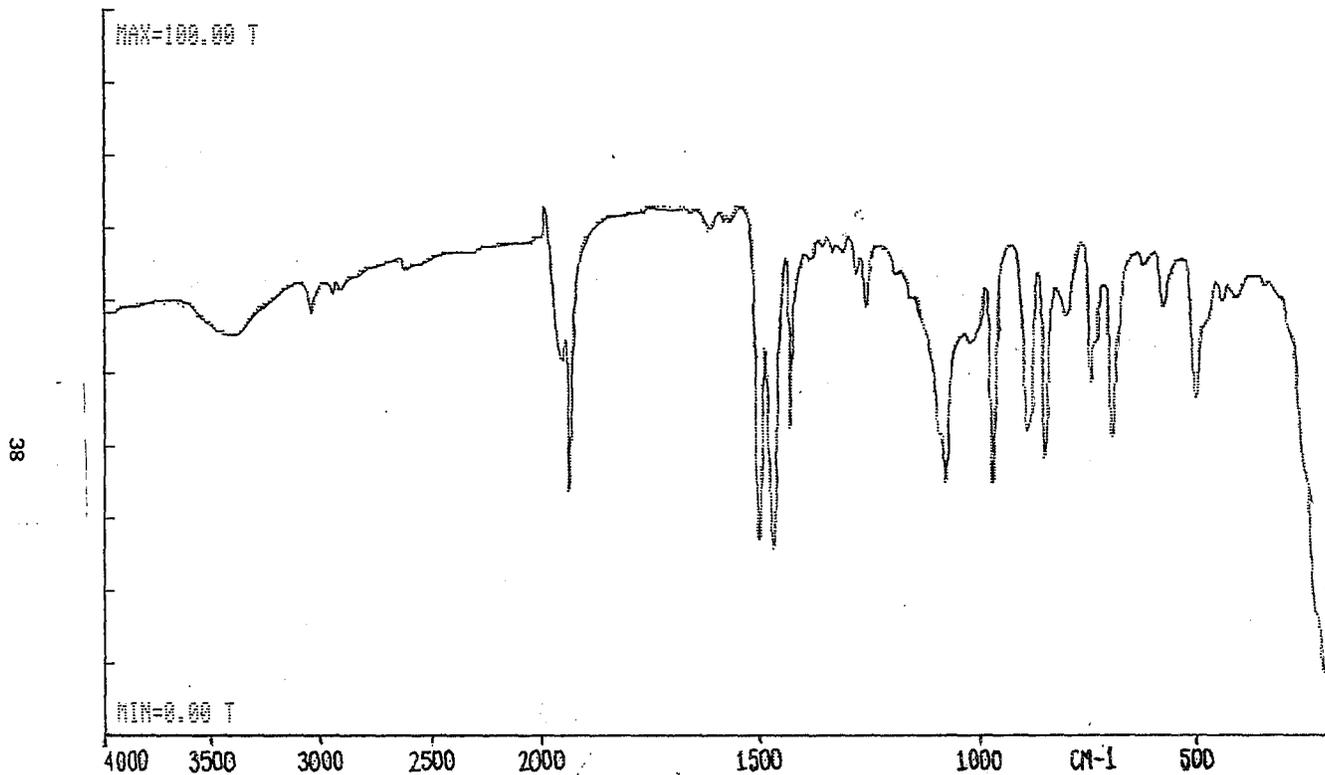


Figura II-9. Espectro de IR del compuesto $[\text{Ru}(\text{SCF}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$

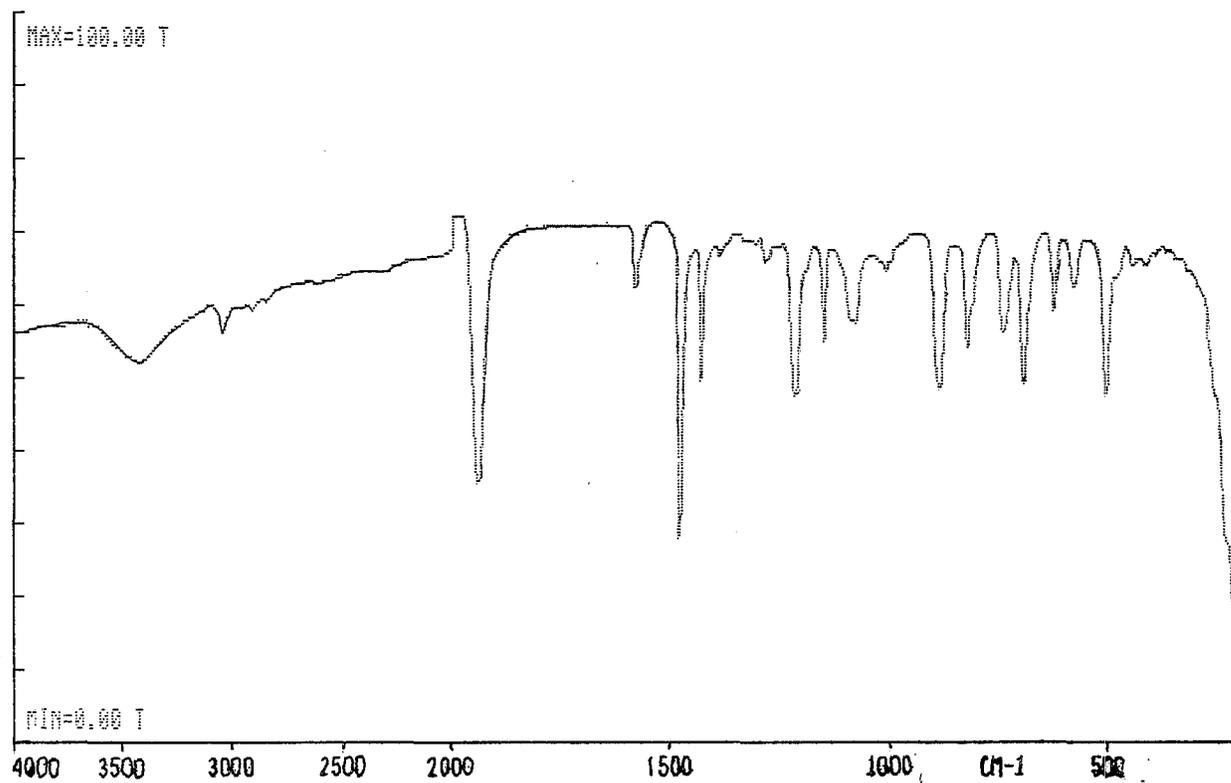


Figura II-10. Espectro de IR del compuesto $[\text{Ru}(\text{CSC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$

COMPUESTO	CONF	$\bar{\nu}_{\text{CO}}^*$ (cm ⁻¹)	$\Delta\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm ⁻¹)
[Ru(SC ₆ F ₅) ₂ (CO) ₂ (PMePh ₂) ₂] (2)		1950 1937	13
[Ru(SC ₆ HF ₄) ₂ (CO) ₂ (PMePh ₂) ₂] (3)		1943 1933	10
[Ru(SC ₆ H ₄ F) ₂ (CO) ₂ (PMePh ₂) ₂] (4)		1940	---
[Ru(SC ₆ H ₅) ₂ (CO) ₂ (PMePh ₂) ₂] (5)		1938	---
[Ru(SC ₆ F ₅) ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂]	IV	2017 ^{<28>} 1975 ^{<28>}	42
[Ru(SC ₆ F ₅) ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂]	I	1993 ^{<28>}	---
[Ru(SC ₆ HF ₄) ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂]	IV	2058 ^{<28>} 1996 ^{<28>}	62
[Ru(SC ₆ H ₄ F) ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂]	IV	2055 ^{<28>} 1978 ^{<28>}	77
[Ru(SC ₆ H ₅) ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂]	III	2031 ^{<28>} 1973 ^{<28>}	58
[Ru(SC ₆ F ₅) ₂ (CO) ₂ (PMePh ₂)	III	2054 ^{<28>} 1963 ^{<28>}	91

* Pastilla de KBr.

Tabla 6. Datos de IR para distintos compuestos dicarbonil-tiolados

En la tabla 7 se encuentran los datos de RMN ¹H para los compuestos sintetizados y en las figuras II-11 y II-12 los espectros respectivos.

COMPUESTO	δ(ppm)	² J _{PH} (Hz)	⁴ J _{PH} (Hz)
[Ru(SC ₆ F ₅) ₂ (CO) ₂ (PMePh ₂) ₂] (2)	1.8(d) 2.2(t)	9.1 9.0	4.8
[Ru(SC ₆ HF ₄) ₂ (CO) ₂ (PMePh ₂) ₂] (3)	1.76(d) 2.36(t) 6.30(m)	9.0 7.8	3.9
[Ru(SC ₆ H ₄ F) ₂ (CO) ₂ (PMePh ₂) ₂] (4)	1.9(pt) 6.4(2t)		
[Ru(SC ₆ H ₅) ₂ (CO) ₂ (PMePh ₂) ₂] (5)	1.87(pt)		

Referencia TMS. Disolvente CDCl₃.

(Todos los compuestos muestran también un multiplete entre 6.8 y 7.5 ppm asignados a los protones fenílicos)

Tabla 7. Datos de RMN ¹H de los derivados dicarbonil-tiolados.

Como puede verse, los compuestos (2) y (3) muestran el mismo patrón que su antecesor clorado (1), ya que el doblete y el

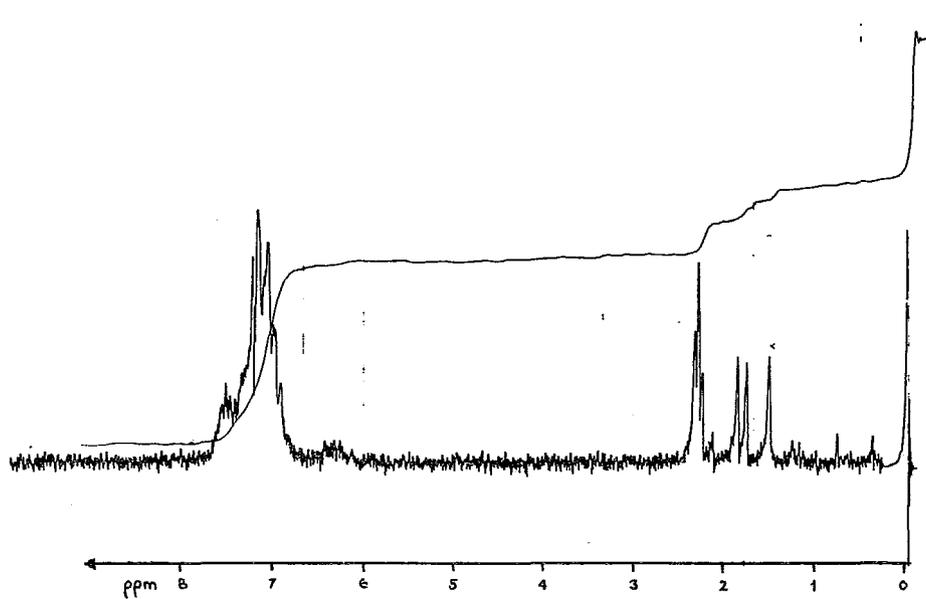
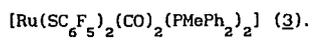


