



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis de carbonilos de rutenio  
utilizando compuestos carbonílicos  
orgánicos como fuente de CO.

T E S I S

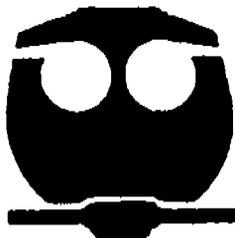
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C A

P R E S E N T A:

JESSICA OLVERA MANCILLA

m 339767



MÉXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

2005



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

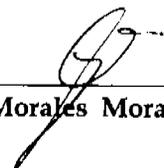
**Jurado asignado:**

**Presidente:** Prof. Martha Rodríguez Pérez.  
**Vocal:** Prof. Lena Ruíz Azuara.  
**Secretario:** Prof. David Morales Morales  
**Primer suplente:** Prof. Juventino García Alejandre.  
**Segundo suplente:** Prof. Ricardo Alfaro Fuentes.

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Laboratorio 3, Departamento Química Inorgánica.  
Instituto de Química, UNAM.

**Asesor del Tema:**

  
\_\_\_\_\_  
Dr. David Morales Morales

**Sustentante:**

  
\_\_\_\_\_  
Jessica Olvera Marcilla.

**A DIOS le doy gracias por ser tan generoso con todas los momentos malos y buenos que me ha dado.**

**Este trabajo se lo dedico con todo mi amor a toda mi familia que siempre ha estado conmigo recorriendo este sueño que llamamos vida, y para esto tengo que nombrar a mis dos grandes padres que me crearon para estar en este mundo tan especial, a mis hermanos por permitirme tenerlos tan cerca, a mis sobrinos que son las personas más increíbles con las que he convivido.**

**A Diego por toda su comprensión y amor que ha compartido conmigo.**

**A cada uno de mis amigos que han disfrutado tantas alegrías y sentimientos a lo largo de este tiempo.**

**A mi asesor Dr. David Morales Morales:**

**Por trasmltir sus conocimientos académicos, ser paciente y además regalarme mucho de su tan valioso tiempo.**

**A Oscar y Valentc:**

**Por su gran apoyo en RMN y asesoría en éste trabajo.**

**A todos y cada uno de mis amigos y compañeros del laboratorio 3 de Inorgánica.**

**Agradezco al Ing. Luis Velasco Ibarra y al M en C Francisco Javier Pérez Flores por su colaboración en masas FAB, a la Q.F.B. Ma del Rocío Patiño por su ayuda en IR y a Simón Hernández Ortega por su invaluable trabajo en rayos-X.**

**Agradezco a CONACYT (J41206-Q) por su generoso apoyo económico.**

**A la Facultad e Instituto de Química:**

**Por permitirme ser parte de sus estudiantes.**

**A la Universidad Nacional Autónoma de México:**

**Por darme el honor de ser orgullosamente universitaria.**

## SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

---

DMF	N,N'-Dimetilformamida
DMA	N,N'-Dimetilacetamida
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
IR	Infrarrojo
°C	Grados centígrados
Bzl	Bencilo
4-pic	4-picolina
atm	Atmósfera
Å	Amstrong
N.C.	Número de coordinación
$\delta$	Desplazamiento químico

---

## ÍNDICE

Tema	Página
Abreviaturas y símbolos	
Introducción	1
1 Antecedentes	4
1.1 Activación de moléculas pequeñas.	6
1.2 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	6
1.3 Ligantes carbonílicos	8
1.3.1 CO como ligante	9
1.3.1.1 Ataque nucleofílico a CO.	10
1.3.1.2 Ataque electrofílico a CO.	11
1.3.2 $\text{PPh}_3$ como ligante	13
1.4 Reacciones de carbonilación	14
1.5 Reacciones de decarbonilación	16
1.6 Hidroformilación	16
1.7 Hidrogenación	18
1.8 Catálisis Homogénea	19
2. Hipótesis y Objetivo.	21
3. Análisis de resultados y discusión	23
3.1 Resultados de la caracterización de los compuestos organometálicos.	24
3.1.1 $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$	24
3.1.2 $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMA})(\text{PPh}_3)_2]$	29
3.1.3 $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	34
3.2 Reacciones <i>in situ</i>	38
3.2.1 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$	38

---

3.2.2	Síntesis de $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ a partir de la materia prima de rutenio con N- Metilformamida.	42
3.2.3	Reacción de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ con N,N'-Dimetiltioformamida.	46
3.3	Análisis cristalográficos	49
3.3.1	$[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$	49
3.3.2	$[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMA})(\text{PPh}_3)_2]$	54
3.3.3	$[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	57
3.3.4	$[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$	60
4.	Conclusiones	62
5	Procedimiento experimental	64
5.1	Materiales y métodos	65
5.2	Síntesis de la materia prima	65
5.3	Reacción de la materia prima con DMF.	66
5.4	Reacción de la materia prima con DMA.	66
5.5	Reacción del complejo de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ con Formamida.	66
5.6	Reacción del complejo de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ con N-Metilformamida y N,N'- Dimetiltioformamida.	67
Anexo A	Artículo publicado	68
Anexo B	Tablas de datos cristalográficos	75
	Bibliografía	77

---

## INDICE DE FIGURAS

Figura	Página	
1	Esquema de reacciones de RuCl <sub>3</sub> .	5
1.2	Esquema de reacciones de [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	7
1.3.1	Esquema de traslape de orbitales M-CO.	10
1.3.1.1	Reacciones de ataque nucleofílico a CO.	11
1.3.2	Esquema de traslape de orbitales M-PX <sub>3</sub> .	13
1.4	Esquema de la reacción de carbonilación del azobenceno.	14
1.4.1	Formación de ácido acético a través de metanol.	15
1.6	Reacciones de hidofornilación.	17
1.7.1	Reacciones de hidrogenación con hidrógeno molecular.	18
1.7.1.1	Conversión de benceno a ciclohexeno por hidrogenación catalítica.	18
3.1.1.1	Espectro de IR del compuesto [RuCl <sub>2</sub> (CO)(DMF)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	25
3.1.1.2	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> para el compuesto [RuCl <sub>2</sub> (CO)(DMF)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	26
3.1.1.3	Espectro de RMN- <sup>31</sup> P en CDCl <sub>3</sub> para el compuesto [RuCl <sub>2</sub> (CO)(DMF)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	27
3.1.1.4	Espectro masas FAB <sup>+</sup> para el compuesto [RuCl <sub>2</sub> (CO)(DMF)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	28
3.1.2.1	Espectro de IR del compuesto [RuCl <sub>2</sub> (CO)(DMA)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	30
3.1.2.2	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> para el compuesto [RuCl <sub>2</sub> (CO)(DMA)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	31
3.1.2.3	Espectro de RMN- <sup>31</sup> P en CDCl <sub>3</sub> para el compuesto [RuCl <sub>2</sub> (CO)(DMA)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	32

---

3.1.2.4	Espectro masas FAB <sup>+</sup> para el compuesto [RuCl <sub>2</sub> (CO)(DMA)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	33
3.1.3.1.	Espectro de IR del compuesto [RuCl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	36
3.1.3.2.	Espectro de RMN- <sup>31</sup> P en CDCl <sub>3</sub> para el compuesto [RuCl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	37
3.2.1.1	Espectro de IR del compuesto [Ru(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	39
3.2.1.2	Espectro RMN- <sup>31</sup> P en CDCl <sub>3</sub> para el compuesto [Ru(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	40
3.2.1.3	Espectro de masas FAB <sup>+</sup> para [Ru(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	41
3.2.2.1	Espectro de IR del compuesto [Ru(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] a partir de metilformamida.	43
3.2.2.2	Espectro RMN- <sup>31</sup> P en CDCl <sub>3</sub> para el compuesto [Ru(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	44
3.2.2.3	Espectro de masas FAB <sup>+</sup> para el compuesto [Ru(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	45
3.2.3.1	Espectro de IR del compuesto [RuCl <sub>2</sub> (CS)(Dimetiltioformamida)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	47
3.2.3.2	Espectro RMN- <sup>31</sup> P en dimetiltioformamida para el compuesto [RuCl <sub>2</sub> (CS)(dimetiltioformamida)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	48
3.3.1.1.	Diagrama ORTEP al 50% probabilidad del compuesto [RuCl <sub>2</sub> (CO)(DMF)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	50

---

---

3.3.1.1.1	Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad mostrando interacción Cl-H del compuesto $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ .	53
3.3.2.1	Diagrama ORTEP al 50% probabilidad del compuesto $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMA})(\text{PPh}_3)_2]$ .	56
3.3.3.1	Diagrama ORTEP al 50% probabilidad del compuesto $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ .	59
3.3.4.1	Diagrama ORTEP al 50% probabilidad del compuesto $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ .	61

---

## INDICE DE TABLAS

Tabla	Página
1. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ .	51
2. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMA})(\text{PPh}_3)_2]$ .	55
3. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ .	57
4. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ .	60

*INTRODUCCIÓN*

## Introducción

Las reacciones catalizadas por complejos metálicos en fase homogénea han contribuido de manera importante al reciente crecimiento de la síntesis orgánica. De esta forma en años recientes han sido reportados una gran variedad de métodos sintéticos usando complejos de metales de transición, principalmente del grupo 8, en cantidades estequiométricas o catalíticas<sup>1</sup>. Debido a que el rutenio tiene una configuración electrónica de  $4d^75s^1$ , este metal ofrece una amplia gama de estados de oxidación de -2 a +8, y por lo tanto una amplia variedad de geometrías de coordinación en cada configuración electrónica. En sus principales estados de oxidación como 0 y II, los complejos de rutenio normalmente prefieren una geometría de bipirámide trigonal y octaédrica<sup>2</sup>. Por lo cual una gran variedad de complejos de rutenio representan un gran potencial para la explotación de sus propiedades en nuevas reacciones catalíticas y novedosos métodos sintéticos.

Los complejos de rutenio tienen una variedad de características útiles, incluyendo una alta capacidad de transferencia de electrones, alta acidez (ácidos de Lewis), bajos potenciales redox y la capacidad de estabilizar especies metálicas tales como oximetales, metalaciclos y carbenos metálicos.

La catálisis homogénea es una de las áreas más importantes en la química contemporánea y tecnología química. Se estima que el 85% de todos los procesos químicos se llevan a cabo catalíticamente, con un intervalo de aplicaciones de catalizadores heterogéneos-homogéneos de aproximadamente 75:25. En procesos catalíticos industriales el intervalo de catálisis heterogénea-homogénea es de aproximadamente 60:40. Es cierto que procesos catalizados homogéneamente como la hidroformilación, la carbonilación, procesos de oxidación, reacciones de hidrogenación, metátesis o hidrocianación contribuyen con millones de toneladas al inventario de reactivos químicos en el mundo, por otro lado el desarrollo de la catálisis homogénea ha intervenido también en la obtención eficiente de productos de manufactura, lo cual a su vez incide en una mejor economía, optimización y mejora de factores energéticos. En los últimos años el término de "química verde" ha surgido como un sinónimo de procesos químicos no dañinos al medio ambiente, en gran medida el desarrollo de ésta nueva área de la química ha ido de la mano con el

desarrollo de nuevos catalizadores en fase homogénea<sup>3</sup> para la creación y optimización de este tipo de procesos.

#### Capítulo 1. Antecedentes.

Presenta información relevante relacionada con compuestos de rutenio, características de los ligandos carbonilo y trifenilfosfina, así como información general sobre la catálisis homogénea.

#### Capítulo 2. Objetivos.

Se plantean las expectativas al respecto del desarrollo del trabajo a realizar.

#### Capítulo 3. Análisis de resultados y discusión.

En éste capítulo se discuten los resultados obtenidos de las diversas técnicas analíticas como son la espectroscopías de infrarrojo, resonancia magnética nuclear (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P), espectrometría de masas y análisis de difracción de rayos-X de monocristal para algunos compuestos sintetizados.

#### Capítulo 4. Conclusiones.

Se exponen las conclusiones alcanzadas en base al análisis de los resultados presentados.

#### Capítulo 5. Procedimiento experimental.

Se presenta el equipamiento y las técnicas experimentales empleadas en la síntesis de los compuestos analizados.

*CAPITULO UNO*

*ANTECEDENTES*

## 1. Antecedentes

En la década de los ochentas los reportes al respecto de métodos sintéticos útiles empleando catalizadores de rutenio, se limitaban a algunas reacciones que incluían reacciones de oxidación con  $\text{RuO}_4$ , reacciones de hidrogenación y reacciones de transferencia de hidrógeno. Sin embargo en años recientes la química de coordinación de complejos de rutenio ha progresado de manera considerable, lo que ha permitido vislumbrar una gran variedad de complejos de rutenio con potencial de aplicación en nuevos métodos sintéticos y reacciones catalíticas. Los métodos representativos de preparación de complejos de rutenio se muestran en la figura 1. Éstos pueden ser divididos en cinco grupos de acuerdo a sus ligantes: oxo, carbonilo, fosfinas terciarias, ciclopentadienil, arenos y dienos. Estos ligantes han resultado útiles en la modulación de efectos estéricos y electrónicos importantes, en reacciones tales como la abstracción de hidrógeno, generación de especies insaturadas coordinadas por la liberación de ligantes y la estabilización de intermediarios reactivos. Esto ha sido entendido con el control preciso de los sitios de coordinación y secuencias redox de los intermediarios, siendo especialmente importantes en el caso de rutenio para el diseño de transformaciones orgánicas específicas<sup>4</sup>.

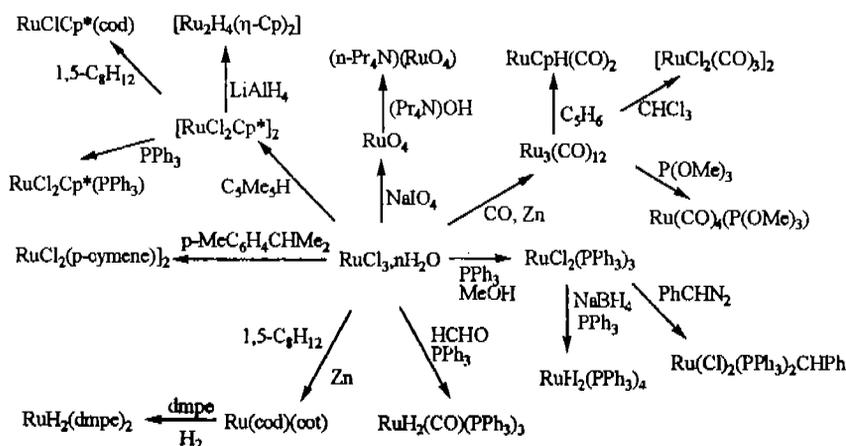


Figura 1. Esquema de reacciones de  $\text{RuCl}_3$ .

El  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  es frecuentemente usado como materia prima para la preparación de muchos de los complejos de rutenio, y algunos complejos de rutenio son derivados de éste bajo condiciones ambientales. Además de las múltiples aplicaciones del rutenio, este es de bajo costo comparado a otros metales de transición del grupo 9 y 10 tales como rodio y paladio. Hay una gran disponibilidad de complejos de rutenio, los cuales han servido como reactivos eficientes y catalizadores en una gran variedad de transformaciones orgánicas. La gran influencia de la química del rutenio en síntesis orgánica en años recientes ha elevado su importancia al mismo nivel que el paladio.

### 1.1 Activación de moléculas pequeñas.

Las reacciones de moléculas pequeñas como  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , acetileno y etileno con los complejos de metales de transición son bien conocidas procediendo vía la coordinación de estas moléculas y la posterior activación de sus enlaces por los centros metálicos<sup>5</sup>.

En estado sólido muchas de estas reacciones se llevan a cabo poniendo en contacto los complejos con los compuestos en fase gas. Resultados de éstos experimentos sugieren que moléculas pequeñas penetran en los cristales o microcristales del complejo sólido rápidamente<sup>6,7,8</sup>. Cuando las reacciones de complejos de metales de transición se llevan a cabo en disolución, estas proceden de manera general por disociación de ligantes como trifenilfosfina, con la posterior inclusión de la molécula pequeña.

### 1.2 El complejo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ .

El complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  es preparado a partir de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  usando el método reportado por Stephenson y Wilkinson<sup>9</sup>.

En 1973 James y colaboradores<sup>10</sup> reportaron las reacciones que lleva a cabo el compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  con dimetilformamida (DMF) y dimetilacetamida (DMA), bajo atmósfera de  $\text{CO}$  (1atm). En la figura 1.2 se esquematizan las reacciones que llevaron a cabo con el complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ .

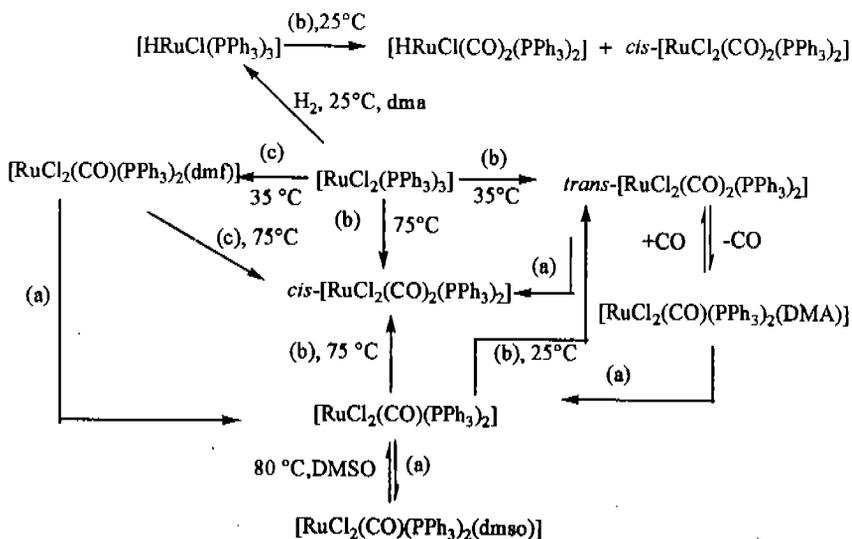


Figura 1.2. (a) Recristalizados de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-MeOH}$  sin calentamiento. (b) CO, DMA a la temperatura dada. (c) CO, DMF a la temperatura dada.

La reacción de una disolución o suspensión del complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  en DMA con 1 atm de CO a  $35^\circ\text{C}$  da lugar al complejo  $\text{trans-[RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ . Cuando ésta reacción es llevada a cabo a  $75^\circ\text{C}$  el producto es un complejo blanco  $\text{cis-[RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ . La obtención del complejo amarillo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMA})(\text{PPh}_3)_2]$  resulta de la descomposición de la disolución del complejo dicarbonilo en DMA, con la pérdida de 1 mol de CO por rutenio.

