



8
2/11/85
*Universidad Nacional
Autónoma de México*

Facultad de Química

*Estudio de la Interacción entre compuestos
de coordinación de Rutenio (II) y (III)
y Pseudohalógenos*

T E S I S

Que para obtener el Título de

QUIMICO

p r e s e n t a

Rosa Maria Catalá Rodes



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE:

	Pag.
<u>Introducción</u>	1
<u>Antecedentes</u>	3
a) Especies no carbonílicas	4
b) Especies carbonílicas	7
<u>Discusión</u>	17
I.- Derivados con fosfinas terciarias y pentafluorotiofenolato	18
II.- Derivados con pentafluorotiofenolato, fosfinas terciarias y monóxido de carbono.	25
<u>Conclusiones</u>	49
<u>Parte Experimental</u>	51
1.- Reacción entre dicloro tris(trifenilfosfina) rutenio(II), pentafluorotiofenolato de plomo y monóxido de carbono.	53
2.- Reacción entre tricloro bis(trifenilfosfina) (metanol) rutenio(III) y pentafluorotiofeno- lato de plomo	54
3.- Reacción entre trispentafluorotiofenolato bis(trifenilfosfina) rutenio(III) y monóxido de carbono	54

	Pag.
4.- Reacción entre dicloro bicarbonil bis (trifenilfosfina) rutenio (III) y penta- fluorotiofenolato de plomo.	55
5.- Reacción entre tricloro tris(dimetil- fenilfosfina) Ru(III) y pentafluorotio- fenolato de plomo	56
6.- Reacción entre trispentafluorotiofenolato bis(dimetilfenilfosfina) rutenio(III) y monóxido de carbono.	56
<u>Bibliografía</u>	58

ABREVIATURAS:

IR.- Infrarrojo

U.V..- Ultravioleta

RMN.- Resonancia Magnética Nuclear

T.H.F. .- Tetrahidrofurano

M.B..- Magnetones Bohr

ppm.- partes por millón .

Ph: Fenil

SIMBOLOS:

μ_{eff} .- Momento Magnético (M.B.)

°C.- Grados Centígrados

δ .- desplazamiento químico (ppm)

ν .- frecuencia de vibración (cm^{-1})

INTRODUCCION

Esta tesis forma parte del estudio sobre la química de los metales nobles que se lleva actualmente a cabo en el Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM. El proyecto se conjunta con el empleo y subsecuente estudio de ligantes del tipo pseudohalógeno (SR^-) donde R es un grupo orgánico generalmente fluorado.

El principal interés de trabajar con estos sistemas radica en el aprovechamiento de elementos tanto metálicos como no metálicos con los que México cuenta en abundancia. Por ejemplo, el país es el primer productor mundial de fluorita, segundo productor mundial de azufre y cuenta, a su vez, con importantes recursos mineros para la obtención de metales nobles.

Por otro lado, cualquier aportación al conocimiento de la química de los compuestos de coordinación con estos metales se considera trascendente dada su potencialidad en la aplicación de diversas ramas de la ciencia y la tecnología actuales.

Así, el estudio de los compuestos de coordinación de rutenio y rodio, entre otros, ha dado como resultado la síntesis de un número considerable de catalizadores en fase homogénea, importantes no sólo desde el punto de vista académico, sino por su aplicación en procesos industriales relevantes.

Este trabajo se ha concentrado en la síntesis de nuevos compuestos de rutenio (II) y (III) pentafluorotiofenolato y fosfinas terciarias y en el estudio de los cambios en estructura y reactividad de éstos con respecto a la de sus análogos halogenados. Las reacciones efectuadas consisten en la interacción de complejos de rutenio (II) y (III) del tipo $[RuX_2L_3]$ y $[RuX_3L_3]$ donde X: cloro, L: fosfina terciaria, con la sal de plomo del pentafluorotiofenolato, $Pb(SC_6F_5)_2$. De éstas se obtienen aparentemente compuestos diméricos del tipo $[Ru(SC_6F_5)_3(PR_3)_2]_2$, los cuales en presencia de monóxido de carbono conducen a la formación de derivados del tipo: $[Ru(SC_6F_5)_2(CO)_2(PR_3)_2]$.

