



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS COMPUESTOS DE RUTENIO (II) Y RUTENIO (III).

107

T E S I S

Que para obtener el título de

Q U I M I C O

p r e s e n t a :

DIANA CRUZ VALVERDE



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.

LAB. Tesis
AÑO 1976
FECHA 1976
N.º 107



QUÍMICA

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE	<u>DR. JACOBO GOMEZ LARA</u>
VOCAL	<u>DR. VICTOR MANUEL CORONADO B.</u>
SECRETARIO	<u>DRA. LENA RUIZ DE RAMIREZ</u>
1er SUPLENTE	<u>RAYMUNDO CEA OLIVARES</u>
2do SUPLENTE	<u>AMELIA GARCIA RODRIGUEZ</u>

Sitio donde se desarrolló el trabajo :

Departamento de Química Inorgánica
División de Estudios Superiores
Facultad de Química, U.N.A.M.

Sustentante :

Diana Cruz Valverde



Asesor del tema ;

Dra. Lena Ruiz de Ramirez



Con cariño y admiración,
a mis padres.

Con amor, a Andoni,
Andonitxu y Julián.

Deseo expresar mi gratitud y cariño a la Dra. Lana Ruíz por la ayuda y amistad brindadas, así mismo agradezco a José Antonio Chamizo su cooperación y a todos mis compañeros y amigos por el apoyo recibido.

I N D I C E

	página
INTRODUCCION	
CAPITULO I	
I.- Antecedentes	
I.1 Breve reseña sobre los elementos de transición, 3
I.2 Compuestos de coordinación de Rutenio. 7
I.3 Complejos con ligantes aceptores (ácidos π) 7
I.4 El Rutenio 8
I.5 Estados de oxidación del Rutenio. 9
I.6 Complejos de Ru(II) y Ru(III) - con fósforo como ligante donador 12
I.7 Complejos de Ru(II) y Ru(III) - que contienen nitrógeno como ligante donador. 16
CAPITULO II	
II.- Resultados y Conclusión. 21
CAPITULO III	
III.- Parte experimental. 39

BIBLIOGRAFIA

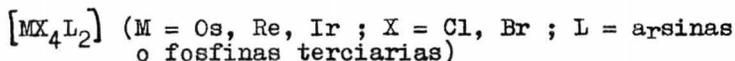
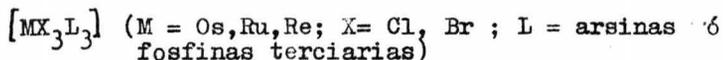
... 41

INTRODUCCION

El reciente desarrollo en la Química de los elementos de transición se ha extendido ampliamente como resultado de las vastas aplicaciones de sus derivados, ya sea en catálisis homogénea, como base para la síntesis de otros compuestos o en algunos otros usos. Tal es el caso de los complejos con fosfinas y arsinas terciarias, que tienen la ventaja de ser solubles en disolventes orgánicos.

Se ha establecido con bastante detalle las propiedades de los complejos mononucleares con arsinas y fosfinas terciarias de Pt(II), Pt(IV), Pd(II), Ir(III) y Rh(III), pero se conocen muy pocas para Osmio, Rutenio y Renuo.

J. Chatt y colaboradores¹, en 1968, sintetizaron dos series de compuestos de coordinación:



Dichos autores reportan, para el caso del Rutenio, seis compuestos, los cuales se incluyen en la tabla 1.

Queremos hacer notar que sólo se refieren a un com

TABLA 1

compuesto	color	momento magnético (M.B.)
$\text{RuCl}_3(\text{PMe}_2\phi)_3$	café	2.1
$\text{RuBr}_3(\text{PMe}_2\phi)_3$	morado	-
$\text{RuCl}_3(\text{PEt}_2\phi)_3$	café	2.1
$\text{RuBr}_3(\text{PEt}_2\phi)_3$	morado	-
$\text{RuCl}_3(\text{PBu}_2^n\phi)_3$	café	2.2
$\text{RuCl}_3(\text{P}\phi_3)_3$	café	-

puesto de Renio que contiene la difenil metil fosfina como ligante ($\text{PMe}\phi_2$), todos los demás casos se refieren a dialquil aril fosfinas.

Dado que hasta la fecha no se ha reportado la síntesis de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con difenil metil fosfina, nos abocamos a su preparación pretendiendo encontrar un compuesto del tipo MX_3L_3 que pudiera ser similar a los de la serie reportada por Chatt et al. Sin embargo, se obtuvo un compuesto - que además de presentar una estructura diferente a la esperada es, en cuanto a sus propiedades, totalmente disímil a los obtenidos con dialquil aril fosfinas.

Con el compuesto obtenido se llevaron a cabo una serie de reacciones que condujeron a la caracterización del compuesto y la explicación de dicha diferencia.

C A P I T U L O I

I. ANTECEDENTES

I.1 BREVE RESEÑA SOBRE LOS ELEMENTOS DE TRANSICION

Se podría definir a los elementos de transición como aquellos que poseen, en cualquiera de sus estados de oxidación, capas d ó f parcialmente llenas. Basándose en esta definición, existen cincuenta y cinco elementos de transición. Entre ellos se encuentran los lantánidos y los actínidos. Sin contar a éstos, los elementos de transición restantes, llamados del grupo d , se clasifican en tres series de acuerdo a sus configuraciones electrónicas en el estado basal.

a) Primera serie ($Z = 21$ a $Z = 30$)

El primer elemento de esta serie es el escandio, aunque había que tomar en cuenta que el ión $Sc(III)$ no tiene electrones d . Los elementos de esta serie tienen la configuración $3d^n4s^2$ salvo el cromo y el cobre que presentan la configuración $3d^n4s^1$.

b) Segunda serie ($Z = 39$ a $Z = 48$)

Los elementos de esta serie poseen la configuración $4d^n5s^2$ (Iridio, Circonio y Cadmio) y $4d^n5s^1$ (los restantes, incluyendo al Rutenio, átomo de nuestro interés).

c) Tercera serie ($Z = 71$ a $Z = 80$)

Para estos átomos la configuración del estado basal es $5d^n6s^2$, con excepción del platino y del oro que tienen

5dⁿ6s¹.

Los elementos de transición poseen algunas propiedades comunes:

- a) Todos son metales.
- b) Prácticamente todos son metales duros, de elevados puntos de fusión y ebullición, buenos conductores del calor y la electricidad.
- c) Son capaces de formar aleaciones entre ellos mismos, así como también con otros metales.
- d) Salvo pocas excepciones, poseen varios estados de oxidación y sus iones y compuestos son coloridos.
- e) Debido a sus capas incompletas suelen formar algunos compuestos paramagnéticos.

Existen muchas moléculas e iones que pueden unirse a los elementos de transición para formar complejos, más acertadamente llamados compuestos de coordinación.

En forma general un compuesto de coordinación resulta de la asociación entre un donador de electrones (base de Lewis) (Ligante) y un aceptor de electrones (Acido de Lewis)(Metal).

Se han propuesto varias teorías para tratar de describir a los complejos metálicos. Entre las más conocidas están la teoría de Unión Valencia, la teoría del Campo Cristalino y la teoría del Campo Ligante.

La teoría de Unión Valencia se basa en el concepto

de la hibridación de orbitales, pudiendo con ésta predecir estructuras y hasta cierto punto las propiedades magnéticas de los compuestos.

Dentro de las hibridaciones más conocidas se encuentran las reportadas en la tabla 2.

TABLA 2

tipo de hibridación	geometría
sp	lineal
sp ²	trigonal
sp ³	tetraédrica
dsp ³	bipirámide trigonal
dsp ²	cuadrado plana
d ² sp ³	octaédrica

Esta teoría no suministra ninguna explicación para las propiedades espectrales de los complejos y falla al predecir estructuras de algunos de los compuestos del grupo del Cu.

La teoría del Campo Cristalino se basa en la interacción entre el ión metálico y los ligantes como un problema puramente electrostático, en el cual los ligantes se representan como cargas puntuales. La teoría del Campo Ligante evolucionó de la teoría del Campo Cristalino, y se basa en la interacción entre el metal central y el ligante explicada mediante los orbitales moleculares formados por superposición de los orbitales del grupo ligante y del me-

tal.

Aunque las dos últimas teorías emplean imágenes físicas y matemáticas muy diferentes, existe entre ellas -- una relación muy estrecha, ya que emplean explícitamente y rigurosamente las propiedades de simetría del compuesto.

Con estas teorías se pueden explicar las propiedades espectrales, magnéticas y estructurales e inclusive -- las propiedades termodinámicas de los compuestos.

El conocimiento acerca de los elementos de transición se debe en gran parte a estudios magnéticos. Muchos, y en general la mayoría de los elementos de transición son paramagnéticos. Según la teoría del Campo Ligante pueden formarse compuestos de espín alto o espín bajo. Para el caso octaédrico, los de espín bajo son favorecidos cuando se presentan altos desdoblamientos de los orbitales t_{2g} y e_g resultantes de la interacción metal central-ligante. Por otra parte, en los de espín alto la energía de apareamiento es mayor que el desdoblamiento y se tiene por tanto una alta multiplicidad del espín.

Una característica de los elementos de la segunda y tercera serie de transición es la tendencia a formar compuestos de espín bajo. Esto se debe a la combinación de dos factores²;

a) Los orbitales 4d y 5d son más difusos que los 3d entonces se necesita de menor energía para aparear electrones en estos orbitales.

b) El desdoblamiento del Campo Ligante, para un li-

gante dado es mayor en complejos de los elementos de la segunda y tercera serie, por lo cual es más factible el apareamiento.

