



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

NUEVOS COMPUESTOS CATIONICOS,  
ANIONICOS Y NEUTROS DE Ru (II) Y  
(III) CONTENIENDO DIMETIL FENIL  
FOSFINA Y OTROS LIGANTES.

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 :

SILVIA ELENA CASTILLO BLUM



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

...LAS Tesis 1977  
ADQ M-00 ~~00~~ ~~00~~ 87  
FECHA \_\_\_\_\_  
\*ROC \_\_\_\_\_  
# \_\_\_\_\_



QUÍMICA

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE	DR. ANTONIO CAMPERO CELIS
VOCAL	M. en C. ANDONI GARRITZ RUIZ
SECRETARIO	DRA. LENA RUIZ DE RAMIREZ
1er SUPLENTE	M. en C. JAIME ROJAS FLOREZ
2do SUPLENTE	JORGE MARTINEZ PENICHE

Sitio donde se desarrolló el trabajo:

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

Sustentante:

Silvia Elena Castillo Blum *Silvia Castillo B*

Asesor del Tema:

Dra. Lena Ruiz de Ramírez *Lena Ruiz de Ramo*



Con amor a Jesús.

A mis Padres.

Agradezco a la Dra. Lena Ruíz de Ramírez su ayuda, afecto y amistad brindadas; y a mis compañeros el apoyo que me dieron.

## C O N T E N I D O .

	pág.
Prefacio	i
Capítulo I	
I Antecedentes	1
I.1 Reacciones con biperidina	2
I.2 Reacciones con fenantrolinas	6
I.3 Reacciones con piridina	11
Capítulo II	
II Resultados y Discusión	
II.1 Introducción	15
II.2 Reacciones con bases hetero- cíclicas	16
II.2.1 Reacciones con lutidina	16
II.2.2 Reacciones con colidina	22
II.3 Reacciones con bases hetero- cíclicas bidentadas	30
II.3.1 Reacciones con 4,7 difenil 1,10 fenantrolina	32
II.4 Reacciones con sulfuro de di- metilo	40
II.5 Reacciones con etilendiamina	47
II.6 Reacción con ciclopentadieno	52
II.7 Reacciones con oxalato de po- tasio	53
II.8 Reacciones con nitrilos	60

II.8.1 Reacciones con acetonitrilo	60
II.8.2 Reacciones con acrilonitrilo	66
II.9 Reacción con acetilacetona	71
Capítulo III	
III Conclusiones	75
Capítulo IV	
IV Parte Experimental	
IV.1 Técnicas utilizadas	78
IV.2 Reacciones con ligantes donadores de N, O, S y ciclopentadieno	79
Apéndice I	
Tabla de frecuencias de absorción en infrarrojo	89
Apéndice II	
Método de Evans	92
Bibliografía	97
Nomenclatura	100

## P R E F A C I O .

En vista de la gran variedad de los ---  
productos obtenidos al hacer reaccionar mer - --  
 $\text{RuCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  con diferentes tipos de ligantes,<sup>(2)</sup>  
resultó interesante ampliar el estudio de este -  
tipo de reacciones con otros tipos de ligantes -  
de diferentes características. En el presente -  
trabajo se llevaron a cabo las reacciones del --  
compuesto antes mencionado con lutidina, colidi-  
na, 4,7 difenil 1,10 fenantrolina, sulfuro de di  
metilo, etilendiamina, ciclopentadieno, oxalato  
de potasio, acetonitrilo, acrilonitrilo, acetyl-  
acetona en metanol y diclorometano, observándose  
en algunos casos, comportamientos iguales a los  
reportados<sup>(2)</sup> y en otros, distintos a los espe-  
rados; dichos resultados son discutidos en el --  
Capítulo II, precedido de ver discusión del traba  
jo previo.

## Capítulo I

### I Antecedentes

- I.1 Reacciones con biperidina
- I.2 Reacciones con fenantrolinas
- I.3 Reacciones con piridina

## I. ANTECEDENTES.

Se han estudiado las reacciones de  $\text{RuX}_3(\text{EPh}_3)_2\text{MeOH}$ , donde  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  y  $\text{E} = \text{P}, \text{As}$  con ligantes bidentados de nitrógeno, tales como la 2,2' bipyridina, 1,10 fenantrolina; tanto en diclorometano (o etanol), como en metanol, y se ha observado que debido a la diferente polaridad de estos disolventes los productos obtenidos son distintos.

Las reacciones de los ligantes bidentados mencionados arriba con  $\text{RuX}_3(\text{EPh}_3)_2\text{MeOH}$  en diclorometano dan como resultado compuestos del tipo  $[\text{RuX}(\text{EPh}_3)(\text{N} - \text{N})_2] \text{X}$ . Para  $\text{E} = \text{As}$ , solamente se forman estos cationes si la reacción se efectúa en presencia de  $\text{NaBPh}_4$ .<sup>(2)</sup>



Hasta la fecha había pocos compuestos de Ru (III) neutros ya preparados y estudiados, por lo que fue de gran interés extender este estudio mediante reducción de estos compuestos a productos catiónicos de Ru (II).

Se pensó en utilizar como materia prima - un compuesto que contuviera dimetil fenil fosfina, ya que si se obtenían compuestos diamagnéticos, estos podrían ser estudiados mediante resonancia magnética nuclear protónica, lo cual sería de gran ayuda para determinar la estructura de los compuestos.

Como antecedentes Chatt y colaboradores<sup>(1)</sup> habían preparado una serie de compuestos de Ru (III) neutros, entre los que se encontraba  $\text{mer-RuCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  por lo que se usó este compuesto como materia prima.

Se han reportado una serie de reacciones con el compuesto anteriormente mencionado con ligandos donadores de nitrógeno<sup>(2)</sup>.

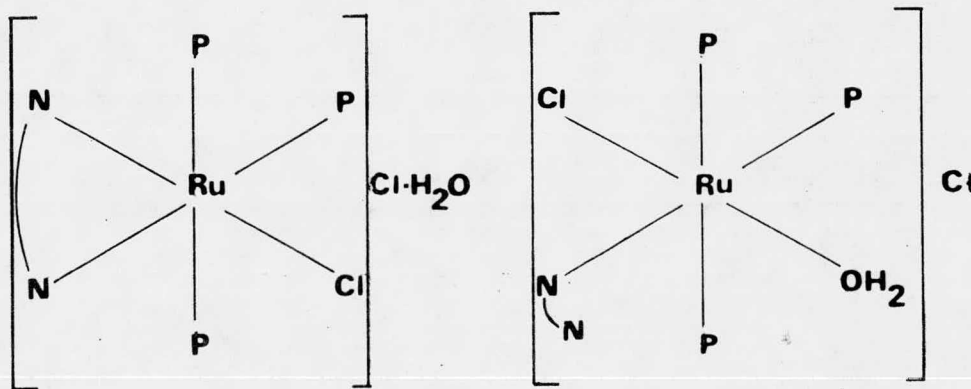
Quiso extenderse esta serie no sólo con ligandos donadores de nitrógeno, sino también de azufre y de oxígeno, así como la reacción con un compuesto cíclico.

Las reacciones efectuadas y reportadas -- con  $\text{mer-RuX}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  son las siguientes.

## I.1 REACCIONES CON BIPYRIDINA.

La reacción de  $\text{mer-RuCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  a la -- que llamaré (A), con exceso de bipyridina en meta-- nol, a reflujo por un lapso de doce horas aproxima-- damente, en atmósfera de nitrógeno, produjo una solu-- ción roja, la cual se llevó a sequedad; y la recris-- talización de este producto con acetona - éter de - petróleo dio un precipitado anaranjado y una solución roja.

El sólido anaranjado es diamagnético y - tiene un análisis elemental que corresponde al del  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\text{bipy}(\text{H}_2\text{O})$ , una solución de este com-- puesto en diclorometano es conductora de la corrien-- te eléctrica, su conductividad es tal que correspon-- de a la de un electrolito 1:1. Esta evidencia, jun-- to con estudios de resonancia magnética nuclear pro-- tónica (de temperatura variable), resonancia magné-- tica nuclear de fósforo 31, llevan a pensar en dos estructuras posibles para este compuesto: (2)

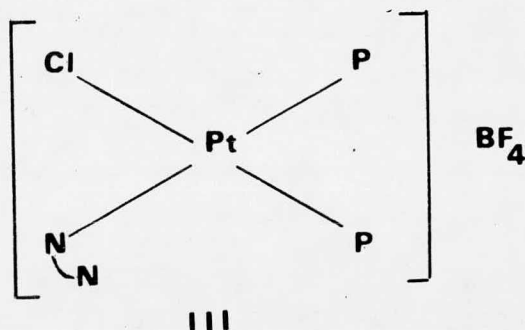


I

II

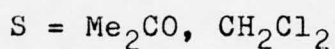
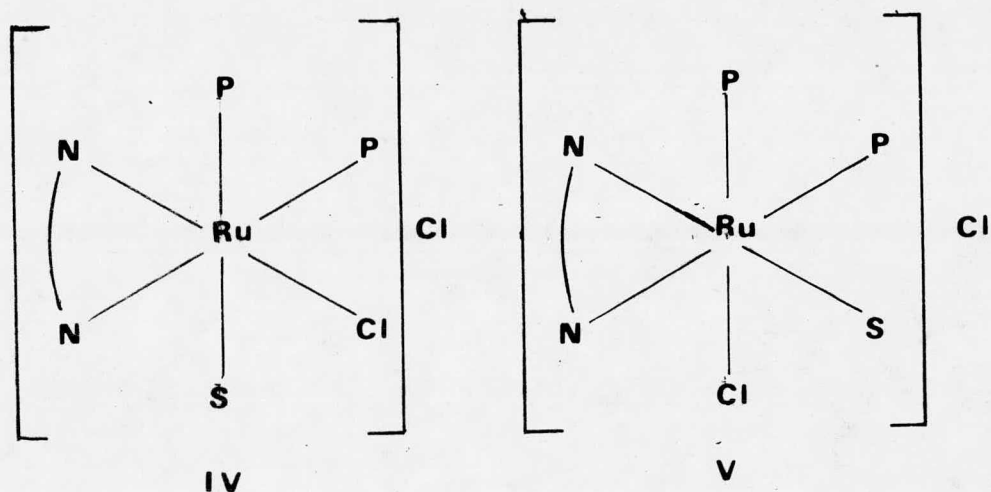
P =  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ .

La estructura I parece más factible, aunque no puede descartarse la estructura II, debido a que se ha visto mediante difracción de Rayos X, que existen compuestos relacionados, tales como el  $\left[\text{PtCl}(\text{phen})(\text{PEt}_3)_2\right] \text{BF}_4$  que presentan este tipo de estructura.



Al concentrar la solución roja se obtuvo un sólido rojo oscuro cristalino. El análisis elemental de este compuesto concuerda con el del compuesto cuya fórmula molecular es  $\left[\text{RuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{N-N})\text{S}\right] \text{Cl}$ .

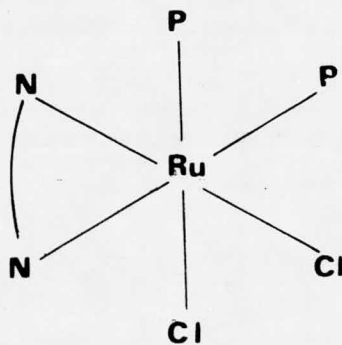
Evidencias de estudios de resonancia magnética nuclear protónica, resonancia magnética nuclear de fósforo 31, espectro de infrarrojo, y medición de conductividad eléctrica, llevan a pensar que el compuesto mencionado anteriormente puede tener cualquiera de las dos estructuras siguientes:



Parece que es más probable la estructura IV debido a que la fosfina tiene un mayor efecto -- trans que el cloro.

Por otra parte la reacción entre (A) y la 2,2' bipyridina en diclorometano da un sólido -- rojo oscuro no conductor, cuyo análisis elemental -- concuerda con el del  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{bipy}$ .

Evidencias de resonancia magnética nuclear protónica, y resonancia magnética nuclear de fósforo 31, llevan a pensar en la siguiente estructura.



VI

Esta reacción da además como resultado - otro compuesto, que es más bien insoluble, el espectro de infrarrojo de este compuesto muestra que no contiene fósforo, ya que no se observan las bandas correspondientes a la fosfina; este compuesto - se obtuvo en tan pequeña cantidad que no fue posible efectuarle análisis elemental. Se obtuvo también un producto rojo - naranja cuyo análisis elemental con cuerda con el de bipy  $\text{H} \left[ \text{RuCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{bipy} \right]$ .

Hay evidencias suficientes que muestran - la formación del ión bipyridinio, como son la aparición de una banda en el espectro de infrarrojo correspondiente al ión bipyridinio, así como el hecho de que el compuesto sea conductor de la corriente.

## I.2. REACCIONES CON FENANTROLINAS.

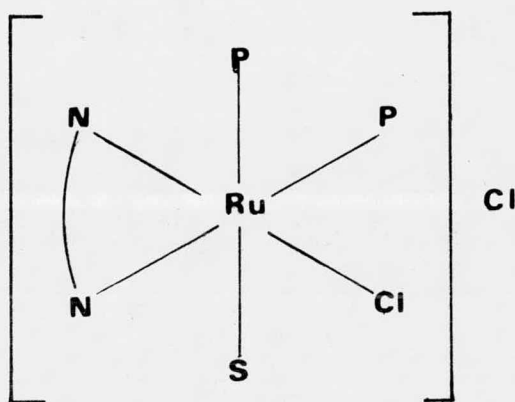
Se esperaba que al hacer reaccionar (A) - con 1,10 fenantrolina se obtuvieran compuestos semejantes a aquellos obtenidos con bipyridina, es decir que la reacción siguiera el mismo patrón.

Sin embargo, la reacción con 1,10 fenantrolina en metanol dio dos productos que se separaron mediante recristalización fraccionada.

Se obtuvo un sólido rojo - naranja (15 %), cuyo análisis elemental corresponde al del compuesto phen  $\text{H} \left[ \text{RuCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{phen} \right] \text{H}_2\text{O}$ , sin embargo, debido a su insolubilidad no fue posible efectuar resonancia

cia magnética nuclear protónica para descifrar su estructura.

El producto principal, separado del sólido rojo mediante recristalización con diclorometano - éter de petróleo, correspondía al sólido rojo de fórmula  $[\text{RuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{phenCH}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ . Después de efectuar resonancia magnética nuclear de fósforo  $^{31}\text{P}$  e infrarrojo se llega a la conclusión que este compuesto tiene la siguiente estructura:

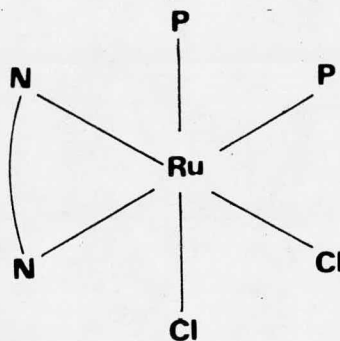


VII

La reacción de (A) con 1,10 fenantrolina en diclorometano dio como resultado solamente un compuesto, después de recristalizar con hexano.

Este compuesto tiene un análisis elemental que corresponde al de  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{phen}$ ; y en base a estudios espectroscópicos se le ha asignado a este

la siguiente estructura:



### VIII

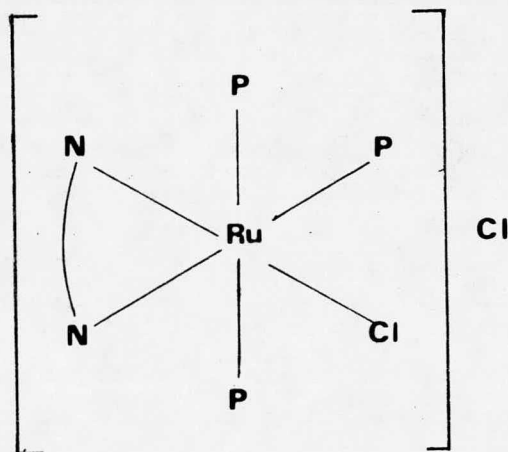
En vista de las diferencias en comportamiento de las reacciones efectuadas con la 1,10 fenantrolina y la 2,2' bipyridina fue de interés - extender el estudio de estas reacciones con otras - fenantrolinas substituidas, pudiéndose obtener así información sobre el efecto estérico en el tipo de productos obtenidos.

Debido a las razones anteriores se efectuaron las reacciones con la 3,4,7,8 tetrametil -- fenantrolina, y la 2,9 dimetil fenantrolina tanto en metanol como en diclorometano.

La reacción de la 3,4,7,8 tetrametil fenantrolina con (A) en metanol dio dos productos, - un precipitado rojo - naranja (80 %) y una solución amarilla.

El compuesto rojo - naranja tiene un análisis elemental que corresponde al del compuesto --

$[\text{RuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\text{tmphen}] \text{Cl}$ . Su conductividad eléctrica corresponde a la de un electrolito 1:1. El espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo - 31, lleva a asignarle la siguiente estructura:

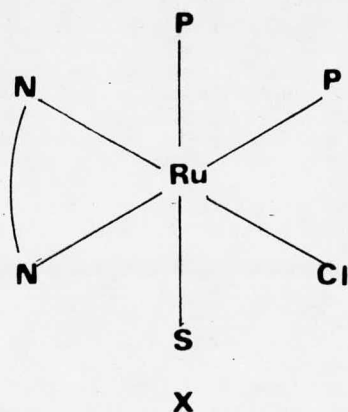


I X

Al recrystalizar este compuesto con diclorometano - hexano se obtuvo un compuesto rojo oscuro, cuya conductividad eléctrica aún correspondía a la de un electrolito 1:1. Este compuesto se formula como  $[\text{RuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{tmphen} \text{CH}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ ; los espectros de resonancia magnética nuclear protónica, resonancia magnética nuclear de fósforo 31, indican que la estructura de este compuesto es: (X)

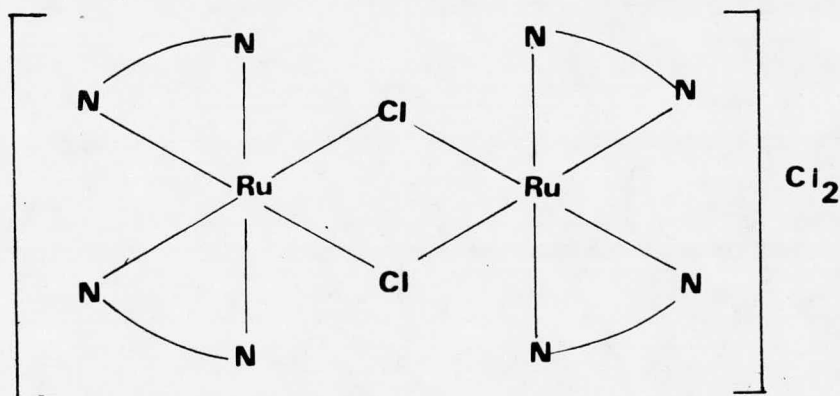
La solución amarilla contenía una mezcla de productos, cuya composición no se ha elucidado aún satisfactoriamente.





La reacción con la 2,9 dimetil fenantro--  
lina (dmphen) en metanol dio una solución amarillo  
oscura de la cual se obtuvo un precipitado blanco -  
cristalino al recrystalizar de diclorometano - hexa  
no, y una solución amarilla. De esta última solu--  
ción se aisló un sólido amarillo oro.