Figura II-11. Espectro de RMN ^1H del compuesto



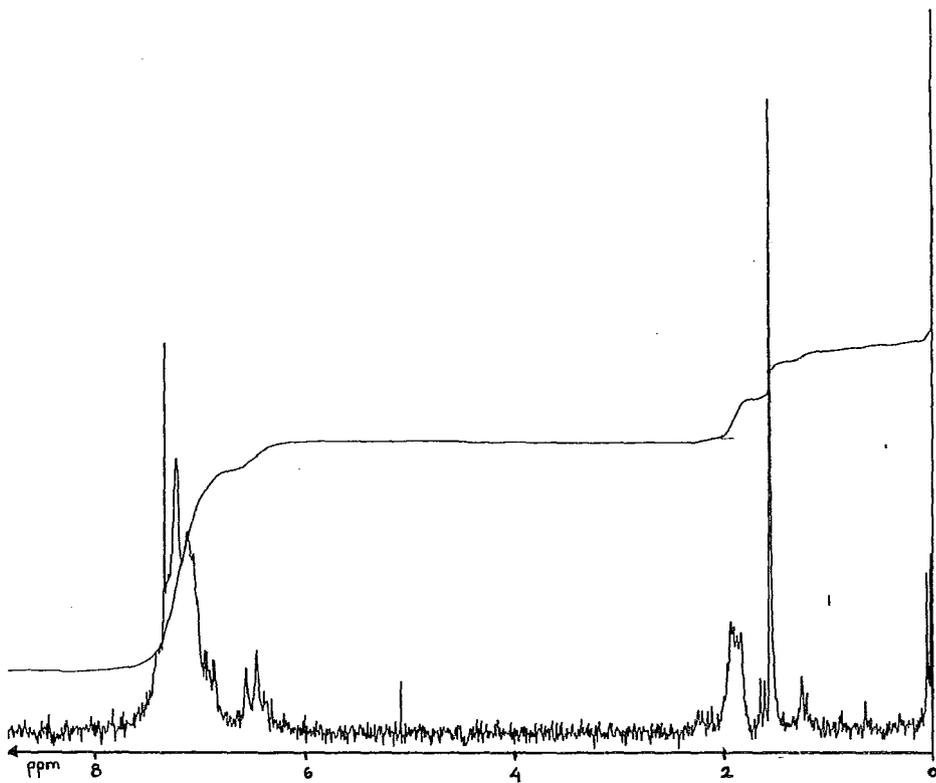


Figura II-12. Espectro de RMN ^1H del compuesto
todo trans $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$ (4)

respectivamente, el cual se puede asignar a un sistema $AA'X_3X_3'$, que su vez nos indica la presencia de fosfinas en posición *trans*^{<32>}. A continuación se muestran, para comparación, los espectros de RMN ¹H de los metilos de un sistema $AA'X_3X_3'$ ^{<35>} y el espectro de los metilos de la fosfina del sistema $[Ru(SC_6H_4F)_2(CO)_2(PMePh_2)_2]$.

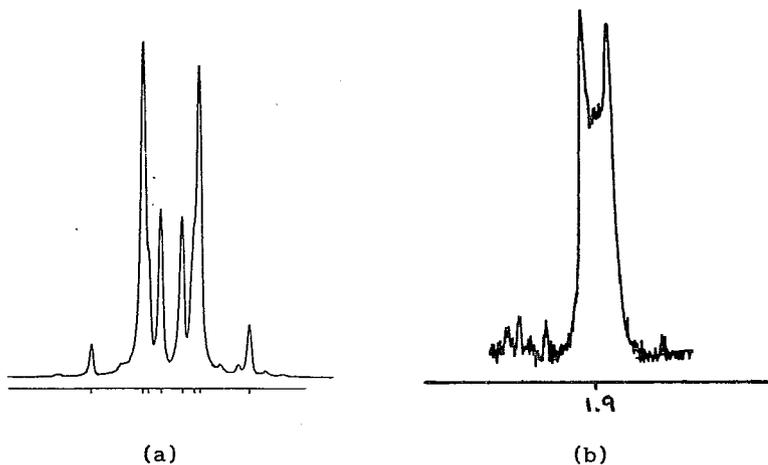
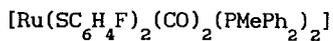


Figura II-14.

(a) Espectro de RMN ¹H de los metilos de un sistema $AA'X_3X_3'$.

(b) Espectro de los metilos de la fosfina del sistema



ESPECTROSCOPIA RMN ^{31}P

Para concluir el análisis de estos últimos compuestos, se presenta (figura II-15) la RMN ^{31}P de el compuesto (4), en el cual sólo se aprecia un singulete en $\delta = -119.5$ ppm, lo cual corresponde, inequívocamente, a fósforos equivalentes.

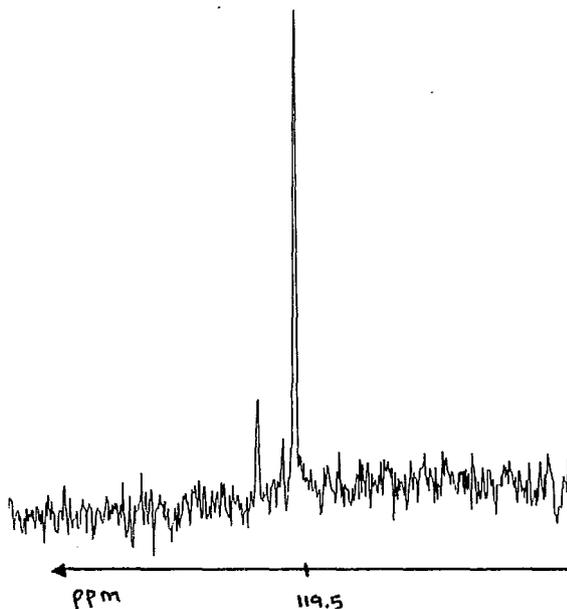
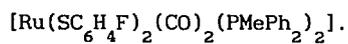


Figura II-15. Espectro de RMN ^{31}P del compuesto



En resumen, la información espectroscópica disponible permite deducir que, tras la reacción de metátesis, los compuestos (2) y (3) retienen la mezcla isomérica de las estructuras I y II, mientras que los compuestos (4) y (5) presentan una configuración única correspondiente al isómero *todo trans* (I).

El análisis de las intensidades en las absorciones, tanto de RMN como de IR, muestran que las proporciones en que se encuentran los isómeros son, como es de esperarse, distintas entre el compuesto (1) y sus derivados (2) y (3), aunque siempre la proporción de (I) es mayor.

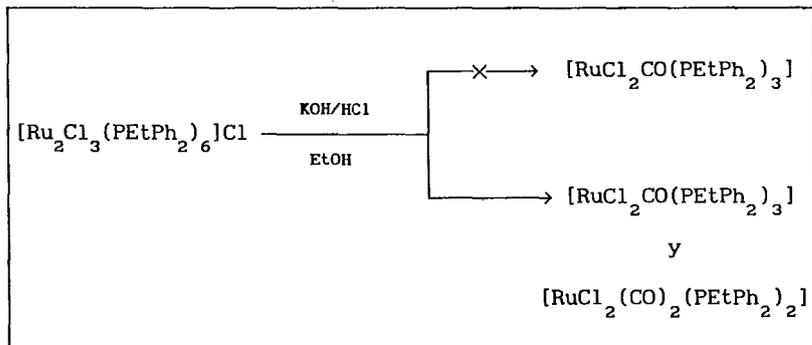
Estos resultados pueden racionalizarse si se considera que las mayores similitudes en propiedades fisicoquímicas como electronegatividad, influencia-*trans* y otras, se dan entre el ión cloruro y los pseudohalógenos con mayor número de átomos de flúor (SC_6F_5^- y $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}^-$), mientras que las mayores diferencias se encuentran al comparar este ión con los aniones $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}^-$ y SC_6H_5^- .

II.2. COMPUESTOS DICARBONILICOS CON ETILDIFENILFOSFINA .

II.2.1. DERIVADO CLORADO .

Como ya se mencionó con anterioridad, en el capítulo I, la formación de sistemas monocarbonílicos del tipo $mer[RuCl_2CO(PR_2Ph)_3]$ ($PR_2Ph = PMe_2Ph$ y PEt_2Ph) provienen de la interacción entre $[Ru_2Cl_3(PR_2Ph)_6]Cl$ con KOH y posterior adición de HCl ^{<2>}. Sin embargo, y a diferencia de la misma reacción con el compuesto $[Ru_2Cl_3(PMePh_2)_6]Cl$, cuando ésta se lleva cabo bajo las mismas condiciones con el análogo $[Ru_2Cl_3(PEtPh_2)_6]Cl$, se obtiene una mezcla de por lo menos tres diferentes compuestos que no fue posible separar por métodos convencionales.

En el siguiente esquema se ilustra el proceso llevado a cabo.



Las evidencias experimentales de lo anterior se encuentran avaladas por los datos espectroscópicos, que a continuación se discutirán en detalle.

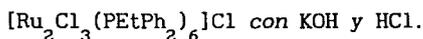
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

En la tabla 8 se incorporan los datos de IR para las señales correspondientes a la fosfina y el carbonilo del producto de reacción.

$\bar{\nu}_{\text{CO}}^*$ (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}_{\text{PETPh}_2}^*$ (cm ⁻¹)
1940	1438
1930(h)	740
	692
	510

* Pastilla de KBr.

Tabla 8. Datos de IR del producto de reacción de



En la figura II-16 se observa que la banda de estiramiento asignable al grupo carbonilo, no es simple. Es una señal ancha, centrada en 1940 cm⁻¹ con un hombro en 1930 cm⁻¹. Es conocido que un compuesto monocarbonílico, e inclusive sistemas dicarbonílicos metálicos con carbonilos en posición mutuamente *trans*, presentan una sola señal aguda, mientras que aquellos con CO mutuamente *cis*