I.2 COMPUESTOS DE COORDINACION DE RUTENIO.

En los últimos diez años se han reportado una gran cantidad de complejos de Rutenio que contienen diferentes tipos de ligantes²; para el presente trabajo nos referimos a aquellos complejos con fosfinas terciarias como ligantes y complejos bidentados donadores de nitrógeno, por lo que a continuación se describe brevemente la información referente al tipo de ligantes y metal mencionados.

I.3 COMPLEJOS CON LIGANTES ACEPTORES (π ACIDOS)

Un aspecto característico de los metales de transición del grupo d, es la capacidad para formar complejos -- con numerosas moléculas neutras, tales como monóxido de carbono, cianuro, isocianuro, fosfinas, arsinas y estibinas - sustituidas, óxido nítrico y moléculas que poseen orbitales π deslocalizados. Un ejemplo de estas últimas son la piridina, la 2-2' bipyridina y la 1-10 fenantrolina. Los ligantes de este tipo se caracterizan por estabilizar estados de oxidación inferiores. Esta propiedad está relacionada con el hecho de que los átomos donadores en estos ligantes poseen orbitales vacantes además de pares electrónicos li-

bres, Estos orbitales vacantes aceptan densidad electrónica de los orbitales ocupados del metal para formar un tipo de enlace π que refuerza el enlace σ generado por la donación de un par libre.

Los compuestos trivalentes de fósforo, arsénico y en menor grado los de bismuto, que forman compuestos con metales de transición, son bases de Lewis bastante fuertes.

Los compuestos con fosfinas y arsinas terciarias son particularmente importantes en el caso de los metales del grupo del platino, del renio y de algunos otros elementos de la segunda serie de transición.

I.4 EL RUTENIO

El Rutenio es un miembro de la segunda serie de transición y pertenece igualmente a la primera triada del grupo VIII. Dentro de esta triada se encuentran el Hierro, el Rutenio y el Osmio cuyas configuraciones para el estado basal en la capa de valencia son $3d^6 4s^2$, $4d^7 5s^1$ y $5d^6 6s^2$ respectivamente.

La química del Rutenio y del Osmio posee poca semejanza con la química del Hierro excepto en cierto tipo de compuestos tales como sulfuros o fosfuros y complejos con ligantes "ácidos π " tales como CO ó $\pi-C_5H_5$.³

Los estados de oxidación (VI) y (VIII) se obtienen más fácilmente en Rutenio y Osmio que en Hierro. En la tabla 3 se presentan los estados de oxidación más comunes para Rutenio y Osmio.

TABLA 3

Estado de oxidación	n ^o de coordinación	geometría
Ru (-II)	4	tetraédrico
Ru(O), Os(O)	5	bipirámide trigonal.
Ru(I), d ⁷	?	?
Ru(II), Os(II), d ⁶	5-6	?-Octaédrico
Ru(III), Os(III), d ⁵	6	octaédrico
Ru(IV), Os(IV), d ⁴	6	octaédrico
Ru(V), Os(V), d ³	5-6	octaédrico
Ru(VI), Os(VI), d ²	4	tetraédrico
	5	?
	6	octaédrico
Ru(VII), Os(VII), d ¹	4	tetraédrico
	6	octaédrico
Ru(VIII), Os(VIII), d ⁰	4	tetraédrico
	5	?
	6	octaédrico

I.5 ESTADOS DE OXIDACION DEL RUTENIO Y EL OSMIO.

Ru(-I), Ru(-II) con d⁹ y d¹⁰ respectivamente.

Algunos ejemplos de estos estados de oxidación para el Rutenio son los aniones $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ y $[\text{Ru}(\text{difos})_2]^{2-}$ los cuales probablemente sean tetraédricos.²

Ru(0), Os(0), d⁸.

Los compuestos más importantes son aquellos con car

bonilos y sus derivados. A partir de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}^2$ se pueden preparar un gran número de compuestos en estado de oxidación cero así como con altos estados de oxidación.

Ru(I), Os(I), d^7 .

Hasta hace poco, el estado monovalente estaba representado por complejos con halógenos y halogenuros de carbonilo pero recientemente se han postulado algunos otros complejos de Ru(I), tales como $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Br}]_n$, $[\text{RuCl}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)]_2$
 $\text{PR}_3 = \text{P}(\text{tBu}(\text{pTol}))_2$.

$\text{Ru(II), Os(II), d}^6$.

Exceptuando los dihaluros de Osmio no se conocen sa les simples de estos elementos en este estado de oxidación pero sin embargo ambos forman numerosos complejos. Todos los complejos de Ru(II) y Os(II) son octaédricos, diamagné ticos y en general inertes desde el punto de vista cinético. Estas características concuerdan con el sistema t_{2g}^6 .

$\text{Ru(III), Os(III), d}^5$.

La mayor estabilidad del estado trivalente del Rutenio respecto al Osmio se refleja en el hecho de que el número de compuestos de Ru(III) es considerablemente mayor que el del Os(III).

Todos los complejos de Ru(III) y Os(III) preparados son del tipo espín bajo que involucran un electrón no apareado. En la aproximación del campo ligante para una simetría octaédrica regular, la configuración electrónica de estos iones es del tipo t_{2g}^5 . El estudio y la interpretación

de los espectros de estos complejos no ha permitido obtener resultados muy concluyentes a este respecto. Esto se debe, en parte, a que en las regiones en las que se espera deben encontrarse las bandas d-d, también se presentan — bandas intensas debidas a transiciones de transferencia de carga.³

Los iones d^5 afectados por un campo ligante fuerte (espín bajo) poseen un comportamiento magnético normal. Los compuestos de Ru(III) poseen momentos magnéticos entre 1.8 y 2.1 M.B. a temperatura ambiente.

Ru(IV) y Os(IV), d^4 .

Se conocen relativamente pocos compuestos con este estado de oxidación. Los más importantes son los halocomplejos y en particular los de Osmio.

Todos los complejos de Ru(IV) poseen estructuras octaédricas y octaédricas deformadas. Por lo tanto las configuraciones de estos iones deben ser del tipo t_{2g}^4 . En general son compuestos de espín bajo con dos electrones desapareados. Los complejos de Ru(IV) tienen prácticamente momentos magnéticos normales a temperatura ambiente entre 2.7 y 2.9 M.B.²

Ru(V) y Os(V), d^3 .

Este estado de oxidación es particularmente inestable tanto para Rutenio como para Osmio. Sólo se han preparado los fluoruros y algunos pocos complejos. Pueden tener —

estructura octaédrica si el número de coordinación es 6. No se conoce la estructura de complejos con número de coordinación 5, como en el caso del RuF_5^3 .

Poseen configuraciones del tipo t_{eg}^3 con tres electrones desapareados. Sus momentos magnéticos son independientes de la temperatura (aprox. 3.7 M.B. para las sales de RuF_6^- y 3.2 M.B para OsF_6^- .)

$\text{Ru(VI), (VII), (VIII)}$ y $\text{Os(VI), (VII), (VIII)}$ con d^2, d^1 y d^0 respectivamente.

Los compuestos más representativos de Rutenio y Osmio en estados de oxidación superiores, son los tetróxidos y los oxo aniones. Los compuestos e iones más importantes se encuentran en la (tabla 4.)

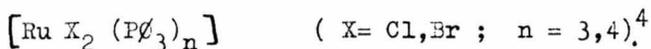
TABLA 4

(VIII)	(VII)	(VI)
RuO_4	RuO_4^-	RuO_4^{2-}
$\text{RuO}_4 \cdot \text{NH}_3^2$	-----	$\text{RuO}_2\text{Cl}_4^{2-}$
OsO_4	-----	$\text{OsO}_2(\text{OH})_4^{2-}$
OsO_3N^-	-----	$\text{OsO}_2\text{X}_4^{2-}$ X=Cl, CN, NO_2
$\text{OsO}_4\text{X}_2^{2-}$	OsOF_5	$\text{OsO}_2(\text{OH})_2\text{X}_2^{2-}$

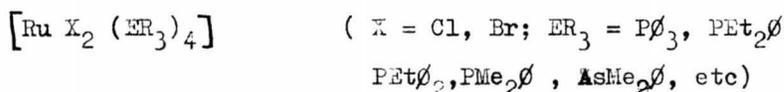
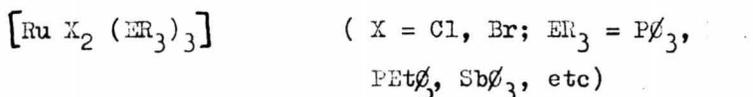
1.6 COMPLEJOS DE Ru(II) y Ru(III) con fósforo como ligante donador.