El compuesto blanco cristalino tiene un -  
análisis elemental que corresponde a  $\text{RuCl}_2(\text{dmphen})_2$ ,  
pero debido a que su conductividad eléctrica corres--  
ponde a la de un electrolito 1:2, se sugiere que --  
tiene la siguiente estructura:

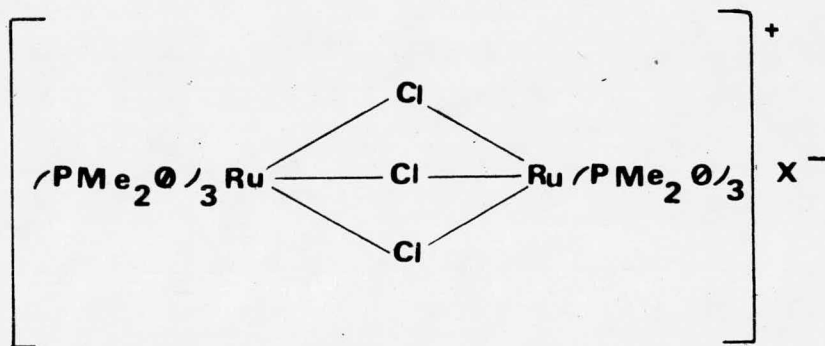


X I

Por lo cual el compuesto mencionado ante-

riormente se formula:  $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{dmphen})_4] \text{Cl}_2$ .

El compuesto amarillo oro tiene tanto un espectro de infrarrojo, como de resonancia magnética nuclear protónica, así como un análisis elemental idénticos al compuesto  $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_6] \text{Cl}^{(3)}$ ; al que se le asignó la estructura siguiente:



XII

Esta estructura es consistente con su conductividad eléctrica, correspondiente a la de un -- electrolito 1:1 y también es consistente con el dia magnetismo de este compuesto.

Se sugiere el triple puente de cloro para mantener la estructura octaédrica del compuesto dia magnético de Ru (II).

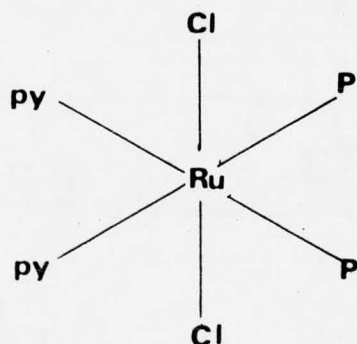
### I.3 REACCIONES CON PIRIDINA.

Resultaba interesante estudiar el comportamiento de (A) frente a ligantes monodentados de - nitrógeno, tales como piridina, bajo condiciones si

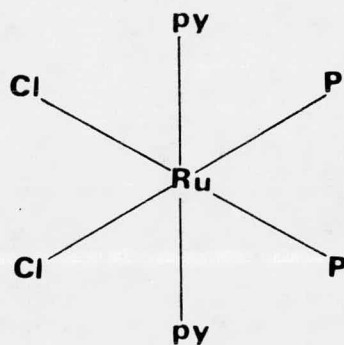
milares con objeto de tener un estudio mas completo y una visión mas amplia del comportamiento químico de la materia prima (mer -  $\text{RuCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ ).

Como antecedentes se tenían las reacciones de este compuesto (A) con aminas primarias, secundarias y terciarias en etanol, dando productos del tipo  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\text{am}$  con aminas primarias y secundarias, mientras que con terciarias se obtenían productos del tipo  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\text{EtOH}$ ; y la reacción con hidrazina produjo  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$ , este último compuesto fácilmente pierde una molécula de fosfina para dar  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ .

La reacción de (A) con piridina en etanol o diclorometano dio un sólido amarillo no conductor cuyo análisis elemental corresponde al del compuesto  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{py}_2$ . Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica, resonancia magnética nuclear de fósforo 31, así como el espectro de infrarrojo son congruentes con la siguiente estructura:



Al recristalizar este compuesto con diclorometano se obtiene un compuesto amarillo verdoso - cuyo análisis elemental también corresponde al del  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{py}_2$ , sin embargo gracias al espectro de infrarrojo lejano se propone que este compuesto tenga la estructura XIV, ya que las bandas a  $531 \text{ cm}^{-1}$  y  $319 \text{ cm}^{-1}$  indican la posible isomerización - de la estructura XIII a la estructura XIV.

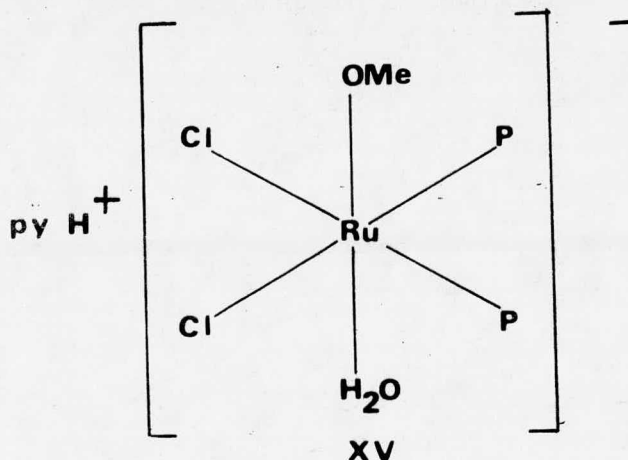


XIV

Se efectuó también la reacción de (A) -- con piridina en metanol, que produjo un compuesto sólido amarillo pálido, conductor de la corriente eléctrica (electrolito 1:1).

Es un compuesto diamagnético cuyo análisis elemental corresponde al del compuesto:  $\text{pyH} [\text{RuCl}_2(\text{OMe})(\text{H}_2\text{O})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .

Los espectros de infrarrojo, resonancia magnética nuclear protónica, resonancia magnética nuclear de fósforo 31, son consistentes con la siguiente estructura:



Existen evidencias de la formación del ión piridinio, tales como la aparición en el espectro de infrarrojo de una banda en  $1538 \text{ cm}^{-1}$ ; otra evidencia es el hecho de que la conductividad eléctrica del metanol aumente al agregar unas gotas de piridina, lo cual se explica por formación de iones.

La gran diferencia en comportamiento entre las reacciones con piridina en metanol y diclorometano puede atribuirse a la formación del ión:  $\text{pyH}^+ \text{OMe}^-$ , cuando se disuelve piridina en metanol, y la subsecuente participación del ión metoxilo en la reacción.

Por otra parte se había efectuado la reacción de (A) con norbornadieno, en ambos medios de reacción, dando como resultado  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{C}_7\text{H}_8$ .

## Capítulo II

### II Resultados y Discusión

#### II.1 Introducción

#### II.2 Reacciones con bases heterocíclicas

##### II.2.1 Reacciones con lutidina

##### II.2.2 Reacciones con colidina

#### II.3 Reacciones con bases heterocíclicas bidentadas

##### II.3.1 Reacciones con 4,7 difenil 1,10 fe- nantrolina

#### II.4 Reacciones con sulfuro de dimetilo

#### II.5 Reacciones con etilendiamina

#### II.6 Reacción con ciclopentadieno

#### II.7 Reacciones con oxalato de potasio

#### II.8 Reacciones con nitrilos

##### II.8.1 Reacciones con acetonitrilo

##### II.8.2 Reacciones con acrilonitrilo

#### II.9 Reacción con acetilacetona

## II. RESULTADOS Y DISCUSION.

### II.1. INTRODUCCION.

El objetivo que se perseguía al hacer este trabajo era ampliar un trabajo ya publicado<sup>(2)</sup>, en el que se habían efectuado una serie de reacciones entre  $\text{mer - RuCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  (A), y, ligantes de nitrógeno bidentados y monodentados en medios de diferente polaridad.

En el curso de este trabajo se hicieron reacciones entre el compuesto (A) y otros ligantes bidentados y monodentados donadores de nitrógeno, - y también con ligantes donadores de azufre y oxígeno en medios de diferente polaridad. Se perseguía observar el comportamiento de este tipo de ligantes con (A) en medios de diferente polaridad, así como el efecto estérico en el tipo de productos obteni-

dos. Se discutirán a continuación las reacciones.

Se eligió (A) como materia prima ya que contiene dimetil fenil fosfina. En el caso de obtener compuestos diamagnéticos, se podría utilizar resonancia magnética nuclear protónica para la determinación de estructuras.

## II.2. REACCIONES CON BASES HETEROCICLICAS.

### II.2.1. REACCIONES CON LUTIDINA.

En la parte correspondiente a antecedentes se mencionó que se habían efectuado las reacciones de (A) con bupiridina y con piridina, encontrándose diferencias en los productos obtenidos, por lo cual resultó interesante el hacer reaccionar (A) con otros ligantes monodentados donadores de nitrógeno.

Se hizo reaccionar (A) con lutidina (2, 4 dimetil piridina), en metanol. Después de un reflujo de seis horas y media aproximadamente, se obtuvo una solución amarillo - verdosa, la cual se llevó a sequedad. La mezcla de reacción resultante se disolvió en diclorometano, y se agregó posteriormente hexano, precipitando un compuesto verde limón y quedando una solución amarilla.



Si se dejaba la solución amarilla a que precipitara el compuesto por efecto de evaporación del disolvente, cambiaba ésta de coloración pasando a verde, por lo cual para aislar el compuesto amarillo, fue necesario concentrar la solución, agregar más hexano y enfriar, pues si el compuesto no se aislaba rápidamente, cambiaba a verde. Posteriormente se supo que eran isómeros.

Además de los dos compuestos mencionados anteriormente, se obtuvo un compuesto blanco, que no ha podido ser caracterizado, ya que debido a su insolubilidad, no fue posible efectuarle espectro de resonancia magnética nuclear protónica, y el análisis elemental no concuerda con las estructuras que pensamos podía tener.

El análisis elemental del compuesto verde concuerda con la composición porcentual del compuesto  $\text{Lu H} \cdot \text{H}_2\text{O} \left[ \text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{OMe} \cdot \text{H}_2\text{O} \right]$ .

La formación del ión lutidinio se verificó de varias maneras. Al medir la conductividad del metanol con unas gotas de lutidina se observó que la conductividad eléctrica de esta solución es mayor que la del metanol sin lutidina; además en el espectro de infrarrojo de este compuesto se observa una banda en  $1538 \text{ cm}^{-1}$  debida a la absorción del ión lutidinio. (Figura A).

En el espectro de infrarrojo de este compues

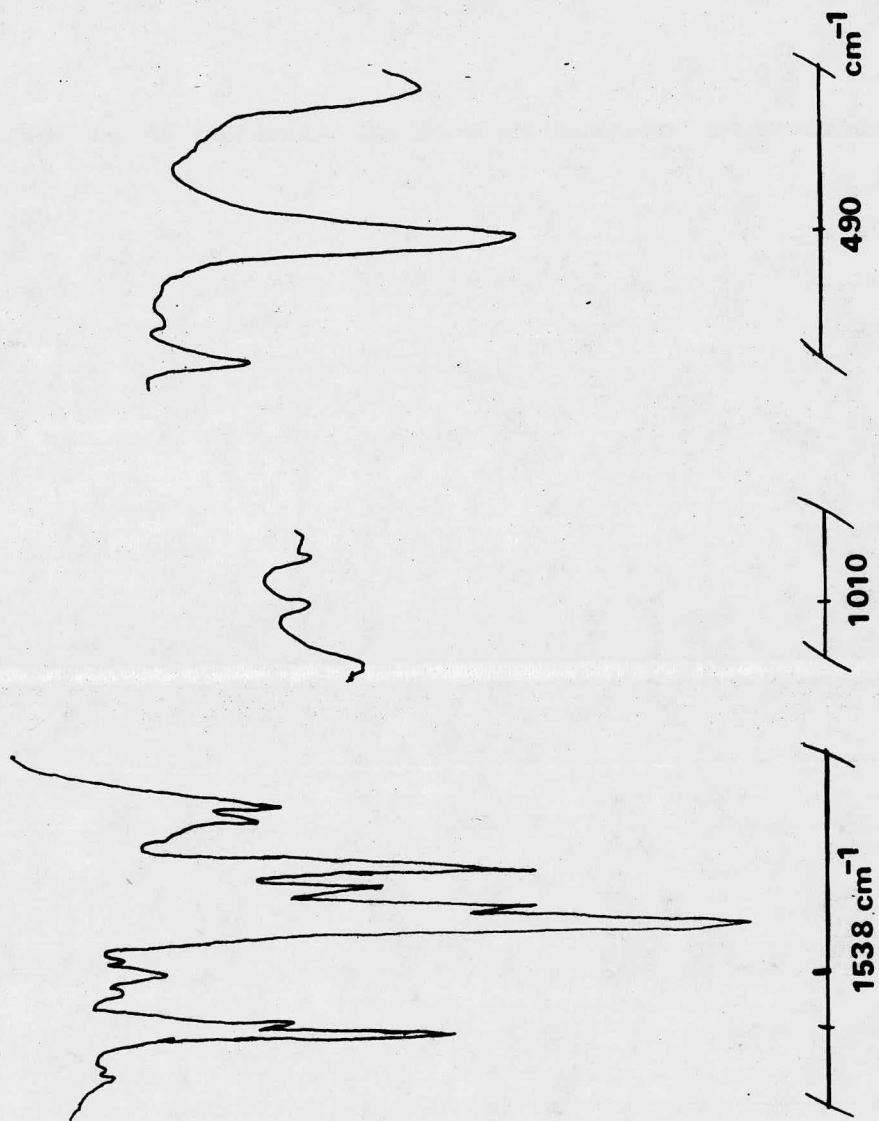
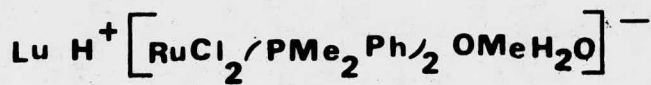


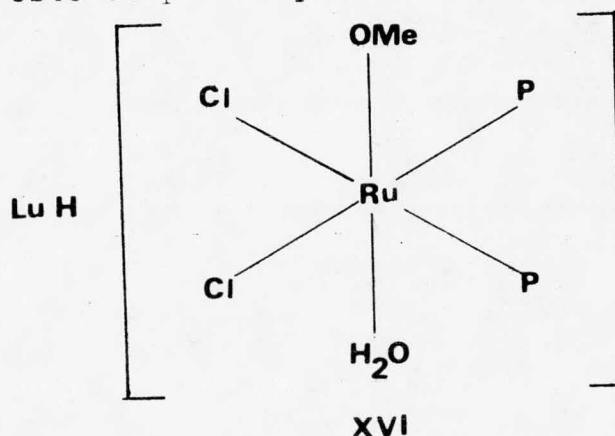
FIGURA A .

to encontramos además bandas de absorción a 3400 y 1650  $\text{cm}^{-1}$  debidas a la presencia de agua en el compuesto; bandas de absorción a 1460, 1410 y 1010  $\text{cm}^{-1}$  debidas a la presencia del ión metoxilo en el compuesto. Se observa además la banda característica de la dimetil fenil fosfina a 490  $\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro de resonancia magnética nuclear protónica, encontramos en la región metálica seis picos a 7.3 $\tau$ , 8.5 $\tau$ , 8.9 $\tau$ , 9.1 $\tau$ , 9.5 $\tau$ , de las cuales, las bandas en 7.3 $\tau$  y 8.5 $\tau$  se enciman con las bandas del tetrametil silano. En la región aromática aparecen dos picos a 1.9 $\tau$  y 2.9 $\tau$ . (FIG. 1)

Además al medir la conductividad eléctrica de este compuesto disuelto en dicloromentano resultó ser conductor de la corriente eléctrica, con una conductividad molar correspondiente a la de un electrolito 1:1 ( $\Lambda(0.01 \text{ M}) = 77 \text{ cm}^2/\text{mol}$ )

Debido a las evidencias anteriores se sugiere que este compuesto presente la siguiente estructura:



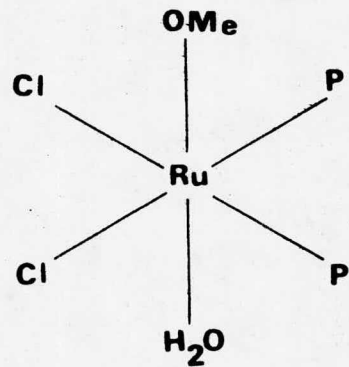
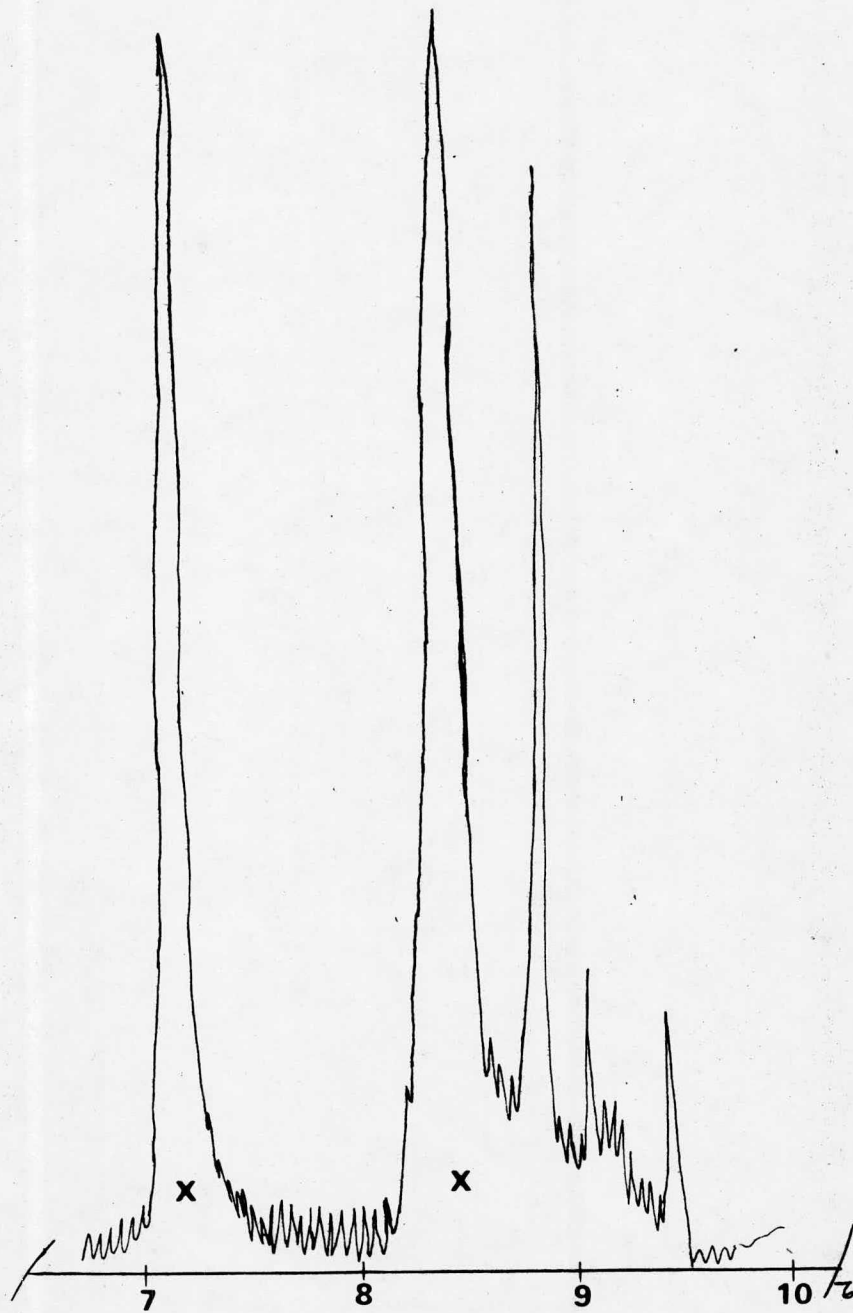


FIGURA 1.

NOTA: X significa que se enciman los picos con los de TMS.

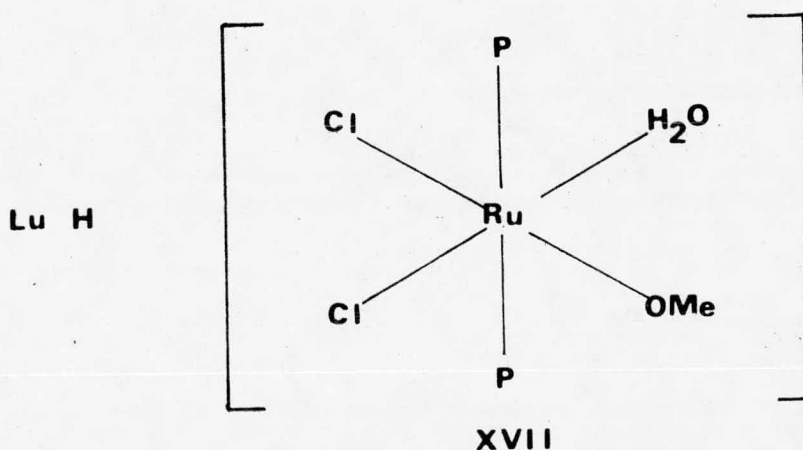


El sólido amarillo tiene un espectro de infrarrojo que presenta la banda debida a la absorción del ión lutidinio en  $1550\text{ cm}^{-1}$ , bandas del ión metoxilo a  $1430\text{ cm}^{-1}$ ,  $1410\text{ cm}^{-1}$  y  $1090\text{ cm}^{-1}$ , la banda característica de la fosfina a  $490\text{ cm}^{-1}$ .