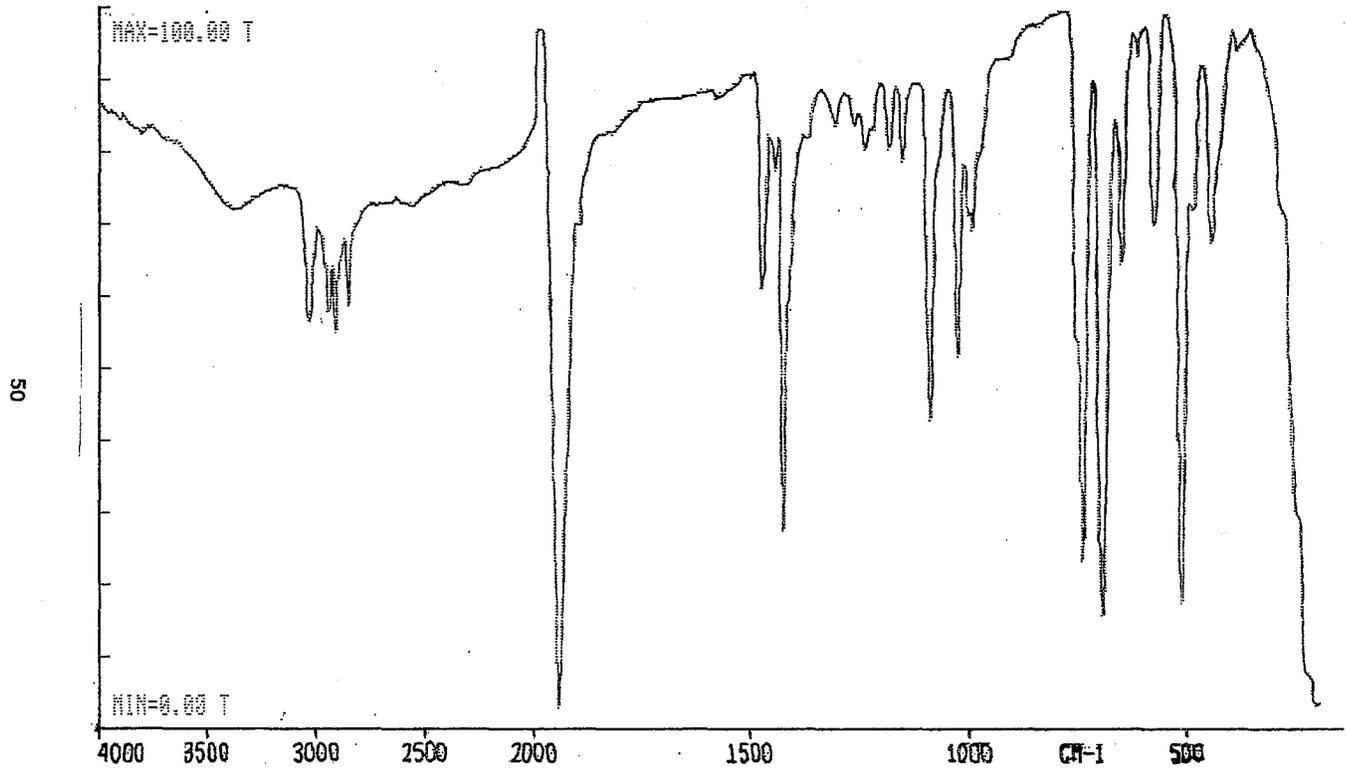
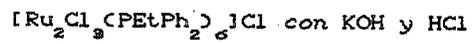


Figura II-16. Espectro de IR del producto de reacción de



originan dos bandas con la misma intensidad relativa y con una separación entre ellas de entre 40 a 90 cm^{-1} <10><11><19>.

La presencia de este tipo de señal sugiere la existencia de más de un compuesto carbonílico .

Esta hipótesis se basa en los datos obtenidos por técnicas de RMN ^1H , RMN ^{31}P y RMN ^{19}F que se discuten a continuación.

ESPECTROSCOPIA RMN ^{31}P

En la figura II-17 se muestra el espectro de RMN ^{31}P para el producto de la reacción de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PEtPh}_2)_6]\text{Cl}$ con KOH y HCl. Como puede apreciarse, se presenta un triplete centrado en -105.39 ppm y dos señales en -121.58 y -122.21 ppm, estas últimas con una integración 1:3.2.

Para estos datos se ofrece la siguiente explicación. El espectro corresponde a una mezcla de compuestos donde, al menos, existe un compuesto con fosfinas en posición *meridional* o *facial* y probablemente, compuestos dicarbonílicos como los obtenidos para el caso de la PMePh_2 (sección II-1).

Un análisis de la figura II-18 conduce a las siguientes conclusiones. Para el caso de los isómeros en posición *meridional* (A) y (B), el análisis teórico indica que el fósforo P_1 se acopla a los otros dos, P_2 y P_3 , y origina un triplete que integra para un fósforo.

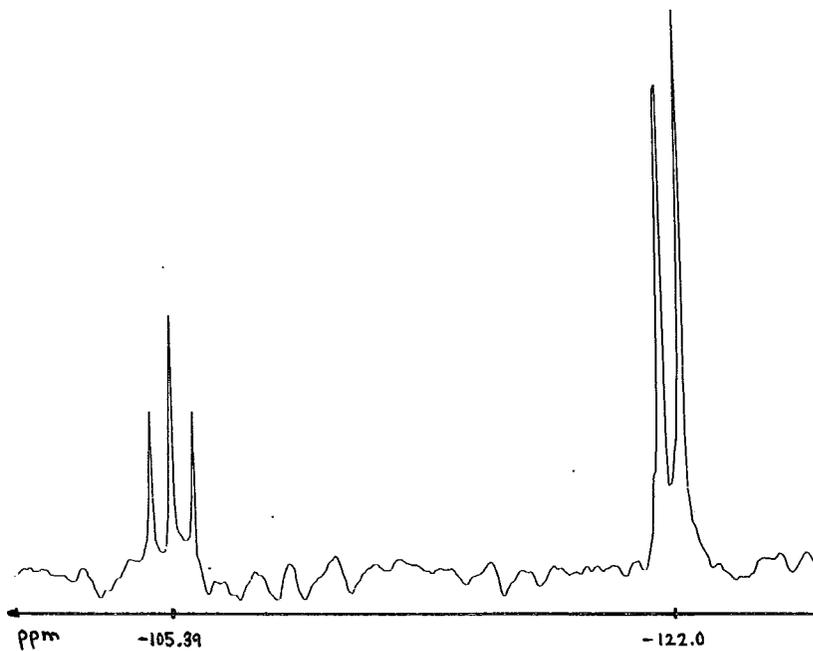


Figura II-17. Espectro de RMN ^{31}P del producto de reacción de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PEtPh}_2)_6]\text{Cl}$ con KOH y HCl.

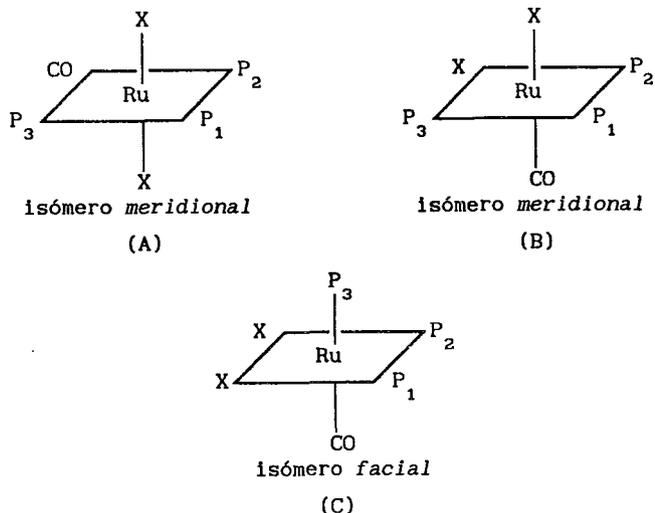


Figura II-18. Esquema donde se representan los posibles isómeros para los compuestos con estequiometría $[RuX_2CO(PR_3)_3]$

Para el caso de las fosfinas mutuamente *trans*, P₂ y P₃, dado que son equivalentes, se acoplan con la fosfina en posición *cis* (P₁) para dar un doblete cuya integración corresponde a dos fósforos. Es decir, el espectro teórico para un compuesto con geometría *meridional*, debe ser un triplete y un doblete con integración 1:2.

Por otro lado, para el caso del isómero *facial* (C), el análisis teórico indica que existen dos fosfinas equivalentes P₁ y P₂ mutuamente *cis* que se acoplan con P₃, también *cis* para originar un doblete que integra a dos fósforos y P₃ se acopla a P₁ y P₂ para dar un triplete que integra a un fósforo.

Discernir entre estas dos estructuras no es fácil y quizás lo único que se puede decir al respecto es que existen más compuestos informados en la bibliografía, con geometría *meridional* que *facial*.

Sin embargo, bajo este razonamiento, no es posible explicar las integraciones observadas experimentalmente, 1:3.2.

Una respuesta razonable se puede ofrecer si se supone la presencia de un isómero *meridional* o *facial* y algo más. Efectivamente, suponer la existencia de un compuesto *mer* o *fac* es la única forma de explicar la presencia de un triplete. No existe ninguna otra posibilidad para obtener un triplete sin considerar a tres fosfinas en posición *mer* o *fac*.

El problema reside en explicar dos cosas, por un lado, el doblete que debe aparecer para estas geometrías y el exceso de 1.2 en la integración .

La respuesta que se ocurre es que en la zona donde aparecen las señales, -121.58 y -122.21 ppm, se encuentran mezcladas las que corresponden al doblete de las fosfinas *mer* o *fac* y la de un isómero o varios, que presentan singuletes en esta misma zona.

Se sabe que los sistemas dicarbonílicos (Ver figura II-19) presentan señales simples en RMN ³¹P.

Así por ejemplo para aquéllos en los que las fosfinas son equivalentes se espera un singulete (I, II, III y IV), mientras que para aquel en el que las fosfinas no son equivalentes se espera un doblete (V).

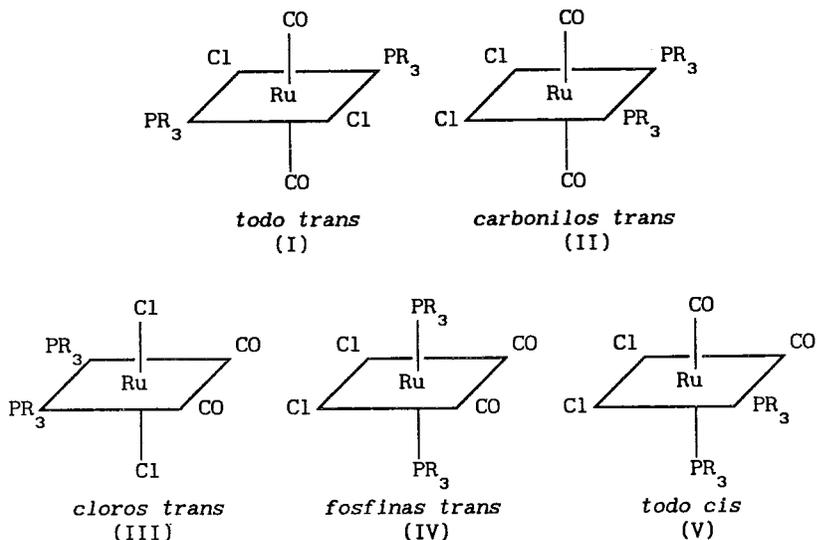


Figura II-19. Configuraciones de los isómeros de los compuestos dicarbonílicos del tipo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$.

Por lo tanto, a través de los espectros teóricos de RMN ^{31}P , podría suponerse que cualquiera de los isómeros, a excepción del *todo cis*, podría ser parte de estas señales.

Sin embargo, es factible descartar a los isómeros donde los carbonilos están mutuamente *cis* (III y IV), dado que la separación entre las bandas de vibración de CO en estos compuestos es mucho mayor, que lo que se presenta en este caso. Se puede entonces suponer, que las señales correspondientes a la zona -121.58 y -122.21 es una mezcla de un doblete correspondiente a los

compuestos *mer* o *fac* cuya proporción corresponde a un 63 %, con una contribución de un 37 % de otros compuestos, probablemente, dicarbonílicos con configuraciones I y II.

ESPECTROSCOPIA RMN ^1H

En efecto, en la figura II-20, se muestra el espectro de RMN ^1H . Como puede observarse es un espectro bastante más complicado que lo que se esperaría para un compuesto con geometría *meridional*. El análisis teórico para esta geometría lleva a los siguientes resultados; para las fosfinas en posición mutuamente *trans* debe aparecer un quintuplete para los grupos CH_3 y un nonanete para los grupos CH_2 o bien, si no existe acoplamiento virtual, un cuádruplete para los grupos CH_3 y un quintuplete para los grupos CH_2 ^{<16><17>}, por otro lado, para la fosfina en posición *cis* un cuádruplete para los grupos CH_3 y un quintuplete para CH_2 con integración 2:1 tanto para los metilenos como para los metilos y entre ellos 2:3 respectivamente.