Desde 1966 se han publicado un gran número de trabajos que describen reacciones de elementos de transición con

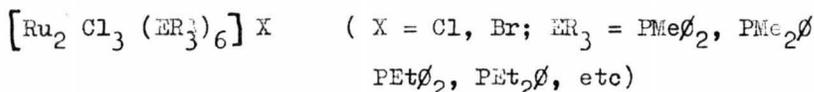
ligantes donadores como oxígeno, azufre, fósforo y nitrógeno y se menciona su utilidad como precursores catalíticos para la oxigenación de varias olefinas. Especialmente se ha hecho énfasis en compuestos de Rutenio del tipo ---



En los últimos quince años se han preparado un gran número de complejos de Ru(II) con fosfinas, arsinas y estibinas. Por ejemplo:



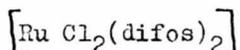
y binucleares del tipo



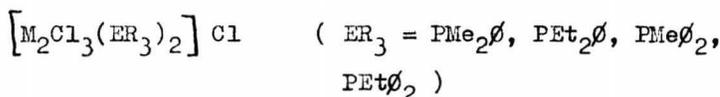
En general, los complejos de Ru(II) al reaccionar con fosfinas terciarias dan complejos octaédricos debido a la tendencia a formar complejos con espines apareados, dada la configuración estable de Ru(II) (t_{2g}^6). Compuestos de este tipo son:



También se han preparado compuestos con difosfinas terciarias, ejemplo de estas son:

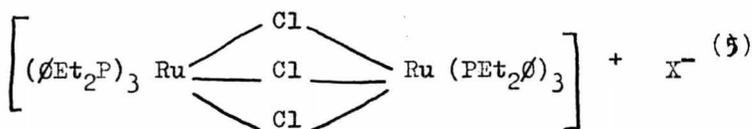


Si se hace reaccionar RuCl_3 ó NH_4OsCl_6 con alquil - aril fosfina en solución de etanol y agua se forman complejos cristalinos de color amarillo o anaranjado⁵, como:



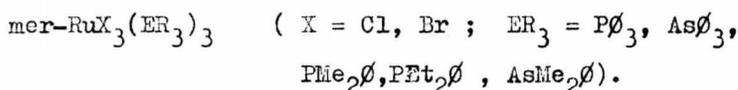
que poseen la estructura mostrada en la figura 1

FIGURA 1

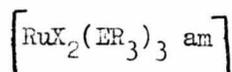


X = Cl.

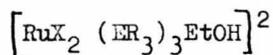
Sin embargo, para el caso de Ru(III) se han reportado relativamente pocos complejos que contengan este tipo de ligantes. Estos compuestos incluyen la serie $\text{mer-RuX}_3\text{L}_3^2$;



La reacción en etanol de estos compuestos con amoníaco y aminas primarias dan complejos de Ru(II);



mientras que con aminas secundarias o terciarias se forman compuestos como;



Se hace notar, que este tipo de reacciones provoca un cambio en el estado de oxidación del Rutenio de (III) a (II) confirmandose de esta manera que el último, es en general más estable.

Se ha estudiado con detalle la reacción de ^{1,3}_____ al $[\text{RuX}_3 (\text{E}\emptyset_3)_2 \text{MeOH}]$ (X = Cl, Br ; E = P, As) con ligantes donadores de nitrógeno observandose diferentes comportamientos:

a) El desplazamiento del metanol dando compuestos hexacoordinados de Ru(III) , $[\text{RuX}_3 (\text{E}\emptyset_3)_2 \text{L}]$.

b) desplazamiento de un grupo $\text{E}\emptyset_3$ por el ligante, $[\text{RuX}_3 (\text{E}\emptyset_3) \text{L}_2]$.

c) Desplazamiento de todos los ligantes con retención del estado de oxidación (III) , $[\text{RuX}_3 \text{L}_3]$.

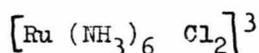
d) La pérdida del metanol formándose especies pentacoordinadas, $[\text{RuX}_3 (\text{E}\emptyset_3)_2]$.

e) Y la reducción de Ru(III) a Ru(II) con o sin _____ el desplazamiento completo de $\text{E}\emptyset_3$ dando, $[\text{RuX}_2 \text{L}_4]$ ó _____ $[\text{RuX}_2 \text{L}_2 (\text{E}\emptyset_3)_2]$.

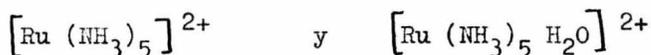
Estos comportamientos ocurren en disolventes como diclorometano y benceno.²

1.6 COMPLEJOS DE Ru(II) Y Ru(III) QUE CONTIENEN NITROGENO COMO LIGANTE DONADOR.

El Rutenio forma muchos más complejos con el ligante amino (NH_3) que el Osmio y el Hierro. La reducción de cualquier compuesto de Rutenio derivado de un ácido mineral (ej. RuCl_3) con polvo de cinc en medio $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$, conduce a la formación de una solución de la cual pueden aislarse cristales anaranjados de

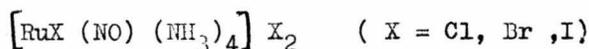


así mismo se han podido preparar

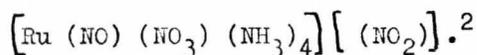


reduciendo compuestos de Ru(III) con el ión Cr(II)^2 .

Se han caracterizado también un gran número de complejos de Ru(II) con grupos nitrosilos y aminos



y



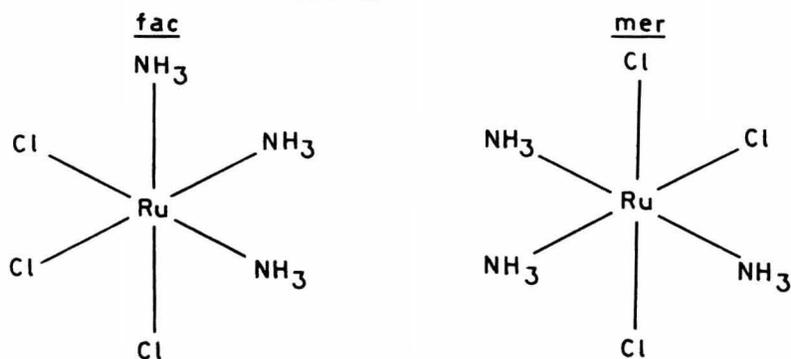
Los complejos de Ru(III) con aminas son más estables en solución que los de Ru(II).²

Se conocen dos complejos del tipo

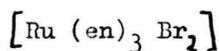


En la figura 2 se muestran los dos isómeros. Los -
compuestos anteriores son bastante inestables.³

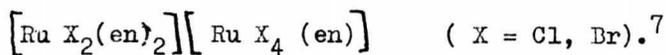
FIGURA 2



Los compuestos con aminas son bastante raros en ---
Ru(III) y más comunes en Ru(II).² Se han reportado comple-
jos del tipo;



y



Recientemente se han preparado algunos complejos de
Ru(III) y Ru(II) con anilina.⁸





Se han preparado un gran número de complejos de — Ru(II) y Ru(III) que contienen piridina y otras bases de Lewis como 2-2' bupiridina y 1-10 fenantrolina.

Los complejos tris-2,2' bupiridina y 1-10 fenantrolina de Ru(II) y Ru(III) se han estudiado extensamente.

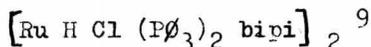
Si se hace reaccionar directamente $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con estos ligantes se obtiene



Así mismo se han sintetizado compuestos con 4,4' difenil-2,2' bupiridina 4,7-difenil-1,10 fenantrolina y otros ligantes-sustituidos.

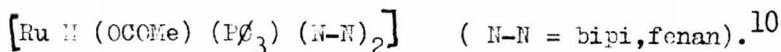
Existen también complejos de Ru(II) con fosfinas terciarias que contienen 2,2' bupiridina o 1,10 fenantrolina.

Hallman et al en 1968 reportaron la reacción de — $\text{RuHCl}(\text{P}\phi_3)_3$ con 2,2' bupiridina obteniendo

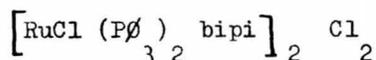


y

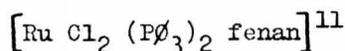
$[\text{Ru H}(\text{OCOMe})(\text{P}\phi_3)_3]$ con el mismo ligante o 1,10-fenantrolina produciendo



La reacción de 2,2' biperidina con $[\text{RuCl}_2(\text{CS})(\text{P}\phi_3)_2]_2$ en metanol o benceno dá un dímero iónico

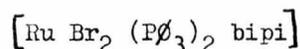


y con 1,10 fenantrolina se supone que se obtiene un no electrolito



Recientemente ha sido reportado la formación de --- $[\text{RuX}_3(\text{E}\phi_3)(\text{N-N})]$ (X = Cl, Br ; E = As, P ; N-N = bipi, fenan).

a partir de $\text{RuX}_3(\text{E}\phi_3)_2\text{MeOH}$ con 2,2' biperidina, 1,10 fenantrolina o 3,4,7,8 tetrametilfenantrolina en diclorometano (agitando o a reflujo)², y representan los primeros complejos de Rutenio que contienen biperidina (o fenantrolina) y arsinas terciarias así como complejos de Ru(III) que --- contienen biperidina (o fenantrolina) y fosfinas terciarias². Para E = P, X = Br se forma una pequeña cantidad de un compuesto de Ru(II) cuya fórmula empírica es

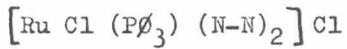


Este compuesto se obtiene en gran cantidad si se hace reaccionar $\text{RuBr}_2(\text{P}\phi_3)_3$ y 2,2' biperidina en diclorometano.

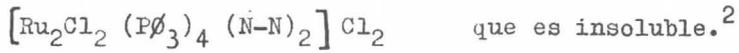
Similarmente se puede sintetizar $\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_2\text{bipi}$ a partir de $\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3$ y 2,2' biperidina.