En el capítulo I se discuten los sistemas de Ru (II) y Ru (III) que mantienen íntima relación con los sistemas obtenidos en la presente tesis.

En el capítulo II se describen los resultados y la discusión con base en los datos obtenidos a partir de las técnicas espectroscópicas de IR, RMN 1H , ^{31}P y ^{19}F , conjuntamente con el análisis elemental de los nuevos compuestos.

Al finalizar, en el capítulo III se desglosan las conclusiones más relevantes alcanzadas en el presente trabajo.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

Durante las últimas dos décadas se ha llevado a cabo un estudio extensivo sobre los complejos de rutenio(II) y ligantes del tipo ácidos π como carbonilo, fosfinas terciarias y otros; siendo el tricloruro de rutenio trihidratado la materia prima más apropiada para la síntesis de éstos.

En particular, el rutenio forma numerosos complejos en su estado de oxidación(II) con fosfinas y arsinas terciarias, lo cual ocurre también con otros metales del grupo del platino tales como Rh, Ir, Pd, Re, etc. en distintos estados de oxidación. Se conocen también complejos de rutenio (III) con estos ligantes, pero se reportan en mucha menor cantidad.

La mayoría de los complejos de Ru(II) son octaédricos y diamagnéticos, dada su configuración t^6_{2g} ; los complejos de rutenio(III), en general, son de bajo espín con un electrón desapareado y con regularidad presentan geometría octaédrica.

A continuación se resumen las obtenciones y propiedades químicas de compuestos de rutenio(II) y(III) con fosfinas y otros ligantes que hayan

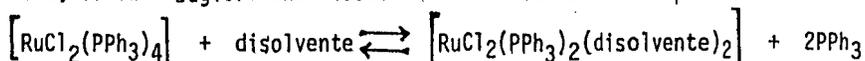
sido utilizados como materias primas, por un lado, y aquéllos otros cuyas estructuras se relacionen de alguna forma con los nuevos productos obtenidos y estudiados en el presente trabajo.

a) Especies no carbonílicas:

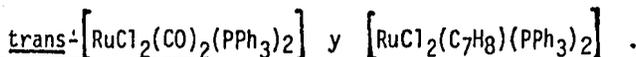
Vaska⁽¹⁾ reportó en 1961 la preparación de complejos de osmio y rutenio con trifenilfosfina en medio alcohólico incluyendo al $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{CH}_3\text{OH}]$. La preparación de este mismo complejo fue reportada por Stephenson y Wilkinson⁽²⁾ con un poco más de detalle, pero las condiciones de obtención, muy especiales, no fueron encontradas en la literatura. El complejo $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{CH}_3\text{OH}]$ se obtiene por agitación de tricloruro de rutenio trihidratado en solución metanólica con un exceso del doble de trifenilfosfina, la cual debe agregarse pulverizada para evitar la formación de la especie $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ⁽³⁾.

Cuando un exceso de trifenilfosfina y tricloruro de rutenio trihidratado⁽²⁾ se agita en metanol en una relación molar de 6:1 a temperatura ambiente, se depositan cristales cafés oscuros diamagnéticos de:

$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$. Estos dan soluciones amarillo-cafés no conductoras en acetona, benceno y cloroformo, las cuales cambian rápidamente a verde al exponerse al aire. Las soluciones oxidadas contienen óxido de trifenilfosfina, lo cual sugiere una disociación en solución del tipo:



Esta fácil disociación en solución se confirma por la rápida interacción de las soluciones con monóxido de carbono y norbornadieno⁽³⁾ a temperatura ambiente, para dar respectivamente los



Cuando la solución metanólica de PPh_3 y tricloruro de rutenio se re-
fluye bajo atmósfera de nitrógeno, se forman cristales rojo-cafés de fór-
mula empírica $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Este compuesto fue originalmente preparado
por Vaska y se hicieron estudios de difracción de rayos χ ⁽⁵⁾. Es un com-
puesto muy conocido por su estructura penta-coordinada con el sitio oc-
taédrico vacante, pero efectivamente bloqueado por un hidrógeno en po-
sición orto del anillo fenílico y es, a su vez, un agente de síntesis muy
útil que da una amplia gama de complejos con trifenilfosfina y otros li-
gantes.