Las integraciones globales para los hidrógenos fenílicos y los alquílicos (CH_2 y CH_3), coinciden razonablemente bien entre el valor teórico (1:2) y el experimental (1:1.98).

EL análisis del espectro no es trivial en las zonas aromática y metílica. Sin embargo, en la zona metilénica aparecen tres diferentes tipos de señales complicadas, y no sólo dos como se

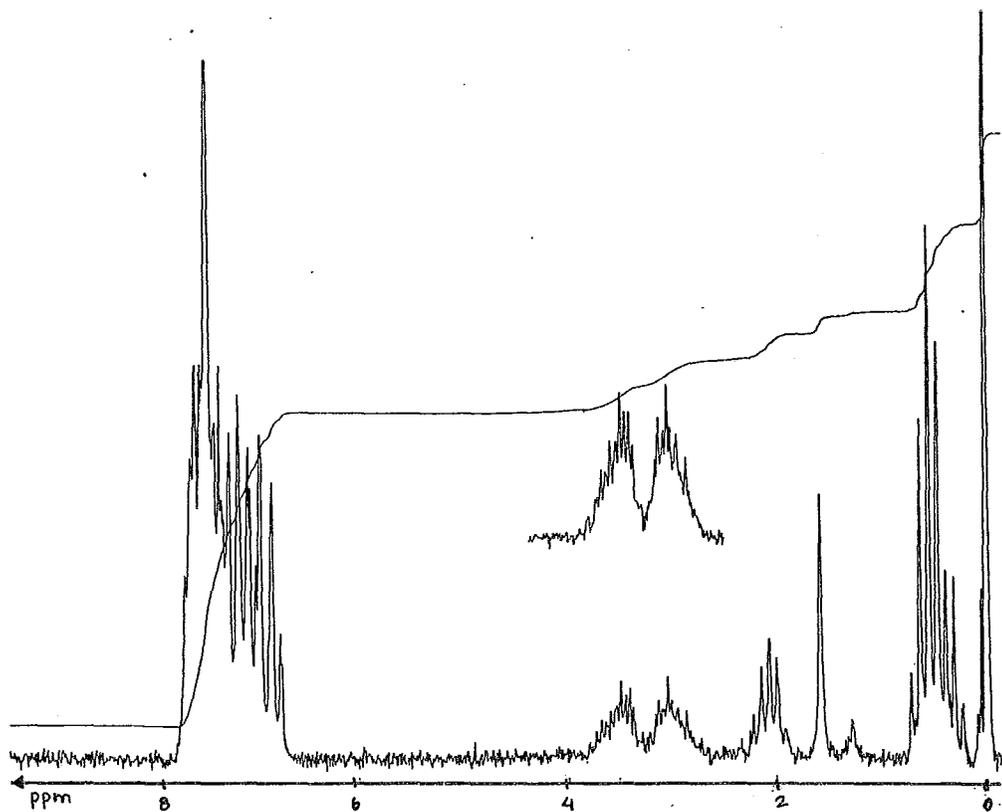


Figura II-20. Espectro de RMN ^1H del producto de reacción de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PEtPh}_2)_6]\text{Cl}$ con KOH y HCl.

esperaría para un sistema *mer* o *fac*.

Si se asume que existe la presencia de alrededor 37 % de compuestos dicarbonílicos, como sugiere la RMN ^{31}P , se predicen tres señales con integraciones relativas 1:1.2:2 correspondiendo la primera y la última al compuesto *mer* o *fac* y la central a los compuestos adicionales

La evidencia experimental que se muestra en la figura II-20 es la de tres señales complejas centradas en 3.44, 3.00 y 2.08 ppm con integraciones relativas 1:1.13:2 respectivamente, lo que correlaciona razonablemente bien con los resultados obtenidos en RMN ^{31}P .

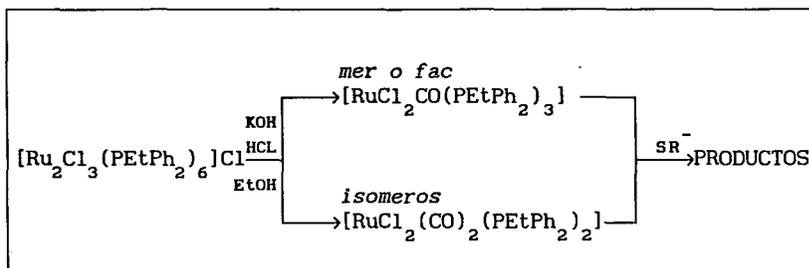
Por lo tanto puede concluirse que la reacción indicada en el esquema inicial de la sección II.2.1., por lo menos para esta fosfina, condujo a la formación de un sistema monocarbonílico en una proporción del 63 % y probablemente un 37 % de una mezcla de isómeros dicarbonílicos (I y II).

Con el objeto de observar cambios y posibles desplazamientos de reacción hacia un isómero en particular, se realizaron las reacciones de metátesis con distintos grupos SR^- , como se hizo para el derivado con PMePh_2 .

II.2.2. DERIVADOS TIOLADOS.

A continuación se discuten los resultados obtenidos en la caracterización de los compuestos aislados cuando se hace reaccionar el producto de la reacción de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PEtPh}_2)_2]\text{Cl}$ con KOH y HCL en presencia de alcoholes, con distintos tioles (SC_6F_5^- , SC_6HF_4^- y $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}^-$).

En el siguiente esquema se ilustran las reacciones desarrolladas.



ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los tres productos aislados de acuerdo al esquema anterior, muestran bandas muy intensas en la región de estiramiento del grupo carbonilo, así como las bandas características de la fosfina y el tiol respectivo.

Como puede observarse en la tabla 9, los compuestos (6) y (7) exhiben una banda ancha en la zona carbonílica y el compuesto (8) dos señales muy cercanas en esta misma región. (Ver espectros IR figuras II-21 y II-22).

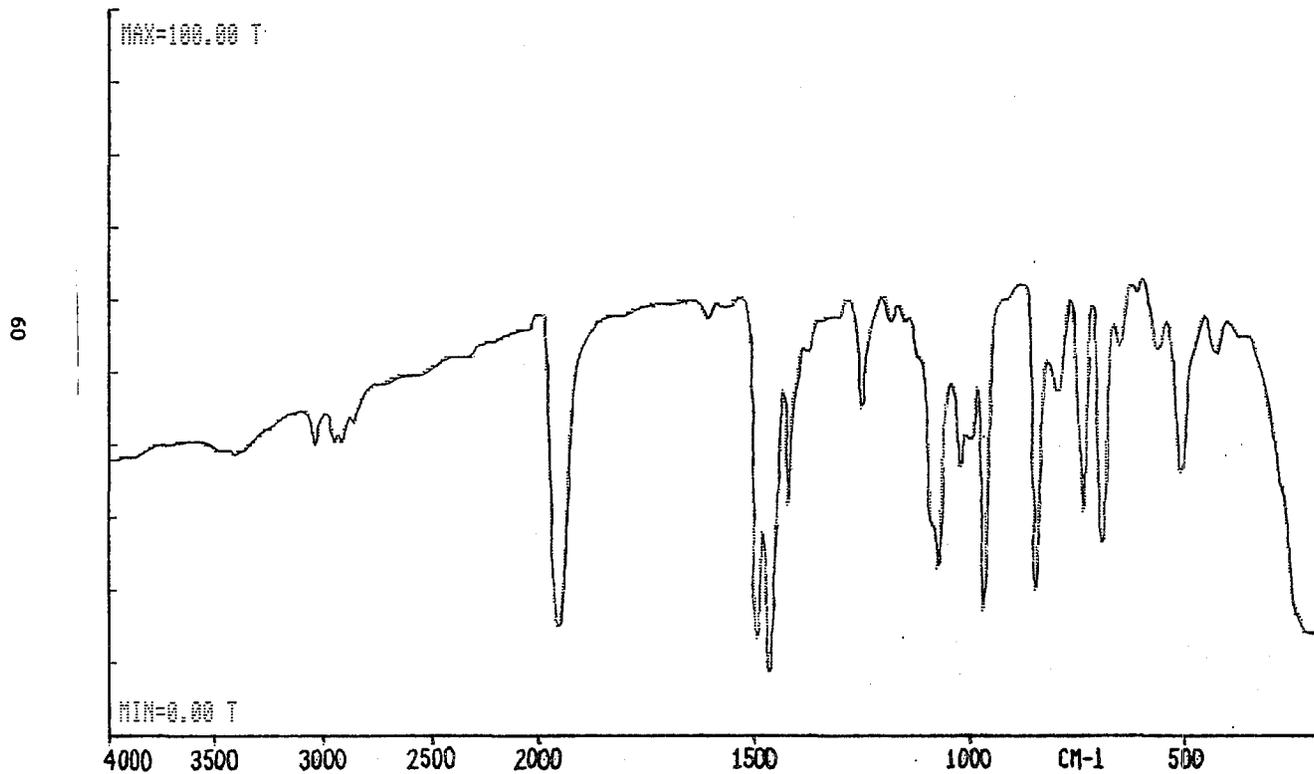


Figura II-21. Espectro de IR del compuesto $[\text{Ru}(\text{SCF}_3)_2(\text{CO})_2(\text{PEtPh}_2)_2]$

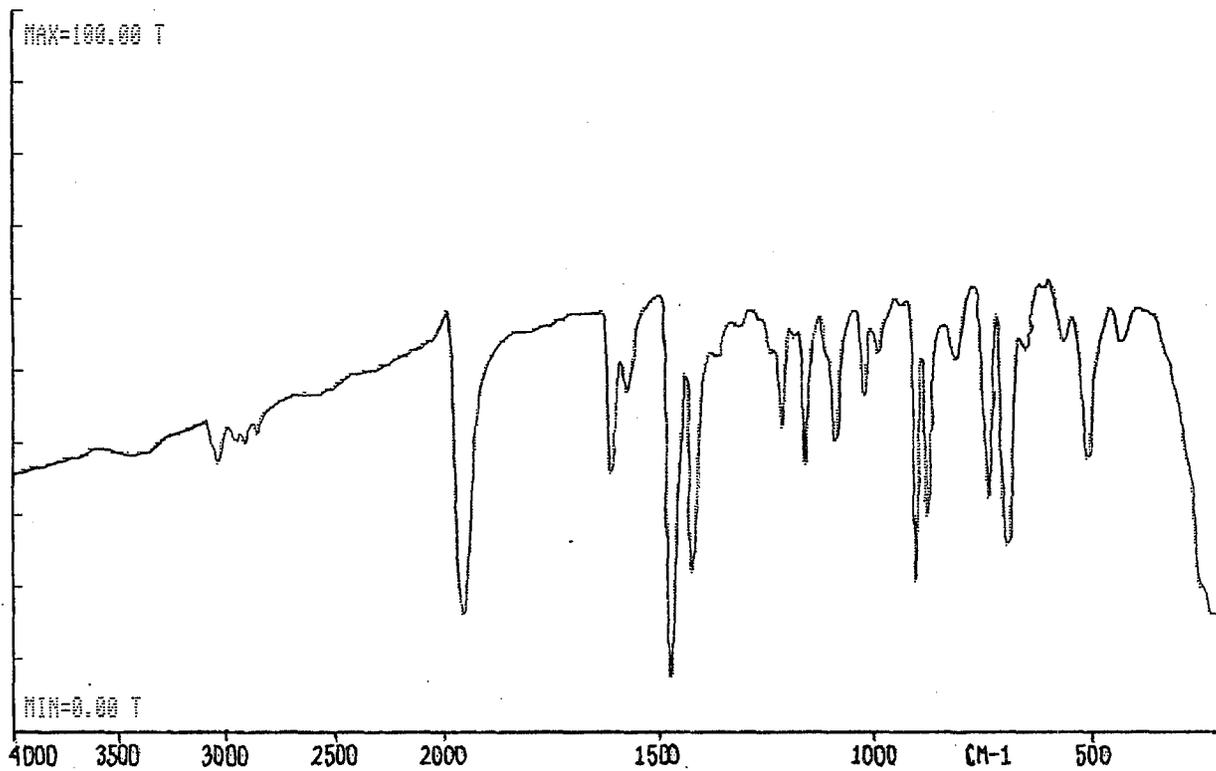


Figura II-22. Espectro de IR del compuesto $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PtPh}_2)_2]$