En el espectro de resonancia magnética nuclear protónica encontramos las siguientes bandas:  $9.1\tau$ ,  $8.9\tau$ ,  $8.7\tau$ ,  $8.4\tau$ ,  $8.3\tau$ ,  $7.1\tau$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) en la región metálica del espectro, y bandas en  $2.4\tau$  a  $3.8\tau$ , en la región aromática del espectro, correspondientes a los fenilos de las fosfinas y a la parte aromática del ión lutidinio.

Además este compuesto es conductor de la corriente eléctrica, con una conductividad de un electrolito 1:1 ( $\Lambda$  (0.01 M) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) =  $70\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ ).

Debido a las evidencias anteriores se sugiere que este compuesto presenta la estructura siguiente:



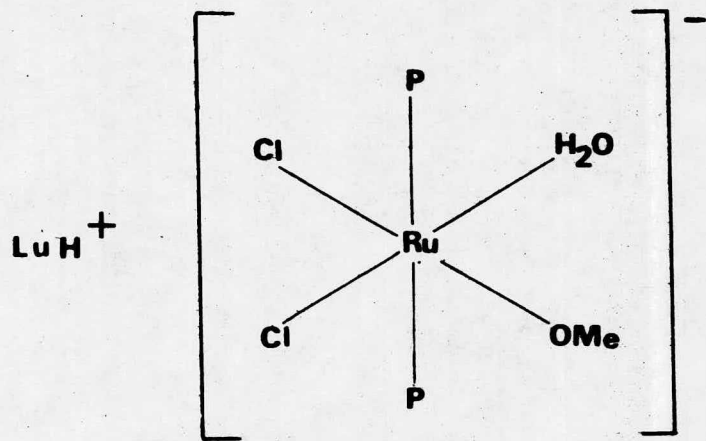
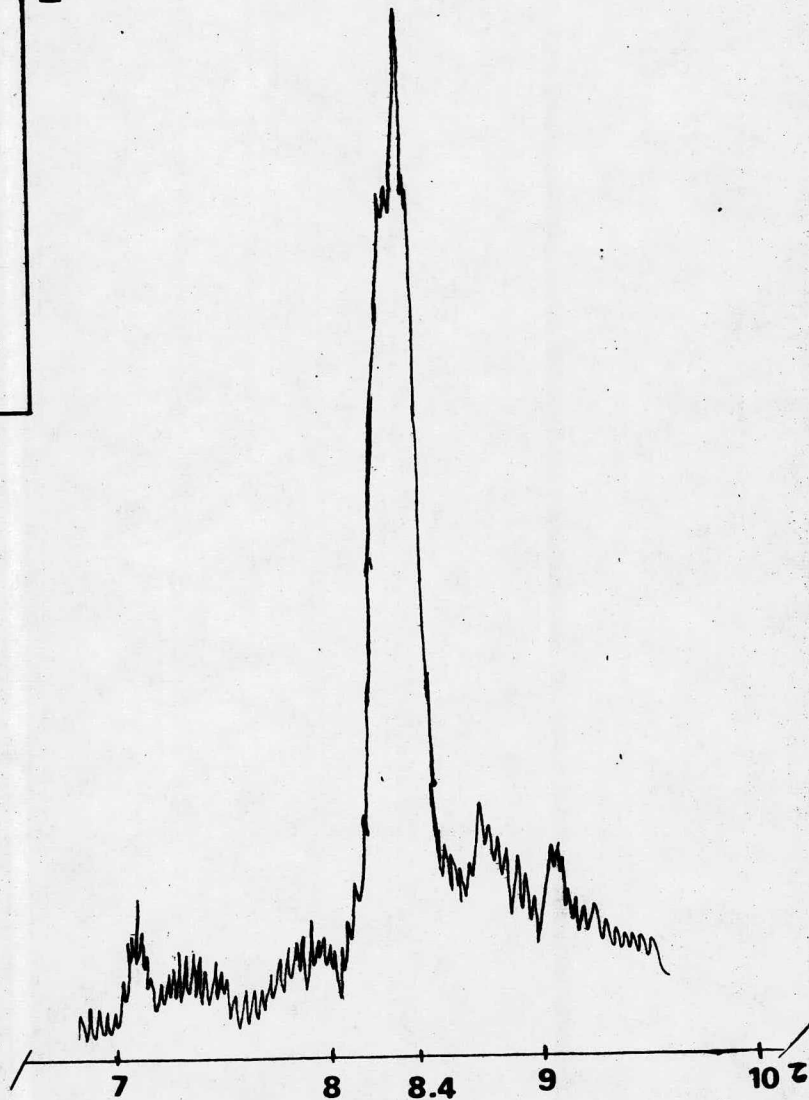


FIGURA 2



El compuesto blanco, que no ha podido caracterizarse tiene un análisis elemental como sigue: C 9.95 %, H 6.7 %, N 0 %.

### II.2.2. REACCIONES CON COLIDINA.

Se hizo también reaccionar (A) con colidina (2,4,6, trimetil piridina) en metanol por un lapso aproximado de ocho horas, después del cual se obtuvo una solución amarillo verdosa, que se llevó a sequedad. La mezcla de reacción se disolvió en diclorometano, y después se le agregó hexano para precipitar el producto. Se obtuvieron dos productos. Se presentó el mismo problema que en el caso de la reacción con lutidina para la separación de estos dos compuestos, que eran de color amarillo y verde.

Se demostró igual que en el caso anterior la formación del ión colidinio, ya que cuando se midió la conductividad eléctrica del metanol más unas gotas de colidina se observó que la conductividad eléctrica de la solución era mayor que la del metanol puro.

Además de los dos compuestos mencionados anteriormente se obtuvo un compuesto café, como resultado de secar el producto amarillo en la pistola de secado.

Encontramos en el espectro de infrarrojo



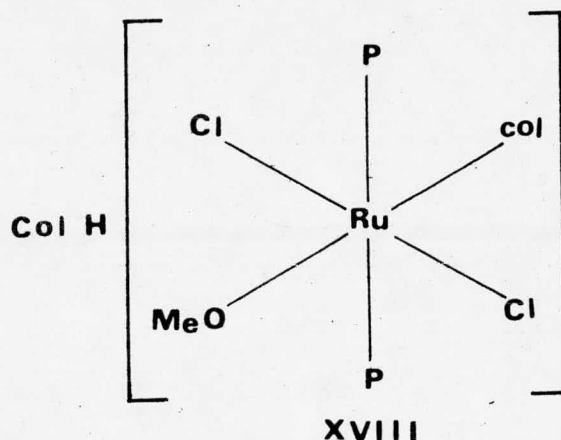
del compuesto verde, bandas de absorción a  $1500\text{ cm}^{-1}$  asignada al ión colidinio, bandas a  $1450\text{ cm}^{-1}$  y  $990\text{ cm}^{-1}$  asignadas al ión metoxilo y la banda a  $490\text{ cm}^{-1}$  que es característica de la dimetil fenil fosfina.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica presenta una serie de bandas como se ven en la figura 3, en la región metílica a  $8.4\tau$  (metilos de las fosfinas, aparentemente es un "pseudotriplete"),  $7.5\tau$ ,  $7.19\tau$ , (patrón de la colidina (visto en el espectro de resonancia magnética nuclear protónica de este compuesto), una banda en la región aromática que corresponde a los fenilos de las fosfinas y a la parte aromática de la colidina.

Este compuesto disuelto en diclorometano resulta ser un electrolito 1:1 ( $\Lambda(0.01\text{ M})(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 25\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ ).

Este compuesto no se mandó a análisis elemental debido a que el espectro de resonancia magnética nuclear protónica y su infrarrojo eran tan similares a los del compuesto amarillo, que se sugirió que fueran únicamente isómeros. Debido a las evidencias anteriores se sugiere que este compuesto con fórmula molecular:  $\text{col H} \left[ \text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{MeO col} \right]$  presente la siguiente estructura:





Se sugiere que las fosfinas se encuentren en posición trans una con respecto a la otra debido al pseudo triplete que aparece en el espectro de resonancia magnética nuclear protónica.

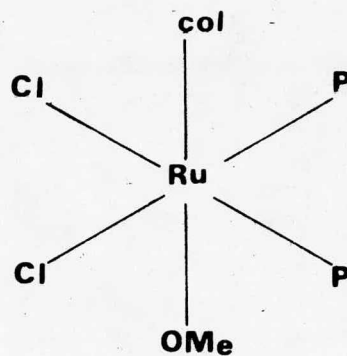
El compuesto amarillo tiene un espectro de infrarrojo en el que encontramos las siguientes bandas de absorción a 1390, 1460 y 990  $\text{cm}^{-1}$  que se asignan al ión metoxilo coordinado, 1480  $\text{cm}^{-1}$  asignada al ión colidinio y a 490  $\text{cm}^{-1}$  que es la banda característica de la dimetil fenil fosfina.

En el espectro de Resonancia magnética nuclear protónica (figura 4), encontramos las siguientes bandas a 7 $\tau$ , 7.31 $\tau$ , 8 $\tau$ , 8.1 $\tau$ , de 8.15 a 8.4 $\tau$  (patrón de fosfinas cis), en la región aromática encontramos una serie de bandas de 2.5 a 3 $\tau$ .

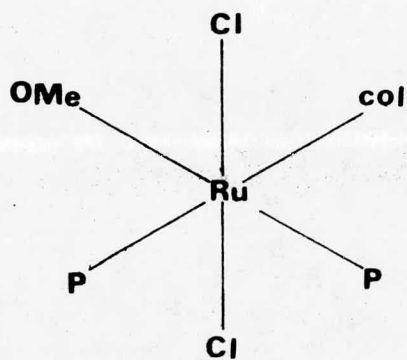
El análisis elemental de este compuesto corresponde a una fórmula  $\text{col H} [\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{MeO col}]$ .

En base a todos estos resultados se obser

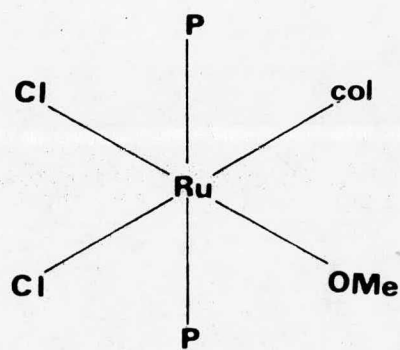
va que este compuesto puede presentar cualquiera de las siguientes estructuras isoméricas:



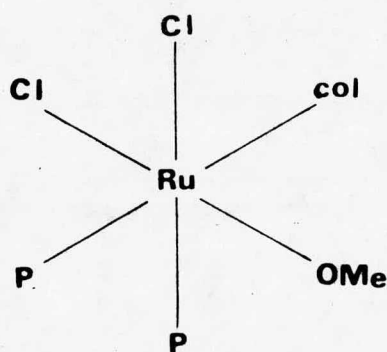
XIX a



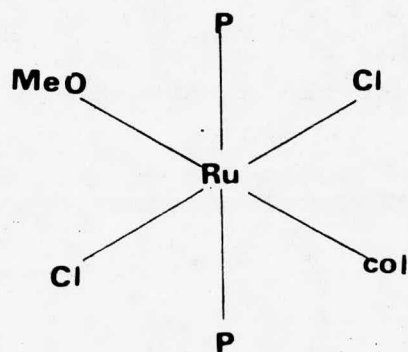
b



c



d



e

Sin embargo, en base a los resultados ana

líticos y espectroscópicos los isómeros c y e, se pueden descartar, debido a que la señal en resonancia magnética nuclear protónica debida a los metilos de las fosfinas corresponde a un arreglo cis, ahora bien, como estos son equivalentes se descartan los isómeros b y d, siendo a el isómero que se propone como el más probable.

Confirma la estructura propuesta el hecho de que este compuesto sea conductor de la corriente eléctrica, como un electrolito 1:1 ( $\Lambda$  (0.01 M) =  $26 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ), la conductividad de este compuesto al igual que las de todos los compuestos reportados en este trabajo se midieron en diclorometano.

El compuesto café tiene un espectro de infrarrojo en el cual aparecen las bandas de absorción que se han asignado al ión metoxilo a 1460, 1410, y  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , así como la banda asignada al ión colidino a  $1530 \text{ cm}^{-1}$  y la banda de la dimetil fenil fosfina a  $490 \text{ cm}^{-1}$ .

Sin embargo, no fue posible efectuar el análisis elemental ni la resonancia magnética nuclear protónica de este compuesto, debido a que se obtuvo en muy pequeña cantidad.

También se efectuó la reacción de (A) -- con colidina en diclorometano, que se puso a reflujo

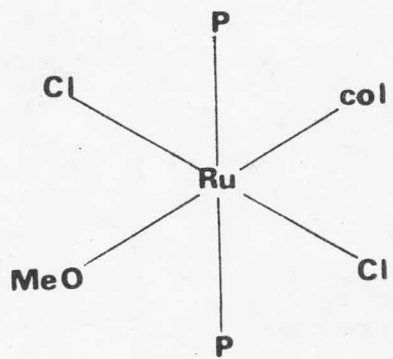
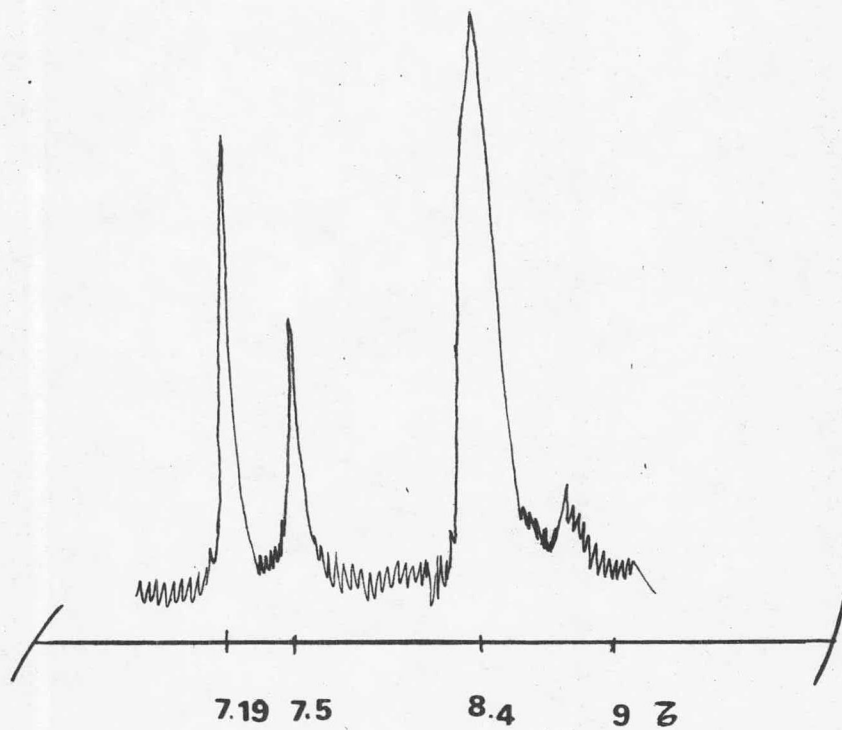


FIGURA 3



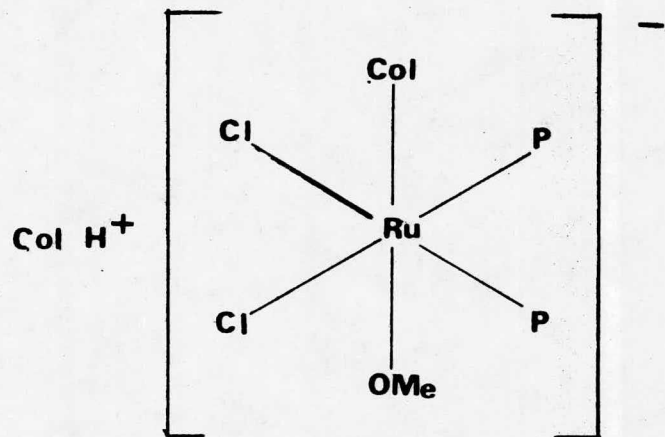
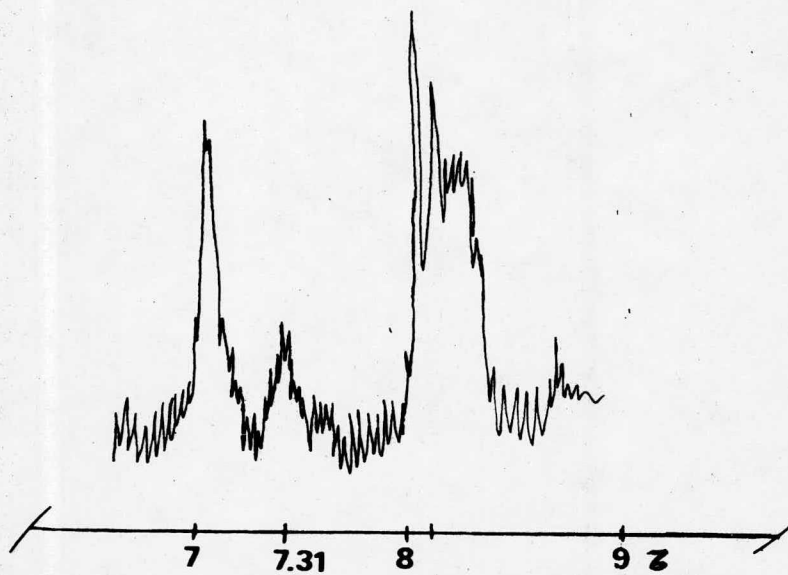


FIGURA 4



por un lapso de ocho horas. Se obtuvo una solución café, de la cual se aislaron dos productos uno verde y uno café.

El verde se obtuvo en tan pequeña cantidad que no fue posible efectuarle análisis elemental.

El producto café no ha sido identificado aún, aunque parece que es únicamente materia prima.

Se supuso debido a las razones anteriores, que faltaba tiempo de reacción. Entonces se puso la reacción de (A) con colidina en diclorometano - a reflujo por un lapso de 30 horas.

Se obtuvo una solución café, de la que se aislaron dos productos uno verde y otro café, este último en muy pequeña cantidad.

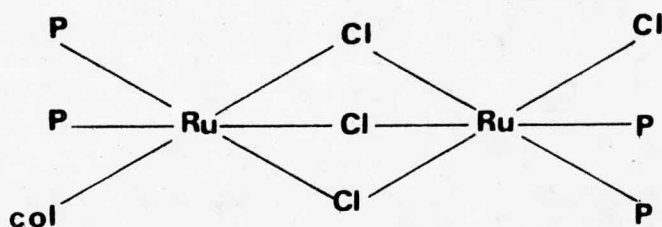
El análisis elemental de este compuesto - corresponde al del compuesto  $\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$  colidina.

En el espectro de infrarrojo encontramos bandas de absorción que indican la existencia de colidina coordinada, como son: 1650, 2400 y  $800\text{ cm}^{-1}$ , 640 y  $420\text{ cm}^{-1}$  (10); y la banda a  $490\text{ cm}^{-1}$  característica de la dimetil fenil fosfina.

En el espectro de resonancia magnética -- nuclear protónica aparecen bandas a 9.5 $\tau$ , 9.3 $\tau$ , - 8.8 $\tau$ , 8.3 $\tau$ , debidas a los metilos de la dimetil - fenil fosfina (y probablemente estén incluidos los

de la colidina), a 7.45 $\tau$  los metilos de la colidina, y una serie de picos de 2,85 $\tau$  a 2.5 $\tau$  debidos a los fenilos de la fosfina y a la parte aromática de la colidina. (Figura 5).