La suspensión del complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  en DMF absorbe solo 1 mol de CO por mol del complejo a  $35^\circ\text{C}$  y 1 atm de presión para dar lugar al complejo amarillo monocarbonilo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMA})(\text{PPh}_3)_2]$ . A  $75^\circ\text{C}$  un segundo mol de CO reacciona lentamente con éste complejo para dar el complejo  $\text{cis-[RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

Estos complejos no fueron caracterizados cristalográficamente.

El complejo  $\text{cis-[RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  es un catalizador activo para reacciones de hidrogenación selectiva de ciclopolefinas y ciclomonoolefinas en la presencia de exceso de trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), lo cual sugiere que la especie catalíticamente activa puede ser el compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  y que la coordinación de  $\text{PPh}_3$  en algunos procesos resulta

en la disociación de CO (quizá a través del intermediario  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ , el cual contaría con la pérdida fácil de  $\text{PPh}_3$ <sup>11</sup>.

Por otro lado el complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  muestra una alta actividad catalítica para la activación del enlace C-H, lo que ha permitido el desarrollo de nuevas reacciones catalíticas usando compuestos formilo, como formamidas<sup>12,13</sup>, alquil formatos<sup>14</sup> y aldehídos<sup>15</sup>, sin embargo, la adición del catalizador de rutenio en reacciones de compuestos formilo con alquenos también requieren presión de monóxido de carbono para suprimir la decarboxilación de compuestos formilo y mantener alta actividad catalítica<sup>16</sup>.

La facilidad de abstracción del CO en amidas es trazada por la considerable basicidad  $\pi$  del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ .

### 1.3 Ligantes carbonílicos

Existe una química extensa al respecto de los compuestos de rutenio con ligantes tales como fosfinas terciarias y monóxido de carbono. Nuestros estudios sintéticos en estos complejos de rutenio carbonil-trifenilfosfina nacen de un interés en su uso potencial como especies catalíticamente activas bajo condiciones suaves de reacción. Los complejos monocarbonil con DMF coordinada son catalizadores efectivos para la hidrogenación de 1-alquenos en metanol en presencia de  $\text{NaBH}_4$ <sup>17</sup>.

Los complejos de fórmula general  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{S})(\text{PPh}_3)_2]$  (S=disolvente coordinado) son estables al aire y se obtienen con altos rendimientos.

Debido a sus propiedades (apróticos, polares y altos puntos de ebullición) la DMF se ha empleado como disolvente en una amplia variedad de reacciones catalíticas, incluyendo hidrogenaciones, hidroformilaciones, carbonilaciones<sup>18</sup>, etc. Sin embargo, el uso de éste tipo de disolvente conlleva una descomposición de la amida para dar CO. La N,N'-dimetilformamida puede ser una conveniente fuente del ligante carbonilo en la química de coordinación del rutenio<sup>19</sup>. El uso de DMF como agente carbonilante para la síntesis de compuestos organometálicos aún no se había examinado sistemáticamente previo a éste trabajo.

### 1.3.1 CO como ligante.

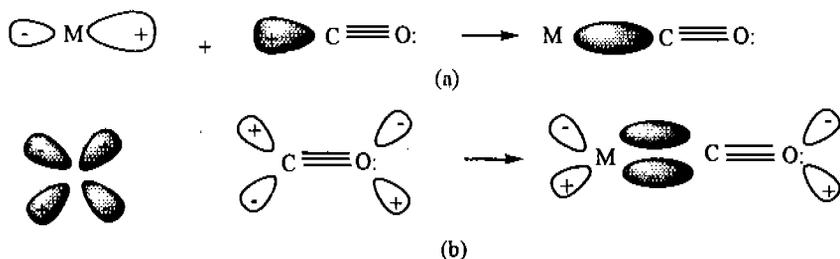
Los ligantes para los cuales el enlace  $\pi$  es importante son monóxido de carbono, fosfinas sustituidas, arsinas, estilbinas o sulfitos, óxido nítrico y varias otras moléculas con orbitales  $\pi$  deslocalizados. Existen diversos complejos que contienen estos ligantes, tales como  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  o  $[\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]$ , ó especies mezcladas como  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}]$  ó complejos iónicos como  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{I}]^-$ .

En algunos de éstos complejos, los átomos metálicos están en estados de oxidación positivos bajos, cero o negativos. Es una característica de estos ligantes el poder estabilizar estados de oxidación bajos. Esta propiedad está asociada con que estos ligantes poseen orbitales  $\pi$  vacíos. Estos orbitales vacíos aceptan densidad electrónica de los orbitales llenos de los metales para formar un tipo de enlace  $\pi$  que suplementa el enlace  $\sigma$ , producto de la donación del par libre. La facilidad de los ligantes para aceptar densidad electrónica en los orbitales  $\pi$  vacíos puede ser llamados  $\pi$  ácidos (Lewis).

De éste tipo de ligantes el más importante y el más estudiado es el CO. El camino por el cual el CO (y algunos otros ligantes  $\pi$ -aceptores) forma un enlace con un metal se puede explicar como sigue:

1. El traslape de un orbital  $\sigma$  del carbono del CO con un orbital  $\sigma$  en un metal se esquematiza en la figura 1.3.1(a). El flujo de electrones del enlace C-M, en el cual se lleva a cabo un traslape, indicaría una concentración inaceptable de densidad electrónica en el átomo metálico cuando en éste la carga del ión no es +2 o más alta. Sin embargo, el metal intenta reducir la carga (Principio de electroneutralidad de Pauling), desplazando densidad electrónica hacia el ligante. Esto es posible solo si el ligante tiene los orbitales aceptores con la simetría adecuada.

2. Un segundo traslape de un orbital lleno del metal  $d\pi$  ó híbrido  $d\pi$  con el orbital vacío  $p\pi$  del CO, el cual puede actuar como receptor de densidad electrónica se esquematiza en la figura 1.3.1 (b).



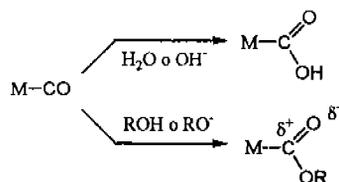
*Figura 1.3.1. (a) La formación de el enlace  $\sigma$  metal  $\rightarrow$  carbono usando un par sin compartir en el átomo de C. (b) la formación del enlace  $\pi$  metal  $\rightarrow$  carbono. Los otros orbitales en CO son omitidos para mejor claridad.*

Este mecanismo de enlace es sinérgico, la tendencia de los electrones del metal (retrodonación) a los orbitales del CO tenderá a hacer al CO una molécula negativa, por lo tanto, incrementa su basicidad vía los orbitales  $\sigma$  del carbono, al mismo tiempo el flujo de electrones al metal en el enlace  $\sigma$  tiende a hacer al CO positivo. El efecto de la formación de enlace  $\sigma$  fortalece el enlace  $\pi$ , y viceversa. Esto se puede notar en el estudio del momento dipolar, el momento de enlace M-C es de 0.5 D, sugiriendo una aproximación a la electroneutralidad.

### 1.3.1.1 Ataque nucleofílico a CO.

Una reacción general importante de un enlace M-CO es el ataque nucleofílico al átomo de carbono. Estas reacciones especialmente con  $H^-$  u  $OH^-$  como nucleófilos, han sido intensivamente estudiadas.

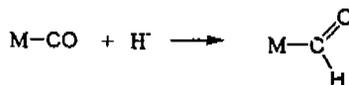
Las reacciones más importantes son con nucleófilos como  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $ROH$  y  $RO^-$ , los cuales reaccionan para producir los tipos de productos mostrados en la figura 1.3.1.1., donde M es usado para representar un metal.



*Figura 1.3.1.1. Reacciones de ataque nucleofílico a CO.*

La susceptibilidad del grupo CO a tales ataques es aumentado por la carga positiva en la unidad M-CO, y procede más rápidamente con los nucleófilos OH<sup>-</sup>, RO<sup>-</sup>. Ambos productos hidroxycarbonilo y el alcóxicarbonilo son atacados por ácidos para regenerar el compuesto M-CO, algunas de las especies hidroxycarbonilo pueden también reaccionar con una base para dar M-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

El ión hidruro es un excelente nucleófilo que, introducido por ejemplo como BH<sub>4</sub><sup>-</sup> o BEt<sub>3</sub>H da lugar al complejo formilo.



### 1.3.1.2 Ataque electrofílico a CO.

Ácidos de Lewis fuertes como BX<sub>3</sub> ó AlX<sub>3</sub> pueden dar lugar a aductos que tienen grupos C-O-EX<sub>3</sub> (donde E es un electrófilo) al reaccionar con compuestos que contienen carbonilo en su estructura pueden presentar también fuertes interacciones con el ión carbonilato del tipo M-C-O-MS<sub>n</sub>, donde M puede ser un metal alcalino.

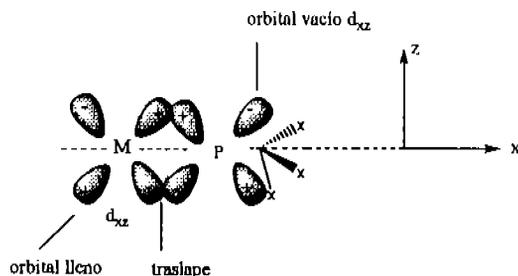
También pueden ocurrir ataques electrofílicos por H<sup>+</sup>, Me<sup>+</sup> y otros carbocationes, especialmente en compuestos que poseen grupos CO puente. La naturaleza del ataque electrofílico puede, en ciertos casos, depender de la naturaleza del carbocación.

### 1.3.2 Trifenilfosfina como ligante.

La trifenilfosfina es un ligante de particular importancia para los complejos de metales de transición y es usado industrialmente en catalizadores de rodio para el proceso de hidroformilación. Compuestos del tipo  $PX_3$ , especialmente cuando X es relativamente electronegativo, como Ph, OR, Cl o F son ligantes importantes de enlace  $\pi$ . Las fosfinas terciarias y los fosfitos son mucho mejores bases de Lewis que CO.

En algunos complejos que tienen ligantes CO, uno o más grupos CO pueden ser reemplazados por un ligante  $PX_3$  o similar. La capacidad de los ligantes  $PR_3$  (R=Me, Et ó Bu) para competir con grupos CO por electrones  $d\pi$  del metal puede ser estudiada en detalle por espectroscopía fotoelectrónica<sup>20</sup> y espectroscopía vibracional en especies tales como  $Mo(CO)_n(PR_3)_{6-n}$  o similares. La significativa capacidad  $\sigma$ -donador y requerimientos estéricos de tales ligantes es también importante en consideración a compuestos del tipo  $M(CO)_x(PR_3)_y$ .

La existencia del enlace  $\pi$  M-P es un hecho generalmente confirmado, sin embargo la explicación para esto entra en controversia. En la figura 1.3.2 se muestra que el fósforo emplea un par de sus orbitales  $d$  para aceptar los electrones del metal. Esto ha sido propuesto en base a cálculos de mecánica cuántica donde los orbitales  $p$  del fósforo y los orbitales  $\sigma^*$  P-X pueden jugar un rol más importante aceptando electrones  $d\pi$  del metal<sup>21</sup>. Sin embargo, no existen suficientes evidencias experimentales para comprobar éstas afirmaciones. La rotación sobre el enlace M-P con pequeñas barreras energéticas (32-38 kJ mol<sup>-1</sup>) se han demostrado empleando métodos de RMN<sup>22</sup>.

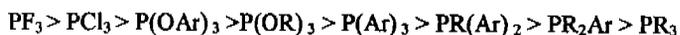


*Figura 1.3.2. Retrodonación de un orbital d lleno del metal a un orbital 3d vacío de un fósforo en el ligante  $PX_3$ , tomando el eje internuclear como el eje x. Un trasape exactamente similar ocurre en el plano xy usando los orbitales  $d_{xy}$ .*

Para moléculas del tipo  $PX_3$ , la donación del par libre en el átomo de P y la retrodonación hacia el metal depende de la naturaleza del grupo unido a P. Para  $PH_3$  y  $P(\text{alquil})_3$  la capacidad de  $\pi$ -aceptor es muy baja, pero esto comienza a ser más importante con grupos más electronegativos, tales como flúor.

El sustituyente más electronegativo de la tabla periódica F, en  $PF_3$ , reducirá el carácter  $\sigma$ -donador, por lo que será menor la transferencia electrónica P-M y la transferencia  $Md\pi-Pd\pi$  sería favorecida. El resultado es que  $PF_3$  y CO son comparables en su capacidad de enlace  $\pi$ .

Algunos de los ligantes de fósforo más comunes se presentan en el siguiente orden, el cual va disminuyendo de acuerdo a su capacidad neta como aceptores  $\pi$  :



Sus estructuras moleculares, intervalos y constantes de equilibrio, desplazamientos químicos en RMN e intensidades relativas en IR han sido correlacionados con el ángulo entre los sustituyentes<sup>23</sup>. El incremento de los ángulos entre sustituyentes decrecerá el porcentaje de carácter s en el par libre de electrones en el átomo de fósforo. El cambio en la electronegatividad de los átomos puede también afectar la distancia de enlace y los ángulos. Los efectos estérico y electrónico están relacionados y son difíciles de separar.

Los ángulos entre sustituyentes en fósforo trivalente son invariablemente menores a  $109.5^\circ$ .

En el complejo *trans*-CpMo(CO)<sub>2</sub>[P(OMe)<sub>3</sub>]I el enlace M-P es 0.075 Å más corto (2.406 vs. 2.481 Å) que en el compuesto *trans*-[CpMo(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)I]. La presencia de sustituyentes más electronegativos en P da como resultado un enlace más corto en P-M, ya que le proporcionan un mayor carácter *s* al enlace.

#### 1.4 Reacciones de carbonilación

Las reacciones en las que se usa CO en presencia de agua, alcoholes o aminas, son generalmente llamadas carbonilaciones.

Los compuestos insaturados tales como alquenos y alquinos son fácilmente carbonilados por catalizadores de metales de transición para dar compuestos carbonilados como derivados de aldehídos y ácidos carboxílicos. La ciclocarbonilación a veces ocurre para dar lugar a compuestos heterocíclicos como lactonas y lactamas, en las cuales, el grupo funcional está incorporado en la carbonilación. Uno de los métodos más directos y convenientes para la síntesis de estas especies, puede ser la carbonilación de compuestos insaturados que contienen heteroátomos tales como compuestos azo. En 1955, Muráis y Horie<sup>24</sup> reportaron el uso de un catalizador de cobalto en la reacción de carbonilación del azobenceno (figura 1.4, 1a) el cual procede en dos pasos para dar como producto final la quinazolina 3a. El primer paso consiste en la carbonilación del azobenceno para dar la indazolona 2a y el segundo paso transforma éste compuesto al producto final, 3a.

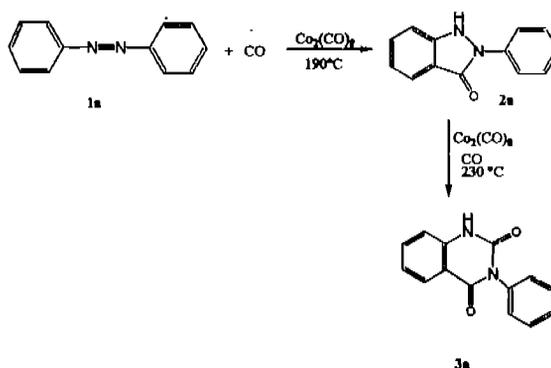


Figura 1.4. Reacción de carbonilación del azobenceno.

Debe notarse que el primer paso de la reacción no solo es el primer ejemplo de la carbonilación de compuestos insaturados de heteroátomos sino también el primer ejemplo de carbonilación catalítica dando la activación del enlace C-H<sup>25</sup>.

#### 1.4.1 Metanol y acetato de metilo

A altas presiones y temperaturas la carbonilación de metanol procede a la formación de ácido acético y de acetato de metilo al anhídrido correspondiente. Estos procesos fueron desarrollados primeramente por W. Reppe usando  $\text{CoI}_2$  como precursor del catalizador. Cuando el metanol contiene ~5% de agua, se produce ácido acético, pero algo de acetato de metilo está en equilibrio en el sistema (Figura 1.4.1).



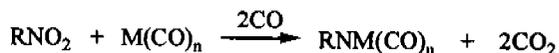
*Figura 1.4.1. Formación de ácido acético a través de metanol.*

##### 1.4.1.1 Otras reacciones de carbonilación.

El monóxido de carbono puede ser usado para la deoxigenación de nitro arenos, esta reacción es catalizada por complejos de Fe, Ru ó Rh:



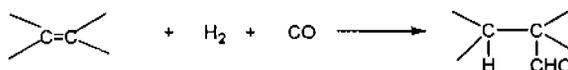
El primer paso en estas reacciones es probablemente la formación de un complejo nitreno:



Donde, M es el metal que actúa como catalizador.



La hidroformilación de compuestos insaturados fue descubierta por Otto Roelen en 1938. La reacción formalmente se lleva a cabo agregando hidrógeno y el grupo formilo (CHO) derivado de H<sub>2</sub> y CO a una olefina:



La reacción también es conocida como reacción *oxo*, y su uso formación está en la formación de propileno y 1-alcenos en aldehídos y formación. La reacción original usa cobalto como catalizador, el proceso requiere altas temperaturas (150°C-180°C) y presiones (>200 atm). Esto produce una mezcla 3:1 de aldehídos ó formación formació ó ramificados respectivamente. Estos productos son normalmente productos de adición tipo Markovnikov o anti-Markovnikov (Figura 1.6).

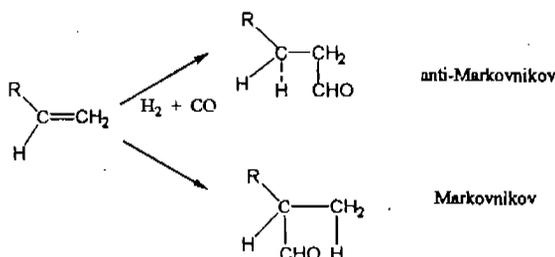


Figura 1.6. Reacciones de hidroformilación.

El reemplazo de Co por Rh ha llevado al desarrollo de un proceso que opera bajo condiciones suaves, a 100 °C y bajo algunas pocas atmósferas de presión, el cual produce aldehído sin pérdida de alqueno por hidrogenación. La selectividad la provee el uso de trifenilfosfina en exceso, dando el producto de cadena lineal, producto anti-Markovnikov (figura 1.6).

Las reacciones de hidroformilación se pueden llevar a cabo también utilizando complejos de rutenio como [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

La hidroformilación es muy favorecida con amidas *N,N*-disustituídas, con la formación de metanol predominando entre otros disolventes. Esto es atribuido al efecto electrónico de la amida coordinada<sup>18</sup>.

## 1.7 Hidrogenación.

### 1.7.1 Hidrogenación con hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>).

Las reacciones en condiciones suaves del complejo de rutenio son usadas para llevar a cabo la hidrogenación quimioselectiva de poliolefinas. La Hidrogenación selectiva de trienos cíclicos y sus correspondientes monoolefinas cíclicas han sido estudiadas usando  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]^{27}$  y  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]^{28}$  (figura 1.7.1).