COMPUESTO	* $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm ⁻¹)	* $\bar{\nu}_{\text{PEtPh}_2}$ (cm ⁻¹)	* $\bar{\nu}_{\text{SR}^-}$ (cm ⁻¹)
[Ru(SC ₆ F ₅) ₂ (CO) ₂ (PEtPh ₂) ₂] (6)	1957 (ancha)	747 690 510	1498, 1468 1075, 967
[Ru(SC ₆ HF ₄) ₂ (CO) ₂ (PEtPh ₂) ₂] (7)	1954 (ancha)	743 690 510	1614, 1577 905, 879
[Ru(SC ₆ H ₄ F) ₂ (CO) ₂ (PEtPh ₂) ₂] (8)	1950 1938	742 690 510	1575, 1477 824, 620

* Pastilla de KBr.

Tabla 9. Datos de IR de los derivados dicarbonil-tiolados.

La única información que nos proporciona el IR es la presencia de los grupos CO, PEtPh₂ y SR⁻, aunque con la información precedente y dada la aparición de bandas anchas, podría proponerse la existencia de mezclas isoméricas que en el caso del compuesto (8) es mucho más clara.

ESPECTROSCOPIA RMN ¹H

A continuación se discuten de forma global los resultados de RMN ¹H obtenidos, de los derivados dicarbonil-tiolados para la PEtPh₂.

Cuando dos moléculas de PEtPh₂ se encuentran presentes en un

compuesto de coordinación, el espectro de RMN^1H resulta más complicado, que aquéllos para las metil-fosfinas (PMe_2Ph y PMePh_2) analizadas con anterioridad (pag 28).

El patrón de desdoblamiento teórico de primer orden para estas fosfinas (PEt_2Ph y PEtPh_2), cuando se encuentran en posición mutuamente *trans*, con la presencia de un acoplamiento virtual, está señalado en el siguiente esquema (figura II-23).

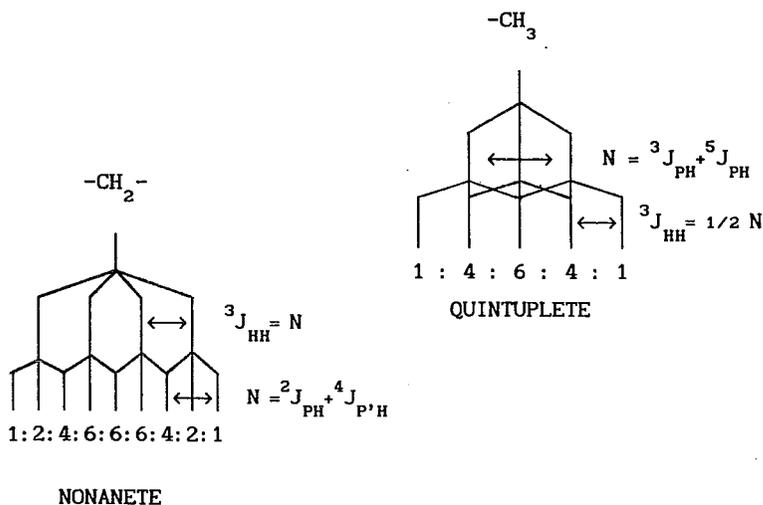
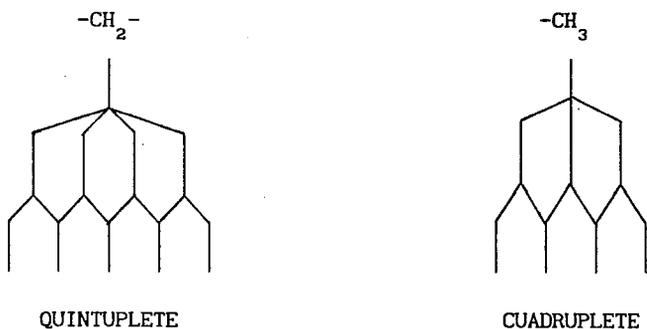


Figura II-23. Patrón de desdoblamiento teórico para PEtPh_2 en posición mutuamente *trans* con acoplamiento virtual

La señal para los protones metilénicos es un nonanete con intensidades relativas $1:2:4:6:6:6:4:2:1$ y la señal de los

protones metílicos aparece como un quintuplete con intensidades relativas 1:4:6:4:1.

En contraste, cuando las fosfinas se hayan es posición *cis* y, por lo tanto no existe acoplamiento virtual, se espera un espectro más simple, donde se tiene un quintuplete para los protones metilénicos y un cuadruplete para los metílicos (figura II-24).



Suposición : ${}^3J_{\text{HH}} = {}^2J_{\text{PH}}$

${}^3J_{\text{HH}} = {}^3J_{\text{PH}}$

Figura II-24. Patrón de desdoblamiento de la PEtPh_2 en posición *cis*.

En la tabla 10 se muestran los datos de RMN ${}^1\text{H}$ de los derivados aislados y en la figura II-25 y II-26 los espectros obtenidos.

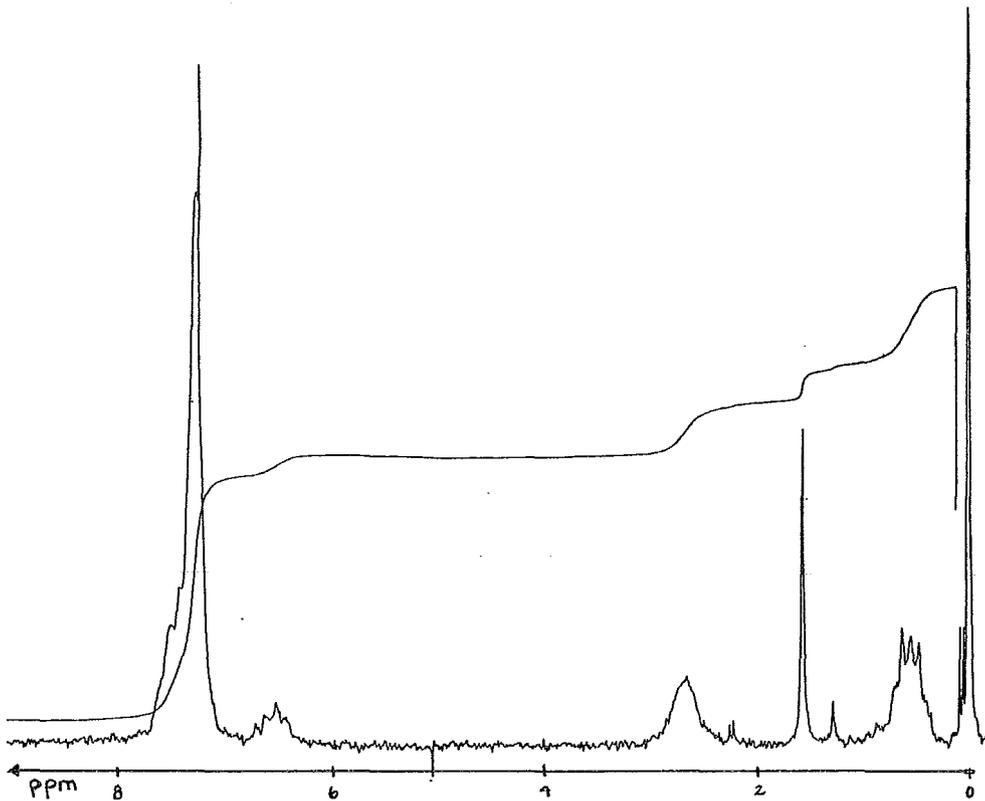
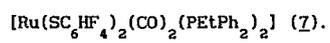


Figura II-25. Espectro de RMN ^1H del compuesto



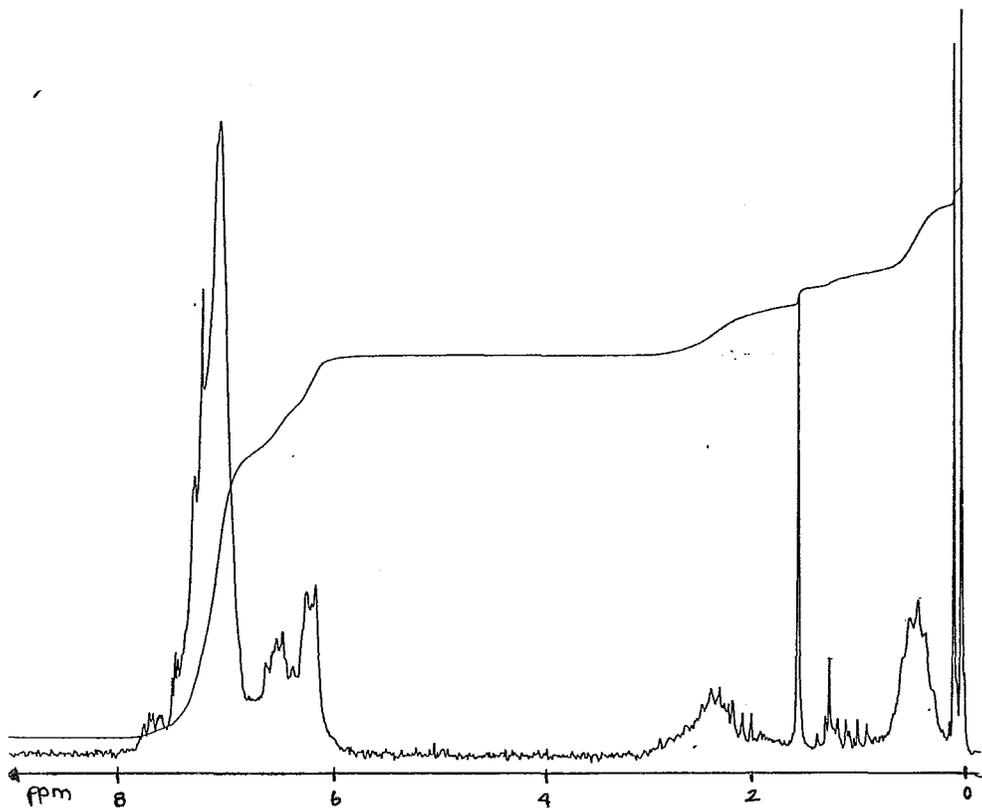
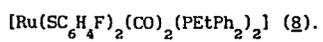


Figura II-26. Espectro de RMN ^1H del compuesto



COMPUESTO	δ (ppm)*	ASIGNACION
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ (6)	0.67(m) 2.00(m) 7.25(m)	Protones metílicos Protones metilénicos Protones fenílicos
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ (7)	0.53(m) 2.63(m) 6.51(m) 7.25(m)	Protones metílicos Protones metilénicos Protones del tiol Protones fenílicos
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{CO})_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ (8)	0.41(m) 2.39(m) 6.48(m) 7.25(m)	Protones metílicos Protones metilénicos Protones del tiol Protones fenílicos

* Referencia TMS. Disolvente CDCl_3 .