Debido a las evidencias anteriores se sugiere que este compuesto presente la siguiente estructura:



X X

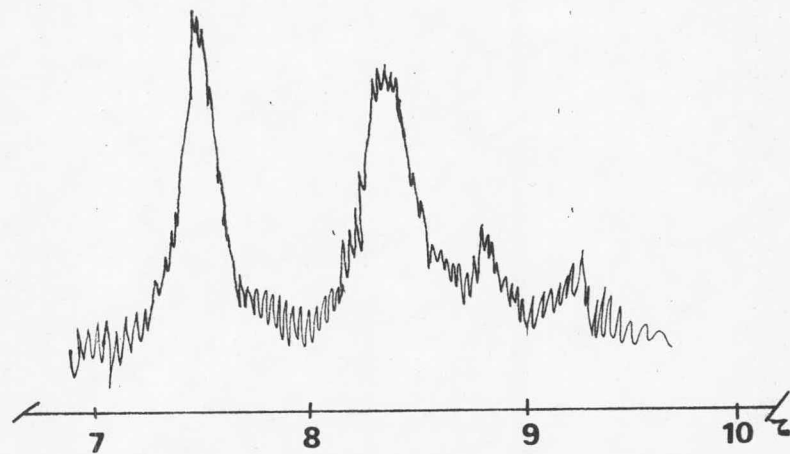
Se había supuesto que el patrón de reactividad de la colidina y lutidina frente al compuesto (A) fuera como el de la piridina, es decir que las reacciones en diclorometano dieran compuestos del tipo  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{py}_2$ , sin embargo esto no sucedió.

Una primera explicación a este hecho se podría hacer mediante análisis de efecto estérico, aunque no es el único factor que deba analizarse.

### II.3. REACCIONES CON BASES HETEROCICLICAS BIDENTADAS.

$\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$  col

FIGURA 5.





### II.3.1. REACCIONES CON 4,7 DIFENIL FENANTROLINA.

Anteriormente se había hecho reaccionar (A) con 1,10 fenantrolina, 2,9 dimetil fenantrolina y con 3,4,7,8 tetrametil fenantrolina,<sup>(2)</sup> y se había observado que se obtenían compuestos diferentes en cada caso debido al efecto estérico.

Por este motivo se quiso completar el -- trabajo anterior haciendo reaccionar (A) con la -- 4,7 difenil fenantrolina.

La reacción en metanol después de diez -- horas de reflujo produjo una solución rojiza. De ésta se aislaron dos productos uno rojo y uno café, al precipitar la mezcla de reacción con diclorometano - hexano.

El análisis elemental del compuesto rojo corresponde al de  $[\text{RuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(4,7\text{difenil phen})\text{CH}_3\text{OH}] \text{Cl}$ .

En el espectro de infrarrojo de este compuesto observamos la banda de absorción característica de la dimetil fenil fosfina a  $490 \text{ cm}^{-1}$ , las -- bandas asignadas a la 4,7 difenil 1,10 fenantrolina a  $700, 725, 745, 810 \text{ cm}^{-1}$  (debidas a la parte aromá

tica de la 4,7 difenil fenantrolina), y varias bandas de 600 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , las demás bandas de absorción características de la 4,7 difenil fenantrolina no pueden distinguirse con claridad, ya que se enciman con las bandas del nujol. Aparece una banda a 1020  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a metanol coordinado. (4), (5)

La banda de absorción que aparece a 315  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la vibración Ru - Cl.

En el espectro de resonancia magnética nuclear encontramos tres conjuntos diferentes de bandas en la región aromática a 1.85 $\tau$ , 2.1 $\tau$  y de 2.5 $\tau$  a 3.5 $\tau$  debidos a los fenilos de las fosfinas y a la 4,7 difenil fenantrolina, en 5.9 $\tau$  encontramos la banda del disolvente, y dos dobletes de dobletes a 7 $\tau$  y 8 $\tau$ , (Figura 6).

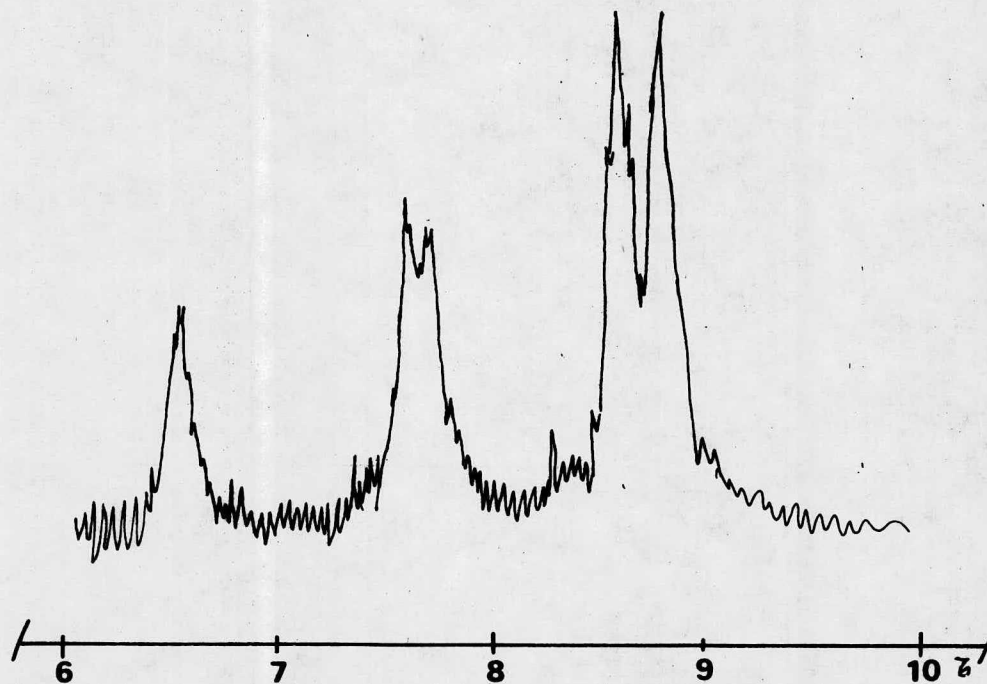
El hecho de que haya dos dobletes de dobletes indica fosfinas cis, rodeadas por grupos diferentes.

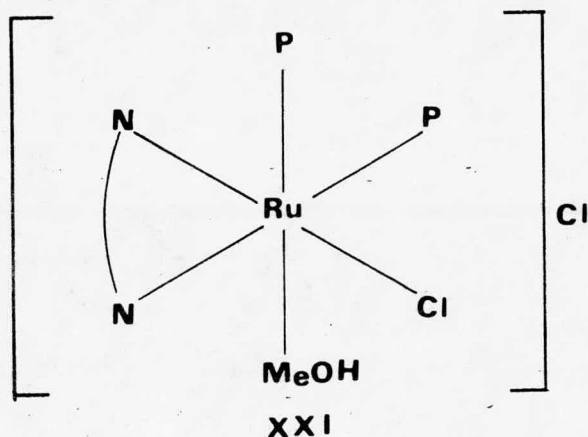
Una solución de este compuesto en dicloro metano se comporta como un electrolito 1:1 ( $\Lambda$  (0.01 M)( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 36.5  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ).

Debido a las evidencias anteriores se sugiere que este compuesto tenga la siguiente estructura:

$[\text{RuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \cdot 4.7 \text{ diPh phen MeOH}] \text{Cl}$

FIGURA 6.





El compuesto café tiene un análisis elemental correspondiente a  $[\text{RuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2, 4,7\text{difenil phen CH}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ .

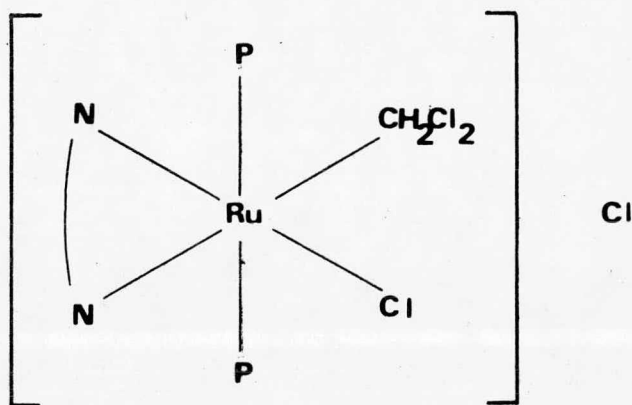
Encontramos en el espectro de infrarrojo de este compuesto bandas en 710, 730, 740, 770, -- 800, 840 y  $850 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la absorción de la parte aromática de la 4,7 difenil fenantrolina, y en  $1600 \text{ cm}^{-1}$  otra banda debida también a esta fenantrolina, la banda a  $490 \text{ cm}^{-1}$  característica de la dimetil fenil fosfina, y en  $315 \text{ cm}^{-1}$ , la banda correspondiente a la vibración Ru - Cl.

Encontramos en el espectro de resonancia magnética nuclear protónica bandas a 7.30% y 8.5% correspondientes a los metilos de la fosfina, de 3.25 a 3.45% correspondientes a diclorometano coordinado y una serie de picos de 0.85% a 3.05% correspondientes a los diferentes grupos aromáticos presentes en la molécula.

Una solución de este compuesto en diclo--

rometano se comporta como un electrolito 1:1 ( $\Lambda$  (0.01 M)(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 15.3  $\Lambda^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ).

Se propone para este compuesto la estructura XXII, con fosfinas trans entre sí, debido a que en el espectro de resonancia magnética nuclear protónica, aparece en la región metálica un "pseudo triplete". (Figura 7).



XXII

También se hizo reaccionar (A) con 4,7 - difenil fenantrolina en diclorometano. Después de diez horas de reflujo se obtuvo una solución café.

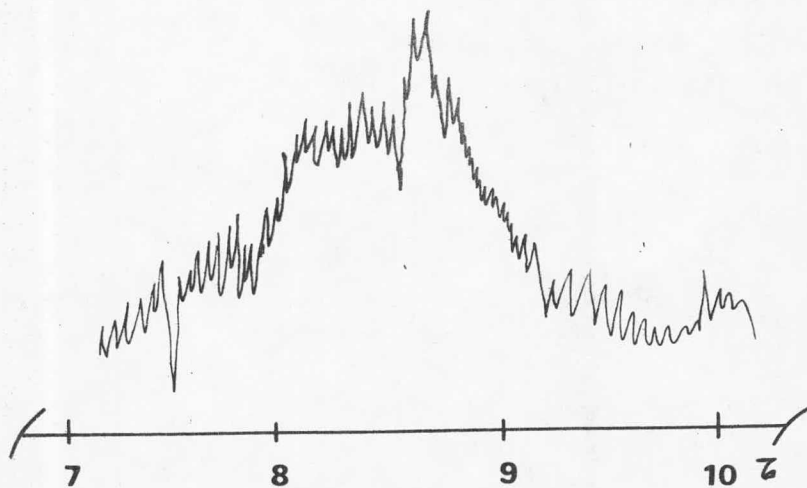
Se concentró la solución y se le agregó n-hexano. Precipitó un compuesto de color café.

El análisis elemental de este compuesto corresponde a la formulación  $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \text{ 4,7di-fenil phen}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Encontramos en el espectro de infrarrojo de este compuesto una banda a 3400  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a agua, aparecen las bandas en 700, 740, 770



FIGURA 7.

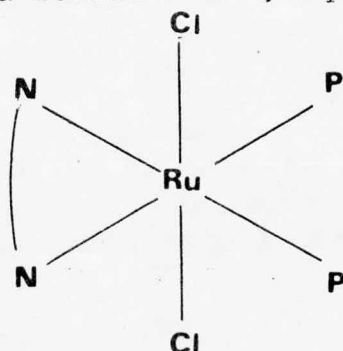


800, 850  $\text{cm}^{-1}$  y una serie de bandas en la región de 900 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ , todas ellas asignadas a la 4,7 difenil 1,10 fenantrolina; la banda en 490  $\text{cm}^{-1}$  característica de la dimetil fenil fosfina, y a 315  $\text{cm}^{-1}$  debida a la vibración Ru - Cl.

Las bandas de absorción correspondientes a la vibración C - N que aparecen normalmente a -- 3000  $\text{cm}^{-1}$ , debido a que la 4,7 difenil 1,10 fenantrolina está coordinada a Ru aparece a 2790  $\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro de resonancia magnética - nuclear protónica encontramos un doblete en 8.15 $\tau$ , correspondiente a los metilos de las fosfinas, una serie de bandas en la región de 2.1 a 2.8 $\tau$  debidas a los diferentes grupos aromáticos presentes en la molécula. (Figura 8).

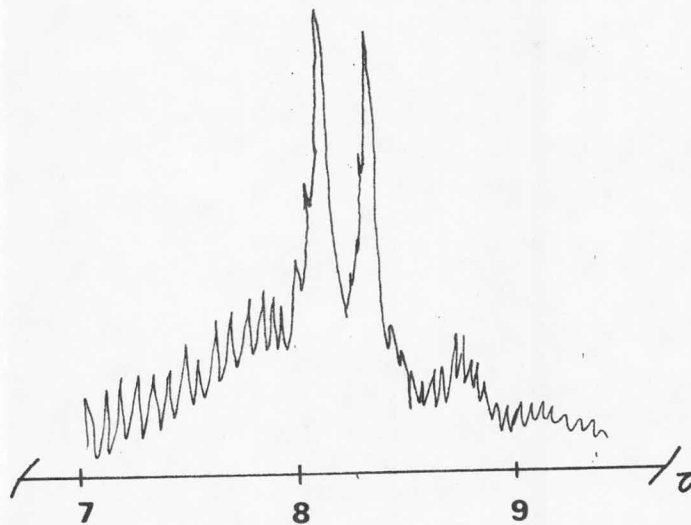
Se propone que este compuesto presente la estructura XXIII, ya que el hecho de que aparezca - un doblete indica fosfinas cis, equivalentes.



XXIII

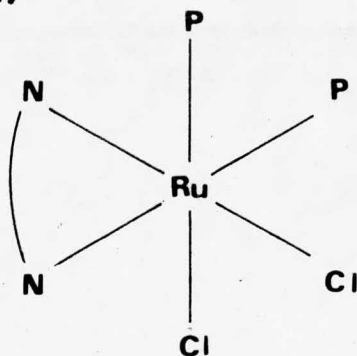
$\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$  4,7 diPh phen

FIGURA 8.





Otro isómero posible en esta reacción sería el representado en la estructura XXIII a, que se -- descarta debido al espectro de resonancia magnética nuclear protónica.



XXIII a

Sin embargo, existe la posibilidad de -- que durante el transcurso de la reacción se haya -- formado primero un compuesto con la estructura XXIII a, y que mas tarde, por impedimento estérico pase a la estructura XXIII.

La razón por la que se dice esto, es -- que la reacción dio dos productos cafés de diferente punto de fusión y casi igual infrarrojo, que -- corresponden únicamente a diferentes recristalizaciones.

#### II.4. REACCIONES CON SULFURO DE DIMETILO.

Se efectuaron las reacciones de (A) con -

sulfuro de dimetilo en metanol y diclorometano.

Se puso (A) con sulfuro de dimetilo en metanol a reflujo por un lapso aproximado de once horas. Se obtuvo una solución café clara que se llevó a sequedad. Se aislaron dos productos al re-cristalizar con diclorometano - hexano, uno amarillo verdoso y otro café.

El compuesto amarillo verdoso tiene un análisis elemental que corresponde a la formulación  $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_6] \text{Cl} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

En el espectro de infrarrojo observamos la banda de absorción característica de la dimetil fenil fosfina a  $490 \text{ cm}^{-1}$ , y la banda debida a la vibración Ru - Cl - Ru a  $250 \text{ cm}^{-1}$ , que debido a la posición indica triple puente de cloro. (FIGURA B).

En el espectro de resonancia magnética nuclear protónica encontramos encontramos en 8.4  $\tau$  un "pseudo triplete", debido a los metilos de las fosfinas y en 2.9  $\tau$  encontramos una banda debida a los fenilos de las fosfinas. (Figura 9).

Una solución de este compuesto en diclorometano (de color amarillo) se comporta como un electrolito 1:1 ( $\Lambda (0.01 \text{ M})(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 55 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ).

Debido a las evidencias anteriores se propone que este compuesto presente la siguiente

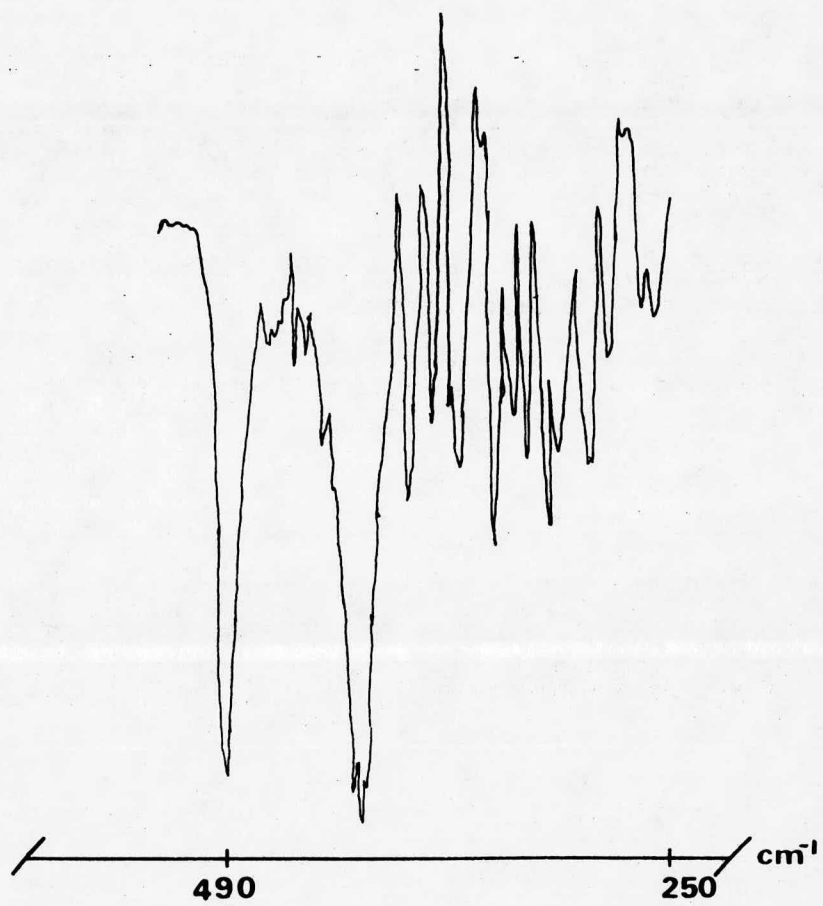
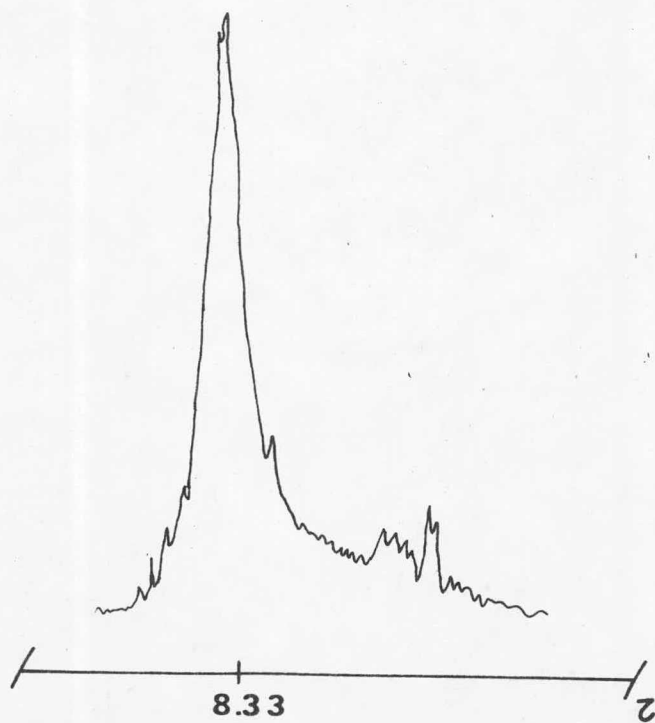


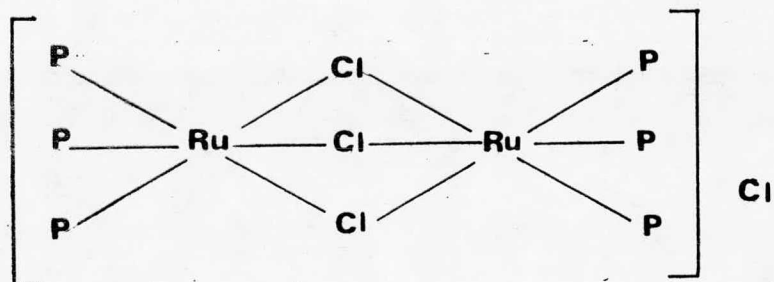
FIGURA B.