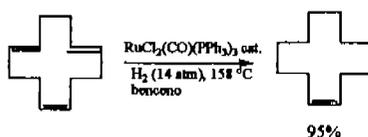


Figura 1.7.1. Reacción de hidrogenación con hidrógeno molecular.

La hidrogenación regioselectiva de hidrocarburos aromáticos es de gran importancia no sólo desde el punto de vista industrial, sino como una ruta a una variedad de sistemas aromáticos fusionados. La conversión de benceno a ciclohexeno por una hidrogenación catalítica parcial por combinación de hidratación del ciclohexeno (Figura 1.7.1.1) es de importancia especial en el aspecto industrial, ya que, el método provee una nueva ruta industrial para producir ciclohexanol; un precursor importante de Nylon.

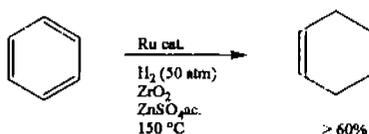


Figura 1.7.1.1. Conversión de benceno a ciclohexeno por hidrogenación catalítica.

## 1.8 Catálisis Homogénea.

De manera general la catálisis homogénea se caracteriza por tener los reactivos y el catalizador en la misma fase, ya sea líquida o gaseosa. En éste tipo de catálisis se puede estudiar con cierta facilidad el mecanismo de reacción y por consecuencia se puede controlar mejor el proceso catalítico correspondiente, incluyendo consideraciones termodinámicas; éste es un concepto que debe ser complementado por estudios espectroscópicos *in situ*, diagramas de conversión en función del tiempo y datos cinéticos. Tales datos conducen al entendimiento mecanístico con nuevos catalizadores. Este es el caso de algunas reacciones tan importantes como la reacción de Heck, de Suzuki, de Stille, de Sonogashira, entre otros, para los cuales hoy en día sus precursores catalíticos son comercialmente disponibles. Otra de las ventajas que tiene éste tipo de catálisis es la baja incidencia de envenenamiento de los catalizadores en comparación con aquellos empleados en catálisis heterogénea, lo que a menudo obliga a costosos y complejos tratamientos de eliminación de impurezas y regeneración del catalizador (cuando es posible). El aspecto económico más importante de la catálisis homogénea es que su aplicación, usando complejos organometálicos, ha sido decisiva en reacciones a nivel industrial a gran escala, particularmente aquellos que involucran sustratos quirales.

En los últimos 20 años se ha tenido un gran impulso en éste tipo de catálisis usando complejos con metales de transición, ya que se pueden llevar a cabo procesos con altos rendimientos y selectividad. Por mencionar algunos de los procesos que utilizan complejos de metales de transición tenemos el "proceso *oxo* o *reppé* de carbonilación de olefinas" (ácido acético hoy en día mejorado al proceso CATTVA); la polimerización de olefinas obtención de (polietileno); adición de olefinas (polibutadieno), oxidación de olefinas, (óxido de propileno); oxidación de alcanos y arenos (ácido teraftálico, adípico); polimerización-condensación (fibra de poliéster). Las reacciones que tienen interés industrial son principalmente la hidroformilación, la carbonilación, los acoplamientos C-C y la polimerización, aunque los catalizadores homogéneos son también efectivos para hidrogenaciones e isomerizaciones.

Estas reacciones catalíticas presentan la particularidad de proceder a bajas temperaturas con elevadas selectividades. Esto se logra con la selección adecuada del metal de transición, de los ligantes, del disolvente y otras condiciones de reacción. Esto es reflejo de que el conocimiento mecanístico que caracteriza a la reacción en catálisis permite optimizar el proceso, tanto en costos como en rendimientos.

La catálisis homogénea también presenta desventajas, la más evidente es la dificultad para separar el catalizador del medio de reacción, lo que representa a menudo un extra en la consideración de los costos.

En años recientes, el término catálisis homogénea se ha aplicado más específicamente al uso en disolución de ciertos compuestos organometálicos en los cuales un átomo central está rodeado por átomos o moléculas dispuestas en un patrón regular, éstos se denominan ligantes, y en función de su naturaleza química el átomo central al que rodean puede estar en un estado de valencia positivo, negativo o cero. Ya en disolución éstos complejos pueden presentar variaciones y reactividades diferentes.

A simple vista no existen lineamientos para indicar cuando un proceso catalítico homogéneo en fase líquida será más económico que un proceso catalítico heterogéneo para un mismo producto de reacción, por algunos factores como la selectividad, el control mismo de la reacción y la separación de productos y catalizador son tomados en cuenta para decidir entre un proceso u otro.

**CAPITULO DOS**

**HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

## Hipótesis

El complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  activará los compuestos carbonílicos orgánicos (amidas), llevándose a cabo su descomposición para la obtención de CO, el ligante CO reaccionará con la materia prima de rutenio obteniéndose compuestos organometálicos carbonilados de rutenio.

## Objetivos

### Objetivo General

El objetivo general de este trabajo es examinar la reactividad del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  frente a una serie de compuestos carbonílicos orgánicos como fuente alterna de CO.

### Objetivos Particulares

-Llevar a cabo las reacciones del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  con las diferentes amidas propuestas para la obtención de CO libre. El ligante CO reaccionará con  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  debido a que tiene un sitio vacante, o bien pueden ser desplazados otros ligantes del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  como la trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ).

-Caracterizar los compuestos organometálicos obtenidos través de las diferentes técnicas espectroscópicas como espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ), espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> y cuando sea posible por difracción de rayos X de cristal único.

*CAPITULO TRES*

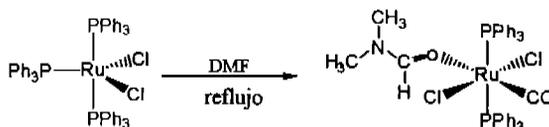
*ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

### 3. Análisis de resultados y discusión

#### 3.1 Resultados de la caracterización de los complejos organometálicos

##### 3.1.1 Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ .

Se obtuvo un sólido amarillo cristalino de la reacción de la materia prima de rutenio con DMF, dando un rendimiento del 93%. Los resultados obtenidos de esta reacción se muestran a continuación, los cuales coinciden con la siguiente estructura propuesta.



#### Espectroscopia infrarroja

El análisis de la espectroscopía de infrarrojo se realizó en pastilla de KBr. Las bandas más importantes que se observan en el espectro de IR (figura 3.1.1.1) se presentan en la siguiente tabla:

Compuesto	$\nu(\text{cm}^{-1})$
$[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$	3054 <i>m</i> (Ar-H), 2927 <i>d</i> (C-H), 1917 <i>i</i> (C-O), 1639 <i>i</i> [C-O (DMF)], 1482 <i>m</i> (C=C), 746 <i>m</i> y 696 <i>i</i> (C-P).

La señal en  $3054\text{ cm}^{-1}$  indica el estiramiento  $\nu\text{ Ar-H}$ , confirmándose con la banda  $\nu\text{ C=C}$  en  $1482\text{ cm}^{-1}$ , la banda en  $2927\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la presencia de  $\nu\text{ C-H}$  de los metilos presentes. Las señales en  $746$  y  $696\text{ cm}^{-1}$  son representativas del enlace C-P. En éste análisis es de suma importancia mencionar que en  $1917\text{ cm}^{-1}$  se tiene una banda intensa asignada al estiramiento  $\nu\text{ C-O}$  unido al centro metálico; además la señal correspondiente al CO de la DMF coordinada [ $\nu(\text{CO})$  a  $1639\text{ cm}^{-1}$ ] fue  $34\text{ cm}^{-1}$  más bajo que para el ligante libre, indicando que la coordinación al metal es a través del oxígeno<sup>29</sup>.

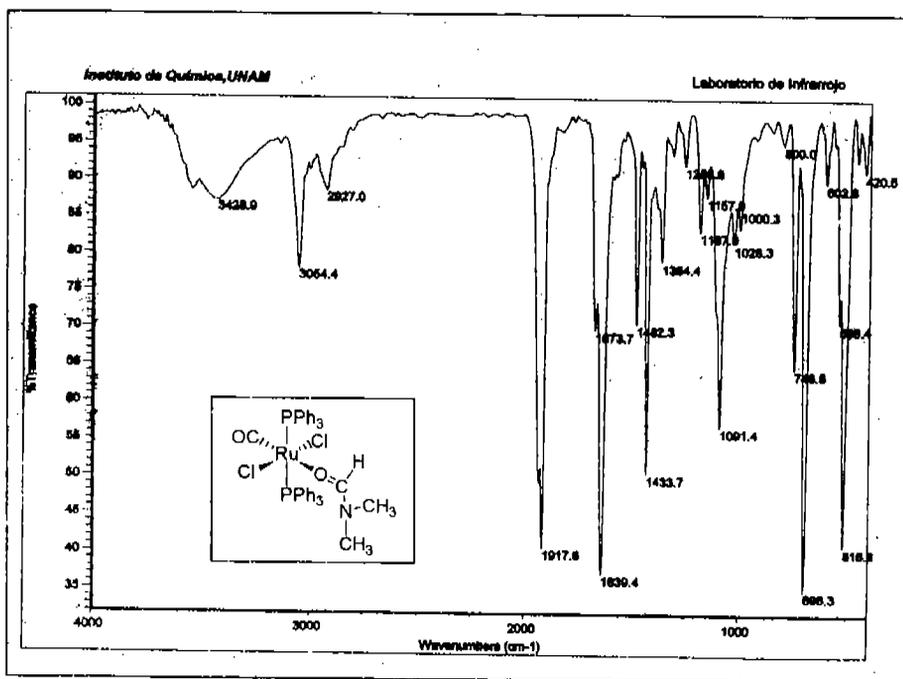
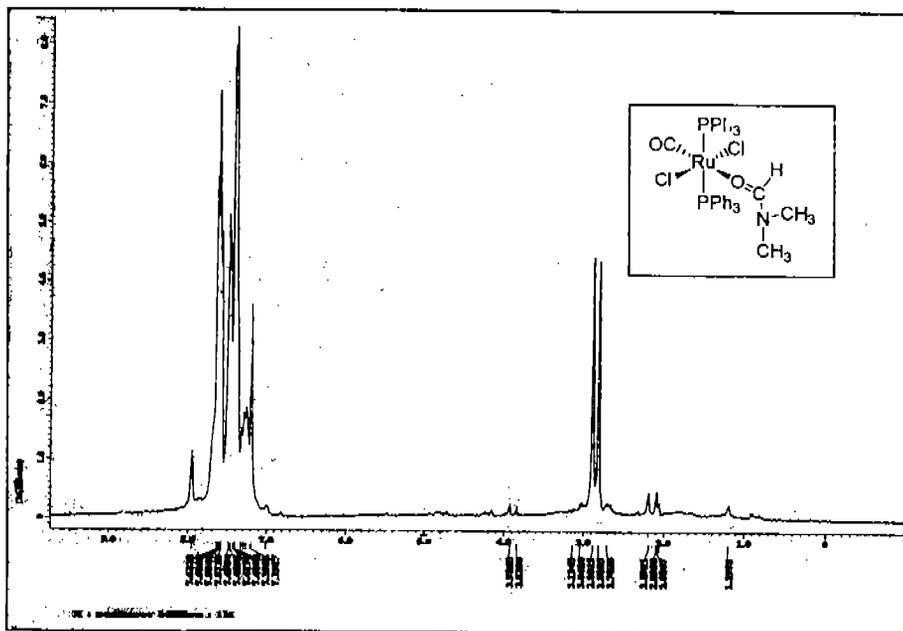


Figura 3.1.1.1 Espectro de infrarrojo en pastilla de KBr del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ .

## RMN-<sup>1</sup>H

En el espectro (figura 3.1.1.2) se muestran señales en la región de desplazamiento químico ( $\delta$ ) de 7.25-7.6 ppm debido a la presencia de los anillos aromáticos de los ligantes trifenilfosfina en el complejo, se aprecian dos singuletes con un desplazamiento químico de 2.87 2.77 ppm, por la presencia de los grupos metilos de la amida coordinada, estos singuletes nos indican que los grupos metilos se encuentran en diferentes ambientes magnéticos, debido a la conformación espacial de la molécula. Una señal con un  $\delta$  7.6 ppm se debe al protón de la DMF.



*Figura 3.1.1.2. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> para el compuesto [RuCl<sub>2</sub>(CO)(DMF)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].*

## RMN-<sup>31</sup>P

El espectro RMN-<sup>31</sup>P (figura 3.1.1.3) muestra una sólo señal con un desplazamiento químico de 34.78 ppm correspondiente a los grupos trifenilfosfina lo que indica que los dos átomos de fósforo son magnéticamente equivalentes, teniendo un arreglo en conformación *trans*. La señal en  $\delta = 24.73$  ppm se debe a un subproducto carbonilado. Y la señal pequeña en  $\delta = -5.8$  se debe a la presencia de PPh<sub>3</sub> libre.

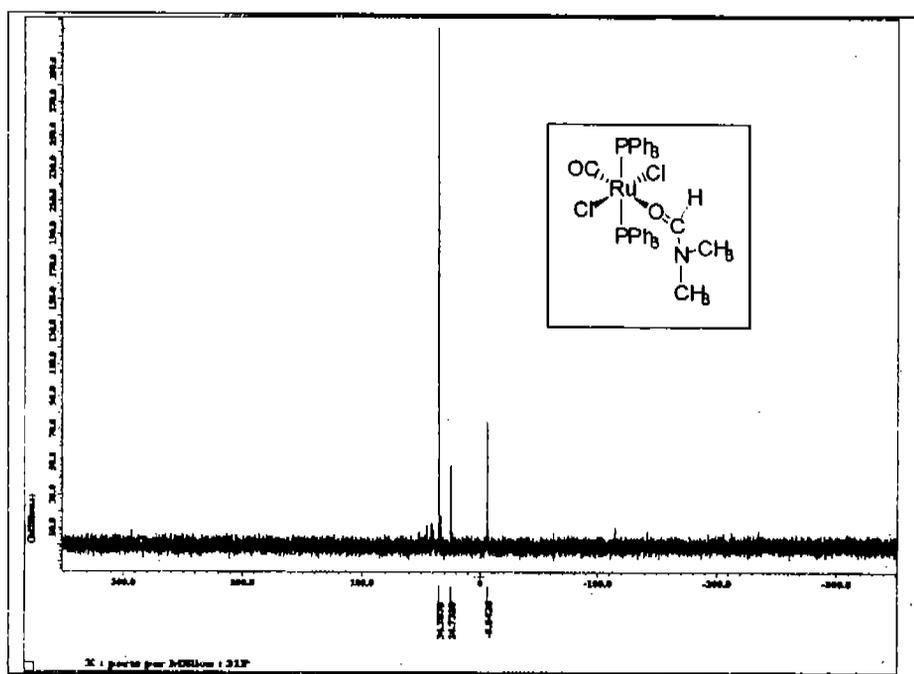
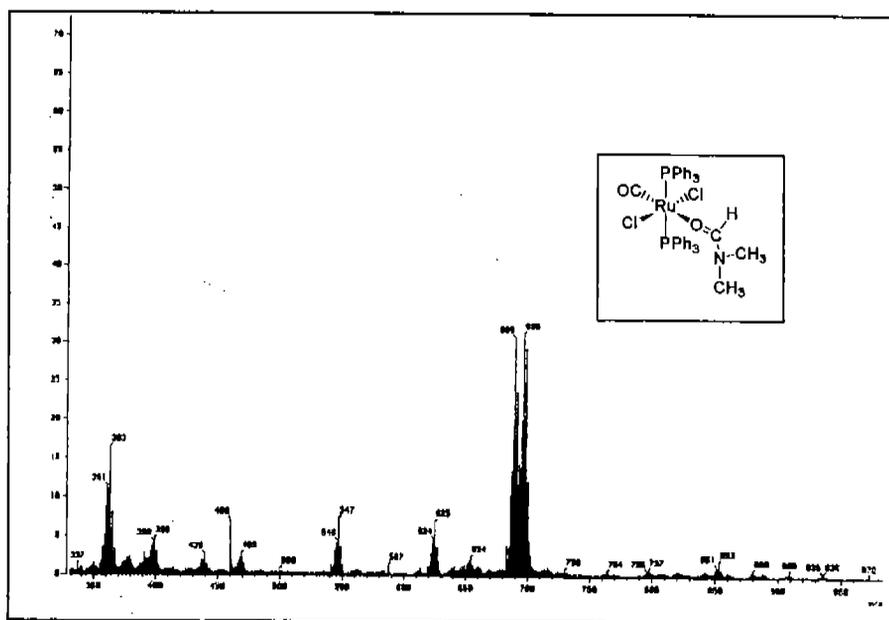


Figura 3.1.1.3. Espectro de RMN-<sup>31</sup>P en CDCl<sub>3</sub> para el compuesto [RuCl<sub>2</sub>(CO)(DMF)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

### Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>

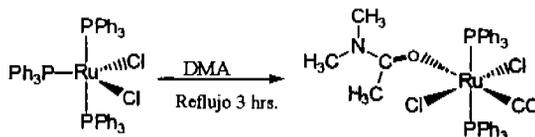
Los resultados de la espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> no nos permiten observar el ión molecular. El espectro (figura 3.1.1.4) nos muestra un pico correspondiente a la pérdida de un Cl y la DMF coordinada, esto es en 689 m/z, otros fragmentos importantes pueden observarse a 654 y 625 m/z debido a la pérdida consecutiva de los ligantes Cl y CO respectivamente.



*Figura 3.1.1.4. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto  $[RuCl_2(CO)(DMF)(PPh_3)_2]$ .*

### 3.1.2 Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMA})(\text{PPh}_3)_2]$

Los resultados de éste compuesto se muestran a continuación, se obtuvo un polvo cristalino color amarillo debido a la reacción de  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  con DMA, lográndose un rendimiento del 89%.



### Espectroscopia infrarroja

La figura (3.1.2.1) muestra el espectro de IR, las señales representativas del compuesto se presentan en la siguiente tabla:

Compuesto	$\nu(\text{cm}^{-1})$
$[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMA})(\text{PPh}_3)_2]$	3054(Ar-H), 2958(C-H), 1945(C-O), 1629[C-O (DMA)].



## RMN-<sup>1</sup>H

Se muestran las señales en el espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (figura 3.1.2.2.). Se observan dos singuletes en  $\delta=2.37$  y  $2.36$  ppm por la presencia de los dos metilos unidos al nitrógeno de la amida; un singulete en  $\delta=1.38$  ppm se asigna al metilo unido al carbono del carbonilo.