Tabla 10. Datos de RMN ^1H de los derivados dicarbonil-tiolados

Como puede observarse, las señales asignables, de acuerdo a su posición, con las especies involucradas, son más complicadas de lo esperado, tanto para la fosfina *cis* como para las fosfinas en posición *trans*. Este resultado de nuevo hace pensar que existe una mezcla de isómeros, de forma que las señales resultan más complejas que las predichas teóricamente.

En lo que respecta a las integraciones, es importante recalcar que todas ellas concuerdan adecuadamente para proponer especies con estequiometría $[\text{Ru}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PEtPh}_2)_2]$.

Esto sugiere que la especie monocarbonílica presente en la materia prima, quizás no reacciona con los diferentes tioles, por lo menos en las condiciones de reacción desarrolladas.

ESPECTROSCOPIA RMN ^{31}P

En la tabla 11 se presentan los datos de RMN ^{31}P y en las figuras II-27, II-28 y II-29 los espectros respectivos.

COMPUESTO	$\delta(\text{ppm})^*$
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ (6)	-107.9(m)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ (7)	-109.1(m)
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{CO})_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ (8)	-110.23(m) -110.60(m)

* Referencia $\text{P}(\text{OMe})_3$. Disolvente CDCl_3 .

Tabla 11. Datos de RMN ^{31}P de los derivados dicarbonil-tiolados

Como lo muestran los espectros, las señales no son sencillas. Sin embargo, en ningún momento es evidente la presencia de fósforos en posición *meridional* o *facial* (ver pag 54).

Más bien queda patente la existencia de una mezcla de compuestos tal como se había propuesto en los análisis anteriores.

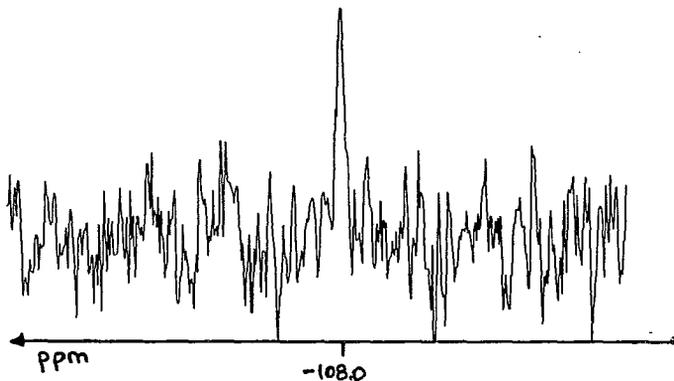


Figura II-27. Espectro de RMN ^{31}P del compuesto

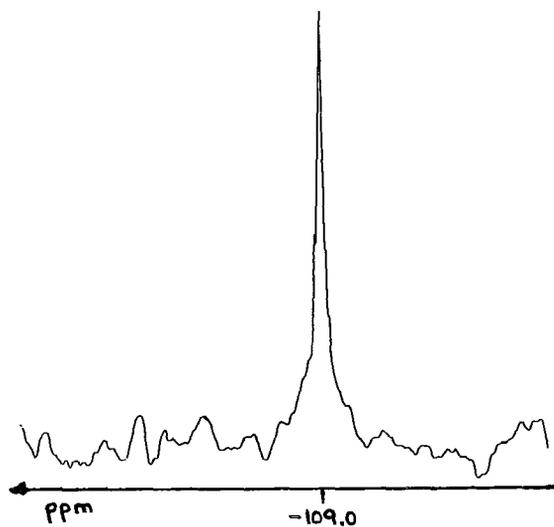
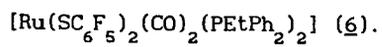
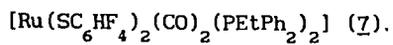


Figura II-28. Espectro de RMN ^{31}P del compuesto



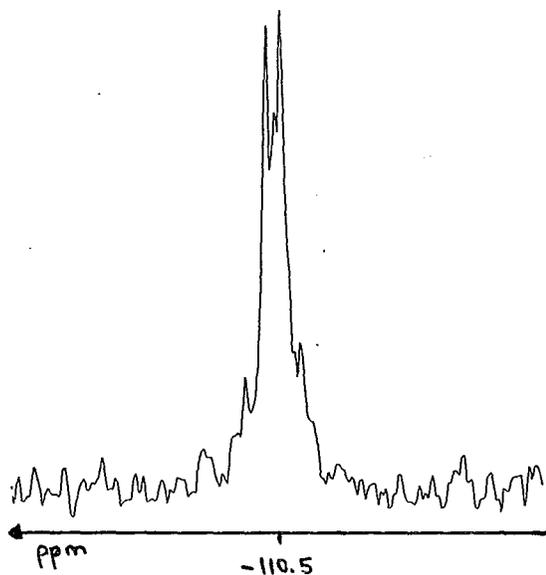
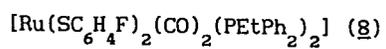


Figura II-29. Espectro de RMN ^{31}P del compuesto



ESPECTROSCOPIA RMN ¹⁹F

Los datos de RMN ¹⁹F para los compuestos (6), y (8) se encuentran en la tabla 12. Los espectros pueden apreciarse en las figuras II-30 y II-31.

COMPUESTO	δ(ppm)*	ASIGNACION
[Ru(SC ₆ F ₅) ₂ (CO) ₂ (PEtPh ₂) ₂] (6)	-131.4(pdd) -161.3(m) -164.7(m)	Fluores <i>orto</i> Fluores <i>para</i> Fluores <i>meta</i>
[Ru(SC ₆ H ₄ F) ₂ (CO) ₂ (PEtPh ₂) ₂] (8)	-117.69(m) -119.02(m)	Fluores <i>para</i>

* Referencia CFC₃. Disolvente CDCl₃.

Tabla 12. Datos de RMN¹⁹F de los compuestos dicarbonil-tiolados

Como se ve, aunque es posible asignar las señales para los distintos fluores (*orto*, *meta* y *para*) de acuerdo con el desplazamiento químico^{<36>}, éstas son más complicadas de lo esperado. Por ejemplo, para el compuesto (6) se espera un multiplete a alto campo que se asigna a los fluóres en posición *meta*; un triplete para los átomos en posición *para* y a bajo campo un doblete de dobletes para el flúor en posición *orto*. Sin embargo, las señales obtenidas no son tan claras, lo cual evidencia la presencia de grupos SC₆F₅ no equivalentes.

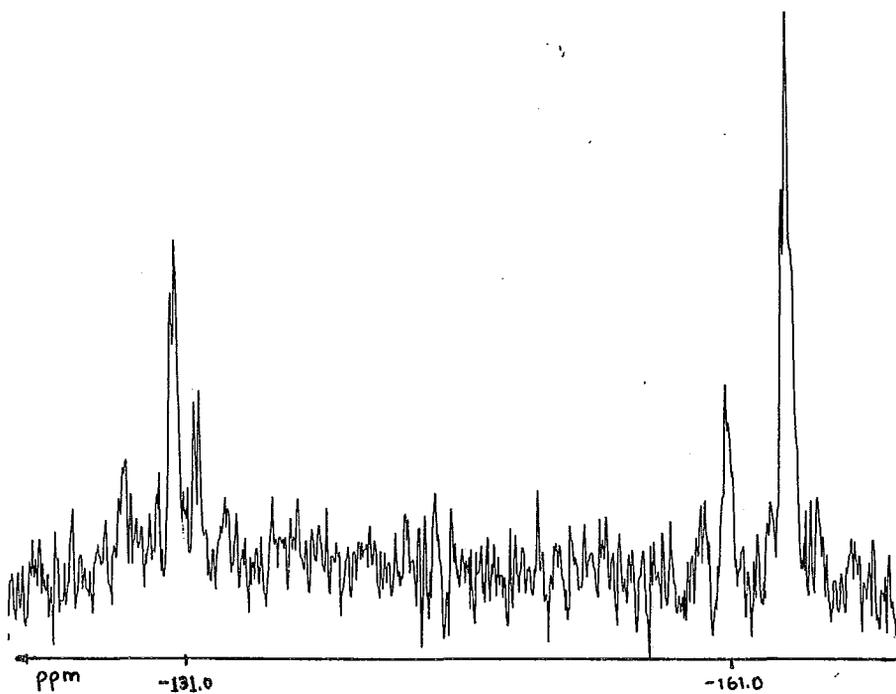
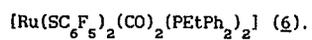


Figura II-30. Espectro de RMN¹⁹F del compuesto



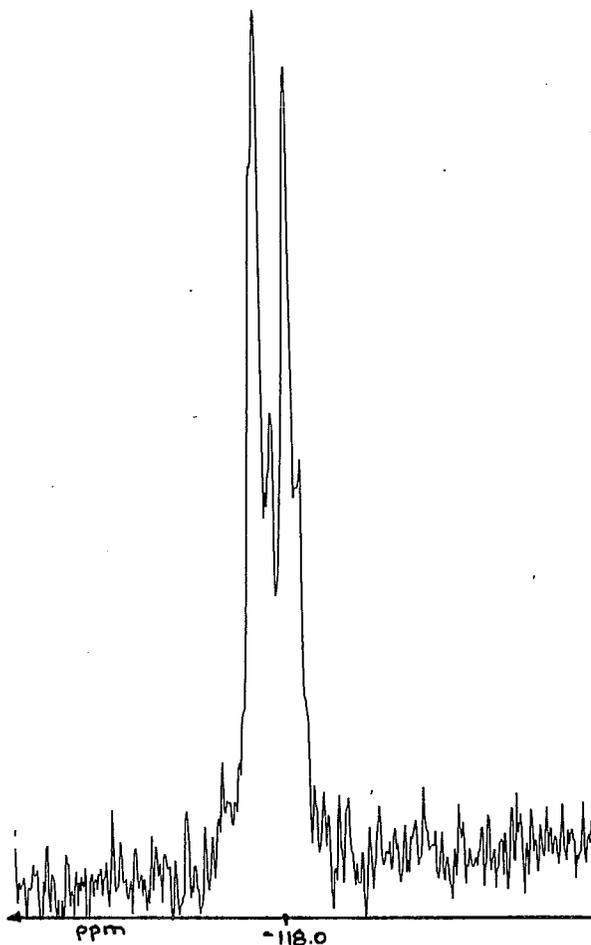
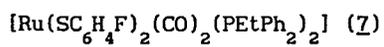


Figura II-31. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto



Un análisis más cuidadoso en la zona de los flúores en posición orto evidencía la presencia de dos pseudodoubletes que pueden intrepretarse como las señales debidas a grupos SC_6F_5 diferentes. Ver figura II-32.