La reacción de $\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3$ con exceso de (N-N)

dá una solución roja de la cual se pueden aislar cationes monoméricos



junto con pequeñas cantidades de

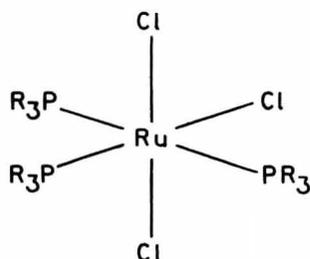


C A P I T U L O I I

II. RESULTADOS Y DISCUSION.

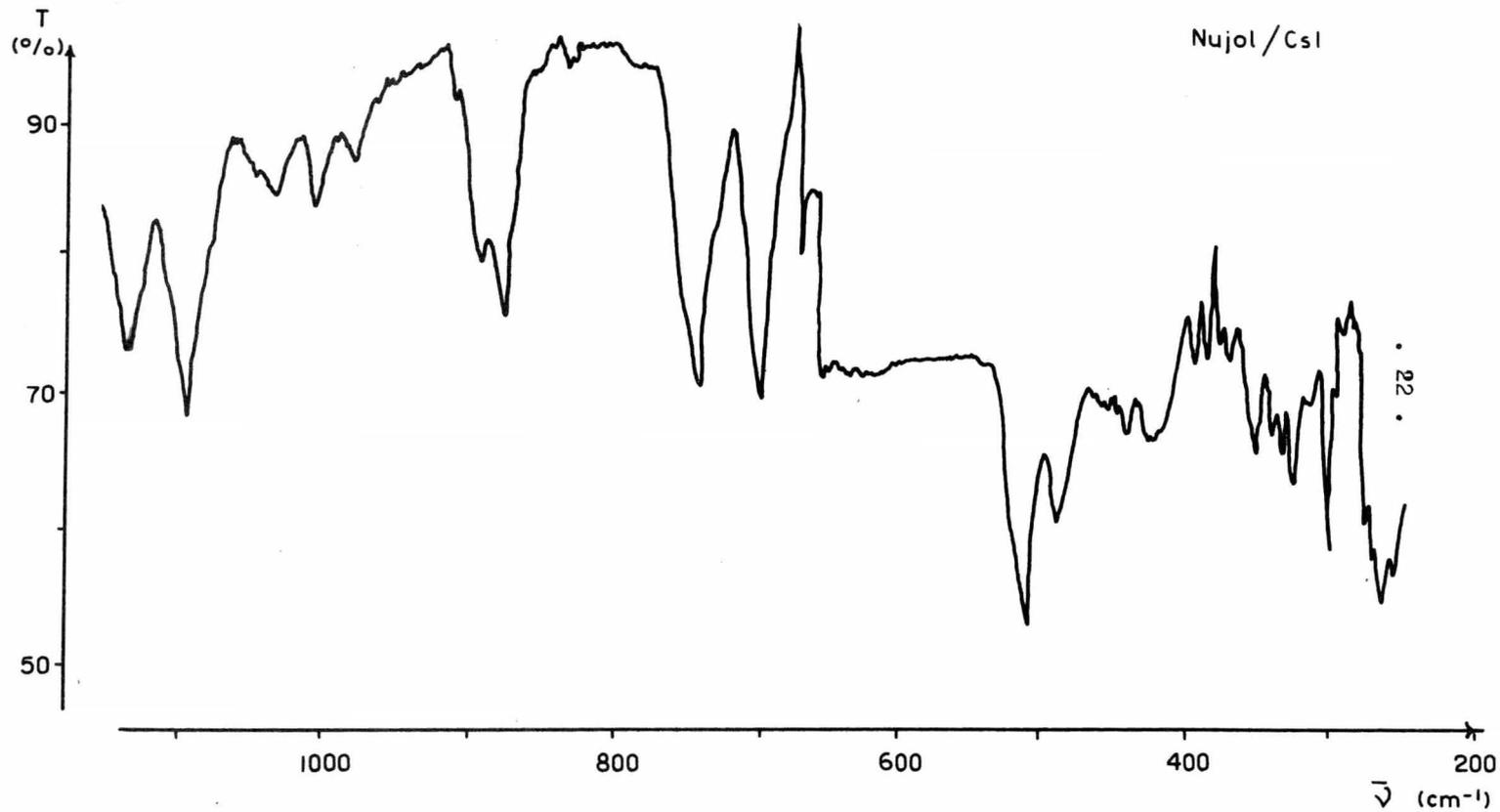
El objetivo que se persiguió para la realización — del presente trabajo fue la obtención del compuesto análogo a los reportados por Chatt ¹ de la serie mer-Ru X₃(PR₃)₃ (ver pag. 2) utilizando difenil metil fosfina. figura3

FIGURA 3



Al hacer reaccionar tricloruro de Rutenio hidratado con difenilmetil fosfina en etanol y medio ácido, se obtuvo un precipitado de color verde(i.e. todos los compuestos de la serie mer-RuX₃(PR₃)₃ son de color café o púrpura)(ver tabla 1 pag.2). El precipitado verde analiza para [Ru Cl₃ (PMeø₂)], el espectro de infrarrojo (A) presenta — bandas en 1100-1050 cm⁻¹, 870 cm⁻¹, 740 cm⁻¹ y 500cm⁻¹ — debidas a la presencia de fosfina coordinada, una banda a 275 cm⁻¹ correspondiente a la vibración Ru-Cl-Ru ¹²y bandas a 326 y 294 cm⁻¹ que indican átomos de cloro terminales, Ru-Cl.

El momento magnético obtenido por el método de la -

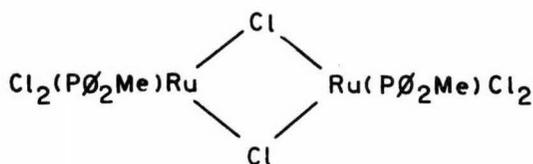


Espectro A

balanza de Faraday a temperatura ambiente fue de 1.2 M.B.

Generalmente el momento magnético para los compuestos de Ru(III) (t_{2g}^5) es aproximadamente 1.8 -2.1 M.B. — (para un electrón desapareado). La explicación de que éste compuesto presente un valor menor es el parcial apareamiento de dos electrones desapareados provenientes cada uno de un átomo de Rutenio, por lo que se propone una estructura dimérica (figura 4) con puentes de cloro, lo cual está apoyado por la vibración Ru-Cl -Ru observada en el espectro de infrarrojo.

FIGURA 4



(A)

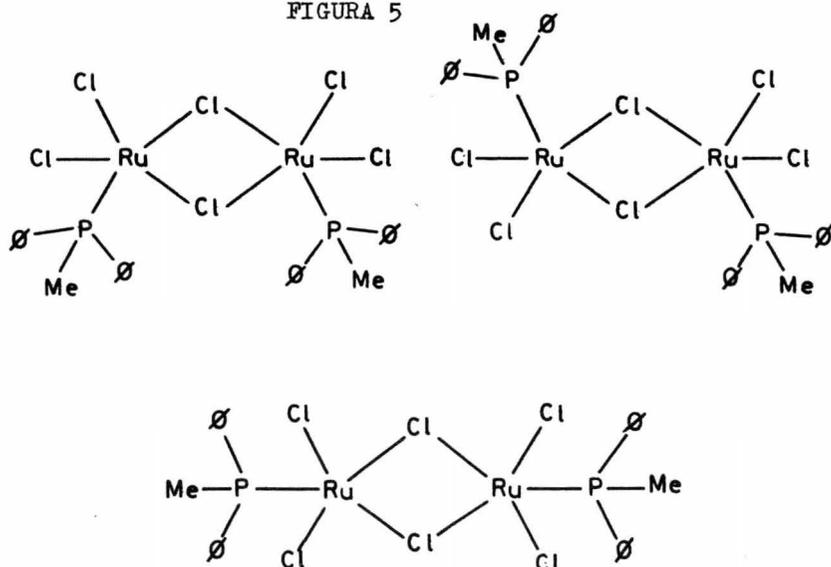
Al hacer esta proposición podríamos suponer la existencia de una pequeña interacción (especie de unión débil) entre los átomos de Rutenio, de tal manera que existe un a coplamamiento espin-espin que provoca una disminución parcial del magnetismo de la molécula.

La estructura propuesta (A) puede presentar dos geo

metrías, una pentacoordinada con geometría bipirámide triangular y otra hexacoordinada con geometría octaédrica.

La estructura pentacoordinada puede presentar una serie de isómeros, de los cuales incluimos algunos en los cuales existe menor impedimento estérico. (figura 5)

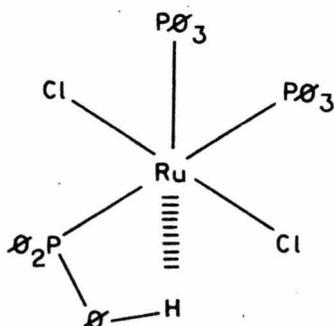
FIGURA 5



Con respecto a la estructura hexacoordinada con geometría octaédrica, proponemos que la sexta posición de coordinación se encuentra bloqueada por un hidrógeno orto de un fenilo de la fosfina. Este tipo de estructura ha sido comprobada por estudios cristalográficos de Rayos X para el -

compuesto $[\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3]^{12}$, que presenta una estructura piramidal cuadrada distorsionada con la sexta posición de coordinación bloqueada debido al hidrógeno orto del fenilo en la fosfina(figura 6)