Las soluciones bencénica y acetónica del $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ son no con-
ductoras y nuevamente muestran descomposición a color verde. Se obtienen
de nuevo los compuestos trans- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{RuCl}_2(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{PPh}_3)_2]$
por la interacción de éstas soluciones verdes con monóxido de carbono
y norbornadieno respectivamente, en condiciones muy suaves de reacción.
Estos hechos sugieren que en solución, las especies solvatadas del tipo
 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{disolvente})_2]$ están nuevamente presentes⁽⁴⁾.

Chatt et. al.⁽⁶⁾ preparan en 1968 una serie de compuestos de Ru(III)
del tipo $[\text{MX}_3\text{L}_3](\text{M}; \text{Os, Ru o Re})$ y $[\text{MX}_4\text{L}_2]$ (M: Os, Re o Ir); X: Cl o Br,
L: fosfinas terciarias. Los productos aislados a partir del tricloruro de
rutenio trihidratado y el ligante orgánico bajo una serie de condiciones
dadas, depende marcadamente del ligante empleado.

Los productos $[\text{RuCl}_3\text{L}_3]$ se obtienen con una serie diversa de fosfinas
terciarias, entre las que se encuentran la trifenilfosfina y la dimetilfe-
nilfosfina. Se reporta además, una síntesis alternativa para el complejo
 $[\text{RuCl}_3(\text{PEt}_2\text{Ph})_3]$, previamente reportada por Vaska⁽⁷⁾ a partir de la solu-
ción roja, de la cual se hablará en detalle mas adelante.

Las fosfinas terciarias se agitan con tricloruro de rutenio en etanol con cortos tiempos de reacción para evitar la formación de:

$[(PR_3)_3RuCl_3Ru(PR_3)_3]_2 Cl^{(8)}$. A su vez, las soluciones deben ser fuertemente ácidas para prevenir la formación del hidruro-carbonil por interacción del complejo con etanol.

Los productos café-rojizos ^{no} son conductores en nitrobenzono. En un artículo posterior al ya citado, ⁽⁸⁾ los mismos autores ⁽⁹⁾ reportan los análisis realizados a estos complejos. Estos consistieron en estudios de los espectros de IR lejano entre las series fac y mer de este tipo de compuestos con Ru y otros metales como Rh e Ir. Para el isómero mer se esperaban tres bandas activas de vibración metal-halógeno y solamente dos bandas en los isómeros fac, como se muestra en la figura 1.

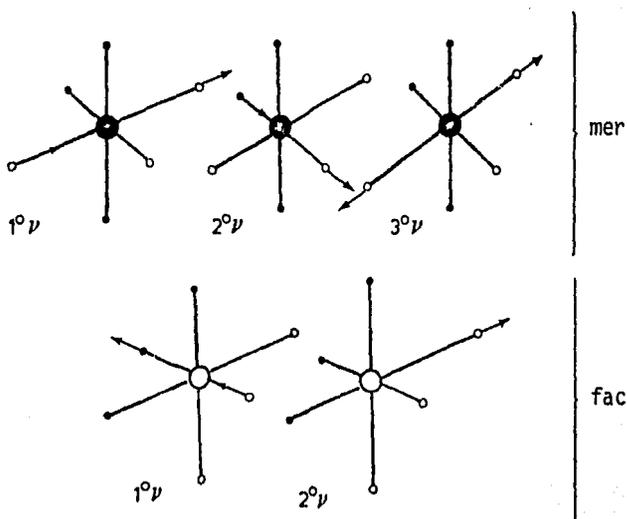


FIGURA 1

Dado que todos los espectros de infrarrojo lejano de los compuestos de Ru(III) presentaron tres bandas activas en esta zona, se pudo asignar a todos ellos una configuración meridional.