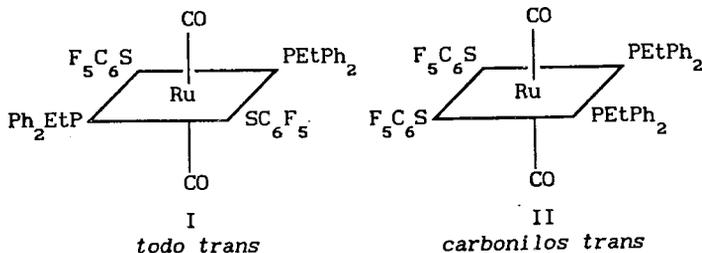


Figura II-32. Configuraciones de los posibles isómeros del compuesto $[Ru(SC_6F_5)_2(CO)_2(PEtPh_2)_2]$.

Para ambos casos los grupos tiolato son equivalentes, en I, en posición *trans*, y en II, mutuamente *cis*. Si asumimos que la mezcla de I y II está presente, el porcentaje entre uno y otro es de 63.6% a 36.3 %.

En lo que respecta, al caso del compuesto (8) la señal obtenida es también más complicada de lo esperado, ya que el flúor en posición *para* debería generar un triplete al acoplarse con los protones *meta* del anillo aromático. Sin embargo, se obtienen dos señales muy cercanas asignables a dos tipos de flúores, tal como se propone en el compuesto (6), con un 51.86 % de un isómero y 48.13 % del otro.

Reuniendo la información disponible, es posible proponer que, cuando se hace reaccionar la mezcla de compuestos mono y dicarbonílicos, aislados de la reacción de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PEtPh}_2)_6]\text{Cl}$ con KOH y HCl , con distintos tioles; solamente se aíslan productos dicarbonílicos sustituidos, bajo las condiciones de reacción utilizadas.

Estos productos dicarbonílicos, muy probablemente son una mezcla isomérica de las configuraciones I y II, donde los carbonilos se encuentran en posición mutuamente *trans* (figura II-33).

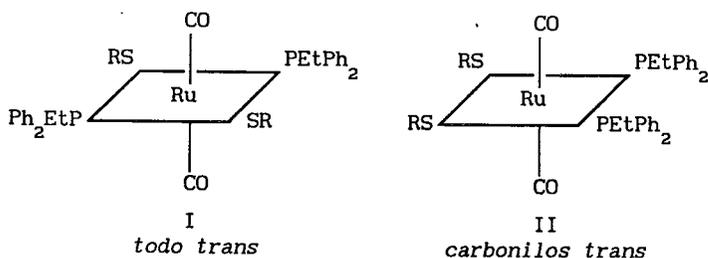


Figura II-33. Configuraciones de los isómeros dicarbonil-tiolados aislados con la PEtPh_2 .

Cabe recalcar que el isómero *carbonilos trans* (II) no se había detectado con anterioridad para ninguna otra fosfina y desafortunadamente no fue posible separarlo del isómero *todo trans* (I) por métodos convencionales.

C A P I T U L O I I I

C O N C L U S I O N E S

A partir del análisis previo de este trabajo, se pueden obtener las siguientes conclusiones.

1.- A lo largo del estudio realizado, se encontró un nuevo método de síntesis para la obtención de los derivados $[\text{Ru}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$, a partir de $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{SR}^- = \text{SC}_6\text{F}_5^-$, SC_6HF_4^- , $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}^-$, SC_6H_5^- ; $\text{PR}_3 = \text{PMePh}_2$ y PEtPh_2), el cual, desafortunadamente, no dio lugar a mejores rendimientos que la ruta usada tradicionalmente^{<29>}.

2.- Cuando se hace reaccionar $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PMePh}_2)_6]\text{Cl}$ con KOH en presencia de alcoholes, se obtiene una mezcla isomérica de productos dicarbonílicos, y cuando la misma reacción de desarrolla

con $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PEtPh}_2)_6]\text{Cl}$ se obtiene mayoritariamente una mezcla de un compuesto monocarbonílico (63 %) y, de nuevo, productos dicarbonílicos en un 37 %.

Estos resultados que contrastan notablemente, con lo indicado en la bibliografía para la reacción de la especie dimérica con $\text{PEt}_2\text{Ph}^{<2>}$, ya que con dicha fosfina sólo se obtienen compuestos mono o dicarbonílicos dependiendo de condiciones específicas de reacción, y los isómeros aislados son siempre *cis carbonil*.

3.- Para el compuesto $[\text{RuCl}_2\text{CO}(\text{PEtPh}_2)_3]$ no es posible, con las evidencias experimentales obtenidas, elucidar su conformación (*mer* o *fac*), sin embargo es probable que no reaccione con los tioles en las condiciones de trabajo utilizadas.

4.- Las mezclas de productos dicarbonílicos obtenidos, cuyos isómeros son *todo trans* (I) y *carbonilos trans* (II), contrastan con los resultados obtenidos en investigaciones previas^{<2><25>}.

5.- Se encontró una nueva ruta de síntesis para ambos isómeros clorados ya que, el primero sólo había sido aislado a través de la descomposición térmica del isómero carbonilos *cis*-fosfinas *trans* (IV) y el segundo no había sido detectado antes, para ninguna otra fosfina.

6.- Al realizar las reacciones de metátesis entre los productos dicarbonílicos y los distintos tioles en estudio, siempre ocurrió la sustitución del Cl^- por el SR^- correspondiente.

7.- Cuando las reacciones se realizaron con los derivados con PMePh_2 y los tioles SC_6F_5^- y $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$, las mezclas isoméricas se mantuvieron, fenómeno que no ocurrió cuando las reacciones se llevaron a cabo con los tioles $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}^-$ y SC_6H_5^- , donde se observa un claro desplazamiento hacia el isómero *todo trans*. Dicho comportamiento es explicable dadas las similitudes fisicoquímicas que existen entre el SC_6F_5^- y el SC_6HF_4^- y entre el $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}^-$ y el SC_6H_5^- .

8.- Cuando las reacciones se realizaron con los derivados dicarbonílicos de PEtPh_2 y los distintos tioles, persistió siempre una mezcla isomérica en los productos de metátesis.

9.- La obtención de confórmeros dicarbonílicos no aislados químicamente con anterioridad, se debe muy probablemente a impedimentos estéricos provocados por las fosfinas utilizadas y 4 que se han señalado en otros trabajos^{<37>}.

10.- Finalmente cabe indicar, que por otras rutas de síntesis, R.M. Catalá, aisló en 1989^{<29>} los isómeros carbonil-tiolados con carbonilos en posición *cis*, para la PMePh_2 , III y IV, lo cual hace suponer que la continuación de este tipo de trabajos, permitirá con el tiempo aislar todos los isómeros conformacionales para esta clase de compuestos.



QUINIA
D. I. P. N.

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

Todas las reacciones se llevaron a cabo en línea doble de vacío-nitrógeno, utilizando la técnica Schlenk. Los disolventes se purificaron justo antes de su utilización y se destilaron en atmosfera de nitrógeno.

Los espectros de IR 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 se realizaron en la Unidad de Fijación de Nitrógeno de la Universidad de Sussex, Gran Bretaña.

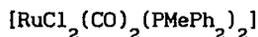
Los espectros de RMN ^{31}P y ^{19}F se realizaron en Gran Bretaña en un espectrómetro Varian XL-100.

Los análisis de RMN ^1H se realizaron en Gran Bretaña y en el Departamento de Química Orgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM, en un espectrómetro Modelo EM-390 de Varian.

La preparación de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PR}_3)_6]\text{Cl}$ ($\text{PR}_3 = \text{PMePh}_2$ y PEtPh_2) se hizo de acuerdo a los datos publicados por Chatt y colaboradores^{<1>}.

Las sales de plomo, $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_4$ y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$, se obtuvieron mediante la reacción de acetato de plomo con el respectivo tiol, en disolución acuosa.

IV. I. COMPUESTOS DICARBONILICOS DE Ru (II) CON HALOGENOS .



Dicloro(dicarbonil)bis(metildifenilfosfina)rutenio(II).

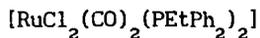
El compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PMePh}_2)_6]\text{Cl}$ (0.4 g, 0.2587 mmoles) se suspende en 30 ml de etanol y se calienta a reflujo. Una vez que éste se ha alcanzado, se le agrega 1.2 ml. de una disolución acuosa de hidróxido de potasio (1N) y la mezcla de reacción se

deja a reflujo durante 45 min., obteniéndose una disolución naranja. A continuación se agrega 0.2 ml. de ácido clorhídrico concentrado , con lo cual la disolución se torna amarilla. Al enfriar se forma un sólido marfil, el cual se recristaliza de etanol.

IR: $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1953, 1933 \text{ cm}^{-1}$

$\bar{\nu}_{\text{PR}_3} = 1440, 890, 699, 510 \text{ cm}^{-1}$

AE:	%C	%H	
	50.31(53.5)	4.3(4.1)	
RMN	$\delta(\text{ppm})$		
^1H :	1.755(d)	$^2J_{\text{PH}} = 9.56 \text{ Hz.}$	isómero <i>cis</i>
	2.184(t)	$^2J_{\text{PH}} = 8.19 \text{ Hz}$] isómero <i>trans</i>
	6.8-7.3(m)	$^4J_{\text{PH}} = 4.1 \text{ Hz}$	
^{31}P :	-132.505(s)		
	-133.206(s)		
Rendimiento:	77.2%		
Pto. fusión:	217-222(d) °C		



Dicloro(dicarbonil)bis(etildifenilfosfina)rutenio(II)

El compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PEtPh}_2)_6]\text{Cl}$ (0.4 g, 0.2454 mmoles) se suspende en 30 ml. de etanol y se calienta a reflujo. Una vez que éste se ha alcanzado, se agrega 1.2 ml. de una disolución acuosa de hidróxido de potasio (1N) y la mezcla de reacción se deja a reflujo durante 45 min., obteniéndose una disolución rojo oscuro. A continuación se agrega 0.2 ml. de ácido clorhídrico concentrado, con lo cual la disolución se torna amarilla. Al enfriar se forma un producto cristalino amarillo.

IR: $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1940, 1930(\text{h}) \text{ cm}^{-1}$

$\bar{\nu}_{\text{PR}_3} = 1438, 740, 692, 510 \text{ cm}^{-1}$

RMN $\delta(\text{ppm})$

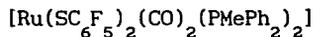
^1H : 0.53(m) protones metílicos
2.08(m) sistema *mer* o *fac* $^2J_{\text{PH}} = 6.83 \text{ Hz.}$
3.00(m) isómeros dicarbonílicos
3.44(m) sistema *mer* o *fac*
6.8-7.6(m) protones fenílicos

^{31}P : -105.39(t) sistema *mer* o *fac*
-121.58
-122.21] mezcla de señales

Rendimiento: 32.6%

Pto. fusión: 215-220(d) °C

Ru (II) CON TI O L E S .



Dicarbonilbis(metildifenilfosfina)bis(pentafluorotiofenolato) rutenio(II).

Se disuelven 0.1 g. (0.1591 mmoles) de $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$ y 0.0963 g. (0.1591 mmoles) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, en 20 ml. de acetona y se calientan a reflujo durante 2 horas . La disolución amarillo claro inicial se torna amarillo más intenso y precipita el PbCl_2 que se separa por filtración. Se lleva a sequedad y se recristaliza de éter etílico. El compuesto obtenido es de color amarillo.