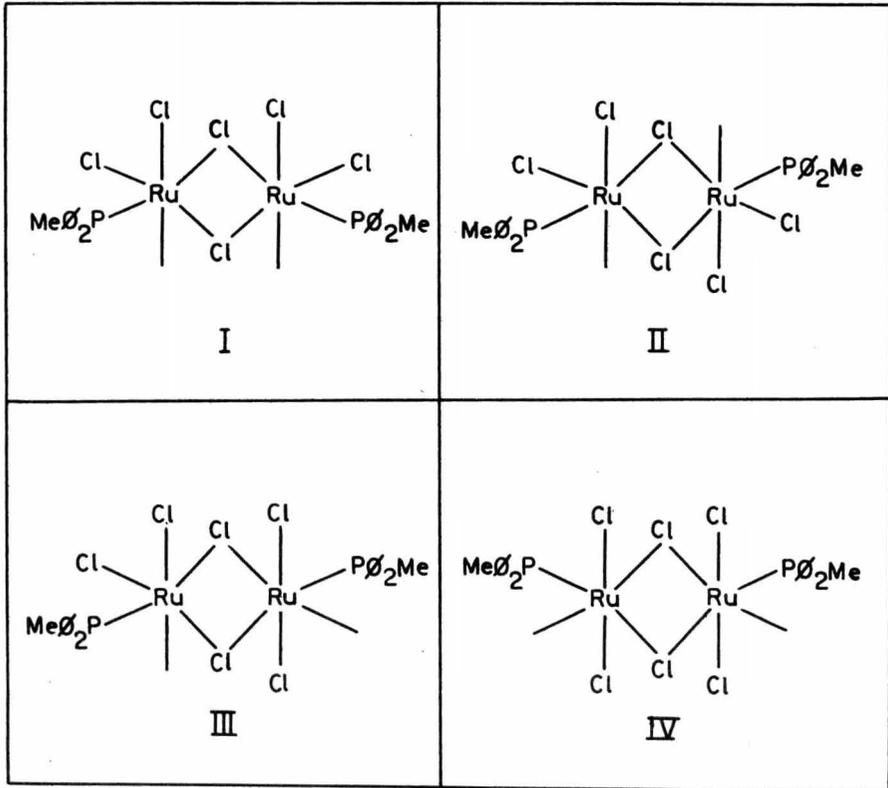
FIGURA 6



De esta forma la estructura dimérica del compuesto $[\text{Ru Cl}_3(\text{PMe}\phi_2)]_2$ con geometría octaédrica, considerando la sexta posición bloqueada, tendría varios isómeros posibles de los cuales presentamos algunos de los más probables, donde el efecto estérico de la fosfina sea menor (figura 7)

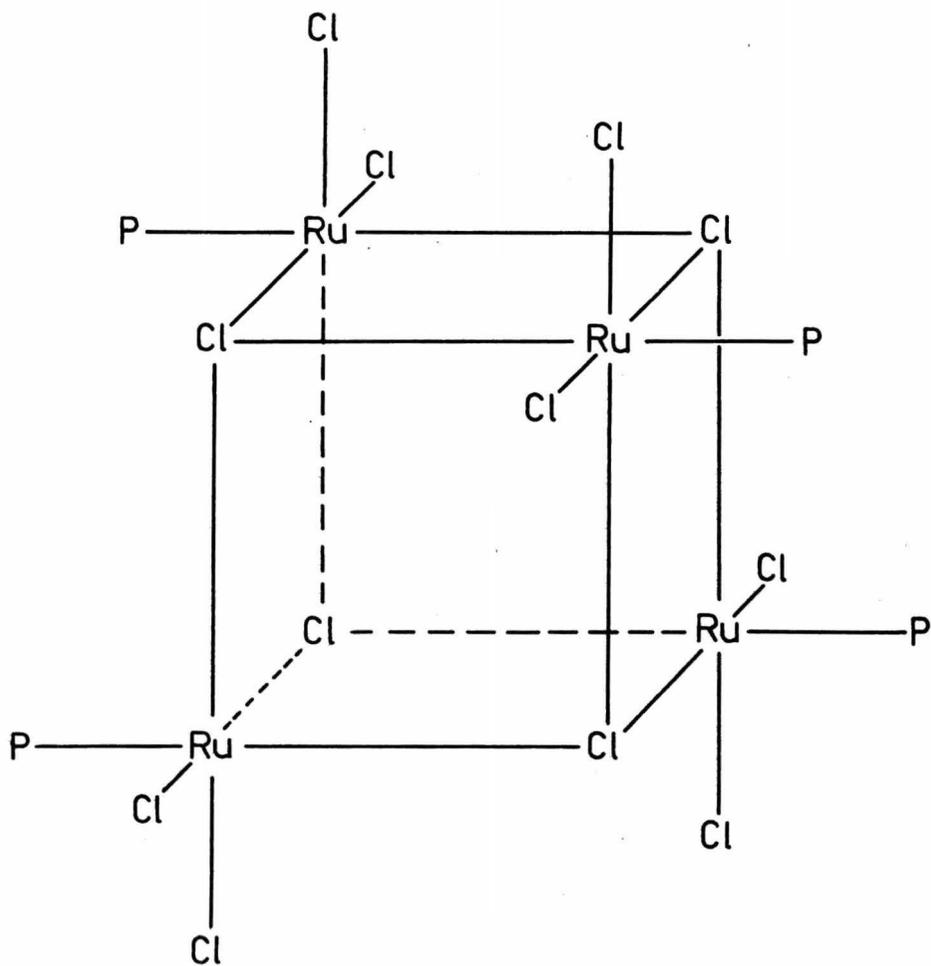
De los isómeros, el que presenta menor efecto estérico es (III), razón por la cual, puede ser la más favorecida y descartaríamos aquellos isómeros que fueran estéricamente menos favorecidos.

FIGURA 7



También es importante analizar la posibilidad de tener una estructura tetramérica con geometría octaédrica cúbica, (B) (figura 8) , en la cual la sexta posición de coordinación no estaría bloqueada sino formalmente coordinada por puentes de Cloro.

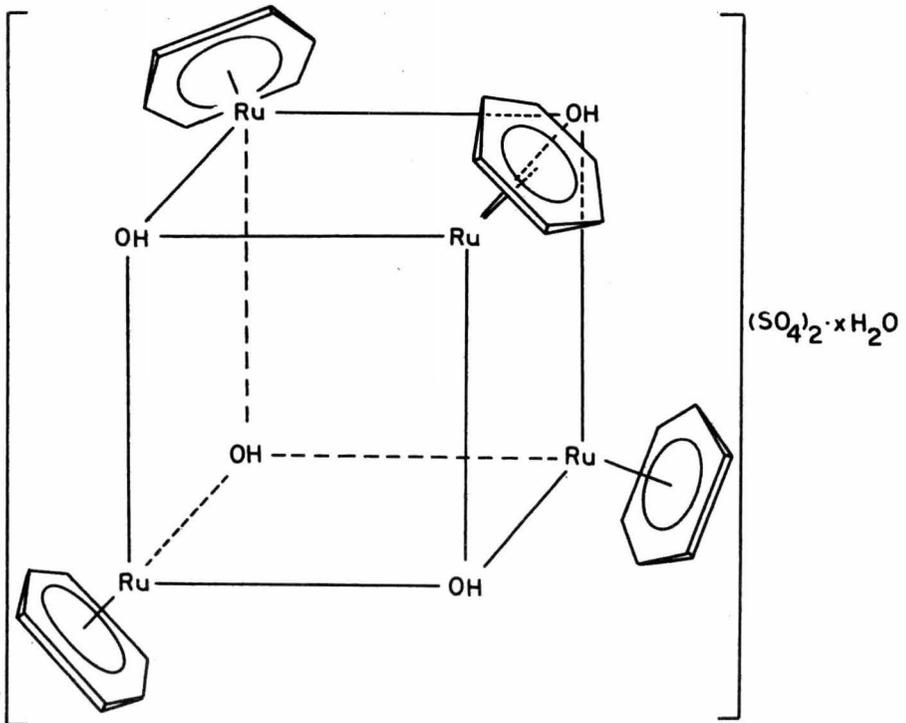
FIGURA 8



"P" representa $P\varnothing_2Me$

Una estructura similar ha sido recientemente preparada y confirmada¹³ por estudios cristalográficos de rayos X (Figura 9)

FIGURA 9



Ahora bien, para apoyar cualquiera de estas estructuras, es necesario obtener el peso molecular del compuesto $[\text{RuCl}_3(\text{PMe}_2\text{O})]_n$, desafortunadamente el compuesto es demasiado insoluble para dicha determinación y no es volátil

til para una determinación de Espectrometría de masas. Por lo cual es necesario obtener un análisis cristalográfico para la total determinación de la estructura. Debido a no contar con el equipo necesario para esta determinación — presentamos a continuación la discusión en bases teóricas y empíricas de cual de las estructuras es la más favorecida.

Con respecto a la geometría bipiramidal triangular pentacoordinada, es la menos probable ya que se ha observado por varios autores que el Ru(III) "prefiere" la geometría hexacoordinada², además se podría pensar que en esta estructura dimérica, existe una unión formal Ru-Ru, lo cual nos daría un momento magnético cercano a cero, por to do lo anterior descartamos esta posibilidad.

Referente a la estructura hexacoordinada con geometría octaédrica y la sexta posición bloqueada la estructura (III) es la que presenta menor impedimento estérico (figura 7). La posibilidad de romper este bloqueo por adición de disolventes potencialmente capaces de ceder electrones y coordinarse, resultó negativa cuando se trató de disolver el compuesto en disolventes como acetona, tetrahidrofurano. Sin embargo esta estructura apoya la disminución del momento magnético .

La tercera posibilidad, osea, el tetrámero con geo-

metría octaédrica estructura tipo "cubeno" (figura 9), se encuentra apoyada tanto por análisis elemental, como por espectroscopía de infrarrojo ya que la banda correspondiente a la vibración Ru-Cl-Ru concuerda en dicha estructura - así mismo la disminución en el valor del momento magnético de 1.2 (por átomo de Rutenio). Siendo esta estructura hexa coordinada.