FIGURA 9.



estructura:



#### XXIV

El compuesto café se obtuvo en tan poca cantidad que no fue posible efectuarle análisis elemental, sin embargo, el espectro de infrarrojo y el de resonancia magnética nuclear corresponden a la materia prima.

La reacción de sulfuro de dimetilo con (A) en diclorometano después de diez horas de reflujo dio una solución café. Se aislaron dos productos uno verde y otro café.

El análisis elemental del compuesto café corresponde al de la materia prima, lo mismo que los espectros de infrarrojo y resonancia magnética nuclear protónica.

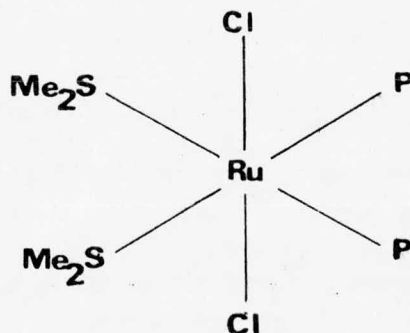
En el espectro de infrarrojo del compuesto verde observamos una serie de bandas que se asignaron al dimetil sulfuro coordinado (se comparó con el espectro del dimetil sulfuro puro), una -

en  $1100\text{ cm}^{-1}$  (muy fuerte), que en el espectro del sulfuro de dimetilo aparece en  $1300\text{ cm}^{-1}$  y supusimos que se desplazó debido a la coordinación al Ru, en 940, 900, 700 y  $670\text{ cm}^{-1}$ , la banda característica de la dimetil fenil fosfina en  $490\text{ cm}^{-1}$  y la banda en  $330\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración Ru - Cl (con Cl trans entre sí).

El análisis elemental de este compuesto corresponde a la formulación  $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{Me}_2\text{S})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

En el espectro de resonancia magnética nuclear protónica se observa una banda en 8.4  $\tau$  debido a los metilos del dimetil sulfuro, una serie de bandas en la región de 8.2  $\tau$  a 7.9  $\tau$  debidas a los metilos de las fosfinas, y una serie de señales en la región aromática de 2.9  $\tau$  a 2.5  $\tau$ . (Fig. 10)

Debido a las evidencias anteriores se propone la siguiente estructura para este compuesto:



XXV

Este producto se obtuvo en pequeña cantidad.

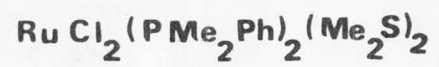
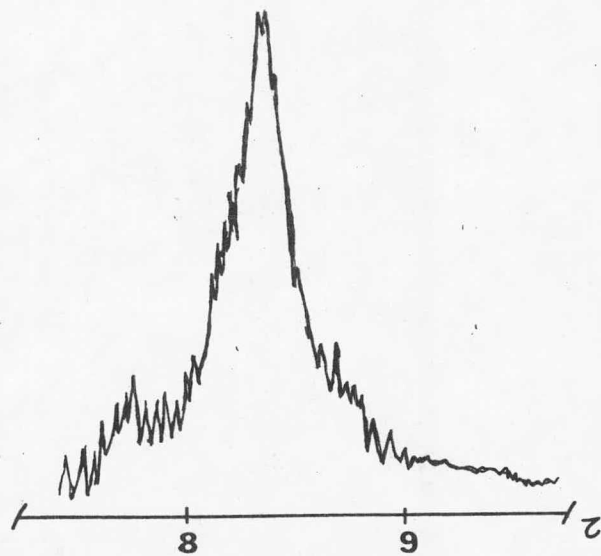


FIGURA 10.



Probablemente, si se aumentara el tiempo de reacción, ésta sería más completa.

## II.5. REACCION CON ETILENDIAMINA.

La reacción de (A) con etilendiamina en metanol, después de cuatro horas de reflujo, dio una solución color naranja. Se llevó a sequedad. Después de recristalización con diclorometano -- hexano se obtuvieron tres productos.

Dos productos resultaron ser insolubles en diclorometano, uno verde y otro color mostaza.

El producto soluble en diclorometano -- era de color amarillo verdoso.

El compuesto amarillo verdoso tiene un análisis elemental que corresponde a la formulación  $[\text{RuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \text{ en } (\text{CH}_3\text{OH})] \text{ Cl}$ .

En el espectro de infrarrojo de este compuesto observamos una serie de bandas debidas a los diferentes modos de vibración del  $\text{NH}_2$  de la etilendiamina en 2800, 1620, 900  $\text{cm}^{-1}$ , las bandas asignadas al metanol en 3200 y 1090  $\text{cm}^{-1}$ , la banda característica de la dimetil fenil fosfina en 490  $\text{cm}^{-1}$ , y en 320  $\text{cm}^{-1}$  la banda debida a la vibración Ru - Cl.

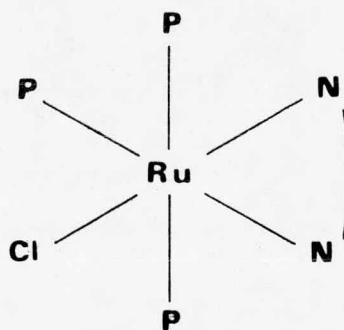
En el espectro de resonancia magnética -- nuclear, observamos alrededor de 5  $\tau$  una banda que se



asignó al metanol, una serie de bandas (como se ve en la figura 11), en la región de 6.5 a 7.3 debidas a los protones del grupo  $\text{NH}_2$ , al grupo  $\text{CH}_2$  de la etilendiamina y a los metilos de la fosfina, - se observa en 6.9 un "pseudo triplete", que se asigna a las fosfinas, y varias señales en la región de 1.15 a 1.75 debidos a los fenilos de la dimetil fenil fosfina.

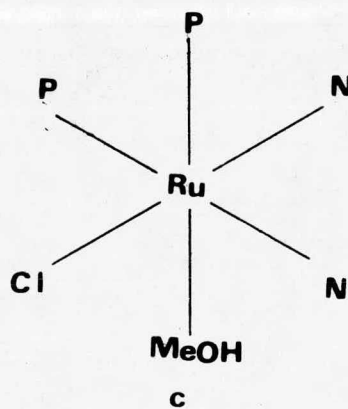
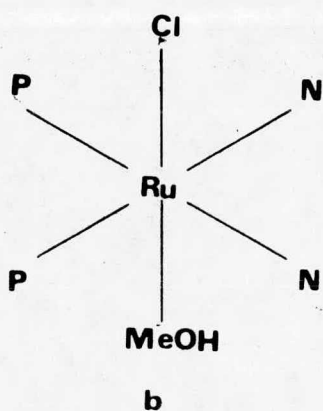
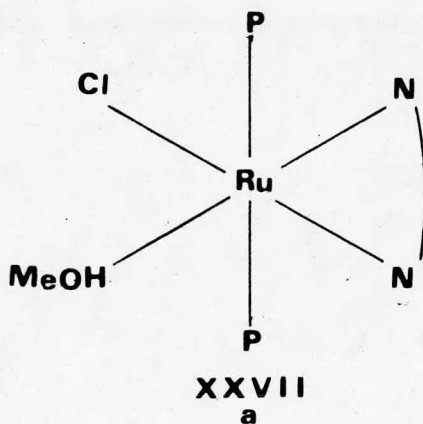
Una solución de este compuesto en diclorometano se comporta como un electrolito 1:1 ( $\Lambda$  (0.01 M) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) =  $29.3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ).

El hecho de que se haya producido una solución de color naranja nos indica la formación de un compuesto como el de la estructura XXVI<sup>(2)</sup>, que por impedimento estérico pasa después a cualquiera de los isómeros de la estructura XXVII.



XXVI

Debido a las evidencias anteriores el --  
compuesto amarillo verdoso, puede presentar cual--  
quiera de los siguientes isómeros.



El compuesto XXVII a daría un triplete en la región metálica del espectro de resonancia magnética nuclear debido a los metilos de las fosfinas, la estructura XXVII b daría un doblete debido a los

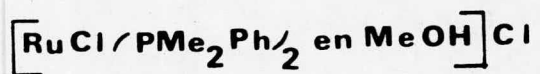
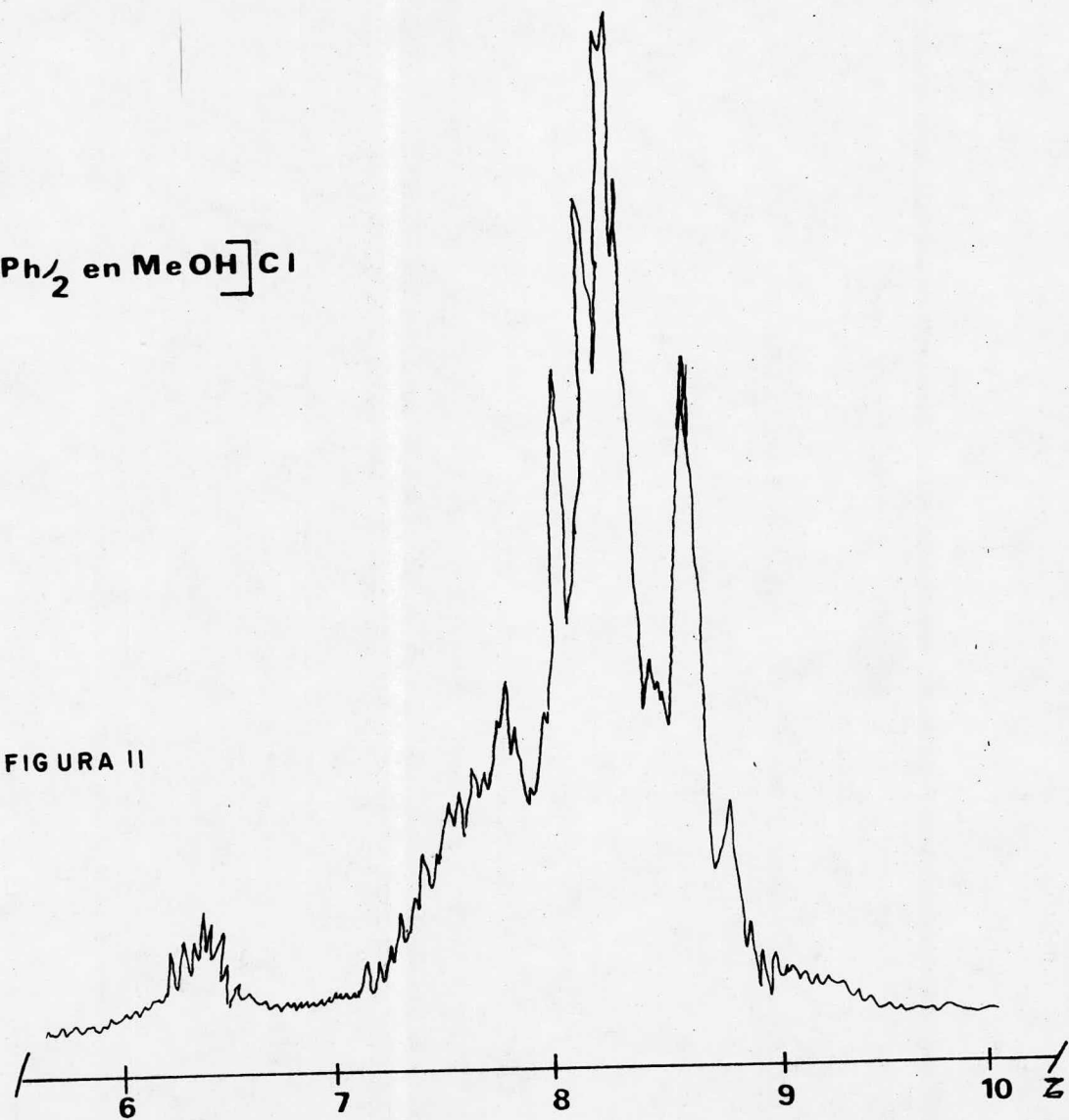


FIGURA II



metilos de las fosfinas, y c daría dos dobletes -- por los metilos de las fosfinas, dado que en el espectro de resonancia magnética nuclear protónica - de este compuesto (figura 11), se observa después - de un análisis detallado la presencia de un "pseudo triplete", se propone que la estructura más probable es a.

Los otros dos compuestos de que se habló eran tan insolubles que no fue posible efectuarles espectro de resonancia magnética nuclear protónica. Tampoco fue posible efectuarles análisis elemental porque se obtuvieron en muy pequeña cantidad. Únicamente se les efectuó espectro de infrarrojo.

En el espectro de infrarrojo del compuesto verde, encontramos las bandas de absorción asignadas a la etilendiamina en 1620, 1510, 1040, 1010, 840 y 730  $\text{cm}^{-1}$ , no es muy clara la banda a 490  $\text{cm}^{-1}$ , por esta razón no puede asegurarse que la molécula contenga dimetil fenil fosfina coordinada a Ru, -- aunque se observa la banda a 330  $\text{cm}^{-1}$  característica de la vibración Ru - Cl.

En el espectro de infrarrojo del compuesto mostaza, encontramos las bandas asignadas a la etilendiamina a 1560, 1030, 1010, 820, y 750  $\text{cm}^{-1}$ , y una banda muy intensa a 330  $\text{cm}^{-1}$ , debida a la vibración Ru - Cl, también es dudosa la existencia de la dimetil fenil fosfina coordinada a Ru.

Una posible explicación a esto sería, el hecho de que el exceso de etilendiamina, hubiera provocado la formación de tres productos de sustitución diferentes. En un caso podía haber entrado una molécula de etilendiamina, en otro dos y en el último tres.

#### II.6. REACCION CON CICLOPENTADIENO.

Se hizo reaccionar (A) con ciclopentadieno en metanol por un lapso de seis horas. Se obtuvo una solución café, que se llevó a sequedad. El producto de reacción se recristalizó de acetona - éter de petróleo, y se obtuvo un compuesto café.

A este compuesto se le efectuaron espectro de infrarrojo, espectro de resonancia magnética nuclear protónica y análisis elemental.

El análisis elemental de este compuesto es igual al de la materia prima, y tanto el espectro de infrarrojo como el de resonancia magnética nuclear son iguales a los de la materia prima (A).

De lo anterior se concluye que el ciclopentadieno no reacciona con (A) en las condiciones en que se puso la reacción. Sería, desde luego, interesante tratar de encontrar las condiciones adecuadas para la reacción.

## II.7. REACCIONES CON OXALATO DE POTASIO.

La reacción de (A) con oxalato de potasio en metanol produjo una solución amarillo - verdosa, después de diez horas de reflujo.

La solución se llevó a sequedad. El producto (de color café), se recristalizó de acetona - éter de petróleo.

El análisis elemental de este compuesto - corresponde a la formulación  $K [RuCl(PMe_2Ph)_2oxMe_2CO]$

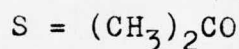
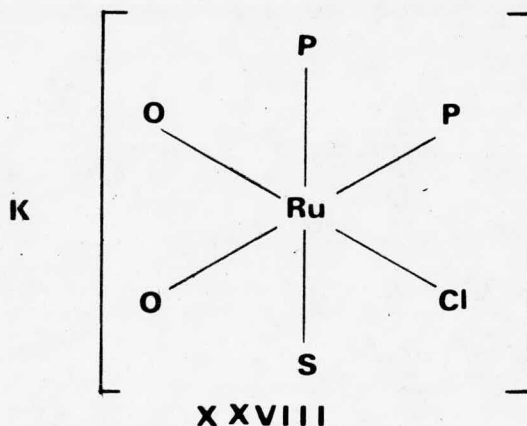
En el espectro de infrarrojo de este compuesto, encontramos las siguientes bandas debidas al oxalato coordinado al  $Ru^{(6)}$  1630 ( $\nu$  as C=O), 1380, 1370 ( $\nu$  s C-O +  $\nu$  C-C), 1270 ( $\nu$  s C-O +  $\delta$  O-C=O), 900 - ( $\nu$  s C-O) +  $\delta$ (O-C=O), 800  $\delta$ (O-C=O) +  $\nu$ (M-O) y 405  $cm^{-1}$   $\nu$ (M-O), la banda de absorción característica de la dimetil fenil fosfina a 490  $cm^{-1}$ , y a 315  $cm^{-1}$  una banda debida a la vibración Ru - Cl.

En el espectro de resonancia magnética nuclear protónica de este compuesto encontramos cuatro dobletes a 8.9 $\tau$ , 8.8 $\tau$ , 8.4 $\tau$  y 8.1 $\tau$  debido a los metilos de las fosfinas, una banda en 8.3 debida a la acetona coordinada a Ru, y en la región aromática una banda en 2.6 $\tau$ . (Figura 12).

Una solución de este compuesto en dicloro metano es conductora de la corriente eléctrica, como un electrolito 1:1 (  $\wedge$  (0.01 M) ( $CH_2Cl_2$ )

$33.5 \text{ \AA}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ).

De las evidencias anteriores podemos proponer que este compuesto tenga la siguiente estructura:



La reacción de (A) con oxalato de potasio en diclorometano después de un tiempo de reflujo aproximado de 24 horas produjo una solución café oscura. Se obtuvieron dos productos uno verde y -- otro café.

El producto café se obtuvo en muy pequeña cantidad, por lo cual no fué posible efectuarle análisis elemental.

En el espectro de infrarrojo de este compuesto, encontramos las siguientes bandas debidas al oxalato coordinado <sup>(6)</sup> 1630, 1390, 1270, 910, -- 800 y a 410  $\text{cm}^{-1}$ ; a 490  $\text{cm}^{-1}$  la banda característica de la dimetil fenil fosfina, a 320  $\text{cm}^{-1}$  una banda -

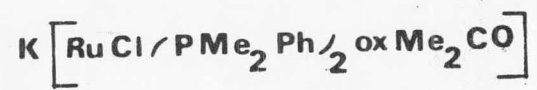
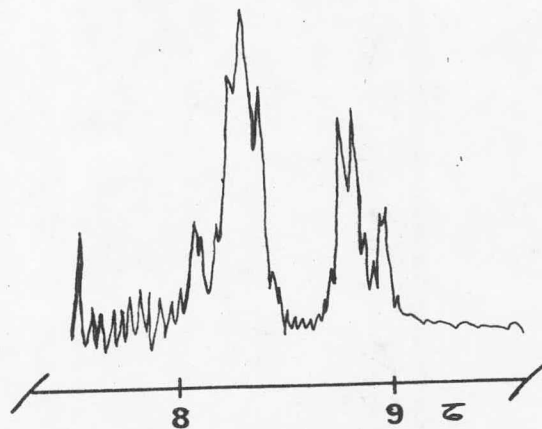


FIGURA 12.





debida a la vibración Ru - Cl.