IR: $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1950, 1937 \text{ cm}^{-1}$

$\bar{\nu}_{\text{SC}_6\text{F}_5} = 1620, 1585, 910, 890 \text{ cm}^{-1}$

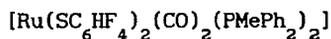
AE:	%C	%H
	50.78(50.21)	3.4(2.7)

RMN $\delta(\text{ppm})$

^1H :	1.8(d)	$^2\text{J}_{\text{PH}} = 9.10 \text{ Hz}$	isómero <i>cis</i>
	2.2(t)	$^2\text{J}_{\text{PH}} = 9.00 \text{ Hz}$	
		$^4\text{J}_{\text{PH}} = 4.8 \text{ Hz}$	isómero <i>trans</i>
	6.8-7.3(m)		

Rendimiento: 30.8%

Pto. Fusión: 130-132(d) $^{\circ}\text{C}$



Dicarbonilbis(metildifenilfosfina)bis(2,3,5,6tetrafluor
tiofenolato)rutenio(II).

0.1 g. (0.1591 mmoles) de $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$ se disuelven en 30 ml. de acetona y se agregan 0.0906 g. (0.1591 mmoles) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2$ con agitación y a temperatura ambiente. Se filtra el cloruro de plomo formado a partir de la disolución la cual, al cabo de 2.30 horas, cambia de amarillo pálido a amarillo intenso. La disolución se concentra a 1/4 del volumen original y se recristaliza con éter. El compuesto cristalino obtenido es de color amarillo

IR: $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1943, 1933 \text{ cm}^{-1}$

$\bar{\nu}_{\text{SC}_6\text{HF}_4} = 1620, 1585, 1480, 910 \text{ cm}^{-1}$

RMN	$\delta(\text{ppm})$		
^1H :	1.76(d)	$^2\text{J}_{\text{PH}} = 9.00 \text{ Hz.}$	isómero <i>cis</i>
	2.36(t)	$^2\text{J}_{\text{PH}} = 7.8 \text{ Hz.}$	
		$^4\text{J}_{\text{PH}} = 3.9 \text{ Hz.}$	isómero <i>trans</i>
	6.30(m)		
	6.8-7.3(m)		

Rendimiento: 26.63 %

Pto. fusión: 181-187(d) °C

todo $\text{trans}[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$

Todo *trans* dicarbonilbis(metildifenilfosfina)bis(parafluotiofenolato)rutenio(II).

0.15 g. (0.2388 mmoles) de $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$ se disuelven en 30 ml. de acetona y a continuación se agregan 0.1101 g. (0.2388 mmoles) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2$. La mezcla de reacción se deja en agitación a temperatura ambiente durante 16 horas, al cabo de las cuales se obtiene una disolución amarillo-naranja y un precipitado blanco el cual se filtra. La disolución se concentra a 1/4 de su volumen original y se precipita con éter etílico. Se obtiene un sólido amarillo-naranja.

IR: $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1938 \text{ cm}^{-1}$

$\bar{\nu}_{\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}} = 1581, 821, 624 \text{ cm}^{-1}$

RMN $\delta(\text{ppm})$

^1H : 1.90(pt) sistema $\text{AA}'\text{X}_3\text{X}'_3$

6.40(2t)

6.8-7.3(m)

^{31}P : -119.5(s)

Rendimiento: 43.8 %

Pto. fusión: 150-154(d) °C

todo $\text{trans}[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$

Todo *trans* dicarbonilbis(metildifenilfosfina)bis(tiofenolato) rutenio(II).

0.15 g. (0.2388 mmoles) de $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$ se disuelven 40 ml. de acetona y despues se añaden 0.1016 g. (0.2388 mmoles) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$. Tras 18 horas de agitación a temperatura ambiente, se tiene una disolución amarilla intensa, de la cual por filtración se separa el PbCl_2 formado. El sólido amarillo intenso se precipita de una mezcla acetona-metanol (1:1).

IR: $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1958 \text{ cm}^{-1}$

$\bar{\nu}_{\text{SC}_6\text{H}_5} = 1469, 886, 503 \text{ cm}^{-1}$

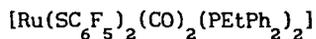
AE:	%C	%H
	59.87(61.93)	4.4(4.6)

RMN δ (ppm)

^1H :	1.87(pt)	sistema $\text{AA}'\text{X}_3\text{X}'_3$
	6.8-7.5 (m)	

Rendimiento: 21.59 %

Pto. fusión: 115-135(d) °C

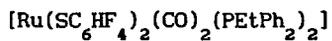


Dicarbonilbis(etildifenilfosfina)bis(pentafluortiofenolato)
rutenio (II).

Se disuelven 0.1 g. (0.1032 mmoles) de $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ en 20 ml de acetona y a continuación se añaden 0.0625 g. (0.1032 mmoles) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$. Después de 16 horas de agitación a temperatura ambiente la disolución cambió de amarillo claro a color ambar, con la subsecuente aparición de un sólido blanco (PbCl_2) que se aísla por filtración. La disolución amarilla se lleva a sequedad y se precipita con metanol un sólido amarillo.

IR: $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1957$ (ancha) cm^{-1}			
$\bar{\nu}_{\text{SC}_6\text{F}_5} = 1498, 1468, 1075, 967$ cm^{-1}			
RMN	$\delta(\text{ppm})$		$\delta(\text{ppm})$
^1H :	0.67 (m)	^{31}P :	-107.9 (m)
	2.00 (m)	^{19}F :	-131.4 (pdd)
	7.25 (m)		-161.3 (m)
			-164.7 (m)
Rendimiento: 45.15 %			
Pto. Fusión: 115-119(d) °C.			

Los siguientes compuestos se aislan de forma similar a $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ salvo que las disoluciones amarillas se llevan a sequedad y se recristalizan de una mezcla metanol-diclorometano (5:1).



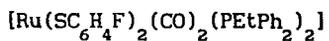
Dicarbonilbis(etildifenilfosfina)bis(2,3,5,6tetrafluor
tiofenolato)rutenio(II).

IR: $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1954$ (ancha) cm^{-1}

$\bar{\nu}_{\text{SC}_6\text{HF}_4} = 1614, 1577, 905, 879 \text{ cm}^{-1}$

RMN	δ (ppm)		δ (ppm)
^1H :	0.53 (m)	^{31}P :	-109.1 (m)
	2.63 (m)		
	6.51 (m)		
	7.25 (m)		

Pto. fusión: 145-150(d) °C. Rendimiento: 98.0 %



Dicarbonilbis(etildifenilfosfina)bis(parafluortiofenol)
rutenio(II).

IR: $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1950, 1938 \text{ cm}^{-1}$

$\bar{\nu}_{\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}} = 1575, 1477, 824, 620 \text{ cm}^{-1}$

RMN	$\delta(\text{ppm})$		$\delta(\text{ppm})$
^1H :	0.41 (m)	^{31}P :	-110.23 (m)
	2.39 (m)		-110.60 (m)
	6.48 (m)	^{19}F :	-117.69 (m)
	7.25 (m)		-119.02 (m)
Rendimiento:	87.9 %		
Pto. fusión:	135-139(d) °C.		

C A P I T U L O V

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Chatt, J and Hayter, R.G., *J.Chem.Soc.*, 896, (1961).
- 2.- Chatt, J., Shaw, B.L. and Field, A.E., *J.Chem.Soc.*, 3466, (1964).
- 3.- Alcock, N.W. and Raspin, K.A., *J.Chem.Soc.(A)*, 2108, (1968).
- 4.- Raspin, K.A., *J.Chem.Soc.(A)*, 461, (1969).
- 5.- Price, R.H. and Raspin, K.A., *J.Chem.Soc.(A)*, 612, (1969).
- 6.- Crabtree, R.H. and Pearman, A.J., *J.Organometal.Chem.*, 157, 335, (1978).
- 7.- Easton, T., Gould, R.O., Heath, G.A. and Stephenson, T.A., *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 24, 1741, (1985).
- 8.- Stephenson, T.A. and Wilkinson, G., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 28, 945, (1966).

9. - Robinson, S. D. and Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. (A)*, 300, (1966).
10. - Jenkins, J. M., Lupin, M. S. and Shaw, B. L., *J. Chem. Soc. (A)*, 1787, (1966).
11. - Lupin, M. S. and Shaw, B. L., *J. Chem. Soc. (A)*, 741, (1968).
12. - Cleare, M. J. and Griffith, W. P., *J. Chem. Soc. (A)*, 372, (1969).
13. - Burt, R. Cooke, M. and Green, M., *J. Chem. Soc. (A)*, 2645, (1969).
14. - Douglas, P. G. and Shaw, B. L., *J. Chem. Soc. (A)*, 1491, (1969).
15. - Chatt, J., Leigh, G. J. and Richards, R. L., *J. Chem. Soc. (A)*, 2243, (1970).
16. - Chatt, J., Leigh, G. J. and Richards, R. L., *J. Chem. Soc. (A)*, 895, (1971).
17. - Chatt, J., Melville, D. P. and Richards, R. L., *J. Chem. Soc. (A)*, 1169, (1971).
18. - Gill, D. F., Mann, B. E. and Shaw, B. L., *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 311, (1973).
19. - Barnard, C. F. L., Daniels, J. A., Jeffery, J. and Mawby, R. L., *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 953, (1976).
20. - Stephenson, M. and Mawby, R. J., *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 2112, (1981).
21. - Barnard, C. F. J., Daniels, J. A. and Mawby, R. J., *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 961, (1976).
22. - Catalá, R. M., Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1985.

- 23.-Sacristan,M., Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM ,1988.
- 24.-Sosa,P., Tesis de Maestria, Facultad de Química, UNAM, 1988.
- 25.-Catalá,R.M., Tesis de Maestria, Facultad de Química, UNAM, 1989.
- 26.-Catalá,R.M., Cruz-Garritz,D., Hills,A., Hughes,D., Richards,R.L., Terreros,P. and Torrens,H., *J.Organomet.Chem.*, C37-C39, 328, (1987)
- 27.-Catalá,R.M., Cruz-Garritz,D., Hills,A., Hughes,D., Richards,R.L.,Sosa,P. and Torrens,H., *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 261, (1987).
- 28.-Catalá,R.M., Cruz-Garritz,D., Torrens,H. and Richards,R.L., *J.Organomet.Chem.*, 354, 123, (1988).
- 29.-Catalá,R.M., Cruz-Garritz,D., Hills,A., Hughes,D., Richards,R.L., Sosa,P., Terreros,P. and Torrens,H., *J.Organomet.Chem.*, 359 , 219 , (1989).
- 30.-Jenkins,J.H. and Shaw,B.L., *J.Chem.Soc.(A)*, 770, (1966).
- 31.-Jenkins,J.H. and Shaw,B.L., *Proc.Chem.Soc.*, 279, (1963).
- 32.-Jenkins,J.H. and Shaw,B.L., *J.Chem.Soc.(A)*, 1407, (1966).
- 33.-Dewhirst,K.C., Keim,W. and Reilly,C.A., *Inorg.Chem.*, 7, 546, (1968).
- 34.-Pretsch,E., Clerc,T., Seibel,J. and Simon,W. Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos., Alhambra (1980).

- 35.-Abraham,R. J. , The analysis of high resolution NMR spectra,
Elsevier Publishing CO, New York, (1971), pp 256.
- 36.- Cruz,D. , Tesis de doctorado, Facultad de Química, UNAM,
1986.
- 37.-Bellachioma,F. and Cardaci,G. , *Gazz.Chi.Ital.*, 116, 475,
(1986).