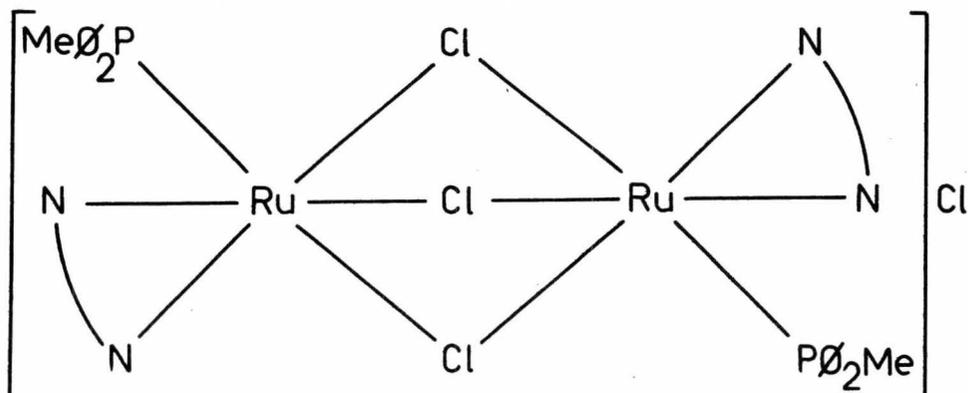
Como mencionamos anteriormente, la forma de aclarar cual de las estructuras es la que presenta el compuesto -- $[\text{Ru Cl}_3 (\text{PMe}\phi_2)]_n$, sería una determinación del peso molecular o someterlo a espectrometría de masas, pero el compuesto resultó ser insoluble para la primera y poco volátil para la segunda. Por lo cual, el único método para aclarar la estructura será por cristalografía de Rayos X.

Con el objeto de obtener más información acerca de la estructura se llevaron a cabo reacciones de sustitución con ligantes donadores de nitrógeno (2,2'bipiridina, 1,10 fenantrolina) tanto en medio polar como no polar. De las - cuales sólo se reporta la reacción con 2,2'bipiridina en metanol, debido a que se obtuvieron resultados más completos.

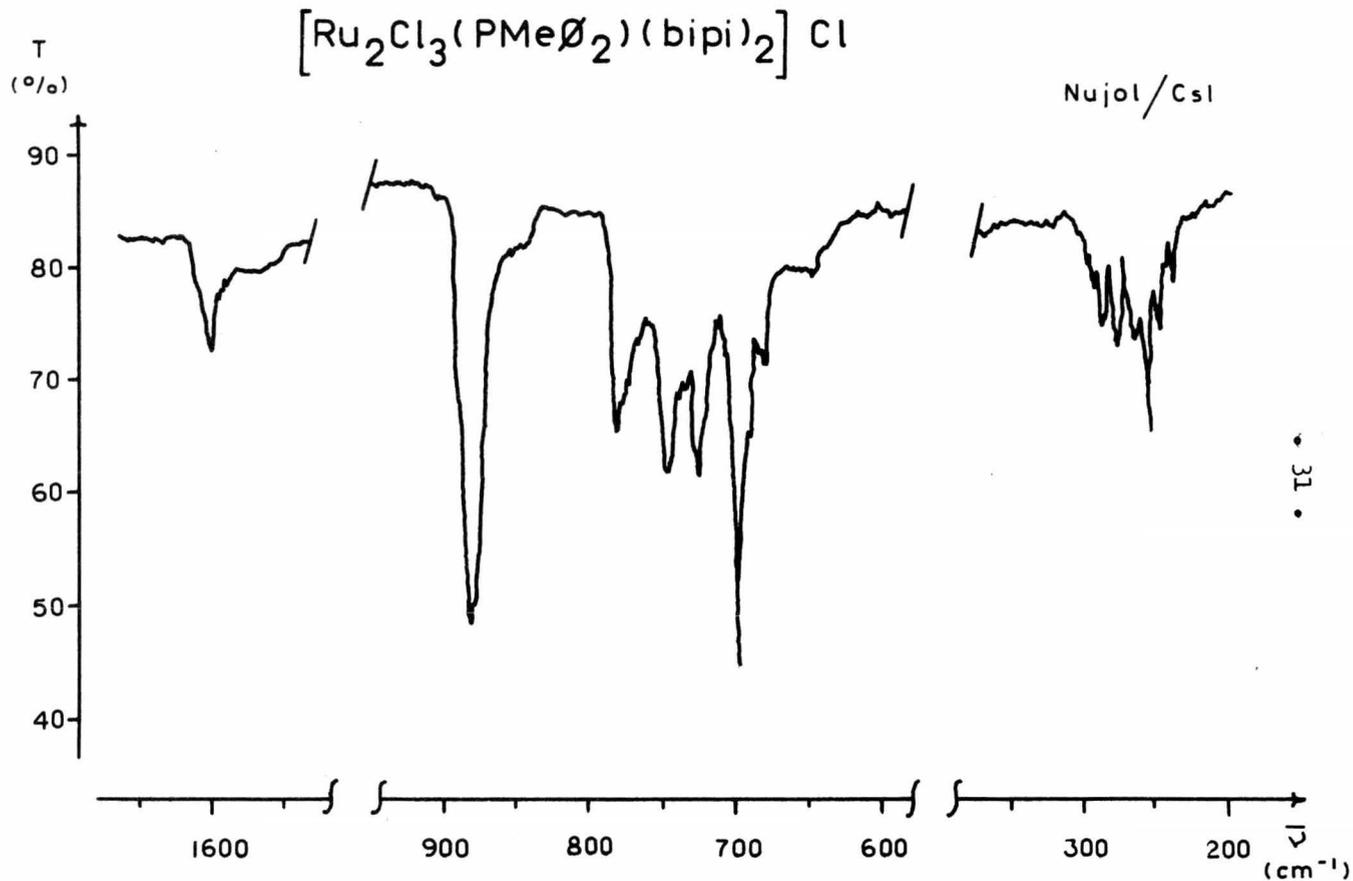
Se hizo reaccionar el compuesto $[\text{Ru Cl}_3 (\text{PMe}\phi_2)]_n$ - con 2,2'bipiridina en metanol con atmósfera de nitrógeno - en reflujo por 20 hrs.(c.a), dando lugar a una solución -- de color rojo y un precipitado de color amarillo-oro, el cual fue separado de la mezcla de reacción por filtración

El sólido amarillo-oro analiza para $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PMe}_2)_2(\text{bipi})]\text{Cl}$ (A). El espectro de infrarrojo (B) muestra bandas a 1615 cm^{-1} y 1320 cm^{-1} debidas a la bipyridina coordinada y bandas a 890 , 700 , 500 cm^{-1} debidas a la fosfina además de una banda a 250 cm^{-1} que se debe a la vibración Ru-Cl-Ru (triple puente), por lo que se propone una estructura dimérica con triple puente de Cloro (figura 10)

FIGURA 10

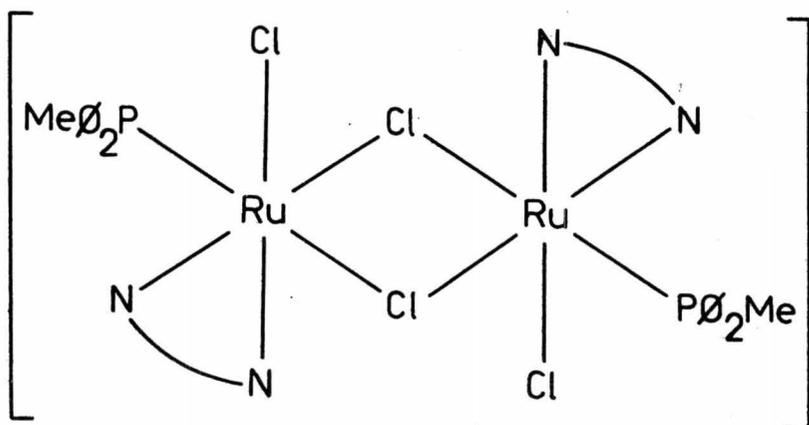


El producto es demasiado insoluble para poder obtener su conductividad en metanol, pero en dicloro metano -



se obtuvo un valor para un electrólito 1:1 con lo cual eliminamos la posibilidad de tener la estructura de la figura 11.