b) Especies Carbonílicas:

Se ha visto que muchos de los complejos formados entre cloruros de metales de transición con fosfinas terciarias reaccionan con alcoholes especialmente en presencia de una base⁽¹⁰⁾. Pueden apreciarse dos tipos de reacción:

- 1.- Reducción, usualmente con el reemplazo del ion halogenuro en el complejo por el ion hidruro y la formación consecuente de un complejo del tipo hidruro junto con el aldehído o cetona que corresponda al alcohol.
- 2.- Carbonilación del metal, para formar un complejo carbonílico y un fragmento degradado del alcohol, por ejemplo, metano a partir de etanol.

A veces, ocurren ambas reacciones simultáneamente para dar complejos hidrocarbonílicos.

Actualmente se sabe que éstas son reacciones generales de complejos con fosfinas terciarias con metales del grupo VIII, excepto, hierro, cobalto y níquel.

La hidrocarbonilación es la reacción predominante y provee de una ruta conveniente para la obtención de complejos hidrocarbonílicos y carbonílicos muy estables, algunos de los cuales también pueden ser preparados por la acción directa del monóxido de carbono a 1 atmósfera. La carbonilación directa da también los complejos carbonílicos que no se obtienen por reacción con alcoholes.

Chatt y Shaw⁽⁷⁾ reportan en 1964 la síntesis de complejos de Ru(III) y Ru(II) con fosfinas terciarias a partir de la "solución roja". Esta se

obtiene cuando se hace pasar monóxido de carbono en una solución etanólica a ebullición de $[\text{RuCl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ por varias horas. Por adición de dos moles de trietilfosfina se obtiene el trans- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2]$. Asimismo, por tratamiento de la solución roja con dietilfenilfosfina, da evolución de CO con la separación de $[\text{RuCl}_3(\text{PEt}_2\text{Ph})_3]$, mientras que algo de trans- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$ permanece en solución.

En este mismo artículo, Chatt⁽⁷⁾ sugiere que las reacciones de alcoholes y monóxido de carbono con los complejos de rutenio deben clasificarse de acuerdo al número de grupos carbonilo que aparezcan en los productos. En este trabajo se tiene un especial interés en las especies dicarbonílicas, por lo que se tratarán estos complejos en particular.

Se conocen dos series de complejos dicarbonílicos isoméricos de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$; una forma "cis", con la configuración (A) (figura 2), y una menos estable "trans", con la configuración (B).

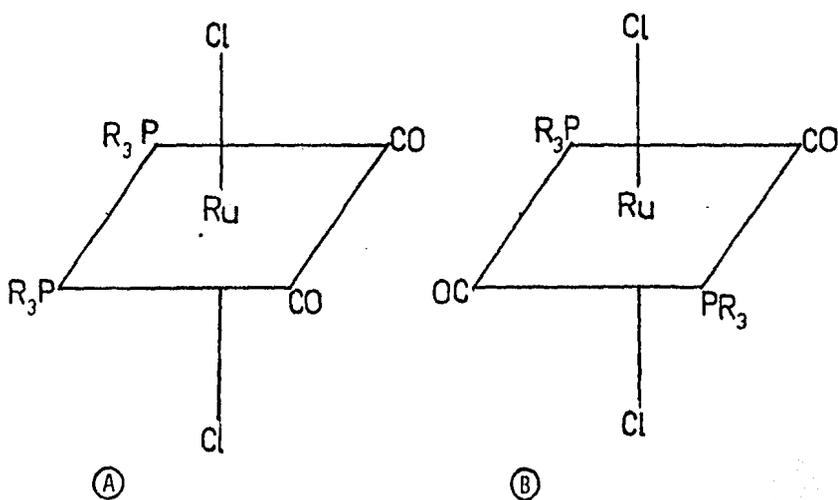


FIGURA 2

Los complejos cis-dicarbonílicos pueden prepararse por tres métodos:

- 1.- Tratamiento prolongado del tricloruro de rutenio trihidratado con monóxido de carbono en 2-metoxietanol hirviendo, solución que, con tratamiento de la fosfina terciaria apropiada, da buenos rendimientos de los complejos $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$.
- 2.- Por tratamiento con monóxido de carbono de la solución de alcohol alílico de la sal cloro-punteada $[\text{RuCl}_3(\text{PEt}_2\text{Ph})_6]_2\text{Cl}$ con hidróxido de potasio. El rendimiento es de 25 a 30%.
- 3.- Por tratamiento con monóxido de carbono de la misma solución en etanol a 75°C y 50 atm de presión por 16 horas.

Estos compuestos cis-dicarbonílicos son muy estables térmicamente y son también químicamente inertes, dado que no dan los complejos hidruro-carbonil con alcoholes a ebullición en presencia de una base. La metátesis del cloro por bromo con tratamiento de bromuro de litio, es muy lenta y lleva varias horas para completarse.

Los complejos amarillos trans-dicarbonílicos $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ de configuración (B) se preparan por tratamiento de tricloruro de rutenio trihidratado con monóxido de carbono en etanol hirviendo por 5 horas y añadiendo la fosfina terciaria a la solución roja resultante. Estos complejos trans-dicarbonílicos pasan rápidamente al isómero cis por calentamiento a 160°C (configuración (A)). También isomerizan en solución a 80°C y la recristalización de trans- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$ a partir de 2-metoxietanol da nuevamente el isómero cis.

Con este estudio se concluye que los isómeros cis, tienen momentos dipolares altos (4.4 D) y son mucho más estables que los isómeros trans (7).

El monóxido de carbono es un ligante aceptor π fuerte y tiende a no estar en posición trans a otro monóxido de carbono. La posición trans a una fosfina terciaria es aceptable dado que esta última es un mucho mejor donador σ que aceptor π . Los complejos que contienen ambos ligantes, fosfinas terciarias y monóxido de carbono, son usualmente más estables que aquéllos que contengan una sola especie, ya sea una o la otra.

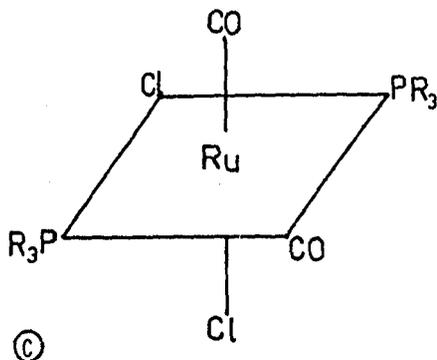
En 1966, Stephenson y Wilkinson⁽²⁾, reportan la síntesis de los complejos análogos mono y dicarbonílicos de Ru(II) y Ru(III) con trifosfina y cloro o bromo como ligantes halógenos, haciendo uso de la solución roja de Chatt⁽⁷⁾.

Con relaciones molares de 3:1 ($[RuCl_3] : PPh_3$), se obtienen complejos cristalinos cuyos espectros de infrarrojo muestran originalmente tres bandas de carbonilo, pero después de cristalizar en acetona o en una mezcla diclorometano/metanol, la banda de CO de frecuencia mas baja desaparece dando el espectro correspondiente a cis- $[RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_3]$ puro.

Cuando la solución roja se refluje por 30 minutos con un exceso de cloruro estanoso anhidro se forma una solución amarillo pálido que contiene complejos aniónicos de tricloroestanoato. Si se refluje esta solución con un exceso de PPh_3 , se obtiene también el complejo cis- $[RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_2]$. Cuando se prepara la solución inicial en presencia de un exceso de bromuro de litio (se forma ahora una solución verde), se forman los bromuros correspondientes a este tipo de complejos..

La similitud en la posición y número de las frecuencias de vibración de los carbonilos de estos complejos comparada a la de aquéllos preparados por Chatt⁽⁷⁾, sugiere que la estequiometría es igual a la de éstos (configuración \odot , figura 3).