En el espectro de resonancia magnética -- nuclear protónica nos encontramos a 8.33 una banda de absorción debido a los metilos de la dimetil fenil fosfina, a 2.75 una banda debida a los fenilos de la fosfina y una pequeña banda a 3.75 que probablemente se deba a diclorometano coordinado. (Fig 13)

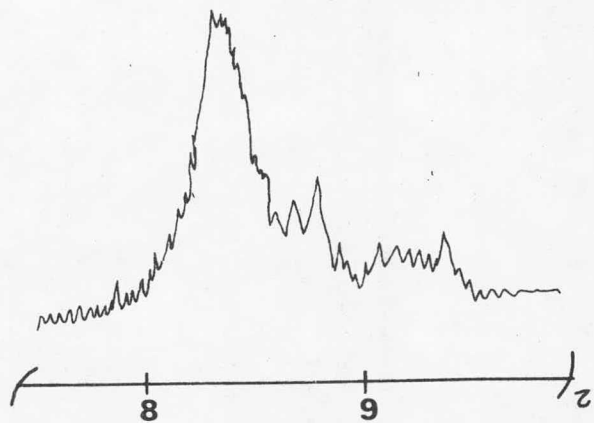
A partir de los datos anteriores puede -- pensarse que este compuesto sea  $\text{RuClOx}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{S}$  ó  $\text{RuClOx}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ , ya que la relación de integración de protones aromáticos a metílicos en el espectro de resonancia magnética nuclear protónica es de 10:12, S= diclorometano, pero para confirmar esto sería necesario efectuar el análisis elemental.

El compuesto verde tiene un espectro de -- infrarrojo en que encontramos las siguientes bandas asignadas al oxalato coordinado a Ru <sup>(6)</sup> 1630, 1390, 1270, 910, 800 y 410  $\text{cm}^{-1}$ , la banda característica de la dimetil fenil fosfina a 490  $\text{cm}^{-1}$ , y a 320  $\text{cm}^{-1}$  la banda debida a la vibración Ru - Cl.

En el espectro de resonancia magnética nuclear protónica, no podemos ver nada claro, pues este compuesto parece ser paramagnético, y las bandas aparecen muy anchas y corridas (figura 14), sin embargo la integración de los protones es de cinco --

$\text{RuCl ox} / \text{PMe}_2\text{Ph}_2 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$  ó  $\text{RuCl ox} / \text{PMe}_2\text{Ph}_3$

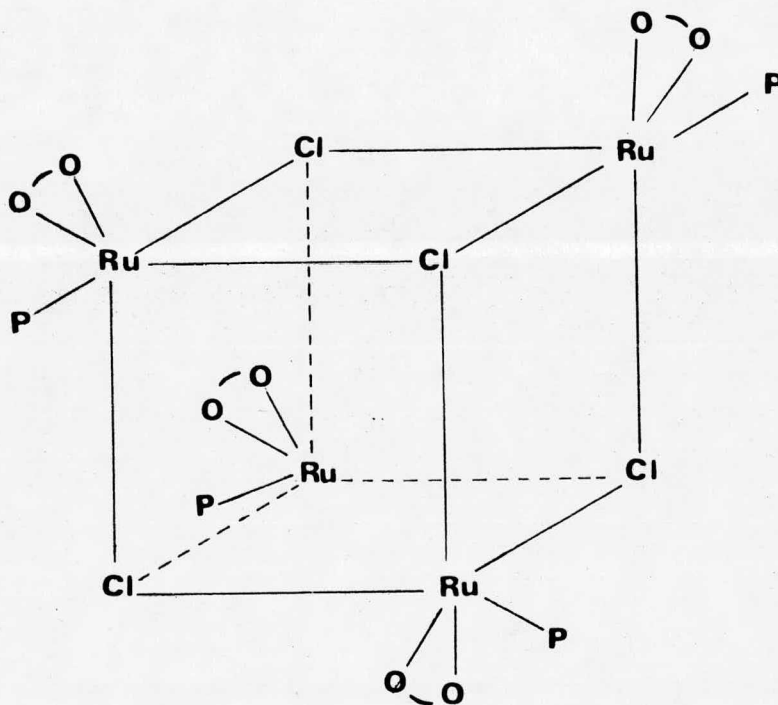
FIGURA 13.



aromáticos a diez (cuatro del agua y seis metílicos). (Figura 14).

Este compuesto no es conductor de la corriente eléctrica.

El análisis elemental de este compuesto - corresponde a la formulación  $[\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{ox})_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$   $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , y se propone que este compuesto presente la siguiente estructura:



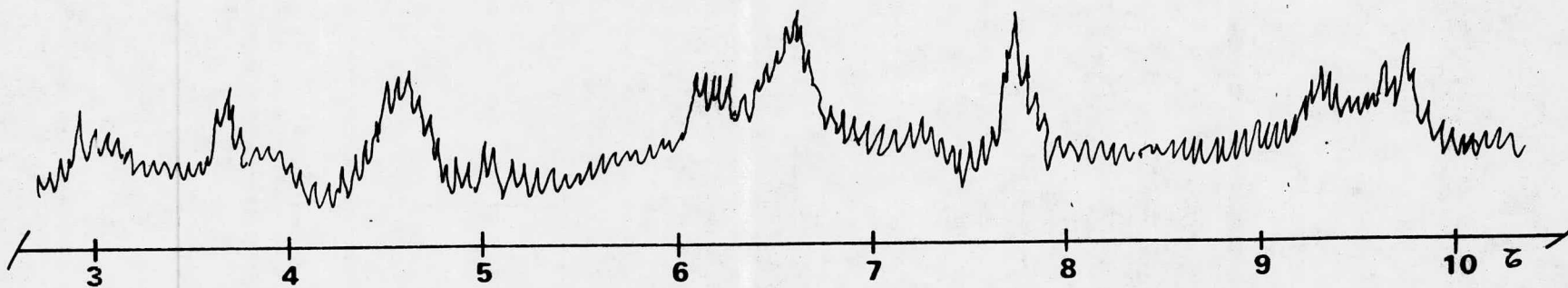
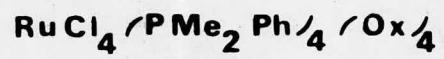


FIGURA 14

Esta estructura puede confirmarse, ya que se midió la susceptibilidad paramagnética de este compuesto por el método de Evans (9), resultando  $\mu_{\text{eff}} = 1.51 \text{ MB}$ , valor menor del esperado para un compuesto de Ru (III), debido a interacciones metal-metal (ver el Apéndice II).

## II.8. REACCIONES CON NITRILOS.

### II.8.1 REACCIONES CON ACETONITRILO.

La reacción de (A) con acetonitrilo en metanol después de veinticuatro horas de reflujo dio como resultado una solución amarillo verdosa. Se llevó a sequedad. Al recristalizar con diclorometano - hexano se obtuvieron dos productos uno amarillo y uno verde, éste último no se aisló pues se obtuvo en muy pequeña cantidad.

El compuesto amarillo tiene un espectro de infrarrojo en el que encontramos las bandas de absorción siguientes: a  $490 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la dimetil fenil fosfina, a  $250 \text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración Ru triple puente de cloro Ru, a  $1100 \text{ cm}^{-1}$  asignada al enlace metanol Ru.

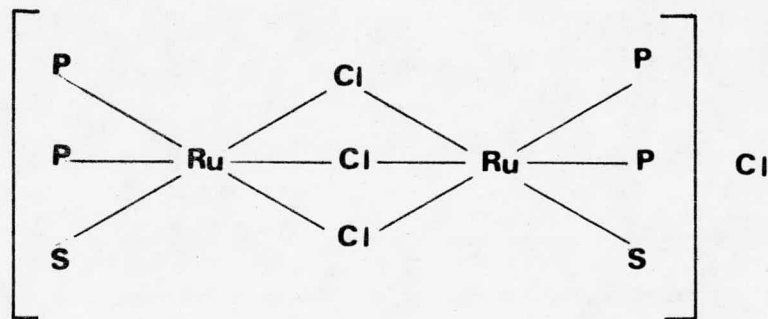
En el espectro de resonancia magnética --

nuclear protónica encontramos bandas a 8.9 $\tau$ , -- 9.1 $\tau$ , 8.75 $\tau$ , 8.4 $\tau$ , 8.2 $\tau$  debidos a los metilos de la dimetil fenil fosfina y al metanol, y a -- 3.9 $\tau$  una pequeña banda debida también al metanol (grupo OH), a 2.6 $\tau$  una banda debida a los fenilos de la dimetil fenil fosfina. (Figura 15).

Una solución de este compuesto en di-- clorometano se comporta como un electrolito 1:1 - ( $\Lambda$  (0.01 M) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 97 $\Omega^{-1}$ cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>).

El análisis elemental de este compuesto corresponde a la formulación [Ru<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>] Cl, y por cada dos moléculas de este compuesto puede estar ocluida una de acetonitrilo.

La estructura que se propone para este - compuesto a partir de los datos anteriores es:



XXX

S = CH<sub>3</sub>OH

La reacción de (A) con acetonitrilo en di

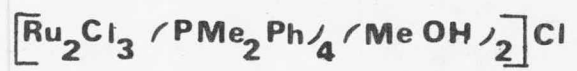
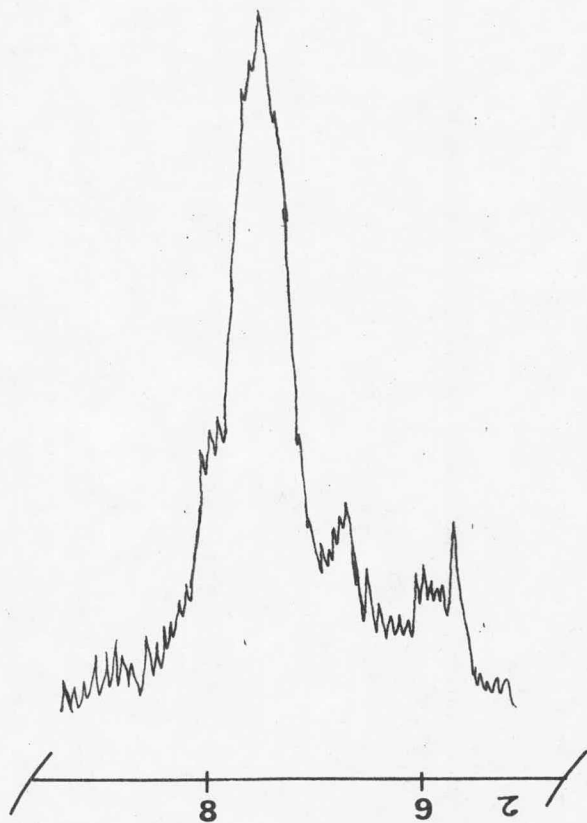


FIGURA 15.



clorometano produjo una solución café amarillenta, después de treinta y dos horas de reflujo aproximadamente. Se concentró la solución y se obtuvo un precipitado café después de haberle agregado hexano.

El análisis elemental de este compuesto -- corresponde a  $\left[ \text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2 \right] \text{H}_2\text{O}$ .

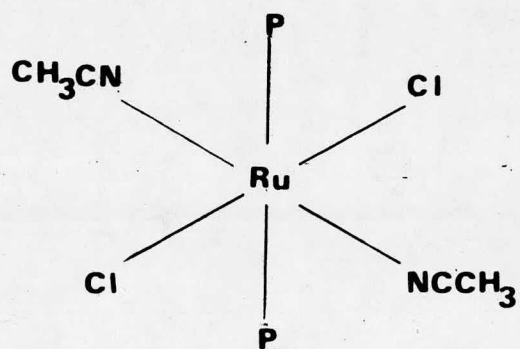
En el espectro de infrarrojo de este compuesto encontramos una banda muy ancha debida a la vibración  $\text{C}\equiv\text{N}$  a  $2270 \text{ cm}^{-1}$  (7), (8) (correspondiente a nitrilo coordinado), a  $490 \text{ cm}^{-1}$  la banda característica de la dimetil fenil fosfina y a  $320 \text{ cm}^{-1}$  la banda característica de la vibración  $\text{Ru} - \text{Cl}$ .

En el espectro de resonancia magnética -- nuclear protónica (figura 16), encontramos cuatro -- bandas en  $8.5\tau$ ,  $7.3\tau$ ,  $5.7\tau$ ,  $3.6\tau$ , debidas probablemente a los metilos de la dimetil fenil fosfina,  $8.9$  y  $9.2\tau$  debidas probablemente a los metilos del acetonitrilo y una banda a  $2.9\tau$  debida a los fenilos de la fosfina.

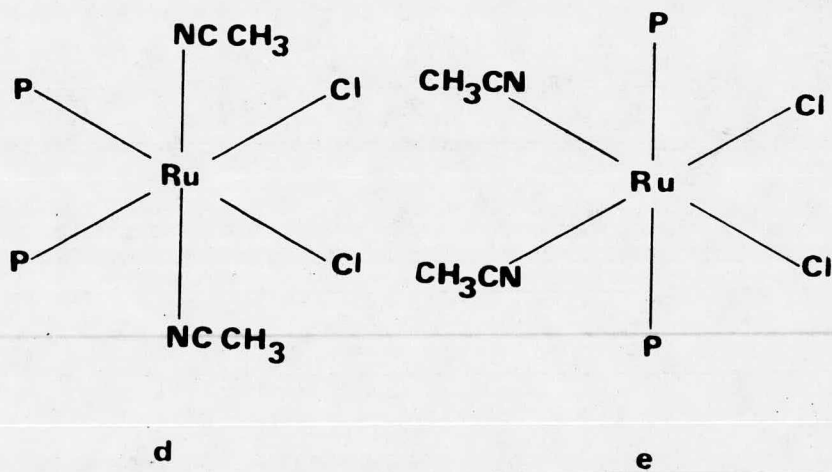
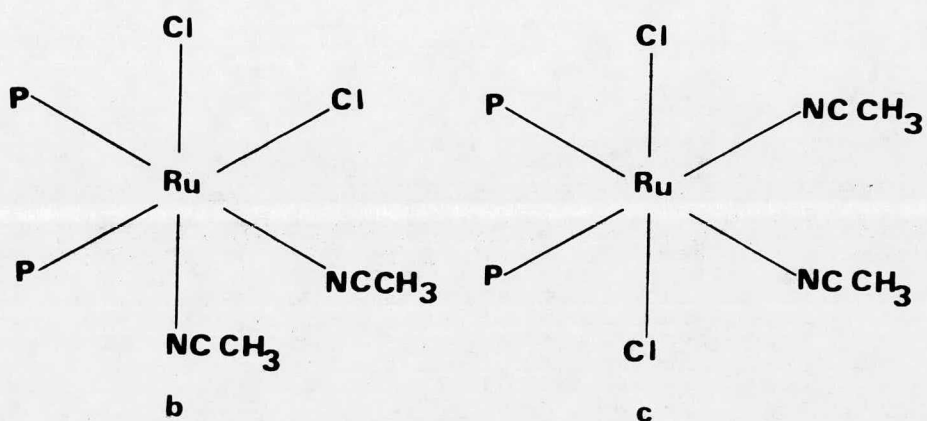
Debido a las evidencias anteriores, se -- puede proponer que este compuesto pueda presentar -- la estructura de los siguientes isómeros:

(página 64).





XXXI a



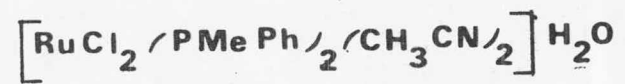
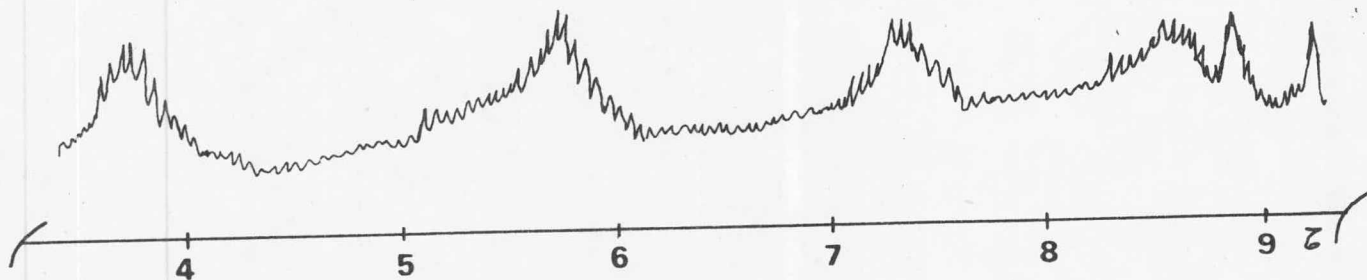


FIGURA 16.



Los isómeros b, d y e, pueden descartarse debido a la banda en el espectro de infrarrojo a  $320\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración Cl - Ru - Cl trans.

El hecho de observar en el espectro de resonancia magnética nuclear protónica un "pseudo triplete" en la región metálica indica que las fosfinas se encuentran en posición trans una con respecto a la otra, de esta forma se descarta c, por lo que se propone a como la estructura más probable.

#### II.8.2. REACCIONES CON ACRILONITRILLO.

La reacción de (A) con acrilonitrilo en metanol después de veinticuatro horas de reflujo, dio una solución amarillo verdosa. Esta se llevó a sequedad. Después de la reeristalización con diclorometano - hexano se obtuvieron tres productos uno verde, otro amarillo y otro café.

El amarillo en solución cambia a verde.

En el espectro de infrarrojo de este compuesto (café) encontramos una banda de absorción a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , y una a  $1100\text{ cm}^{-1}$ , debidas al metanol coordinado a Ru, la banda en  $490\text{ cm}^{-1}$  ca--

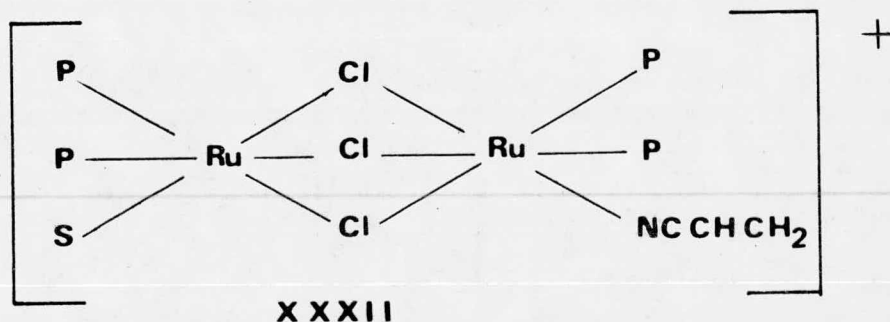
racterística de la dimetil fenil fosfina y una banda a  $250 \text{ cm}^{-1}$  característica de Ru triple puente de cloro Ru.

En el espectro de resonancia magnética -- nuclear protónica encontramos una banda en  $9.15\tau$ , otra en  $8.75$ , una serie de picos en  $8.4\tau$  a  $7.6\tau$  - picos que se asignan a metanol coordinado, lo mismo que a  $3.75\tau$  asignado a metanol (grupo OH), y a  $2.8\tau$  varios picos debidos a los fenilos de la dimetil fenil fosfina. (figura 17).

Se midió la conductividad eléctrica de este compuesto en diclorometano y se observó que se comporta como un electrolito 1:1 ( $\Lambda (0.01 \text{ M})(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 7.54 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ).

El análisis elemental de este compuesto - corresponde a  $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_4\text{MeOH CH}_2\text{CHCN}] \text{Cl}$ .

Debido a las evidencias anteriores se propone que el compuesto tenga la siguiente estructura:



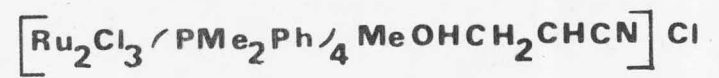
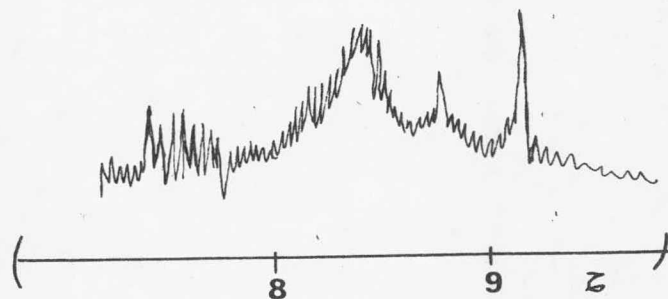


FIGURA 17,



De los otros dos compuestos no se tienen resultados, ya que el compuesto verde se descompone muy rápidamente en solución, no pudiendo ser aislado; y el compuesto amarillo se obtuvo en muy poca cantidad.