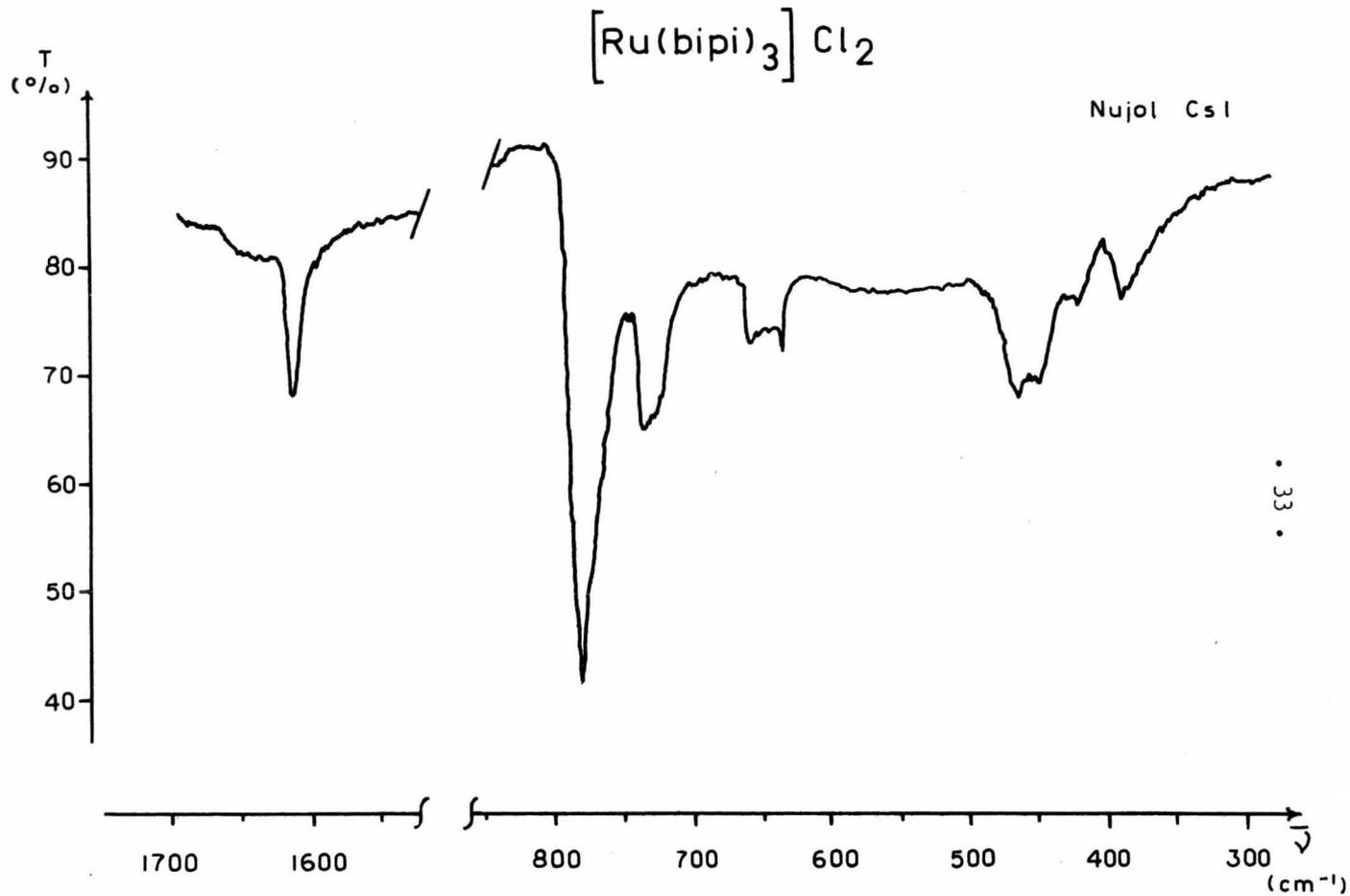
FIGURA 11



El filtrado rojo mostró por cromatografía en placa fina, contener dos productos, se evaporó a sequedad y se añadió CH₂Cl₂ al residuo dando lugar a un precipitado de color naranja, que analiza para [Ru (bipi)₃] Cl₂, y su infrarrojo (C) muestra sólo bandas debidas a la biperidina.

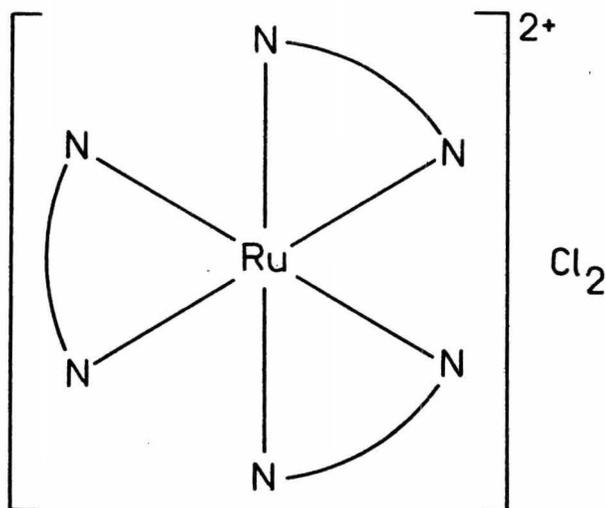
Este compuesto (figura 12) ha sido reportado por síntesis del tricloruro de Rutenio hidratado con biperidina¹³ o bien por otros métodos.¹⁴

Finalmente el filtrado rojo por adición de dicloro metano yhexano dió lugar a un precipitado color rojo vino



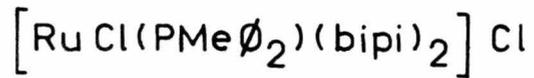
Espectro C

FIGURA 12

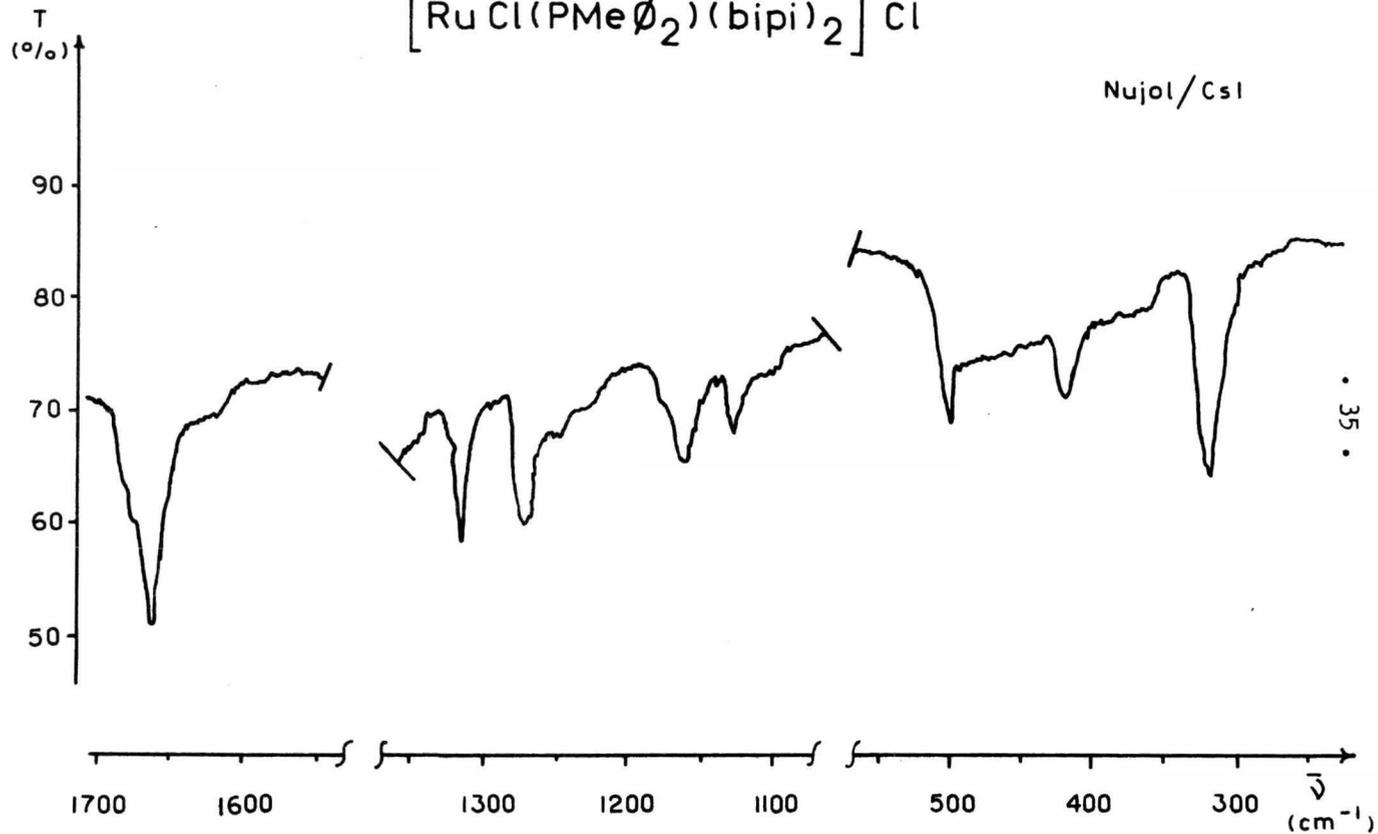


en muy bajo porcentaje, el espectro de infrarrojo (D) muestra bandas a 1130-1125, 885 y 500 cm^{-1} debidas a la bipyridina y bandas a 1615, 1320, 700 y 510 cm^{-1} debidas a la fosfina. La determinación de conductividad mostró que se trata de un electrólito 1:1. Desgraciadamente no se pudo obtener el análisis elemental por falta de muestra, pero por comparación con el espectro de infrarrojo de $[\text{Ru Cl} (\text{P}\phi_3) \text{bipi}] \text{Cl}$ proponemos la estructura (figura 13).

A continuación proponemos un posible mecanismo de reacción en base a los productos obtenidos. Así, suponiendo el caso de la estructura tetramérica hexacoordenada, ocurrirá en medio polar un ataque de la bipyridina en cada átomo de Rutenio produciéndose la ruptura de los puentes



Nujol/CsI

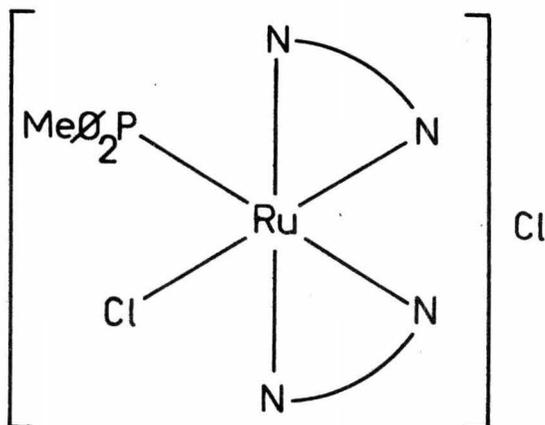


Espectro D

señalados con una flecha en la figura 14.