FIGURA 3



Sin embargo, esta configuración para los compuestos blancos de fórmula $[RuCl_2(CO)_2(PR_3)_2]$ varía, al tener las fosfinas en posición trans, con respecto a la dada por Chatt, donde se sugiere el complejo todo cis.

Esta diferencia ha sido detectada por Jenkins⁽¹¹⁾, a partir de estudios de RMN ¹H en los complejos de rutenio con dimetilfenilfosfina, usando la técnica descrita para complejos de otros metales, y cuyos resultados están mas de acuerdo con los datos de sus espectros de IR.

El mismo Jenkins en 1966⁽¹²⁾ reporta los estudios de RMN ¹H para los complejos cis y trans- $[RuCl_2(CO)_2(PMe_2Ph)_2]$. La forma cis es incolora y se le asigna la configuración (C), la forma trans es amarilla, menos estable, de configuración (B) (figuras 2 y 3).

El complejo cis-dicarbonílico se obtiene por tratamiento prolongado (20 horas) del tricloruro de rutenio en 2-metoxietanol hirviendo con monóxido de carbono, dando una solución amarillo pálido, la cual, con tratamiento de dimetilfenilfosfina da el complejo cis incoloro $[RuCl_2(CO)_2(PMe_2Ph)_2]$.

La metátesis con bromuro de litio o yoduro de sodio es lenta, aún en 2-metoxietanol hirviendo.

El isómero trans, amarillo, se preparó tratando el tricloruro de rutenio

en etanol a ebullición con monóxido de carbono por 5 horas, seguida por la adición de dimetilfenilfosfina a la solución roja⁽⁷⁾. Se obtiene la mezcla de los complejos $\left[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3 \right]$ y trans- $\left[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \right]$ el cual se obtiene puro por recristalización en benceno.

El isómero trans es térmicamente mucho menos estable que el cis e isomeriza rápidamente calentándolo a 190°C. Una síntesis alternativa para la preparación de este compuesto fue reportada por Burt et al. en 1969⁽¹³⁾.

La estereoquímica de los complejos cis y trans fue determinada, como ya se mencionó, por estudios de RMN ¹H, con base en las siguientes evidencias:

Cuando dos ligantes dimetilfenilfosfina están mutuamente en posición trans, la resonancia de los metilos es un triplete 1:2:1 o un multiplete, dado un acoplamiento virtual con los dos núcleos de fósforo; pero un ligante dimetilfenilfosfina sin otro ligante igual en la posición trans, muestra un doblete 1:1 en la resonancia de los metilos⁽⁹⁾.

La resonancia magnética nuclear de protón para los metilos del complejo dicarbonílico $\left[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \right]$ de configuración \textcircled{C} , consiste de un triplete fino, $J(\text{P-H})$: 4 Hz., teniendo los dos ligantes fosfinas en posición mutuamente trans. Si comparamos la configuración \textcircled{C} a la previamente sugerida por Chatt⁽⁷⁾ \textcircled{A} vemos que ésta última es incorrecta y son ya muchos los autores, Stephenson y Wilkinson, por un lado, y Jenkins-Lupin, por otro, los que demuestran y aseguran la configuración \textcircled{C} para los complejos cis-dicarbonílicos. Las frecuencias de vibración de los grupos carbono son similares a la de los complejos de Chatt⁽⁷⁾ con dietilfenilfosfina y a los de Stephenson⁽²⁾ con trifenilfosfina.

La resonancia de protón de los metilos del isómero trans-dicarbonílico con dimetilfenilfosfina, de configuración \textcircled{B} consiste en un triplete.

1:2:1, $J(P-H)$: 4 Hz. Esta configuración se ve confirmada por la presencia de una sola banda de absorción en el espectro de infrarrojo para la región de vibración de alargamiento de los grupos carbonilo.