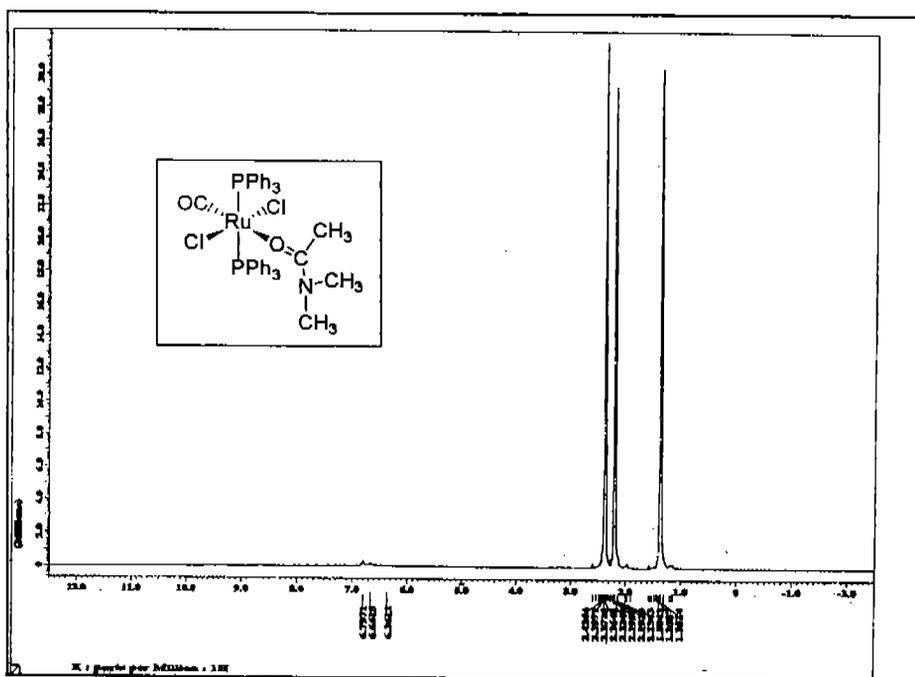


Figura 3.1.2.2. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H en DMA para el compuesto  $[RuCl_2(CO)(DMA)(PPh_3)_2]$ .

## RMN-<sup>31</sup>P

El espectro de la figura 3.1.2.3 muestra cuatro señales en ( $\delta=32.21$ ,  $\delta=32.7$  ppm) y ( $\delta=24.38$ ,  $\delta=21.96$  ppm) lo que nos indica que el compuesto es asimétrico en donde los ligantes trifenilfosfina se encuentran coordinados en una posición *trans*, una señal a  $\delta=-5.9$  se debe a la trifenilfosfina libre.

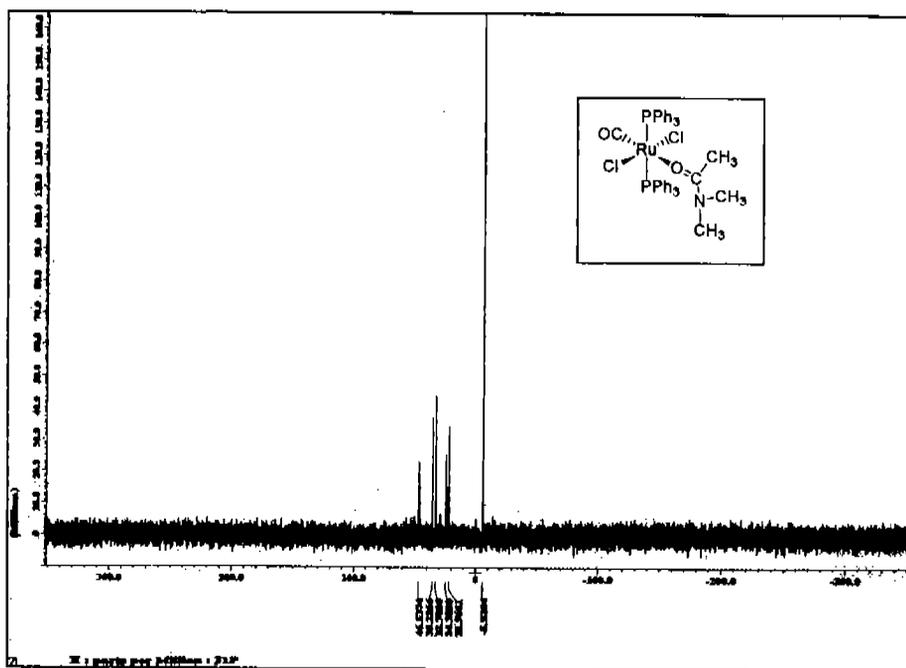


Figura 3.1.2.3. Espectro de RMN-<sup>31</sup>P en DMA para el compuesto  $[RuCl_2(CO)(DMA)(PPh_3)]$ .

### Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>

En éste espectro (figura 3.1.2.4.) no se observa el ión molecular, se tiene un pico en 696 m/z por la pérdida de los ligantes CO y DMA, se observa una señal en 625 m/z debido a la pérdida de los dos átomos de Cl.

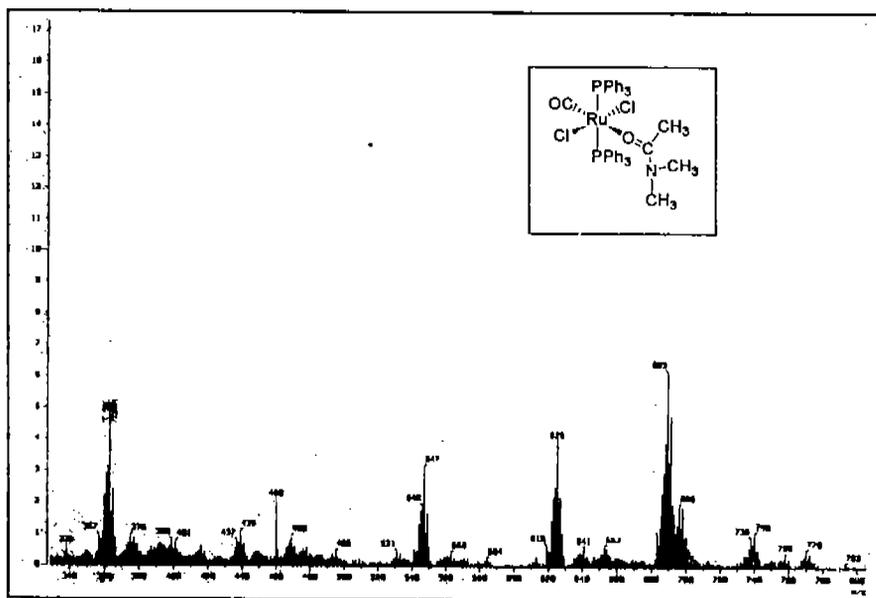


Figura 3.1.2.4. . Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto  $[RuCl_2(CO)(DMA)(PPh_3)_2]$ .

### 3.1.3. Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$

Este complejo dicarbonílico (blanco) fue formado a través de la reacción de la materia prima de rutenio con DMA, el cual puede ser formado simultáneamente, obteniendo directamente el *compuesto 2* a partir de la materia prima (Figura 3.1.3) o el monocarbonil, *compuesto 1* (Figura 3.1.3) puede ser un precursor al dicarbonil.

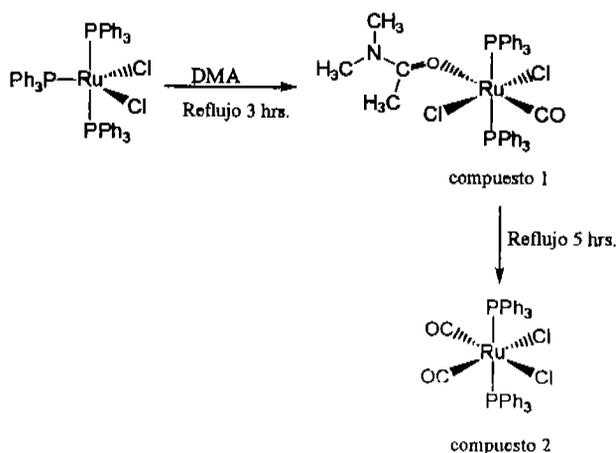


Figura 3.1.3. Esquema de la reacción de  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  con DMA para la obtención del compuesto dicarbonílico.

### Espectroscopia infrarroja

Debido a que los complejos *cis* son termodinámicamente más estables que los complejos *trans*, el isómero *trans* en éste trabajo no se obtuvo. La gran estabilidad termodinámica del complejo *cis* en relación al complejo *trans* resulta de factores electrónicos, maximizando la fuerza del enlace Ru-C a expensas del enlace Ru-Cl. Estas diferencias son una manifestación de la fuerte influencia *trans* del cloro beneficiado de Cl  $\rho\pi \rightarrow \text{CO } \pi^*$ , o bien, el complejo *trans* es menos estable debido a la fuerte propiedad  $\pi$ -aceptor del CO coordinado.

Las bandas más importantes se muestran en la siguiente tabla:

Compuesto	$\nu(\text{cm}^{-1})$
$[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	3058d(Ar-H), 2055i(C-O), 1990i(C-O).

El complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  muestra una banda en el IR en  $3058 \text{ cm}^{-1}$  indicando la presencia de compuestos insaturados (anillos aromáticos de la trifenilfosfina), dos fuertes vibraciones en aproximadamente  $2055$  y  $1990 \text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los grupos carbonilo mutuamente *cis*. Esto se puede observar en el espectro (figura 3.1.3.1).

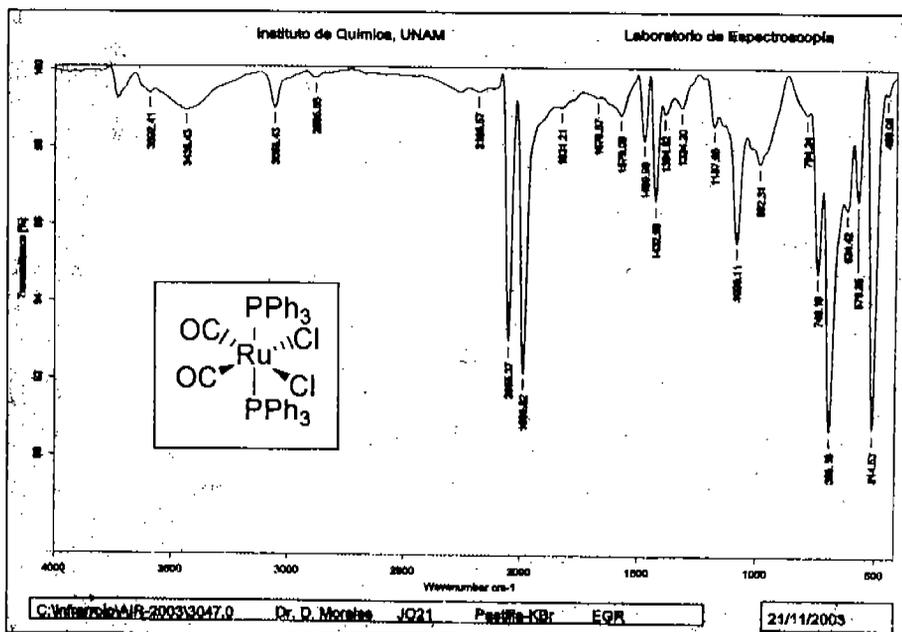


Figura 3.1.3.1. Espectro de infrarrojo en pastilla de KBr del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

## RMN-<sup>31</sup>P

En el espectro de RMN-<sup>31</sup>P (figura 3.1.3.2) se tiene una señal en  $\delta = 17.6$  ppm, indicando que los dos átomos de fósforo son magnéticamente equivalentes.

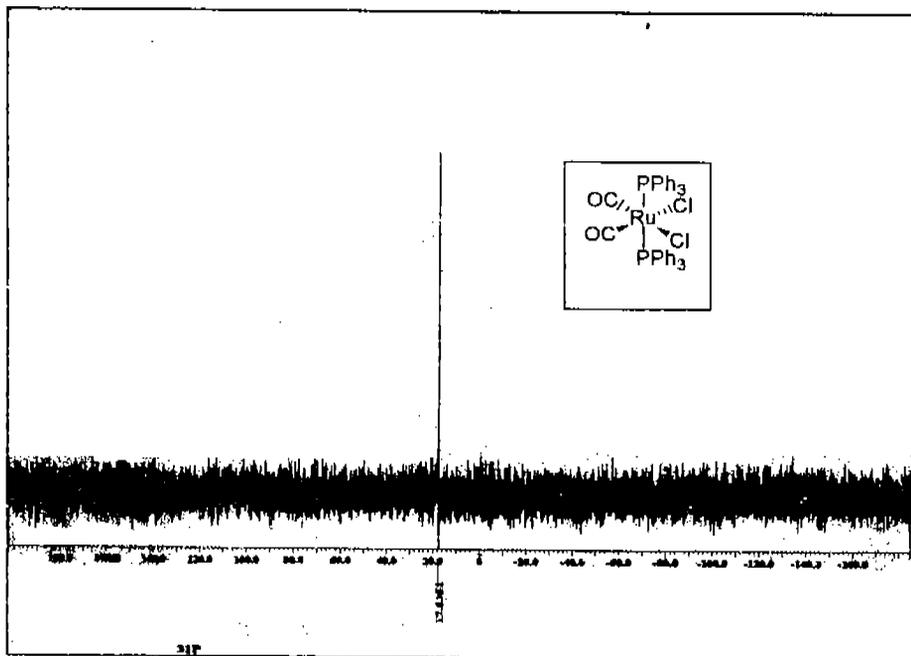


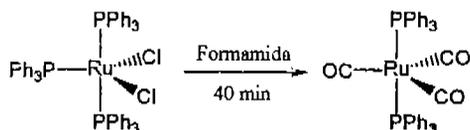
Figura 3.1.3.2. Espectro de RMN-<sup>31</sup>P en CDCl<sub>3</sub> para el compuesto [RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

### 3.2 Reacciones *in situ*

Los resultados de los compuestos obtenidos que se presentan a continuación fueron obtenidos de las reacciones llevadas a cabo en tubos de resonancia J-Young.

#### 3.2.1. Síntesis de $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$

Se llevó a cabo la reacción de la materia prima con formamida, obteniéndose un sólido amarillo cristalino. El tiempo de reacción fue de 40 minutos a una temperatura de 173 °C:



#### Espectroscopía infrarroja

El análisis de la espectroscopía de infrarrojo se realizó en pastilla de KBr. Las bandas más importantes que se observan en el espectro (figura 3.1.4.1.) se presentan en la tabla siguiente:

Compuesto	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
$[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$	3058d(Ar-H), 1893l(C-O).



## RMN-<sup>31</sup>P

En el espectro de RMN-<sup>31</sup>P (figura 3.1.4.3) se observa una señal a  $\delta=55.86$  ppm indicando igual que, en los espectros anteriores que los átomos de fósforo son magnéticamente equivalentes, teniendo un arreglo de conformación *trans*. La señal en 17.84 ppm nos indica que existe una pequeña cantidad del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

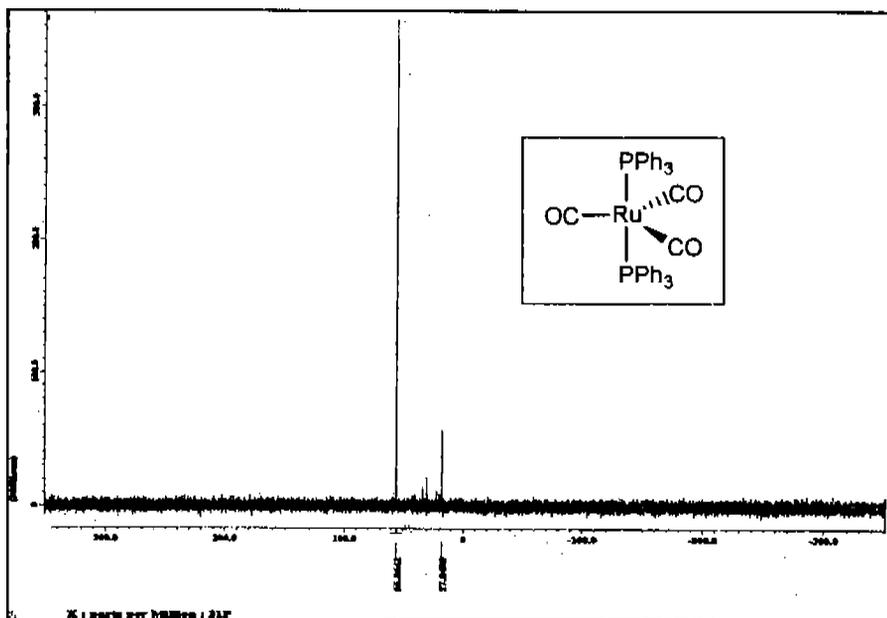
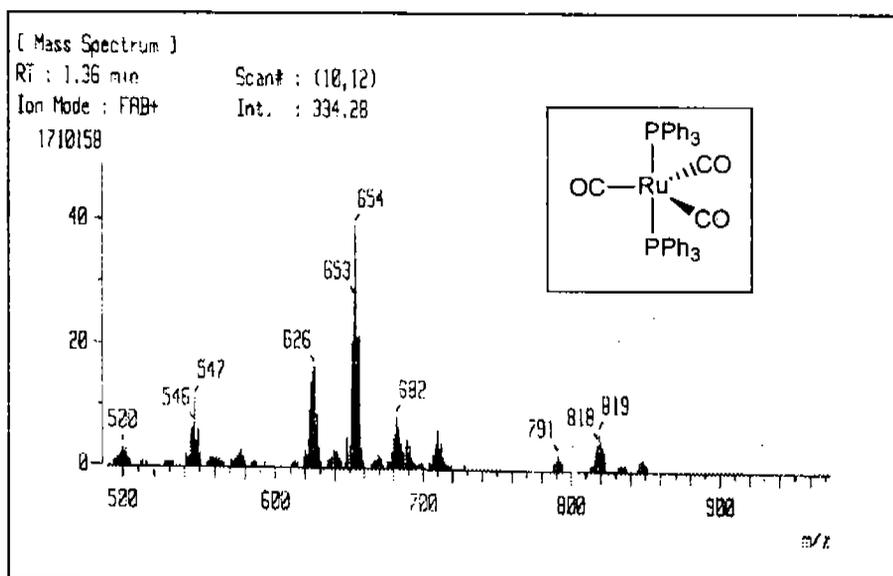


Figura 3.2.1.2. Espectro de RMN-<sup>31</sup>P en  $\text{CDCl}_3$  para el compuesto  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

### Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>

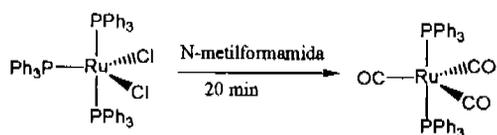
El espectro de masas (figura 3.2.1.3.) no presenta el ión molecular, el cual estaría en 710 m/z, muestra un pico en 682 m/z correspondiente a  $[M-CO]^+$ . Otro importante fragmento puede ser observado en 654 m/z y en 626 m/z debido a la pérdida consecutiva de dos ligantes CO.