Posteriormente un segundo ataque del otro átomo de nitrógeno, provocaría el desplazamiento de un átomo del Cloro terminal obteniéndose así el compuesto (B), de estructura dimérica. En este paso del mecanismo se presentaría una reducción de Ru(III) a Ru(II), lo cual ha sido observado anteriormente.

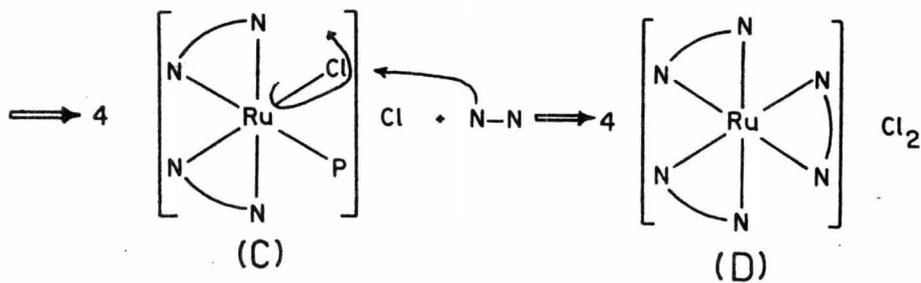
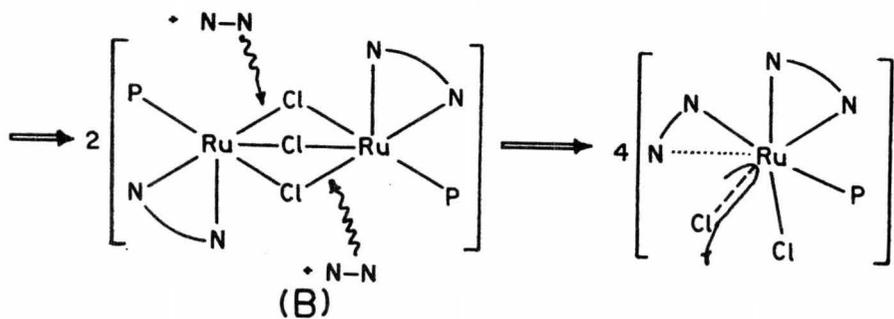
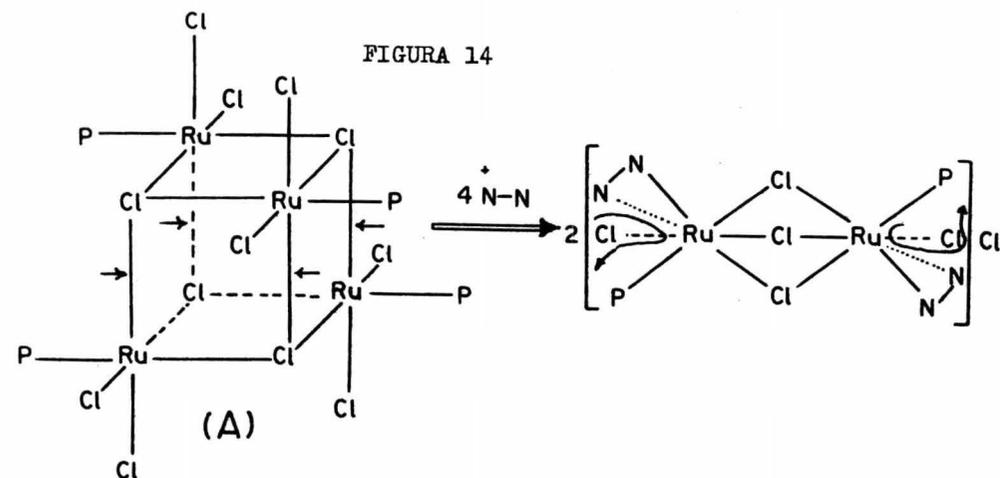
FIGURA 13



El ataque sobre (B) de otra bipyridina daría lugar al total rompimiento de los puentes, formandose el compuesto (C). Este último sufriría otro ataque con bipyridina que desplazaría al resto de los ligantes para obtener (D).

Ya que el mecanismo propuesto es de la forma -----
 $A + \text{bipi} \longrightarrow B + \text{bipi} \longrightarrow C + \text{bipi} \longrightarrow D$, y que existía un exceso de bipyridina, sólo podríamos explicar el hecho de haber obtenido los compuestos (B) y (C), asignando

FIGURA 14



(N=N = bipi, P = $P\phi_2Me$)

mayor rapidez al paso (iii) que al (ii), y asumiendo que la reacción global (A + bipi \longrightarrow D) no llegó a concluir lo que concuerda con el reducido porcentaje de (C) obtenido.

Finalmente concluimos que el producto obtenido de la reacción entre tricloruro de Rutenio hidratado y difenil - metil fosfina en etanol y medio ácido, dá lugar a un compuesto de estructura $[\text{Ru Cl}_3 (\text{PMe}\phi_2)_3]_n$ (n = 2 ó 4) disímil a mer- $[\text{Ru Cl}_3 (\text{PMe}\phi_2)_3]$ que era el esperado. La razón de esta diferencia de comportamiento entre $\text{PMe}\phi_2$ y $\text{PMe}_2\phi$, etc, frente a este tipo de reacción debe ser causado por dos factores importantes:

a) El impedimento estérico presentado por los sustituyentes fenílos.

b) El efecto de los sustituyentes de la fosfina que provoca que sea un nucleófilo más débil que los mencionados por Chatt.

C A P I T U L O I I I

III. Parte Experimental

μ -dicloro tetracloro bis (metil difenil fosfina) --- Rutenio(III).

A una solución de (0.5g) tricloruro de rutenio hidratado en 10 ml de etanol se le agregó un exceso (0.5g) - de metil difenil fosfina y 2 ml de HCl concentrado. La solución se calentó a reflujo durante 5 minutos(c.a). El sólido verde formado se filtró y lavó con hexano. El filtrado amarillo se concentró y se obtuvo más sólido verde (80%) con p.f. 205-215 °C .

átomo	análisis encontrado	análisis calculado
C	39.93%	38.25%
H	3.43%	3.18%
P	7.92%	7.6%

El producto resultó poco soluble en metanol, diclorometano y cloroformo.

μ -Tricloro bis(bipiridina) bis(metil difenil fosfina) Rutenio (II).

A una solución de (0.2g) -dicloro tetracloro bis - (metil difenil fosfina) Rutenio(III) en 200 ml de metanol se le agregó un exceso (0.096g) de bipiridina.

La solución se calentó a reflujo durante 20 horas (c.a). El sólido amarillo formado se filtró, encontrándose

le un p.f. de 280-300°C.

átomo	análisis encontrado	análisis calculado
C	57.05%	59.4%
H	4.53%	4.67%
N	5.47%	5.85%

Es insoluble en disolventes orgánicos.

El filtrado, color rojo, se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en diclorometano y se recristalizó de hexano quedando un sólido rojo oscuro que se filtró, su p.f. 255-265 °C . No se pudo identificar este compuesto debido a que se obtuvo sólo una pequeña cantidad.

El filtrado se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en metanol y se recristalizó de acetona-eter etílico un sólido anaranjado , Cloruro tris(bipiridina) Rutenio(II) soluble en metanol, con p.f. mayor de 300°C.

átomo	análisis encontrado	análisis calculado
C	42.41%	43,1%
H	4.79%	4.8%
N	12,22%	11.2%

BIBLIOGRAFIA

IV. BIBLIOGRAFIA.

- 1.- J. Chatt, G.J. Leigh, D.M.P. Mingos and R.J. —
Paske, J.Chem. Soc.(A), 2636 (1968).
- 2.- L.Rufz, Neutral, Cationic and Anionic Co- ———
ordination complexes of Ruthenium. Thesis ———
presented for the degree of doctor of Philosophy.
University of Edinmburg.
- 3.- Cotton y Wilkinson, Quimica Inorganica avanzada
Ed. Limusa-Wiley S.A. Mex. 1969.
- 4.- Armit. P.W. and T.A. Stephenson. Journal of ———
Organometallic Chemistry , 57 , c80- c 81, (1973)
- 5.- J.Chatt and R.G. Hayter, J.Chem.Soc,896 (1961).
- 6.- J.A. Broomhead and L.A.P. Kane-Maguire, J.Chem.-
Soc. (A), 546 (1967).
- 7.- J.D. Gilbert and G. Wilkinson, J.Chem. Soc, 1749
(1969).
- 8.- C.A. Clausen, R.A. Prados and M. Good, ———
Inorg. Nuclear. Chem. Letters. , 7 , 485 (1971)
- 9.- P.S. Hallman, B.R. Mc Garvey, and G. Wilkinson,
J.Chem.Soc.(A) , 3143 (1968).
- 10.- D. Rose, J.D. Gilbert,R.P. Richardson and G. —
Wilkinson, J.Chem.Soc.(A), 2610 (1969).
- 11.- J.D. gilbert, M.C. Baird and G. Wilkinson , --
J.Chem. Soc.(A) . , 2198 (1968).
- 12.- J.J. La Placa and J.A. Ibers, Inorg. Chem. , 4 ,

778 (1965).

13.- Comunicación personal. T.A. Stephenson.

14.- L. Rufz, T.A. Stephenson and E.S. Switkes. —

J.Chem.Soc., 1770 (1973).

15.- J.Chem. Soc. , 93, 3184 (1971).