Jenkins, et. al. (12), en el mismo artículo al que nos hemos estado refiriendo, describe los factores que afectan los desplazamientos químicos en un espectro de RMN 1H , concluyendo que para los complejos:

$[Ru \cdot X_2(CO)_2(PMe_2Ph)_2]$ de configuración \textcircled{C} ($X: Cl^-, Br^-$ o I^-), el valor de δ del triplete de resonancia decrece en el orden $Cl > Br > I$. Este orden sugiere una reducción en la densidad electrónica a partir de los grupos metilos por retrocoordinación de electrones del rutenio al halógeno; esto probablemente se incrementa en el orden $Cl < Br < I$ (14).

Hemos visto ya, que algunos de los complejos cis y trans dicarbonílicos mencionados, sufren rearrreglos en solución por acción del calor (paso de la forma trans a cis). Este fenómeno ha dado pie a las investigaciones de Jeffery et al. (15,16) sobre el estudio de mecanismos en rearrreglos inducidos por luz y calor de complejos de Ru(II). Estos autores reportan en un primer artículo el rearrreglo del complejo cis $[RuI_2(CO)_2(PPh_3)_2]$ en solución, bajo la acción de la luz solar a la forma trans, y la reversibilidad de esta reacción por calentamiento. Posteriormente observaron, sin embargo, que en la mayoría de los casos de conversión del isómero cis \textcircled{C} , al trans \textcircled{B} , requiere de luz ultravioleta en lugar de luz solar. Sugieren también que, en algunos casos por lo menos, el rearrreglo térmico de los isómeros trans \textcircled{B} de regreso al isómero cis \textcircled{C} , se lleva a cabo a través de un tercer isómero, el todo cis \textcircled{A} .

El trabajo de estos investigadores se dividió en dos partes:

1.- Conversión fotoquímica de los complejos cis- $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ a los complejos todo trans:

La irradiación de los complejos cis- $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ con luz U.V. en solución de T.H.F., cloroformo, benceno o acetona, da la formación de los isómeros todo trans; los cuales en su mayoría pueden ser aislados con buenos rendimientos, excepto para el caso del derivado con trifenilfosfina, dada la rapidez de la reconversión térmica a los isómeros cis. El espectro de RMN ^1H para los complejos que contienen PMe_2Ph , contienen tripletes para los protones de los metilos, estableciendo que las fosfinas siguen estando en posición trans una con respecto a la otra, y el espectro de IR muestra ahora, una sola frecuencia de vibración en la zona del CO, evidenciando que los ligantes carbonilos están en posición trans mutuamente.

2.- Reconversión térmica de los complejos todo-trans- $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ a los isómeros cis:

Todos los complejos de configuración (B) se reconvierten a los isómeros cis (configuración (C)) cuando se calientan en solución de cloroformo o clorobenceno. Se observa que en el caso de los complejos con trifenilfosfina, el rearrreglo se lleva a cabo a una velocidad considerable a temperatura ambiente, y que la velocidad decrece en el orden $\text{X: Cl} > \text{Br} > \text{I}$.

Los estudios de los espectros de infrarrojo de todos los intermedios, contienen bandas de CO de intensidad relativa similar; el espectro de RMN ^1H de aquéllos formados a partir de los complejos todo-trans- $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ contienen cuatro dobletes de igual intensidad en la región de los protones metílicos. Ninguno de los intermedios puede

obtenerse en estado puro a partir de las mezclas de reacción, pero con base en los datos espectroscópicos se han tentativamente identificado como los isómeros todo-cis (previamente desconocidos) de estos complejos. En la figura 4 (pág 16), se observa que los dos grupos CO en el complejo todo-cis, se hallan mutuamente en posición cis, que los ligandos fosforados están también en posición cis uno con respecto al otro y que no son equivalentes, y finalmente que ninguna de las uniones Ru-P se encuentra en un plano de simetría, de modo que para los complejos con PMe_2Ph , los dos grupos metilos de un ligante PMe_2Ph dado, son también no equivalentes.

Subsecuentemente se ha visto que, el producto presente en mayor cantidad en una solución de cloroformo de $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ tras irradiación U.V. del isómero cis, es el isómero todo-trans; una conversión cuantitativa a la forma todo-cis se obtiene dejando la solución en la oscuridad durante 24 horas a 313°C . Bajo estas condiciones suaves de reacción, no hay posterior conversión a la forma cis. Los análogos con bromo y yodo fueron preparados por tratamiento de los complejos con bromuro y yoduro de Na respectivamente; el intercambio de halógenos ocurre bajo condiciones muy suaves y con retención de la estereoquímica.