La reacción de (A) con acrilonitrilo en diclorometano después de veinticuatro horas de reflujo produjo una solución café. Después de concentrar esta solución se le agregó n-hexano, y se obtuvo un precipitado café.

Este producto tiene un análisis elemental que corresponde a  $\left[ \text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_5 \right] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

El espectro de infrarrojo de este compuesto presenta una banda a  $490 \text{ cm}^{-1}$  que es característica de la dimetil fenil fosfina, a  $270 \text{ cm}^{-1}$  una banda debida a la absorción Ru doble puente de cloro Ru.

En el espectro de resonancia magnética nuclear protónica de este compuesto (figura 18), encontramos bandas a 9.35 $\tau$ , 9.1 $\tau$ , 8.7 $\tau$ , 8.25 $\tau$  y 7.4 $\tau$  debido a los metilos de las fosfinas, una serie de picos de 5.5 $\tau$  a 6 $\tau$  asignados a diclorometano, y una serie de picos de 3.75 a 3.5 $\tau$  y de 2.7 a 2.4 $\tau$  en la región aromática.

En el análisis elemental de este compuesto se observó que contiene 0.1 % de nitrógeno, lo -

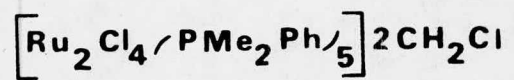
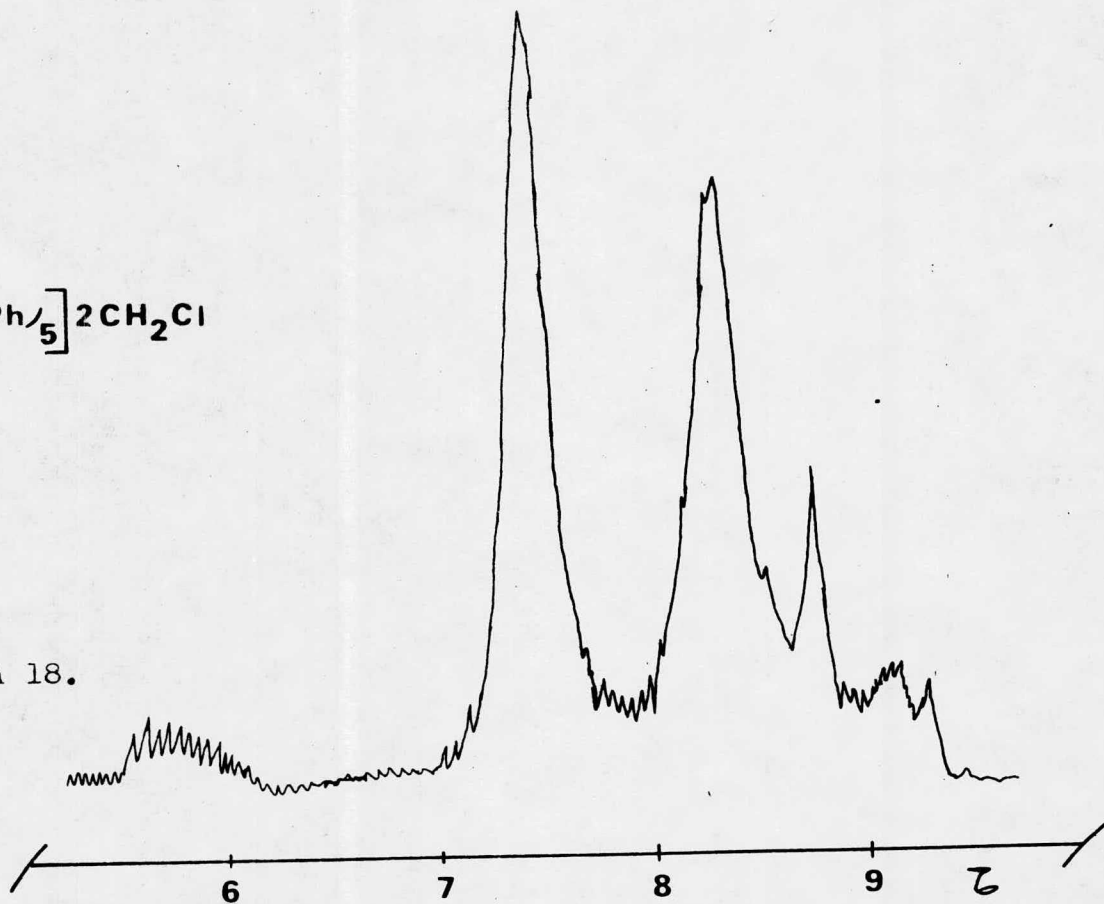
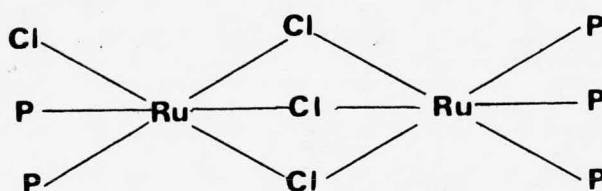


FIGURA 18.



puede explicarse como oclusión de una molécula de -acrilonitrilo en varias moléculas del compuesto anterior.

Debido a las evidencias anteriores se puede proponer que este compuesto presente la siguiente estructura:



### XXXIII

#### II.9. REACCION CON ACETILACETONA.

La reacción de (A) con acetyl acetato - (se activó la acetyl acetona con hidróxido de sodio) en metanol después de treinta horas de reflujo dio una solución café verdosa.

Se lleva a sequedad esta solución. Se -recristalizan los productos obtenidos (amarillo y verde), con diclorometano hexano.



El compuesto amarillo se obtuvo en muy pequeña cantidad, por lo que no fue posible identificarlo.

Evidencias espectroscópicas (infrarrojo y resonancia magnética nuclear) nos indicaron que se trataba de un compuesto aniónico.

Supusimos que este compuesto sería inestable, y que para estabilizarlo era necesario neutralizarlo con un catión grande.

Por lo que se repitió la reacción, pero se recrystalizó el producto con acetona y cloruro de tetrafenil arsonio, dando como resultado dos productos uno amarillo y uno verde.

El verde no se aisló por haberse formado en muy pequeña cantidad.

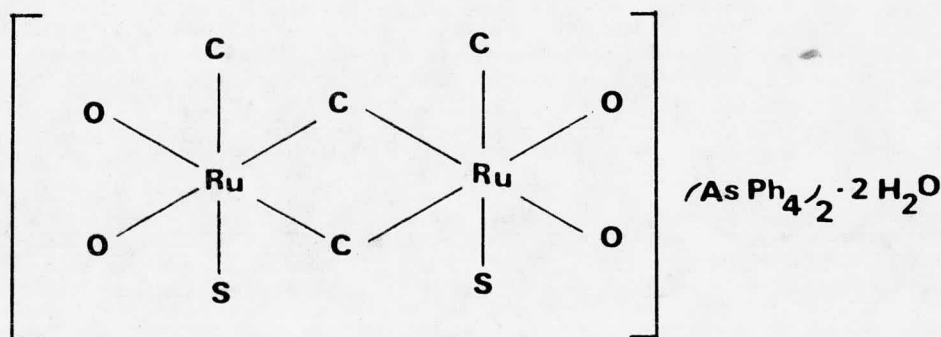
El producto amarillo tiene un espectro de infrarrojo en que se encuentran las bandas a 3480 y 1080  $\text{cm}^{-1}$  debidas a metanol coordinado a Ru; en -- 1630  $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda debida al carbonilo de la acetyl acetona, no aparece la banda a 490  $\text{cm}^{-1}$  característica de la dimetil fenil fosfina, y a - 280  $\text{cm}^{-1}$  una banda debida a la vibración del enlace Ru doble puente de cloro Ru.

El análisis elemental de este compuesto - corresponde a  $\left[ \text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{acac})_2(\text{MeOH})_2 \right] (\text{AsPh}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Una solución de este compuesto en dicloro-  
rometano se comporta como un electrolito 1:2 ( $\Lambda$   
(0.01 M) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) =  $83.4 \Omega \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ).

En el espectro de resonancia magnética -  
nuclear protónica de este compuesto (figura 19), -  
encontramos bandas a 9.15 , 9.05 , 8.2 , 7.4  
debidos a los metilos del acetyl acetato y me-  
tanol, y a 2.15 una señal debida a los fenilos -  
del tetrafenil arsonio, un pequeño pico en 6.1  
debido probablemente al protón del grupo -CH del -  
acetyl acetato.

Debido a los datos anteriores, se propo-  
ne que este compuesto presente la siguiente estruc-  
tura:



XXXIV

S =  $\text{CH}_3\text{OH}$

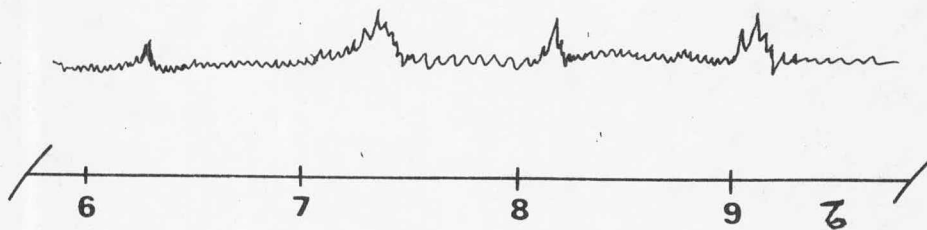
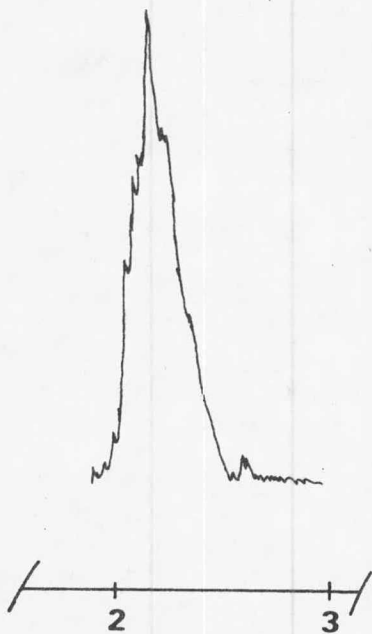


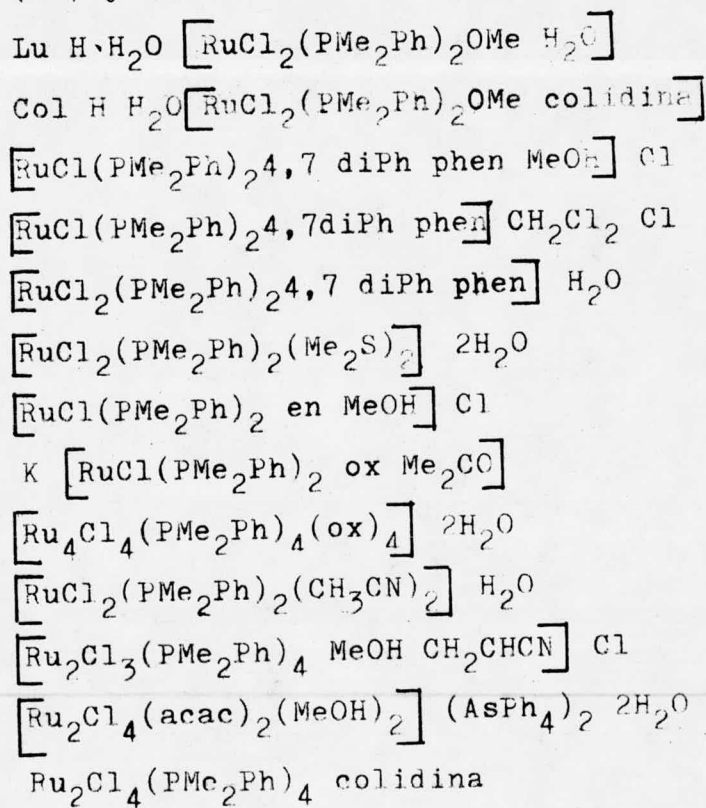
FIGURA 19.

## Capítulo III

### III Conclusiones.

## III. CONCLUSIONES.

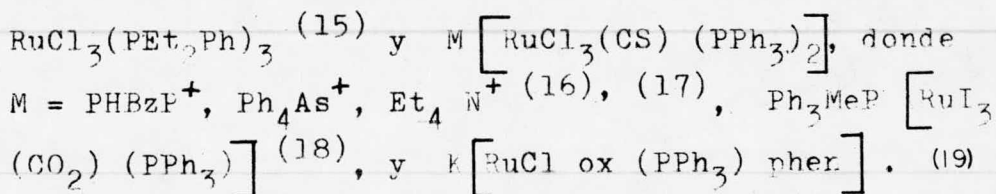
1) Se sintetizaron los siguientes nuevos compuestos de Ru (II) y (III).



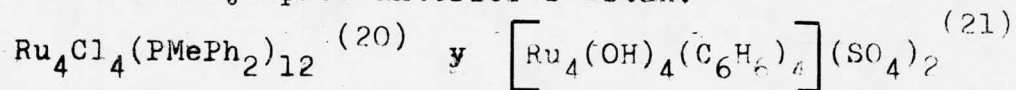
2) Se confirmó que la naturaleza del disolvente fue determinante en el tipo de productos obtenidos (iónicos o neutros), en este tipo de reacciones. La explicación de esto debe hacerse mediante consideraciones cinéticas. La mayoría de las reacciones de sustitución que se han estudiado hasta la fecha han sido con compuestos cuadrados, (13), (14) en los -- que se han hecho estudios sobre el efecto del disolvente en la reacción de sustitución. Pero se han estudiado menos las reacciones de sustitución en -- complejos con simetría octaédrica.

3) Se observó que la lutidina, colidina, nitrilos y sulfuro de dimetilo, resultaron ser ligantes nucleófilos débiles frente a este tipo de reacciones. -- Como ya se mencionó en el capítulo de resultados y discusión una primera explicación de la reactividad de la lutidina y colidina sería el efecto estérico.

4) Se sintetizó el anión de oxalato, que presenta otro de los pocos ejemplos de compuestos de este tipo. Se conocían anteriormente los siguientes ejemplos:



5) Se sintetizó un compuesto cubénico, que representa uno de los primeros ejemplos de este tipo. - Entre los ejemplos anteriores están:



6) En base a este trabajo y al anterior <sup>(2)</sup>, se -- concluye que los factores que determinan los productos de reacción son varios y complejos, entre ellos:

- a) Efecto del disolvente.
- b) Naturaleza del ligante.
- c) Tiempo de reacción.

## Capítulo IV

### IV Parte Experimental

#### IV.1 Técnicas utilizadas

#### IV.2 Reacciones con ligantes donadores de N, O, S y ciclopentadieno.



#### IV. PARTE EXPERIMENTAL.

##### IV.1. TECNICAS UTILIZADAS.

Las determinaciones de análisis elementales se llevaron a cabo en el National Physical Laboratory, Teddington, A. Bernardt, Alemania Occidental y en el Departamento de Química, Universidad de Edimburgo, Escocia.

Los espectros de infrarrojo se determinaron en espectrofotómetros Beckman modelo 4240 y Perkin Elmer modelo 521 en la región de  $4000$  a  $250 \text{ cm}^{-1}$ , en celdas de CsI y en suspensión de nujol.

Las determinaciones de conductividades se hicieron en un puente modelo YS I 31.

Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica se obtuvieron en un espectrómetro - Varian EM - 360 60 MHz.

IV. 2. REACCIONES CON LIGANTES DONADORES  
DE N, O, S Y CON CICLOPENTADIENO.

Dicloro metoxi aquo bis (dimetil fenil fosfina) ru-  
tenato (II) de lutidinio. Se calentaron a reflujo -  
0.2 g de mer - tricloro tris (dimetil fenil fosfina)  
rutenio (III) y 0.1 ml de lutidina (2, 6 dimetil -  
piridina) en 150 ml de metanol, bajo atmósfera de -  
nitrógeno por un lapso aproximado de seis y media -  
horas. Se obtuvo una solución amarillo - verdosa.  
La solución se llevó a sequedad. La mezcla resul-  
tante se disolvió en diclorometano, y se agregó he-  
xano. Se aisló de esta manera un producto verde --  
(70 %), p.f. 117 - 119°C (pasa a amarillo al fun-  
dir), quedando una solución amarilla. Esta solu-  
ción se concentró y se le agregó más hexano. Se --  
aisló un producto amarillo (20 %), p.f. 97 - 100°C.  
El análisis elemental del producto verde es como -  
sigue, [Observado C 46.5, H 5.6, N 2.4, calculado  
para  $C_{24}H_{39}O_3NCl_2P_2Ru$ , C 46.22, H 6, N 2.24, Cl --  
11.3]

Se obtuvo además un compuesto blanco (9 %), p.f. -  
mayor a 250°C, que no se identificó.



Dicloro metoxi bis (dimetil fenil fosfina) colidina rutenato (II) de colidinio. Se calentaron a reflujo 0.2 g de mer - tricloro tris (dimetil fenil fosfina) rutenio (III) y 0.9 ml de colidina en 250 ml de metanol bajo atmósfera de nitrógeno por un lapso aproximado de ocho horas. Se obtuvo una solución amarilla verdosa que se llevó a sequedad. La mezcla resultante se disolvió en diclorometano, y a esto se le agregó hexano. Se obtuvo un precipitado verde - (50 %), p.f. 150°C (pasa a amarillo al fundir), y quedó una solución amarilla. Esta solución se concentró y se le agregó más hexano, obteniéndose un precipitado amarillo (40 %), p.f. 115 - 120°C.

[Observado: C 52.6, H 6.4, N 3.22, calculado para -  $C_{33}H_{50}O_2N_2Cl_2P_2Ru$ , C 53.51, H 6.4, N 3.7].

Cloro bis (dimetil fenil fosfina) rutenio (II)  $\mu$  tricloro rutenio (II) bis (dimetil fenil fosfina) colidina. Se calentaron a reflujo 0.2 g de mer - tricloro tris (dimetil fenil fosfina) rutenio (III) y 0.9 ml de colidina (2,4,6 trimetil piridina), bajo atmósfera de nitrógeno por un lapso aproximado de treinta horas. Se obtuvo una solución café. Se concentró ésta, y se le agregó hexano. Se obtuvo un compuesto verde (70 %), p.f. mayor a 250°C. -- Quedó una solución café, de la que se obtuvo un precipitado café (8 %), por lo que no se identificó.

[Observado: C 47, H 5.4, N 1.4; calculado para ---  
 $C_{40}H_{35}NCl_4P_4Ru$ , C 47.1, H 5.4, N 1.37].

Cloruro de cloro bis (dimetil fenil fosfina) --  
(4,7 difenil fenantrolina) metanol rutenio (II).

Se calentaron a reflujo en 250 ml de metanol 0.2 g de mer - tricloro tris (dimetil fenil fosfina) y - 0.1069 g de 4,7 difenil 1,10 fenantrolina, bajo atmósfera de nitrógeno por un lapso aproximado de -- diez horas. Se obtuvo una solución rojiza, que se llevó a sequedad. La mezcla de reacción se disolvió en diclorometano, y a esto se le agregó hexano. Se aisló un producto rojo (70 %), p.f. 152 - 155°C. y quedó una solución café rojiza. El análisis elemental de este producto es como sigue: [Observado:

C 60.5, H 5.17, N 3.4; calculado para  $C_{41}H_{42}ON_2Cl_2P_2Ru$ , C 60.45, H 5.27, N 3.29.] De la solución -

café se aisló un precipitado café (30 %), p.f. - 155 - 157°C, que se identificó como cloruro de cloro bis (dimetil fenil fosfina) 4,7 difenil fenantrolina diclorometano rutenio (II). [Observado: C 56.8,

H 4.6, N 3.23; calculado para  $C_{41}H_{40}N_2Cl_4P_2Ru$ , --- C 58.3, H 4.9, N 3.23].