*Figura 3.2.1.3. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto  $[Ru(CO)_3(PPh_3)_3]^+$ .*

**3.2.2. Síntesis de  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  a partir de la materia prima  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  con N-metilformamida.**

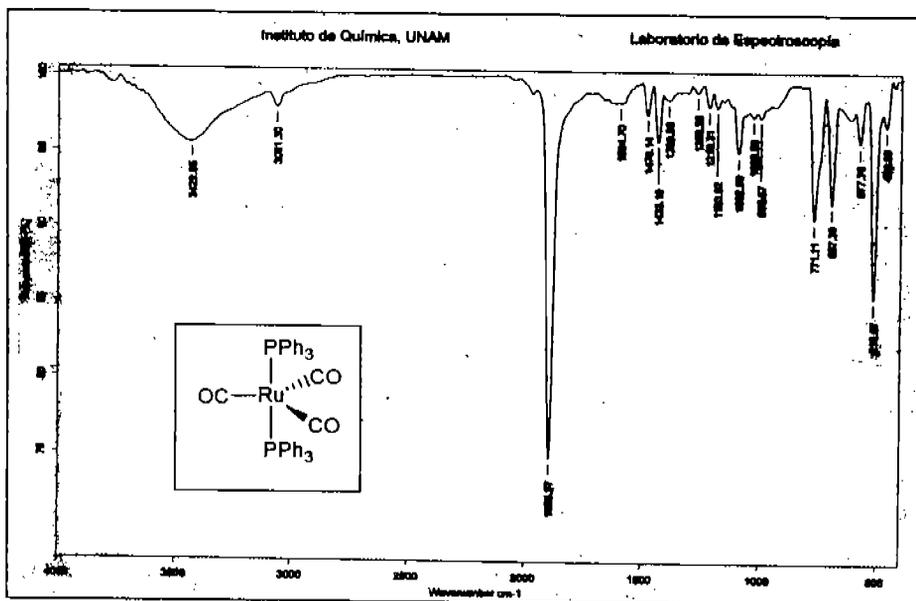
El tiempo de reacción de la materia prima de rutenio con N-metilformamida para la obtención de éste compuesto fue de 20 minutos a una temperatura de 176 °C, obteniéndose un sólido cristalino amarillo.



### Espectroscopía Infrarroja

La figura 3.2.2.1 muestra el espectro de IR resultante de la reacción, en la siguiente tabla se indican las señales más importantes:

Compuesto	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ .	3061d(Ar-H), 1895i(C-O).



*Figura 3.2.2.1. Espectro de infrarrojo en pastilla de KBr del compuesto  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ .*

La señal en  $3061 \text{ cm}^{-1}$  nos indica el estiramiento del enlace de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina ar-H, en  $1895 \text{ cm}^{-1}$  se presenta el estiramiento del enlace C-O, ésta última señal se presenta a una frecuencia muy cercana al estiramiento del enlace C-O del compuesto  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  obtenido a partir de la reacción con formamida.

## RMN-<sup>31</sup>P

El espectro de RMN-<sup>31</sup>P (figura 3.1.5.3) muestra una señal a  $\delta=55.97$  ppm indicando que los átomos de fósforo son magnéticamente equivalentes, con un arreglo de conformación *trans*. La diferencia de esta señal es 0.1 ppm a la obtenida para el compuesto  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ . En la región  $\delta=29.79$  ppm se tiene una pequeña señal que indica la presencia de la materia prima de rutenio  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ . La señal en  $\delta=17.67$  ppm indica la formación del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

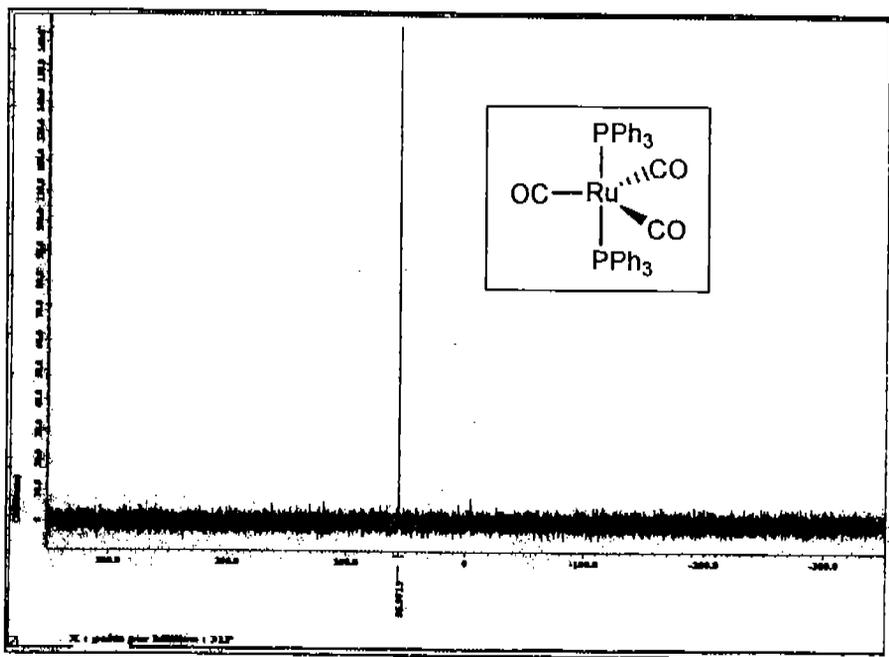


Figura 3.2.2.2 Espectro de RMN-<sup>31</sup>P en CDCl<sub>3</sub> para el compuesto  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

### Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>

En el espectro de masas (figura 3.1.5.4) no se observa el ión molecular, el cual sería de 710 m/z, en 682 m/z se tiene una señal debido a  $[M-CO]^+$ , en 654 m/z se tiene el ión  $[M-2CO]^+$  y en 626 se debe a la consecutiva pérdida del tercer ligante CO.

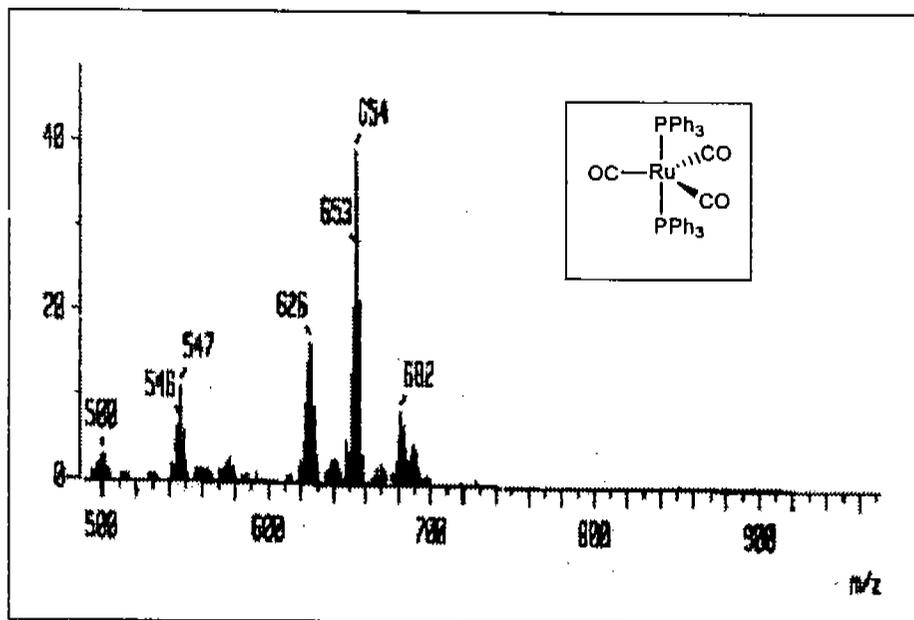
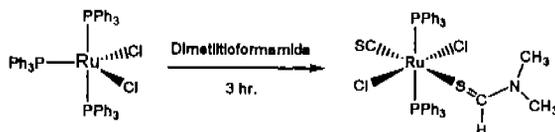


Figura 3.2.2.3. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto  $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$ .

### 3.2.3. Reacción de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ con N,N'-dimetiltioformamida

Se llevó a cabo la reacción de la materia prima de rutenio con N,N'-dimetiltioformamida, obteniéndose un polvo café.



### Espectroscopía infrarroja

La figura (3.1.6.1.) nos muestra el espectro de IR, las bandas más importantes son:

Compuesto	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{Dimetiltioformamida})$ $(\text{PPh}_3)_2]$	$3054d(\text{Ar-H})$ , $1431m(\text{C-S})$ , $1099m[\text{C-S}$ $(\text{Dimetiltioformamida})]$ .

En  $3054\text{ cm}^{-1}$  se tiene un pico por el estiramiento de enlace Ar-H; en  $1431\text{ cm}^{-1}$  se tiene el estiramiento del enlace C=S unido al metal. En  $1099\text{ cm}^{-1}$  tenemos el estiramiento del enlace C-S, cuyo átomo de azufre se encuentra unido al centro metálico.

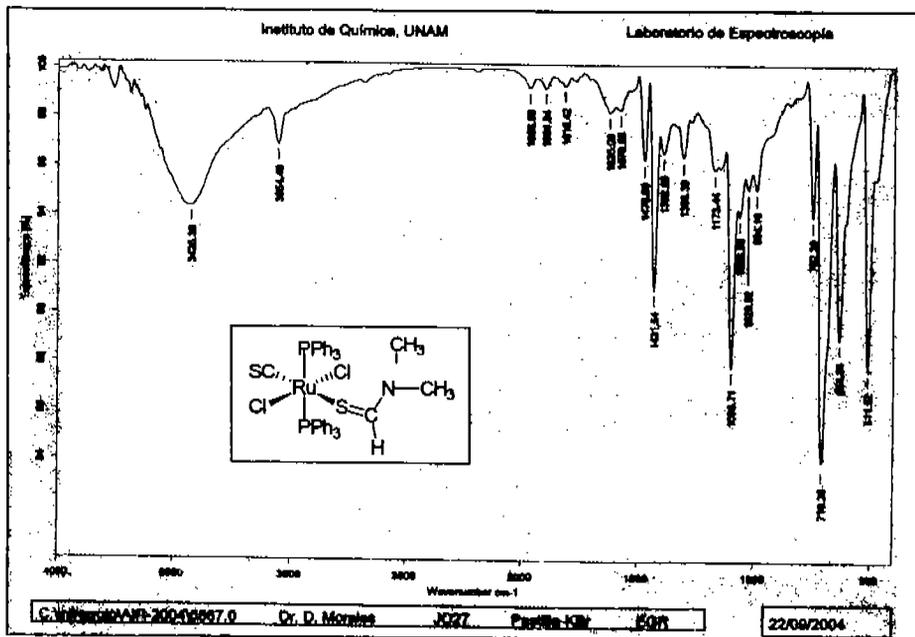


Figura 3.2.3.1. Espectro de infrarrojo en pastilla de KBr del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{dimetiltoformamida})(\text{PPh}_3)_2]$ .

### RMN-<sup>31</sup>P

El espectro de la RMN-<sup>31</sup>P (Figura 3.2.3.3) presenta una señal en  $\delta=42.29$  ppm, indicando que los dos átomos de fósforo de los ligantes trifenilfosfina son magnéticamente equivalentes y que se encuentran en posiciones mutuamente *trans*.

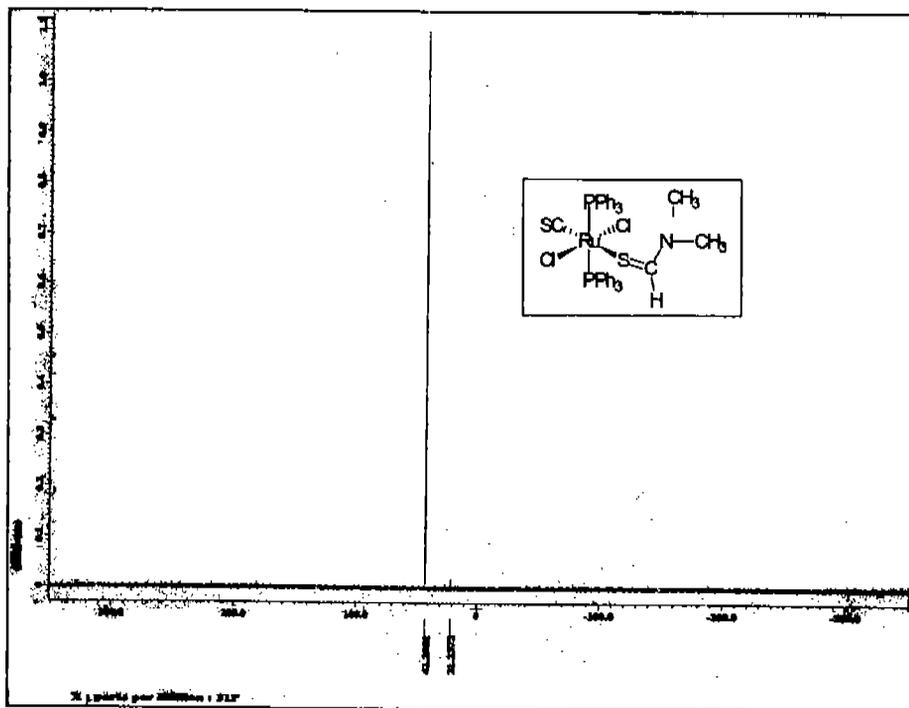


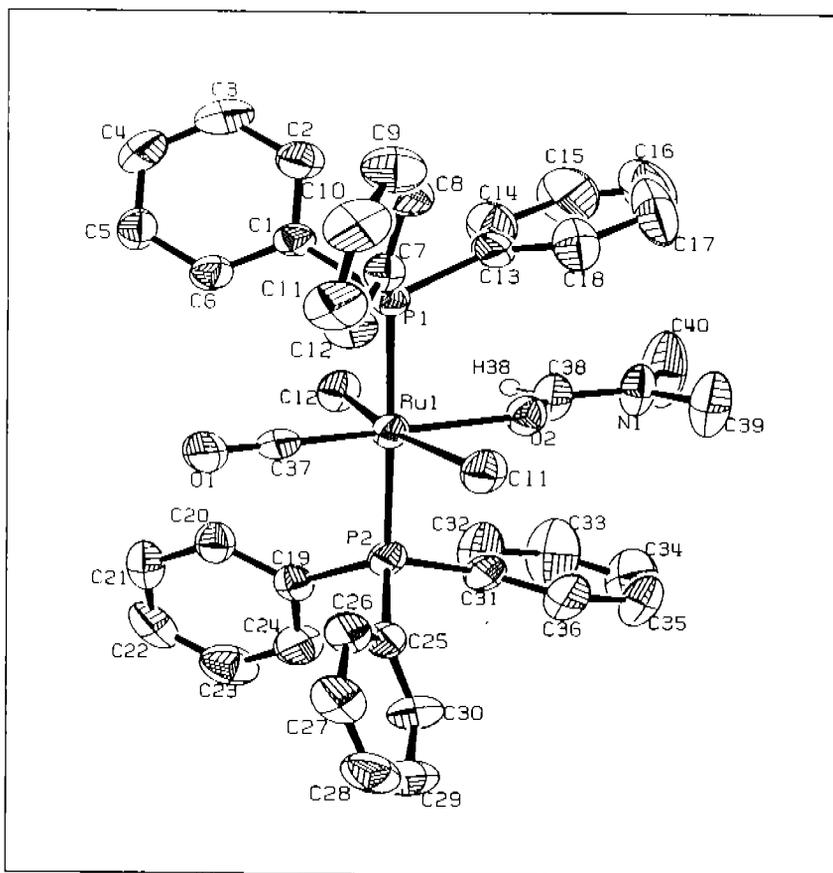
Figura 3.2.3.2. Espectro de RMN-<sup>31</sup>P en dimetiltoformamida para el compuesto [RuCl<sub>2</sub>(CS)(Dimetiltoformamida)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

## 3.2 Análisis cristalográficos

Los compuestos obtenidos también fueron caracterizados por medio de difracción de rayos-X de cristal único. Estos análisis permiten obtener datos que proporcionen información sobre sus características estructurales y los efectos que producen los ligantes sobre la estructura y acomodo de las moléculas en el estado sólido.

### 3.3.1 . $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ (1)

Se puede observar en la estructura cristalina (figura 3.3.1.1) del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  presenta una geometría octaédrica alrededor del átomo metálico.



*Figura 3.3.1.1. Estructura molecular del compuesto  $[RuCl_2(CO)(DMF)(PPh_3)_2]$  indicando el número de átomos de carbono. Los átomos de hidrógeno son omitidos para mayor claridad. La estructura ha sido dibujada al 50% de probabilidad.*

De ésta estructura podemos analizar las longitudes y los ángulos de enlace más relevantes (Tabla 1), los cuales nos proporcionan información sobre la geometría de la molécula.

**Tabla 1.** Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  (**1**).

Longitudes de enlace (Å)	Ángulos de enlace (°)
Ru(1)-C(37) 1.805(3)	C(37)-Ru(1)-O(2) 175.40(11)
Ru(1)-O(2) 2.1669(18)	C(37)-Ru(1)-P(1) 89.40(9)
Ru(1)-P(1) 2.3847(8)	O(2)-Ru(1)-P(1) 89.49(5)
Ru(1)-Cl(2) 2.3871(7)	C(37)-Ru(1)-Cl(2) 98.74(9)
Ru(1)-P(2) 2.3896(8)	O(2)-Ru(1)-Cl(2) 85.70(5)
Ru(1)-Cl(1) 2.4025(8)	P(1)-Ru(1)-Cl(2) 88.61(3)
O(1)-C(37) 1.145(3)	C(37)-Ru(1)-P(2) 90.66(9)
O(2)-C(38) 1.226(3)	O(2)-Ru(1)-P(2) 90.65(5)
N(1)-C(38) 1.313(3)	P(1)-Ru(1)-P(2) 177.34(3)
N(1)-C(39) 1.431(3)	Cl(2)-Ru(1)-P(2) 88.75(3)
N(1)-C(40) 1.447(4)	C(37)-Ru(1)-Cl(1) 94.83(9)
C(38)-H(38) 0.9300	O(2)-Ru(1)-Cl(1) 80.74(5)
	P(1)-Ru(1)-Cl(1) 91.87(3)
	P(2)-Ru(1)-Cl(1) 90.78(3)

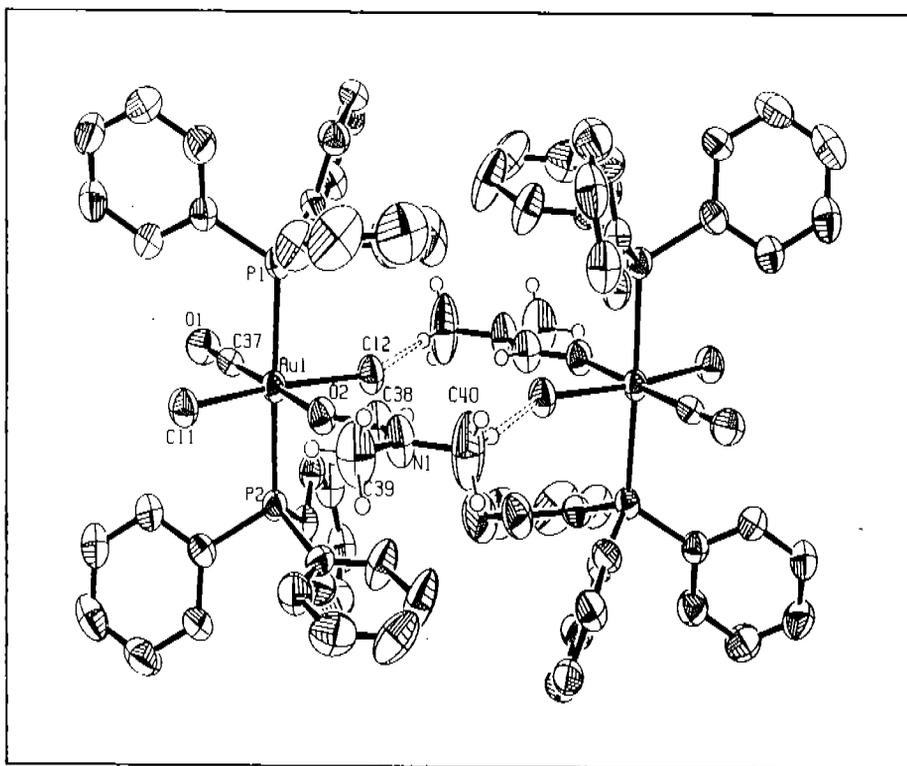
La esfera de coordinación de (**1**) está constituida por dos ligantes cloruro mutuamente *trans* en el plano ecuatorial, completando este plano un ligante carbonilo, y en la posición opuesta una molécula de DMF (coordinada a través del oxígeno). El octaedro está completado por dos ligantes  $\text{PPh}_3$  mutuamente *trans* en las posiciones axiales.

La longitud del enlace Ru-C(37) (compuesto **1**) es más corto (1.805 Å) en comparación con la distancia observada en el complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(4\text{-pic})(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>30</sup> (compuesto **a**), en donde el ligante 4-picolina (4-pic) está *trans* al CO, los dos cloruros están opuestos entre sí al igual que los dos grupos fosfina, la distancia Ru-CO del compuesto (**a**) es (2.01 Å), al igual que en el compuesto *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>31</sup> (compuesto **b**) se tiene una longitud Ru-CO de 1.96 Å, esta diferencia de longitud de enlace

se puede atribuir a que el ligante DMF del compuesto (1) interviene a que haya una mayor retrodonación en el enlace Ru-CO por lo que el enlace es más corto, verificándose en la longitud del enlace C-O, siendo más largo en el compuesto (1) teniendo como ligante la DMF O(1)-C(37) (1.145 Å) que en el compuesto (a) (C-O 1.10 Å) ó en el compuesto (b) (C-O 1.10 Å). Los enlaces Ru-Cl son más cortos, teniendo Ru(1)-Cl(2) (2.3871 Å) y Ru(1)-Cl(1) (2.4025 Å) en comparación con el compuesto (a) [Ru-Cl(1) 2.413 Å y Ru-Cl(2) 2.421 Å] y con el compuesto (b) Ru-Cl 2.43 Å. En la figura 3.3.1.1.1. se puede observar la interacción intermolecular Cl-H del compuesto (1).

También, las longitudes de enlace para [Ru(1)-P(1) 2.3847 Å y Ru(1)-P(2) 2.3896 Å] son ligeramente más cortas en el compuesto (1) comparando a las encontradas para el compuesto (a) [2.406 Å y 2.404 Å] y en el compuesto (b) 2.39 Å.

Lo que nos indican los valores de los ángulos es que el octaedro está ligeramente distorsionado. Los átomos de cloro están más cercanos a la molécula de DMF coordinada en el compuesto (1), lo cual se explica mediante la diferencia de las longitudes Ru-CO 1.805(Å) y Ru-O 2.1669(Å); el ángulo P(1)-Ru-P(2) está ligeramente distorsionado 177.34° en el mismo compuesto. Los ángulos P(1)-Ru-P(2), O-Ru-C(37), Cl(1)-Ru-O y Cl(2)-Ru-O(2) del compuesto (1) son muy similares a los equivalentes del compuesto [RuCl<sub>2</sub>(CO)(4-pic)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (a).



**Figura 3.3.1.1.1.** Estructura molecular de  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  (1) mostrando la interacción intermolecular Cl - H. Los átomos de hidrógeno en los anillos aromáticos han sido omitidos para mayor claridad.

### 3.3.2. $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMA})(\text{PPh}_3)_2]$ (2).

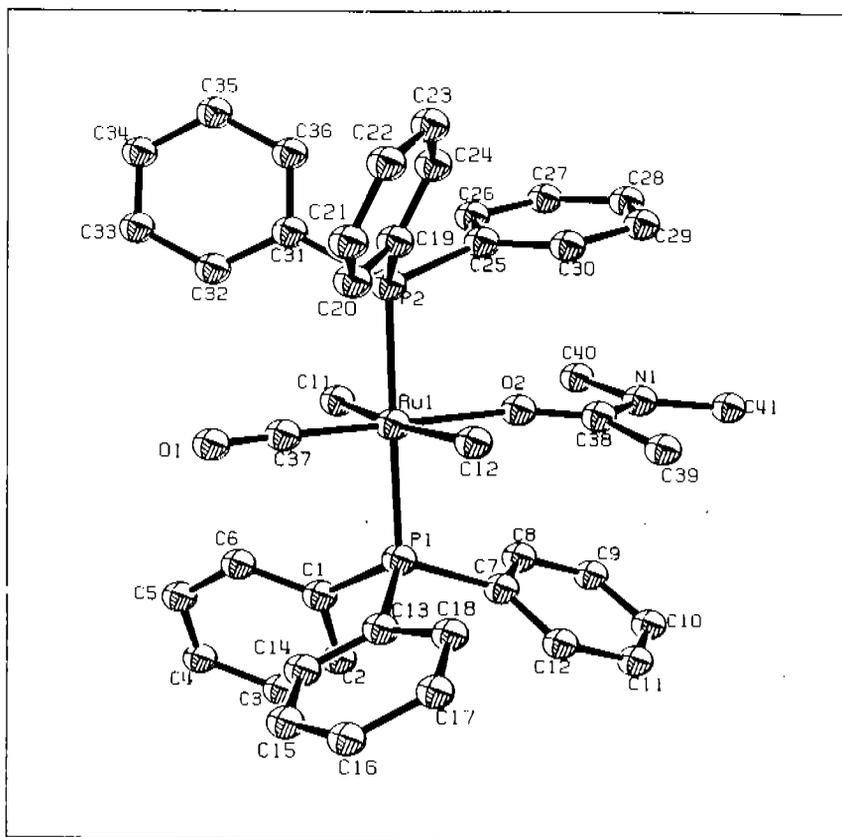
En el compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMA})(\text{PPh}_3)_2]$  (2) el átomo de rutenio(II) esta coordinado octaédricamente a dos átomos de Cl, un carbonilo y una molécula de dimetilacetamida mutuamente *trans*, mientras que las posiciones axiales son ocupadas por dos grupos trifenilfosfina.

La longitud de enlace Ru-C(37) del compuesto (2) es de 1.798 (Å), siendo más corto al encontrado en el compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(4\text{-pic})(\text{PPh}_3)_2]$  (a) (Ru-C 2.01 Å) y al *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (b) (Ru-C 1.96 Å). Esta observación se puede explicar mediante la influencia *trans* de la DMA en comparación con el ligante 4-pic del compuesto a y al CO del compuesto b. La longitud del enlace C-O en la DMA coordinada en el compuesto 2 es 1.236(10) Å es más larga que la distancia C(37)-O(1) 1.154 Å del mismo compuesto.

Los ángulos en el compuesto 2 L-M-L son cercanos a 90°, el ángulo Cl(37)-Ru-Cl(2) es de 171.96°, cuyos cloros están más cercanos a la molécula DMA (Tabla 2).

**Tabla 2.** Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto [RuCl<sub>2</sub>(CO)(DMA)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2).

Longitud de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru-C(37)	1.798(8)	C(1)-Ru-O(2)	1.79.5(3)
Ru-O(2)	2.149(5)	C(1)-Ru-Cl(2)	92.0(2)
Ru-Cl(2)	2.392(2)	O(2)-Ru-Cl(2)	88.34(14)
Ru-Cl(1)	2.403(2)	C(1)-Ru-Cl(1)	95.8(3)
Ru-O(1)	2.408(2)	O(2)-Ru-Cl(1)	83.85(14)
Ru-P(1)	2.410(2)	Cl(2)-Ru-Cl(1)	171.96(7)
Ru-P(2)	2.408(2)	C(1)-Ru-P(2)	90.7(3)
P(1)-C(7)	1.825(7)	O(2)-Ru-P(2)	88.83(14)
P(1)-C(1)	1.826(8)	Cl(2)-Ru-P(2)	90.15(7)
P(1)-C(13)	1.835(8)	Cl(1)-Ru-P(2)	87.77
C(37)-O(1)	1.154(9)	C(1)-Ru-P(2)	90.5(3)
C(38)-O(2)	1.236(10)	O(2)-Ru-P(1)	89.94(14)
N(21)-C(24)	1.429(11)	Cl(2)-Ru-P(1)	90.67(7)
		Cl(1)-Ru-P(1)	91.25(7)
		P(2)-Ru-P(1)	178.5(7)
		C(121)-P(1)-C(131)	105.9(3)



*Figura 3.3.2.1. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto  $[RuCl_2(CO)(DMA)(PPh_3)_2]$ . Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para una mejor claridad.*

### 3.3.3. $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (3).

La estructura de rayos-X del complejo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (3) se muestra en la figura 3.3.3.1. La tabla 3 enlista las longitudes de enlace para ésta molécula. El rutenio(II) está coordinado octaédricamente; en el plano ecuatorial se tienen dos átomos de cloro en posición mutuamente *cis* y dos ligantes carbonilo en posición mutuamente *cis*; en el plano axial se tienen dos ligantes  $\text{PPh}_3$  en posición mutuamente *trans*.

**Tabla 3.** Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (3).

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-C(2)	1.867(5)	C(2)-Ru(1)-C(1)	88.1(3)
Ru(1)-C(1)	1.866(5)	C(2)-Ru(1)-Cl(2)	178.31(18)
Ru(1)-Cl(2)	2.4232(12)	C(1)-Ru(1)-Cl(2)	90.17(19)
Ru(1)-P(2)	2.4255(12)	C(2)-Ru(1)-P(2)	92.38(15)
Ru(1)-P(1)	2.4409(12)	C(1)-Ru(1)-P(2)	91.02(14)
Ru(1)-Cl(1)	2.4480(11)	Cl(2)-Ru(1)-P(2)	87.63(4)
P(1)-C(3)	1.826(4)	C(2)-Ru(1)-P(1)	93.64(15)
P(1)-C(15)	1.830(4)	C(1)-Ru(1)-P(1)	89.76(14)
P(1)-C(9)	1.837(5)	Cl(2)-Ru(1)-P(1)	86.36(4)
P(2)-C(27)	1.827(4)	P(2)-Ru(1)-P(1)	173.94(4)
P(2)-C(33)	1.828(5)	C(2)-Ru(1)-Cl(1)	87.29(18)
P(2)-C(21)	1.829(4)	C(1)-Ru(1)-Cl(1)	175.42(19)
O(1)-C(1)	1.119(5)	Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	94.39(4)
O(2)-C(2)	1.125(5)	P(2)-Ru(1)-Cl(1)	88.78(4)
		P(1)-Ru(1)-Cl(1)	90.92(4)

Hay algunas diferencias en la longitud de enlaces en Ru-P(1) 2.4409 Å, Ru-Cl(1) 2.4480 Å, Ru-C(1) 1.866 Å y O(1)-C(1) 1.119 Å comparadas con el compuesto *trans*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(Bzl<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>31</sup> (c) siendo las siguientes; Ru-P(5) 2.398 Å, Ru-Cl(1) 2.4418 Å, Ru-C(1) 1.948 Å y O(1)-C(1) 1.122 Å, esto debido a la diferencia de los sustituyentes en la fosfina, indicando que la trifenilfosfina es un ligante π-aceptor más débil que la tribencilfosfina. Reflejándose en una longitud de enlace más larga Ru-P(1) para (3), permitiendo una mayor retrodonación en el enlace Ru-C(1), y por lo tanto una longitud de enlace más corta.

Comparando las distancias del compuesto *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3) con el complejo [RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(AsPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (c) se observa que la longitud de enlace en el fósforo [Ru(1)-P(1) 2.409 Å, Ru(1)-P(2) Å 2.4255 ] es más corta que con arsina [Ru-As(1) 2.4927 Å, Ru-As(2) 2.4855 Å], lo cual es esperado considerando los diferentes radios covalentes.

Los valores de los ángulos en 3 son C(2)-Ru-C(1) 88.1°, Cl(2)-Ru-Cl(1) 94.39°, P(2)-Ru-P(1) 173.94°, lo que nos indica que tenemos una octaedro ligeramente distorsionado.

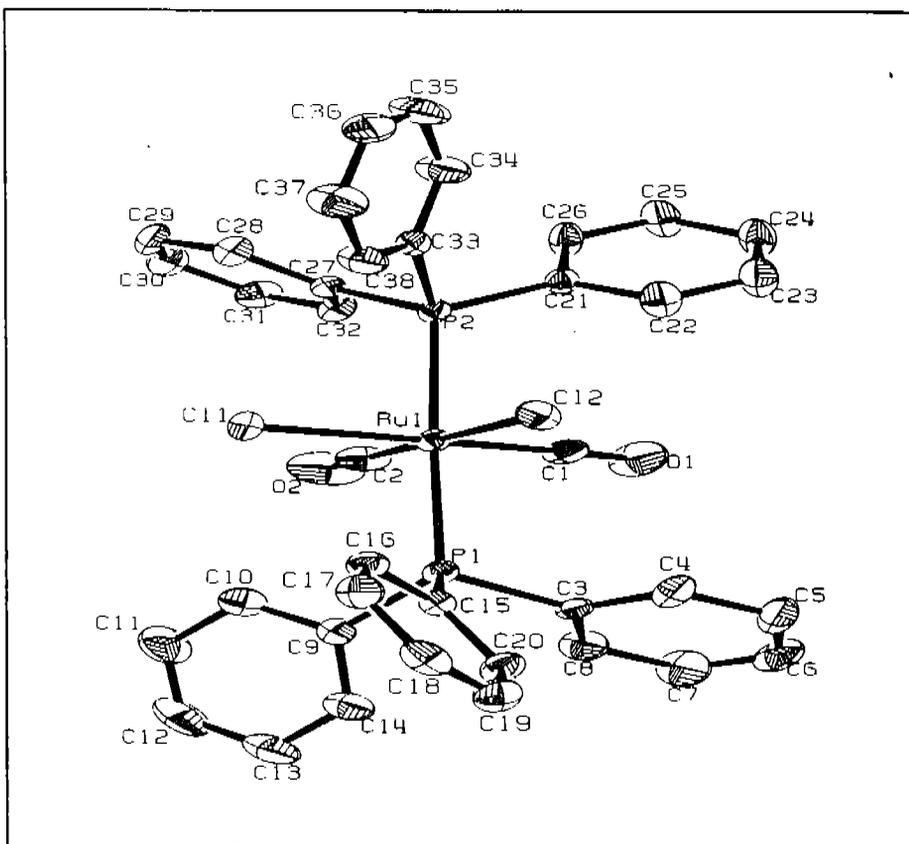


Figura 3.3.3.1. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ . Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para una mejor claridad.

### 3.3.4. $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ (4).

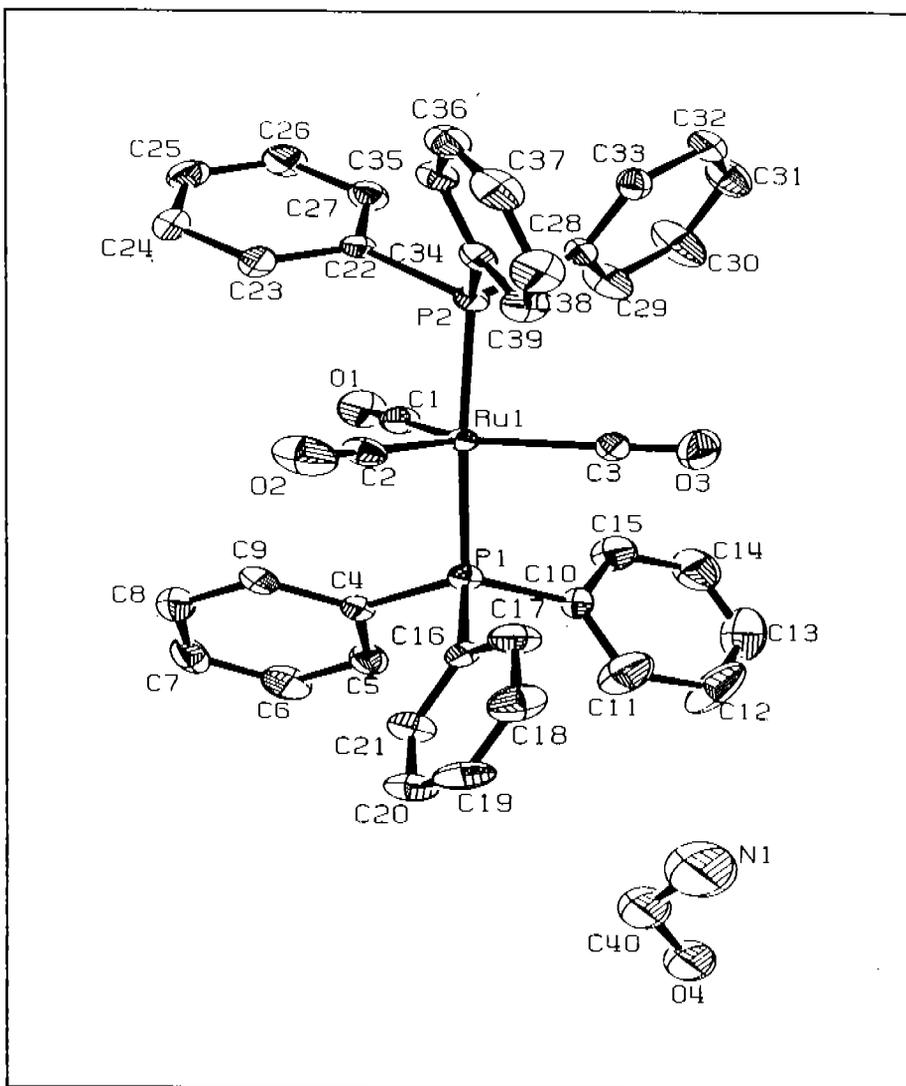
Se observa en la estructura cristalina (figura 3.3.4.1) que el compuesto  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  (4) presenta una geometría de bipirámide trigonal alrededor del átomo de rutenio. Ésta estructura se obtuvo de la reacción de la materia prima de rutenio  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  con formamida.