Dicloro bis (dimetil fenil fosfina) 4,7 difenil fenantrolina rutenio (II). Se calentaron a reflujo en 200 ml de diclorometano 0.2 g de mer - tricloro --

Tris (dimetil fenil fosfina) y 0.1069 g de 4,7 difenil 1,10 fenantrolina bajo atmósfera de nitrógeno, por un lapso aproximado de diez horas. Se obtuvo una solución café. Se concentró ésta, y se le agregó hexano. Se aisló un compuesto café (75 %), p.f. 115 - 118°C, y quedó una solución café, de la que se obtuvo un precipitado café (20 %), p.f. 134 -- 140°C (isómero del producto anterior).

[Observado: C 58.41, H 4.81, N 3.9, calculado para  $C_{40}H_{42}O_2N_2Cl_2P_2Ru$ , C 58.8, H 5.1, N 3.4].

Cloruro de tricloro hexaquis (dimetil fenil fosfina) di rutenio (II). Se calentaron a reflujo en 250 ml de metanol, 0.2 g de mer - tricloro tris (dimetil fenil fosfina) rutenio (III) y 0.05 ml de sulfuro de dimetilo bajo atmósfera de nitrógeno por un lapso aproximado de once horas. Se obtuvo una solución café verdosa que se llevó a sequedad. El producto de reacción se disolvió en diclorometano, y se agregó hexano. Se aisló un producto verde amarillento (70 %), p.f. 249 - 250°C (d), y quedó una solución café. [Observado: C 44.7, H 5.24, calculado para  $C_{50}H_{41}Cl_8P_6Ru_2$ , C 44.66, H 5.21]. De la solución café se aisló un producto café (30 %), identificado como mer - tricloro tris (dimetil fenil fosfina) rutenio (III).

Dicloro bis (dimetil fenil fosfina) bis (sulfuro de dimetilo) rutenio (II). Se calentaron a reflujo en 200 ml de diclorometano 0.2 g de mer - tricloro -- tris (dimetil fenil fosfina) rutenio (III) y 0.05 ml de sulfuro de dimetilo bajo atmósfera de nitrógeno, por un lapso aproximado de diez horas. Se obtuvo -- una solución café. Se aisló un compuesto verde -- (40 %), p.f. 220°C (d), después de haber agregado -- hexano a la solución, y quedó una solución café. --

[Análisis Observado: C 39.4, H 6.2, calculado para  $C_{20}H_{38}OCl_2S_2P_2Ru$ , C 39.1, H 4.6] .

De la solución café se aisló un producto café (60%) p.f. 175 - 176°C, que se identificó como mer - tri - cloro tris (dimetil fenil fosfina) rutenio (III).

Cloruro de cloro bis (dimetil fenil fosfina) etilendiamina metanol rutenio (II). Se calentaron a re -- flujo 0.2 g de mer - tricloro tris (dimetil fenil - fosfina) rutenio (III) y 0.03 ml de etilendiamina - bajo atmósfera de nitrógeno por un lapso aproximado de cuatro y media horas. Se obtuvo una solución -- anaranjada. Se llevó a sequedad. La mezcla de --- reacción se disolvió en diclorometano, quedando, -- dos productos uno verde (10 %) y uno mostaza (4 %), sin disolverse, cuyos puntos de fusión son 250° (d) en ambos casos. A la solución que se obtuvo des -- pués de filtrar estos compuestos, se le agregó -- hexano. Se obtuvo un producto amarillo verdoso --

(80 %), p.f. 145 - 150°C (pasa a amarillo al fundir)  
 [Observado: C 44.5, H 6.25, N 5.4, calculado para -  
 $C_{34}H_{19}N_2OCl_2P_2Ru$ , C 42.21, H 6.29, N 5.18].

#### REACCION CON CICLOPENTADIENO.

Se destiló el ciclopentadieno, en el momento en que iba a ser usado. Se calentaron a reflujo en 200 ml de metanol 0.2 g de mer - tricloro tris (dimetil fenil fosfina) rutenio (III) y 0.03 ml de ciclopentadieno (recientemente destilado), bajo atmósfera de nitrógeno por un lapso aproximado de seis horas. - Se obtuvo una solución café. Esta se llevó a sequedad. Se redisolvió el producto en acetona, y a esta solución se agregó éter de petróleo. Se obtuvo un producto café, cristales grandes, que posteriormente al análisis elemental se identificó como materia prima [Observado: C 46.33, H 5.03, que corresponde a  $C_{24}H_{33}Cl_3Ru$ ].

Cloro oxalato bis (dimetil fenil fosfina) acetona rutenato (II) de potasio. Se calentaron a reflujo en 200 ml de metanol 0.2 g de mer - tricloro tris - (dimetil fenil fosfina) rutenio (III) y 0.06 g de oxalato de potasio bajo atmósfera de nitrógeno por un lapso aproximado de diez horas. Se obtuvo una solución amarillo - verdosa. Se llevó a sequedad.



El producto de reacción se redisolvió en acetona - y se agregó éter de petróleo. Se obtuvo un producto café (90 %), p.f. 195 - 200°C (cambia a rojo al fundir). [Observado: C 41.9, H 4.8, calculado para  $C_{21}H_{28}O_5ClP_2KRu$ , C 42.1, H 4.7].

$\mu$  Tetracloro tetraquis (oxalato) tetraquis (dimetil fenil fosfina) tetraquis (rutenio (III)). Se calentaron a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno - 0.2 g de mer - tricloro tris (dimetil fenil fosfina) rutenio (III) y 0.06 g de oxalato de potasio en 200 ml de diclorometano bajo atmósfera de nitrógeno, por un lapso aproximado de veinticuatro horas. Se obtuvo una solución café. Se agregó hexano y se obtuvo un producto verde (45 %), p.f. 195 - 200°C (d). -- [Observado: C 32.8, H 3.9, calculado para  $C_{40}H_{48}O_{18}Cl_4P_4Ru_4$ , C 32.3, H 3.23].

De la solución resultante se aisló un producto café (30 %), p.f. alrededor de 200°C (d), que no se identificó.

Cloruro de  $\mu$  tricloro tetraquis (dimetil fenil fosfina) bis (metanol) di rutenio (II). Se calentaron a reflujo en 200 ml de metanol 0.2 g de mer - tricloro tris (dimetil fenil fosfina) rutenio (III) y 0.04 ml de acetonitrilo ( $CH_3CN$ ), bajo atmósfera de nitrógeno por un lapso aproximado de veinticuatro -



horas. Se obtuvo una solución amarillo verdosa, -- que se llevó a sequedad. La mezcla resultante se -- redisolvió en diclorometano, y se agregó hexano. -- Se aisló un producto amarillo (80 %), p.f. 100 -- 104°C (d), también se produjo un compuesto verde -- (5 % aproximado), que no se aisló. Análisis ele-- mental. [Observado: C 43.5, H 4.93, N 0.6, calcula-- do para  $C_{70}H_{107}O_2NCl_8P_8Ru_2$ , C 42.83, H 5.4, N 0.7]. En el capítulo de resultados y discusión, se expli-- có, que se había considerado una molécula de aceto-- nitrilo ocluída por cada dos moléculas del compues-- to que se propone.

Dicloro bis (dimetil fenil fosfina) bis (acetoni-- trilo)rutenio (II). Se calentaron a reflujo en 150 ml de diclorometano 0.2 g de mer - tricloro tris (dime-- til fenil fosfina) rutenio (III) y 0.04 ml de ace-- tonitrilo, bajo atmósfera de nitrógeno por un lapso aproximado de veinticuatro horas. Se obtuvo una so-- lución café amarillenta. Se concentró y agregó he-- xano. Esta reacción produjo dos compuestos uno -- verde (5 %), que no se identificó, p.f. 190 - 192°C y uno café (75 %), 185 - 190°C. [Observado: H 4.9, C 41.4, N 5.9, calculado para  $C_{20}H_{28}ON_2Cl_2P_2Ru$ , - C 41.4, H 5.1, N 5.4].

Cloruro de  $\mu$  tricloro tetraquis (dimetil fenil fosfina) metanol acrilonitrilo di rutenio (II). Se calentaron a reflujo en 200 ml de metanol 0.2 g de mer - tricloro tris (dimetil fenil fosfina) rutenio (III) y 0.05 ml de acrilonitrilo ( $\text{CH}_2\text{CHCN}$ ) bajo atmósfera de nitrógeno por un lapso aproximado de veinticuatro horas. Se obtuvo una solución amarillo - verdosa, que se llevó a sequedad. La mezcla de reacción se redisolvió en diclorometano y se agregó hexano. La reacción dio tres productos, uno amarillo, que no se aisló pues se descompone en solución, uno verde, que no se aisló por la misma razón, y uno café (70 %), p.f. mayor a  $250^\circ\text{C}$ . [Observado: C 42.9, H 5, N 1.16, calculado para  $\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{ONCl}_4\text{P}_4\text{Ru}$ , C 43.9, H 5.2, N 1.4].

Cloro  $\mu$  tricloro pentaquis (dimetil fenil fosfina) di rutenio (II). Se calentaron a reflujo en 150 ml de diclorometano 0.2 g de mer - tricloro tris (dimetil fenil fosfina) rutenio (III) y 0.05 ml de acrilonitrilo bajo atmósfera de nitrógeno, por un lapso aproximado de veinticuatro horas. Se obtuvo una solución café. Se agregó hexano. Se aisló un producto café (80 %), p.f.  $235 - 237^\circ\text{C}$ . [Observado: C 41.7, H 4.9, N 0.1, calculado para  $\text{C}_{42}\text{H}_{59}\text{Cl}_8\text{P}_5\text{Ru}_2$ , C 41.8, H 4.9, N 0 %].

Dicloro  $\mu$  dicloro bis (acetil acetato) bis (metanol) di rutenio (II) de ditetrafenil arsonio. Se calentaron a reflujo en 200 ml de metanol 0.02 g de mer - - tricloro tris (dimetil fenil fosfina) rutenio (III), y 0,0325 g de acetil acetona (destilada), que se activó con hidróxido de sodio, bajo atmósfera de nitrógeno por un lapso aproximado de treinta horas. Se obtuvo una solución amarillo verdosa, que se llevó a sequedad. Se redisolvió el producto de reacción en acetona caliente, y se agregó 0.8 g de cloruro de tetrafenil arsonio. Esta solución se agitó por un lapso aproximado de dos horas. La reacción dio como resultado dos productos uno amarillo (75 %), p.f. 162 - 164°C (d), y uno verde (5 %), que no se aisló, por haberse producido en tan pequeña cantidad.

Análisis elemental. [Observado: C 57.71, H 4.74, calculado para,  $C_{60}H_{66}O_8Cl_4As_2Ru_2$ , C 58.1, H 5] .

APENDICE I.

TABLA DE FRECUENCIAS DE ABSORCION EN  
INFRARROJO.

COMPUESTO	$\nu \text{ cm}^{-1}$						RH <sup>†</sup>
	Ru-OMe	Ru-N	Ru-S	Ru-O	Ru-P	Ru-Cl	
LuH·H <sub>2</sub> O [RuCl <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> OMe H <sub>2</sub> O] (verde)	1460, 1410 1110	---	---	---	490	---	1538
LuH·H <sub>2</sub> O [RuCl <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> OMe H <sub>2</sub> O] (amarillo)	1430 1410 1090	---	---	---	490	---	1550
CoH H <sub>2</sub> O [RuCl <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> OMe H <sub>2</sub> O] (verde)	1450 990	---	---	---	490	---	1500
CoH H <sub>2</sub> O [RuCl <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> OMe H <sub>2</sub> O] (amarillo)	1460 1390 990	----	---	---	490	---	1480
[RuCl(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ] <sub>4,7</sub> diPh phen MeOH] Cl	---	2790 1600	---	1020 (MeOH)	490	315	---
[RuCl(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ] <sub>4,7</sub> diPh phen CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] Cl	----	2790 1600	---	---	490	315	---

COMPUESTO	Ru-OMe	Ru-N	Ru-S	Ru-O	Ru-P	Ru-Cl	RH <sup>+</sup>
$[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 4,7 \text{ diPh phen}] \text{H}_2\text{O}$	---	2790 1600	---	---	490	315	---
$[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{Me}_2\text{S})_2] 2\text{H}_2\text{O}$	---	---	1100 940 900	---	490	330	---
$[\text{RuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \text{ en MeOH}] \text{Cl}$	---	2800 1620 900	---	3200 1090 (MeOH)	490	320	---
$\text{K} [\text{RuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \text{ ox Me}_2\text{CO}]$	---	---	---	1630 1380 1270 405	490	320	---
$[\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4(\text{ox})_4] 2\text{H}_2\text{O}$	---	---	---	1630 1380 1270 410	490	320	---
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_4 \text{ MeOH CH}_2 \text{ CHCN}] \text{Cl}$	---	2300	---	3400 1100 (MeOH)	490	250	06

COMPUESTO	Ru-OMe	Ru-N	Ru-S	Ru-O	Ru-P	Ru-Cl	RH <sup>+</sup>
$\left[ \text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2 \right]$ $\text{H}_2\text{O}$	---	2270	---	---	490	315	---
$\left[ \text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{acac})_2(\text{MeOH})_2 \right]$ $(\text{AsPh})_4 \left] 2\text{H}_2\text{O} \right.$	---	---	---	1630 3480 1080	---	280	---
$\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ colidina	---	2400 1650 800 420	---	---	490	---	---

Apéndice II

Método de Evans.



## APENDICE II

## METODO DE EVANS.

La posición de una línea en el espectro - de resonancia magnética nuclear protónica depende de la susceptibilidad magnética del medio en que está situada la molécula. Para una sustancia inerte en solución acuosa, los desplazamientos causados por - los iones paramagnéticos están dados por la expre-- sión teórica

$$\frac{\Delta H}{H} = \left(\frac{2\pi}{3}\right) \Delta k$$

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

Por tanto es factible un método sencillo para medir susceptibilidades paramagnéticas de sus-

tancias en solución diluída.

Para hacer la medida de la susceptibilidad paramagnética de iones en soluciones acuosas, Evans propone que se coloquen en un tubo de resonancia (9) una substancia inerte como referencia (p. ej. alcohol terbutílico), y un capilar que contenga la misma concentración de esta substancia de referencia en el que esté el ión paramagnético.

Aparecerán dos líneas de resonancia debidas a los protones del alcohol terbutílico en las dos soluciones debido a la diferencia en su susceptibilidad volumétrica, con la línea proveniente de la substancia más paramagnética a mayores frecuencias.

La susceptibilidad magnética específica de la substancia disuelta viene dada por la expresión:

$$\chi = \frac{3 \Delta f}{2 \pi f m} + \chi_0 + \frac{\chi_0 (d_0 - d_s)}{m}$$

donde  $\Delta f$  es la diferencia de frecuencias entre -- las dos líneas, en ciclos por segundo,

$f$  es la frecuencia en que se estudian las resonancias protónicas, en ciclos por segundo

$m$  es la masa de la substancia en un ml de solución

$\chi_0$  es la susceptibilidad específica del disolvente

$d_s$  es la densidad de la solución

$d_0$  es la densidad del disolvente

Para sustancias altamente paramagnéticas, puede despreciarse en general el último término, sin error serio (2 %).

Se pueden usar también acetona o dioxano en lugar de alcohol terbutílico, o para soluciones no acuosas ciclohexano o tetrametil silano.

Cualquier línea de resonancia del solvente orgánico, puede usarse como referencia, dado que no hay interacción con el soluto.

Debe tenerse cuidado que la cantidad de soluto no sea muy grande, ya que en este caso, la línea de la solución será muy ancha.

Posteriormente a este trabajo de Evans, se publicó otro, en el que se hacen unas modificaciones a la técnica. (12)

#### CALCULOS DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

PARA  $Ru_4Cl_4(PMe_2Ph)_4(ox)_4$

$$\chi = \frac{3 \Delta f}{2 f m} + \chi_0$$

Datos:  $\Delta f = 6$  cps

$f = 60$  MHz

$m = 0.0045$  g

$$= - 0.5 \times 10^{-6} \quad (11)$$

Correcciones debidas al diamagnetismo de la molécula

C	$6 \times 10^{-6}$	(40 átomos)
P	$10 \times 10^{-6}$	( 4 átomos)
O	$4.6 \times 10^{-6}$	(16 átomos)
H	$2.93 \times 10^{-6}$	(44 átomos)
Cl	$20.1 \times 10^{-6}$	( 4 átomos)

La corrección total debida a las contribuciones de todos los átomos mencionados anteriormente suma  $562.92 \times 10^{-6}$ .

$\mu_{\text{eff}}$  (antes de la corrección) = 1.48 MB, que se calculó de la siguiente manera:

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84 \sqrt{\chi(\text{Peso molecular}) T(^{\circ}\text{K})}$$

El valor de  $\mu_{\text{eff}}$  ya corregida es:

$$\mu_{\text{eff}} = 1.51 \text{ MB}$$

La diferencia de frecuencias en las líneas espectrales se ve en la figura anexa (figura 20).



FIGURA 20

## BIBLIOGRAFIA.

- (1) Chatt, J., et al. J. Chem. Soc. (A). 2636 - 2641. (1968).
- (2) Ruíz - Ramírez, L., et al. J. Chem. Soc. (D). 2244. (1975).
- (3) Chatt, J. et al. J. Chem. Soc. 896. (1961).
- (4) Ruíz - Ramírez, L., et al, J. Chem. Soc. (D). 1770. (1973).
- (5) Ruíz - Ramírez, L., et al. J. Chem. Soc. (D). 2440. (1974).
- (6) Nakamoto, K. Infrared Spectra of Inorganic Compounds. Second Edition. Wiley Interscience. New York. (1970). 245.
- (7) Rose, G., Wilkinson, G. J. Chem. Soc. (A). 2765 - 2769. (1970).

- (8) Gilbert, J. D., Wilkinson, G. J. Chem. Soc. (A). 1749 - 1753. (1969).
- (9) Evans, D. F. J. Chem. Soc. 2003. (1959).
- (10) Nakamoto, K. Infrared Spectra of Inorganic Compounds. Second Edition. Wiley Interscience New York (1970). 212.
- (11) Chamizo, G. J. A. Susceptibilidad Magnética. Tesis. (1976).
- (12) Díaz, E., Nathan, J. J. Spectrochim. Acta 25 A. 1547. (1969).
- (13) Gray, H. B. Ligand Substitution Processes. Benjamin, Inc. New York. (1974).
- (14) Wilkins, R. G., The Study of kinetics and -- Mechanism of Reactions of Transition Metal - Complexes. Allyn Bacon, Inc. Boston (1974).
- (15) Prince, R. H., Raspín, K. A. J. Inorg. Nucl. Chem. 395. (1969).
- (16) Stephenson, T. A., et al. J. Chem. Soc. (D). 1134. (1974).
- (17) Stepehnson, T. A., et al. Inorg. Nucl. Chem. Letters. 805. (1971).
- (18) Jeffrey, J., Mawky, R. J., J. Organometal. Chem. 40 . C 42. (1972).
- (19) Sileo de Restano, E. Síntesis de Nuevos Compuestos Mixtos Catiónicos y Aniónicos de -- Ru (II) y Ru (III). Tesis. (1977).

- (20) Cruz, V. Diana. Síntesis y Caracterización de nuevos compuestos de Ru (II) y Ru (III). Tesis (1976).
- (21) Comunicación personal. T. A. Stephenson.



## NOMENCLATURA.

$\Delta$	Conductividad.
$\nu$	Frecuencia (vibración en infra-rojo).
$\mu$ eff	Susceptibilidad Magnética.
p.f.	Punto de fusión.
bipy	Bipiridina.
phen	Fenantrolina.
tmphen	3,4,7,8 tetrametil fenantrolina.
dmphen	2,9 dimetil 1,10 fenantrolina.
py	Piridina.
LuH	Lutidinio.
ColH	Colidinio.
4,7 diPh phen	4,7 difenil, 1,10 fenantrolina.
en	Etilendiamina.
ox	Oxalato.
acac	Acetilacetato.