La esfera de coordinación de (4) está constituida por dos ligantes trifenilfosfina mutuamente opuestas en el plano axial. En el plano ecuatorial se tienen tres carbonilos.

**Tabla 4.** Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-C(1)	1.905(10)	C(1)-Ru(1)-C(2)	115.5(4)
Ru(1)-C(2)	1.934(9)	C(1)-Ru(1)-C(3)	127.9(4)
Ru(1)-C(3)	1.933(10)	C(2)-Ru(1)-C(3)	116.6(4)
Ru(1)-P(2)	2.340(2)	P(2)-Ru(1)-P(1)	172.67(7)
Ru(1)-P(1)	2.353(2)	O(1)-C(1)-Ru(1)	178.6(9)
O(1)-C(1)	1.146(10)	O(2)-C(2)-Ru(1)	177.5(8)
O(2)-C(2)	1.120(10)	O(3)-C(3)-Ru(1)	178.3(11)
O(3)-C(3)	1.085(10)		

Los ángulos de enlace del plano ecuatorial son los siguientes, C(1)-Ru(1)-C(2) 115.5° y C(1)-Ru(1)-C(3) 127.9°, el ángulo P(2)-Ru(1)-P(1) es de 172.67° (tabla 4); esto nos indica que la estructura presenta una geometría de bipirámide trigonal ligeramente distorsionada.



**Figura 3.3.4.1.** Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ . Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para una mejor claridad.

*CAPITULO CUATRO*

*CONCLUSIONES*

#### 4. Conclusiones

En éste trabajo se logró sintetizar y caracterizar compuestos carbonilados de rutenio a partir de la reacción de la materia prima  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  con los correspondientes disolventes orgánicos, observándose que la N,N'-dimetilformamida, N,N'-dimetilacetamida, formamida, N-metilformamida y N,N'-dimetiltioformamida actúan como fuente conveniente de monóxido de carbono o sulfuro de carbono.

Se obtienen altos rendimientos para éstos compuestos carbonílicos, lo que muestra que la metodología utilizada en éste trabajo es una ruta conveniente de un solo paso para la obtención de los compuestos carbonílicos organometálicos.

Se obtuvieron estructuras cristalinas de los productos de las reacciones hechas a partir de la DMF, DMA y Formamida, el compuesto dicarbonílico fue obtenido a través de la reacción con DMA y el compuesto tricarbonílico de la Formamida.

La importancia de la química del rutenio será incrementada desde el punto de vista industrial, debido a su eficiencia en selectividad y lo barato del metal comparado a otros metales preciosos como paladio y rodio, siendo ampliamente usados en procesos industriales.

*CAPITULO CINCO*

*PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL*

## 5. Procedimiento Experimental

### 5.1 Materiales y métodos

Las reacciones con N,N'-dimetilformamida (DMF) y N,N'-dimetilacetamida (DMA) fueron llevadas a cabo en línea doble vacío/N<sub>2</sub> con la técnica Schlenk. Las reacciones con formamida, N-metilformamida y N,N'-dimetiltioformamida se llevaron a cabo en tubos de resonancia J-Young. Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrómetro Nicolet-Magna 750 FT-IR. Los espectros de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P RMN fueron obtenidos en un espectrómetro JEOL GX300. Los desplazamientos químicos son reportados en ppm (a bajo campo) usando (CDCl<sub>3</sub>) como estándar interno. Los espectros de masas FAB<sup>+</sup> fueron obtenidos en un espectrómetro de masas JEOL JMS-SX102A operado a un voltaje acelerado de 10 Kv.

La N,N'-dimetilformamida, N,N'-dimetilacetamida, Formamida, N-metilformamida y N,N'-dimetiltioformamida fueron compradas en Aldrich Chemical Co. y usadas sin previa purificación.

Los disolventes utilizados diclorometano, hexano y acetona son de grado analítico.

### 5.2 Síntesis de la materia prima, diclorotrisfenilfosfina rutenio(II) [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

Se disuelven (0.2g) de RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O en metanol (50 mL) y se agrega un exceso de trifenilfosfina (1.2 g), después de mantenerlo en agitación la disolución es filtrada y la disolución café oscura se pone en agitación bajo nitrógeno por 24 horas. Los cristales resultantes de color café oscuro son lavados con metanol y dietiléter y secados al vacío (60°) por 12 horas se obtiene un 70 % de rendimiento. El compuesto resultante es insoluble en agua, éter y escasamente soluble en metanol.

### 5.3 Reacción del complejo de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ con DMF.

Se pesan 50 mg (0.052mmol) de la materia prima,  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ , se vacía en un matraz Schlenk se purga en la línea de vacío y posteriormente se le agregan 10 mL (0.13 mmol) de DMF previamente desgasificada. Se deja a reflujo durante 3 horas, lográndose pasar de una coloración café oscuro a una disolución de color amarilla clara.

Una vez a temperatura ambiente, se evapora el disolvente de la disolución en un rotavapor a una temperatura aproximada de 70 °C, obteniéndose un sólido amarillo el cual se disuelve con diclorometano y se precipita con hexano. El sólido se recupera por filtración a gravedad; obteniendo el producto deseado  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  como un sólido amarillo y un rendimiento del 93% (38 mg).

### 5.4 Reacción del complejo de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ con DMA

El procedimiento experimental es el mismo que el utilizado para la síntesis del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ . Se obtiene el compuesto deseado  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMA})(\text{PPh}_3)_2]$  de color amarillo, a partir de la reacción de  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  con DMA a reflujo durante 3 horas, con un rendimiento del 89% (38 mg).

El complejo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  es obtenido de la reacción de la materia prima de rutenio  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  con DMA a través del mismo procedimiento experimental que se ha llevado a cabo sólo que la reacción se deja a reflujo durante 5 horas y el producto obtenido es de color blanco.

### 5.5 Reacción del complejo de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ con formamida

Se pesan 20 mg (0.02 mmol) de la materia prima  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  se vacía en un tubo de resonancia J-Young y se le agrega 1mL (0.025 mmol) de formamida, se mantiene el tubo de resonancia en nitrógeno líquido y se extrae el oxígeno del tubo con vacío. Se deja reaccionando durante 40 minutos a 173 °C, obteniéndose una disolución amarilla con precipitado amarillo, que se asigna al compuesto  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

### 5.6 Reacción del complejo de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ con Metilformamida y Dimetiltioformamida

El procedimiento experimental es el mismo que el utilizado en la reacción con formamida solo difiere en el tiempo de reacción. En la reacción de la materia prima de rutenio con N-metilformamida se obtiene el compuesto  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  como un sólido amarillo; esto se obtiene dejando la reacción durante 20 minutos a 176 °C.

El compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{CS})(\text{Dimetiltioformamida})(\text{PPh}_3)_2]$  se obtiene a través de la reacción del complejo de rutenio con dimetiltioformamida, obteniéndose un sólido café, la reacción se deja durante 3 horas a 173 °C.

*ANEXOS*

**Anexo A      Artículo publicado.**

Como resultado de este trabajo se produjo una publicación: Valente Gómez-Benítez, Jessica Olvera Mancilla, Simón Hernández Ortega, David Morales Morales. *Journal of Molecular Structure*.689 (2004) 137.

## High yield carbonylation of $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ using dimethylformamide (DMF) as convenient source of CO. The X-ray crystal structure of $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$

Valente Gómez-Benítez, Jessica Olvera-Mancilla,  
Simón Hernández-Ortega, David Morales-Morales\*

*\*Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Circuito Exterior, Coyoacán, 04510 México City, México*

Received 3 October 2003; revised 4 November 2003; accepted 4 November 2003

### Abstract

The complex  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ , was easily synthesized in high yield from  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  and DMF as source of CO. The carbonylated specie has been characterized by X-ray structural analysis.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

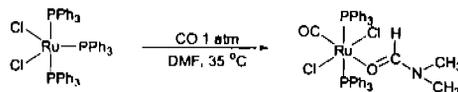
**Keywords:** Ruthenium complexes; CO-complexes; Carbonylation reactions; DMF activation; Crystal structures; CO abstraction

### 1. Introduction

The choice for the most adequate starting material for a specific reaction is perhaps the very first question to answer before any reaction may take place in a synthetic research laboratory. Thus, the design and synthesis of complexes able to provide the desired product is a continuous topic of research. This is particularly true for Ruthenium, having multiple applications and due to its low cost envisioned as the most desirable transition metal for homogeneous catalysis [1]. It is precisely in this field where starting materials containing labile molecules (e.g. solvent molecules) become important, since they can provide preformed coordination sites otherwise difficult to form if strong coordinating ligands are present [2]. Another desirable characteristic for this sort of complexes is that they have to be easy to synthesize, thus, starting materials containing molecules such as DMSO, MeCN, THF, etc. have been the choice. The desired complexes being easily synthesized by plain reflux in the aforementioned solvents. Moreover, the final product in these reactions often include ligands sensitive enough to provide

through simple analysis (e.g. NMR, infrared) information regarding whether the desired reaction has proceeded or not. In this sense, the carbonyl group has been one of the most studied ligands, [3] due to the fact that is very sensitive to electronic density changes and it is easily identifiable by IR or NMR techniques. However, species containing carbonyl ligands often involve the handling of poisonous CO gas, [4] therefore methods for the synthesis of these species using alternative CO sources are desirable. Thus, we would like to report here that the extremely attractive starting material  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>1</sup> can be synthesized quantitatively by simply refluxing  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  in DMF [6].

<sup>1</sup> Although the complex  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  (1) has already been identified by James and Co-workers [5] the method employed for the synthesis of (1) still uses CO (1 atm) as source of the carbonyl ligand, and the complex was not crystallographically characterized. In fact in this paper it is assumed that the CO ligand is product of the addition of the CO gas and not from the activation of the DMF.



\* Corresponding author. Tel.: +52-555-622-4514; fax: +52-555-616-2217.

E-mail address: [damor@servidor.unam.mx](mailto:damor@servidor.unam.mx) (D. Morales-Morales).

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and methods

Unless stated otherwise, all reactions were carried out under an atmosphere of dinitrogen using conventional Schlenk glassware. The IR spectra were recorded on a Nicolet-Magna 750 FT-IR spectrometer as nujol mulls. The  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were recorded on a JEOL GX300 spectrometer. Chemical shifts are reported in ppm down field of TMS using the solvent ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 7.27$ ) as internal standard.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were recorded with complete proton decoupling and are reported in ppm using 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  as external standard. Elemental analyses were determined on a Perkin-Elmer 240. Positive-ion FAB mass spectra were recorded on a JEOL JMS-SX102A mass spectrometer operated at an accelerating voltage of 10 Kv. Samples were desorbed from a nitrobenzyl alcohol (NOBA) matrix using 3 KeV xenon atoms. Mass measurements in FAB are performed at a resolution of 3000 using magnetic field scans and the matrix ions as the reference material or, alternatively, by electric field scans with the sample peak bracketed by two (polyethylene glycol or cesium iodide) reference ions. The  $\text{N,N}'$ -dimethylformamide (DMF) was purchased from Aldrich Chemical Co. and used without further purification. The complex  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  [7] was prepared according to published procedures.

### 2.2. Synthesis of $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ (1)

A solution  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (50 mg, 0.052 mmol) in DMF (30  $\text{cm}^3$ ) was set to reflux for 2.0 h. After the prescribed time the resulting solution was evaporated in a rotovapor and the yellow residue recrystallized from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$  to yield a microcrystalline yellow powder of 1. Yield 39 mg (93%).

### 2.3. Data Collection and refinement for $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ (1)

A crystalline yellow prism of  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ , grown from a DMF saturated solution of 1 was glued to a glass fiber. The X-ray intensity data were measured at 291 K on a Bruker SMART APEX CCD-based X-ray diffractometer system equipped with a Mo-target X-ray tube ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). The detector was placed at a distance of 4.837 cm. from the crystal. A total of 1800 frames were collected with a scan width of  $0.3^\circ$  in  $\omega$  and an exposure time of 10 s/frame. The frames were integrated with the Bruker SAINT software package using a narrow-frame integration algorithm. The integration of the data using a triclinic unit cell yielded a total of 15088 reflections to a maximum  $2\theta$  angle of  $50.00^\circ$  ( $0.93 \text{ \AA}$  resolution), of which 6424 were independent ( $R_{\text{int}} = 3.79\%$ ,  $R_{\text{sig}} = 6.06\%$ ) and 4401 were greater than  $2\sigma(F^2)$ . Analysis of the data showed negligible decay during data collection. The structure was solved by Patterson method

Table 1

Summary of crystal structure data for compound  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  (1)

Empirical formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Ru}$
Formula weight	797.62
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 $\text{ \AA}$
Crystal system	Triclinic
Space group	$P - 1$
Unit cell dimensions	$a = 11.7834(6) \text{ \AA}$ , $\alpha = 70.810(1)^\circ$ $b = 12.7571(7) \text{ \AA}$ , $\beta = 86.480(1)^\circ$ $c = 13.3405(7) \text{ \AA}$ , $\gamma = 75.007(1)^\circ$
Volume	$1828.8(2) \text{ \AA}^3$
Z	2
Density (calculated)	1.448 $\text{g/cm}^3$
Absorption coefficient	$0.698 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	816
Crystal size	$0.20 \times 0.14 \times 0.10 \text{ mm}$
$\theta$ range for data collection	$1.75\text{--}25.00^\circ$
Index ranges	$-13 \leq h \leq 14$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-15 \leq l \leq 15$
Reflections collected	15088
Independent reflections	6424 [R(int) = 0.0379]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data/restraints/parameters	6424/0/435
Goodness-of-fit on $F^2$	0.949 <sup>a</sup>
Final R indices	$R1 = 0.0328$ , $wR2 = 0.0534^b$
$ I  > 2\sigma(I)$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0438$ , $wR2 = 0.0551^b$
Largest diff. peak and hole	$0.622 \text{ and } -0.378 \text{ e \AA}^{-3}$

<sup>a</sup>  $S = [w(F_o)^2 - (F_c)^2]^2 / (n - p)^{1/2}$  where  $n$  = number of reflections and  $p$  = total number of parameters.

<sup>b</sup>  $R1 = |F_o - F_c|/F_o$ ,  $wR2 = [w(F_o)^2 - (F_c)^2]^{1/2} / w(F_o)^2$ .

using SHELXS-97 [8] program. The remaining atoms were located via a few cycles of least squares refinements and difference Fourier maps, using the space group  $P - 1$ , with  $Z = 2$ . Hydrogen atoms were input at calculated positions, and allowed to ride on the atoms to which they are attached. Thermal parameters were refined for hydrogen atoms on the phenyl groups using a  $U_{\text{eq}} = 1.2 \text{ \AA}^2$  precedent atom. The final cycle of refinement was carried out on all non-zero data using SHELXL-97 [9] and anisotropic thermal parameters for all non-hydrogen atoms. The details of the structure determination are given in Table 1 and selected bond lengths ( $\text{ \AA}$ ) and angles ( $^\circ$ ) in Table 2. The numbering of the atoms is shown in Fig. 1 (ORTEP) [10].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Synthesis of $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ (1)

By setting to reflux a solution of  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  in DMF for 2.0 h. the product  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  (1) can be isolated as a yellow microcrystalline powder in quantitative yield. Infrared analysis of a sample of 1 affords a spectrum

Table 2  
Selected Bond lengths and angles for  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  (1)

Bond lengths (Å)		Angles (°)	
Ru(1)–C(37)	1.805(3)	C(37)–Ru(1)–O(2)	175.40(11)
Ru(1)–O(2)	2.1669(18)	C(37)–Ru(1)–P(1)	89.40(9)
Ru(1)–P(1)	2.3847(8)	O(2)–Ru(1)–P(1)	89.49(5)
Ru(1)–Cl(2)	2.3871(7)	C(37)–Ru(1)–Cl(2)	98.74(9)
Ru(1)–P(2)	2.3896(8)	O(2)–Ru(1)–Cl(2)	85.70(5)
Ru(1)–Cl(1)	2.4025(8)	P(1)–Ru(1)–Cl(2)	88.61(3)
O(1)–C(37)	1.145(3)	C(37)–Ru(1)–P(2)	90.66(9)
O(2)–C(38)	1.226(3)	O(2)–Ru(1)–P(2)	90.65(5)
N(1)–C(38)	1.313(3)	P(1)–Ru(1)–P(2)	177.34(3)
N(1)–C(39)	1.431(3)	Cl(2)–Ru(1)–P(2)	88.75(3)
N(1)–C(40)	1.447(4)	C(37)–Ru(1)–Cl(1)	94.83(9)
C(38)–H(38)	0.9300	O(2)–Ru(1)–Cl(1)	80.74(5)
		P(1)–Ru(1)–Cl(1)	91.87(3)
		Cl(2)–Ru(1)–Cl(1)	166.43(3)
		P(2)–Ru(1)–Cl(1)	90.78(3)
		C(35)–C(36)–H(36)	119.7(5)
		O(1)–C(37)–Ru(1)	178.8(3)
		C(38)–O(2)–Ru(1)	134.1(2)
		C(38)–N(1)–C(39)	120.7(3)
		C(38)–N(1)–C(40)	123.1(3)
		C(39)–N(1)–C(40)	116.2(2)
		O(2)–C(38)–N(1)	123.8(3)
		O(2)–C(38)–H(38)	118.1

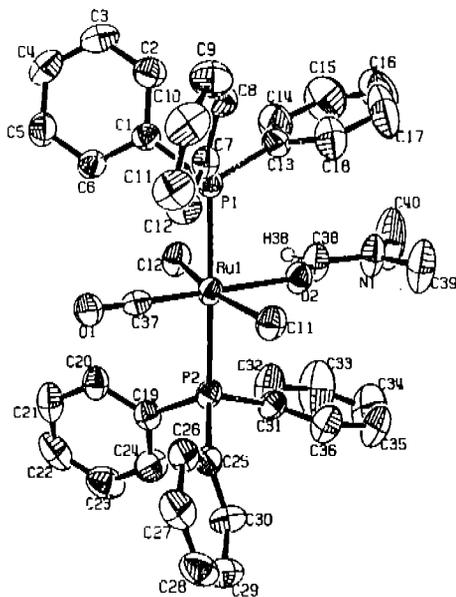


Fig. 1. The molecular structure of  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  indicating the numbering of the atoms. Hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids have been drawn at 50% probability.

which exhibits two distinctive bands for the two different types of carbonyl present in the molecule, one at  $1917.6 \text{ cm}^{-1}$  due to the presence of the CO ligand and the other at  $1639.4 \text{ cm}^{-1}$  corresponding to the CO moiety present in the DMF molecule coordinated to the ruthenium center. Analysis by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy offers further information, the spectra shows signals in the region of  $\delta$  7.25–7.60 ppm due to the presence of the aromatic rings of the triphenylphosphine ligands in the complex, additionally two singlets can be clearly appreciated at  $\delta$  2.87 and 2.77 ppm due to the presence of the methyl groups at the amide moiety in the coordinated DMF, the fact that we are observing two different signals for the methyl groups suggest both methyl groups to be in a slightly different magnetic environments. A signal due to the proton of the DMF is observed at  $\delta$  7.60 ppm. The  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of 1 shows a single signal at  $\delta$  34.5 ppm which is in agreement with the proposed structure where the two phosphorus centers are magnetically equivalent by being arranged in a mutually *trans* conformation. The FAB<sup>+</sup>-MS spectrum shows a peak corresponding to the  $[\text{M}-\text{DMF}-\text{Cl}]^+$  at 689 *m/z* with the adequate isotope distribution, [11]. Other important fragments can be observed at 654 and at 625 *m/z* due to the consecutive loss of the remaining Cl and CO ligands, respectively.

### 3.2. The crystal structure of $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ (1)

Crystals of complex 1 were obtained by slow evaporation from a saturated solution of 1 in DMF as yellow prisms. The X-Ray crystal structure analysis shows the Ru center to be in a slightly distorted octahedral environment (Fig. 1). The coordination sphere of 1 is constituted by two mutually *trans* chloride ligands in the equatorial plane, completing this plane a carbonyl ligand having a *trans* O-coordinated DMF molecule. The octahedron is completed by two mutually *trans* PPh<sub>3</sub> ligands in the axial positions, conferring a 'dumbbell' like shape to the molecule with large ends due to the PPh<sub>3</sub> ligands and a narrow waist occupied by the small equatorial substituents. The Ru–Cl lengths Ru(1)–Cl(1) 2.4025(8) and Ru(1)–Cl(2) 2.3871(7) Å are smaller in comparison with those found in  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2)(\text{PCy}_3)_2(\eta^1\text{-O C}(\text{NMe}_2)\text{Me})]$  [12] [Ru–Cl(1) 2.423(4) and Ru–Cl(2) 2.428(6) Å] and  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(4\text{-pic})(\text{PPh}_3)_2]$  4-pic = 4-picoline [13] [Ru–Cl(1) 2.413(4) and Ru–Cl(2) 2.421(4) Å]. The Ru–CO [Ru(1)–C(37) 1.805(3) Å] distance is also considerable shorter in comparison with those observed for other Ru-carbonyl complexes like  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{BzPPh}_2)_2]$  [13] [Ru–C(1) 1.869(7) Å], this can be rationalize in terms of the difference in *trans* influence exerted by the different ligands, since in  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{BzPPh}_2)_2]$  [13] the Cl *trans* influence is stronger than that exerted by the DMF ligand in 1. The Ru–P lengths [Ru(1)–P(1) 2.3847(8) and Ru(1)–P(2) 2.3896(8) Å] are also slightly shorter in comparison with those found in  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(4\text{-pic})(\text{PPh}_3)_2]$  [13] [Ru–P(1)

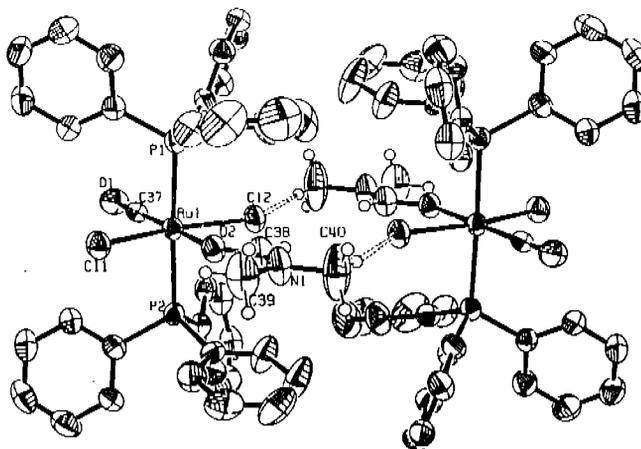


Fig. 2. The molecular structure of  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  showing the intermolecular  $\text{Cl}\cdots\text{H}$  interaction. Hydrogen atoms on the aromatic rings have been omitted for clarity. The thermal ellipsoids have been drawn at 50% probability.

2.406(4) and  $\text{Ru}-\text{P}(2)$  2.404(4) Å;  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{BzPPh}_2)_2]$  [14]  $[\text{Ru}-\text{P}(1)$  2.410(2) and  $\text{Ru}-\text{P}(2)$  2.410(2) Å] and  $[\text{Ru}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  [15]  $[\text{Ru}-\text{P}(1)$  2.402(2) and  $\text{Ru}-\text{P}(2)$  2.411(2) Å]. The  $\text{Ru}(1)-\text{O}(2)$  2.1669(18) bond distance is within the expected value. The main distortion from the octahedral geometry is given by the chloride atoms which bend away from the carbonyl group  $[\text{Cl}(1)-\text{Ru}(1)-\text{Cl}(2)]$ , this causing all other angles  $[\text{C}(37)-\text{Ru}(1)-\text{Cl}(2)$  98.74(9)°;  $\text{O}(2)-\text{Ru}(1)-\text{Cl}(2)$  85.70(5)°;  $\text{C}(37)-\text{Ru}(1)-\text{Cl}(1)$  94.83(9)°;  $\text{O}(2)-\text{Ru}(1)-\text{Cl}(1)$  80.74(5)°] in the equator of the molecule to be different from 90°. The angle  $\text{C}(38)-\text{O}(2)-\text{Ru}(1)$  134.1(2)° is bigger in comparison with that observed in the carbamoyl complex  $[\text{Ru}(\text{H})_2\text{Cl}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{NMe}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ , [16] clearly indicating the coordination of the DMF in **1** to be  $\text{O}-\eta^1$ . It is noteworthy that apparently, the solid state structure is stabilized by chlorine–hydrogen intermolecular interactions (Fig. 2).

Efforts aimed to explore the possibility of using this system in carbonylation reactions of organic substrates is currently under investigation in our group.

#### 4. Supplementary material

Crystallographic information of the complex has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center as supplementary publication number CCDC 211357. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax +44-1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

#### Acknowledgements

V. G.-B. and J. O.-M. would like to thank CONACYT for financial support. We would like to thank Chem. Eng. Luis Velasco Ibarra, M. Sc. Francisco Javier Pérez Flores and QFB, Ma del Rocío Patiño for their invaluable help in the running of the FAB-Mass and Infrared Spectra. The support of this research by CONACYT (J41206-Q) is gratefully acknowledged.

#### References

- [1] (a) See for instance T. Kondo, T. Mizudo, *Curr. Org. Chem.* 6 (2002) 1163.  
(b) S.I. Murahashi, H. Takaya, T. Nozaki, *Pure. Appl. Chem.* 74 (2002) 19.
- [2] (a) J.S. Varshavsky, N.V. Kiseleva, T.G. Cherkasova, N.A. Buzina, *J. Organomet. Chem.* 31 (1971) 119.  
(b) B.R. James, L.D. Markham, B.C. Hul, G.L. Rempel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973) 2247.
- [3] See for instance the determination of the electronic parameter of phosphines, C.A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313.
- [4] See for instance J.A. McCleverty, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* 20 (1990) 84.
- [5] B.R. James, L.D. Markham, B.C. Hul, G.L. Rempel, *Dalton Trans.* (1973) 2247.
- [6] (a) For the description of similar processes involving the abstraction of CO from DMF with different transition metals see for instance A. Rusina, A.A. Vlček, *Nature* 206 (1965) 295.  
(b) Y. Varshavskii, T.G. Cherkasova, *Russ. J. Inorg. Chem.* 12 (1967) 899.  
(c) Y. Varshavskii, N.V. Kiseleva, T.G. Cherkasova, N.A. Buzina, *J. Organomet. Chem.* 31 (1971) 119.  
(d) E. Kwaskowaka-Chec, J.J. Zlotowski, *Trans. Met. Chem.* 8 (1983) 103.

- (e) E. Kwaskowska-Chec, J.J. Ziókowski, *Trans. Met. Chem.* 16 (1991) 202.
- (f) F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron* 4 (1985) 357.
- (g) A.M. Trzeciak, J.J. Ziókowski, *Inorg. Chim. Acta* 15 (1985) 96.
- (h) J.P. Collman, C.T. Sears Jr., M. Kubota, *Inorg. Synth.* 11 (1969) 101.
- (i) R.G. Goel, W.O. Ogini, *Organometallics* 1 (1982) 654.
- (j) R. G. Ogel, R.G. Montemayor, W.O. Ogini, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3629.
- (k) D.J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980) 1213.
- (l) D.J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980) 1213.
- (m) M. Clear, J.M. Kelly, C.M. O'Connell, J.G. Vos, C.J. Cardin, S.R. Costa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980) 750.
- (n) R.F. Jones, D.J. Cole-Hamilton, *Inorg. Chim. Acta.* (1981) L3.
- (o) D. Choufary, R.F. Jones, G. Smith, D.J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1982) 1143.
- (p) J.M. Kelly, C.M. O'Connell, J.G. Vos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 253.
- (q) B.P. Sullivan, D.J. Salmon, T.T. Meyer, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3334.
- (r) R.J. Foster, A. Boyle, J.G. Vos, R. Haza, A.J.G. Dijkhuis, R.A.G. de Graeff, J.G. Haasnoot, R. Prins, J. Rudijsk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990) 121.
- (s) I.R. Balrd, S.J. Rettig, B.R. James, K.A. Skov, *Can. J. Chem.* 76 (1998) 1379.
- (t) T. Tatumai, H. Tomimaga, M. Hidai, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* 215 (1981) 67.
- (u) M.J. Camenzind, B.R. James, D. Dolphin, J.W. Sparapany, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3054.
- (v) P. Serp, M. Hernandez, B. Richard, P. Kalck, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 2327.
- [7] P.S. Hallman, T.A. Stephenson, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* 12 (1970) 238.
- [8] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [9] G.M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [10] L.J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565.
- [11] J. J. Manura, D. J. Manura, Isotope Distribution Calculator, Scientific Instrument Service. (1996). Web service <http://www.slswab.com/mstools.htm>.
- [12] S.D. Drouin, G.P.A. Yap, D.E. Fogg, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 5412.
- [13] K. Wohnrath, A.A. Badjra, A.G. Ferreira, J. Zukerman-Schpector, L.A.A. de Oliveira, E.E. Castellanos, *Polyhedron* 17 (1998) 2013.
- [14] L.M. Wilkes, J.H. Nelson, J.P. Mitchell, M.W. Babich, W.C. Riley, B.J. Helland, R.A. Jacobson, M.Y. Cheng, K. Seff, L.B. McCusker, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1376.
- [15] D.B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, *J. Organomet. Chem.* 596 (2000) 144.
- [16] J.N. Cosler III, J.C. Huffman, K.G. Caulton, *Organometallics* 19 (2000) 3569.

Anexo B. Parámetros de estructuras cristalinas de los compuestos de rutenio sintetizados.

Compuesto	[RuCl <sub>2</sub> (CO) (DME) (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru 797.62	[RuCl <sub>2</sub> (CO) (DMA) (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] C <sub>41.5</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru 854.11
Formula empirica		
Peso formula	797.62	854.11
Temperatura K	291(2)	296(2)
Longitud de onda	0.71073 Å	0.71073
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclinico
Grupo espacial	P-1	C2/c
Dimensiones celda unitaria		
a (Å)	11.7834(6)	19.402(3)
b (Å)	12.7571(7)	18.305(2)
c (Å)	13.3405(7)	23.969(5)
α (°)	70.810(1)	
β (°)	86.480(1)	109.75(1)
γ (°)	75.007(1)	
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1828.8(2)	8012(2)
Z	2	8
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.448	1.416
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.698	0.707
F(000)	816	3496
Tamaño de cristal (mm)	0.20 x 0.14 x 0.10	0.11x0.12x0.16
Rango θ	1.75 a 25°	
Rangos index	-13<=h<=14, -15<=k<=15, -15<=l<=15	0<=h<=23, 0<=k<=21, -28<=l<=26
Número total de reflexiones	15088	7248
Reflexiones independientes	6424 [R(int) = 0.0379]	7026 [R <sub>int</sub> =0.0801]
Absorción correcciones	Ninguna	
Restricción de parámetros	6424/0/435	7026/3/474
Ajustes en F <sup>2</sup>	0.949	1.002
Índice R	R1 = 0.0458, WR2 = 0.0551	R1 = 0.1373, WR2 = 0.1707
Índice R final	R1 = 0.0328, WR2 = 0.0534	R1 = 0.0541, WR2 = 0.1278

Anexo B. Parámetros de estructuras cristalinas de los compuestos de rutenio sintetizados.

Compuesto	[Ru(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[RuCl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
Formula empírica	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> .66P <sub>2</sub> Ru	C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru
Peso fórmula	739.60	752.53
Temperatura K	293(2) K	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclinico	Ortorrombico
Grupo espacial		
Dimensiones celda unitaria		
a (Å)	10.0799(8)	18.773(1)
b (Å)	13.676(1)	16.602(1)
c (Å)	15.406(1)	22.204(1)
α (deg.)	65.752(2)	90
β (deg.)	87.119(2)	90
γ (deg.)	73.916(2)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1855.7(2)	6920.3(6)
Z	2	8
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.324	1.445
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.546	0.733
F(000)	756	3056
Tamaño de cristal (mm)	0.318 x 0.284 x 0.026	0.276x0.248x0.064
Rango θ	1.45 a 25.00°	1.83 a 28°
Rangos index	-11<=h<=11, -16<=k<=16, -18<=l<=18	-24<=h<=24, -21<=k<=21, -29<=l<=29
Número total de reflexiones	6532 [R(int) = 0.0924]	69140
Reflexiones independientes	6532 / 0 / 430	8360 [R(int) = 0.1116]
Restricción de parámetros	1.012	8360 / 0 / 406
Ajustes en R <sup>2</sup>		0.995
Índice R	R1 = 0.1277, wR2 = 0.2182	R1=0.1164, wR2=0.1127
Índice R final	R1 = 0.0849, wR2 = 0.1908	R1=0.0620, wR2=0.0972

## 6. Bibliografía

- 1.- Bateson, J.H.; Mitchell, M.B. *Organometallic Reagents in Organic Synthesis*. Academic Press: London. 1994.
- 2.- Albert Cotton y Geoffrey Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. 5ta edición. Editorial Wiley-Interscience publication. 1988.
- 3.- B. Cornils, W.A. Herrmann. *Journal of Catalysis*. 216 (2003) 23-31.
- 4.- T. Naota, H. Takaya, S.-I. Muráis. *Chemical Review*. 98 (1998) 2599.
- 5.- Kohtaro Osakada, Hidetake Ishii. *Inorganica Chimica Acta*. 357 (2004) 3007.
- 6.- C. Bianchini, F. Zanobini, S. Aime, R. Gobetto, R. Psaro, L. Sordelli. *Organometallics*. 12 (1993) 4757.
- 7.- J. Arce, S. Aime, W. Dastrú, R. Gobetto. *Organometallics*. 13 (1994) 4232.
- 8.- S. Aime, W. Dastrú, R. Gobetto, J. Krause, E. Sappa. *Organometallics*. 14 (1995) 3224.
- 9.- T.A. Stephenson y G. Wilkinson, *Journal Inorganic Nuclear Chemistry*. 28, (1966). 945.
- 10.- B.R. James, L.D. Markham, B.C. Hui, G.L. Rempel, *Dalton trans.* (1973), 2247.
- 11.- L.M. Wilkes, J.H. Nelson, J.P. Mitchener, M.W. Babich, W.C. Riley, B.J. Helland, R.A. Jacobson. M.Y. Cheng, K. Seff, L.B. McCusker. *Inorganic Chemistry*. 21 (1982) 1376.
- 12.- Tsuji, Y. Yoshii, S. Ohsumi, T. Kondo, T. Watanabe, Y. *Journal Organometallic Chemistry*. 331 (1987) 379.
- 13.- Kondo, T.; Kotachi, S.; Tsuji, Y.; Watanabe, Y.; Mitsudo, T. *Organometallics*. 16 (1997) 2562.
- 14.- Kondo, T.; Kajiyama, S.; Tantayanon, S.; Watanabe, Y. *Journal Organometallic Chemistry*. 489 (1995) 83.
- 15.- Kondo, T.; Hiraishi, N.; Morisaki, Y.; Wada, K.; Watanabe, Y.; Mitsudo, T. *Organometallics*. 17 (1998) 2131.

- 16.- Teruyuki Kondo, Takumi Okada, Take-aki Mitsudo. *Organometallics*. 18 (1999) 4123.
- 17.- Alzir A. Batista, Karen Wonrath, Salete L. Queiroz and Ornella M. Porcu. *Transition Metal Chemistry*. 26 (2001) 365.
- 18.- A. Spencer. *Journal of Organometallic Chemistry*. 194 (1980) 113.
- 19.- Philippe Serp, Marc Hernández, Brigitte Richard, Philippe Kalck. *Journal Inorganic Chemistry*. (2001), 2327.
- 20.- E. Bursten et al. *Inorganic Chemistry*. 23 (1984) 4361.
- 21.- W. C. Trogler et al. *Journal of the Chemical American Society*. 105 (1983) 7033.
- 22.- G. Hunter et al. *Journal Chemistry Society Dalton Transltion*. (1987) 1545.
- 23.- Chadwick A. Tolman. *Chemical Reviews*. 77 (1977) 313.
- 24.- S. Murahashi, S. Horie. *Journal of American Chemical Society*. 78 (1956) 4816.
- 25.- Da-Yang Zhou, Tetsuharu Koike, Satoshi Suetsugu, Kiyotaka Onitsuka, Shigetoshi Takahashi. *Inorganica Chimica Acta*. 357 (2004) 3057.
- 26.- B.R. James and G.C. Young, *Journal of Organometallic Chemistry*. 285 (1985) 321.
- 27.- Fahey, D. R. *Journal of Organometallic Chemistry*. 38 (1973) 80.
- 28.- Tsuji, J.; Suzuki, H. *Chem. Lett.* (1977) 1083.
- 29.- Valente Gómez-Benítez, Jessica Olvera Mancilla, Simón Hernández-Ortega, David Morales Morales. *Journal of Molecular Structure*. 689 (2004) 137.
- 30.- Karen Wohnrath, Alzar A. Batista, Antonio Gilberto Ferreira, Eduardo E. Castellano. *Polyhedron*. 17 (1998) 2013.
- 31.- Linda M. Wilkes. John H. Nelson. Joseph P. Mitchener. Karl Seff, Lynne B. McCusker. *Inorganic Chemistry*. 21 (1982) 1376.