Se ha encontrado que la formación de los isómeros todo-cis durante el rearreglo térmico de los complejos todo-trans se ve severamente inhibido por la presencia de CO libre en la solución, pero que la velocidad de aparición del cis- $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ en las primeras etapas de la reacción permanece sin cambio.

Experimentos por separado indican que la velocidad de conversión del todo-cis- $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ al cis- $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ no se afecta por la

presencia de CO libre. De las varias reacciones involucradas, la más difícil de identificar es el rearrreglo de dos pasos de los complejos todo-trans a los complejos cis vía los isómeros todo-cis, porque el arreglo total parece ser mucho más simple que aquél involucrado en los pasos individuales. Dado que el primer paso es inhibido por CO, podría pensarse que este mecanismo involucrase una pérdida inicial y una subsecuente recaptura del ligante carbonilo, como se ilustra en la figura 4.

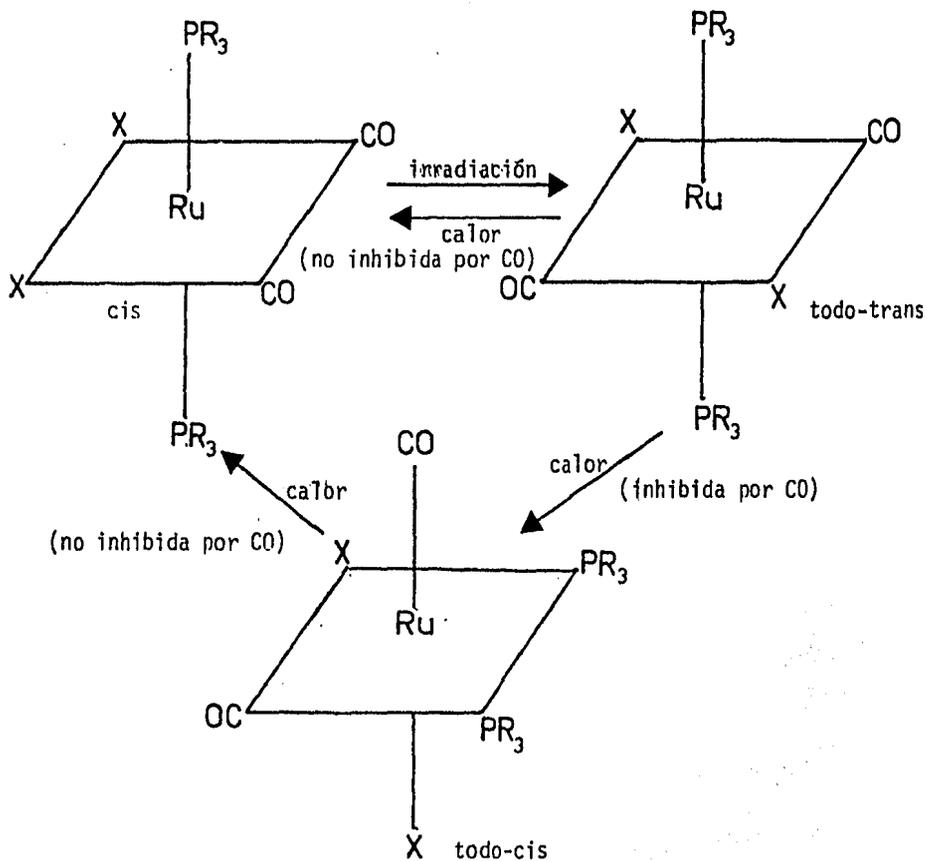


FIGURA 4: Rearreglos de los complejos $[RuX_2(CO)_2(PR_3)_2]$.

CAPITULO II

RESULTADOS Y DISCUSION

El objetivo principal de éste trabajo ha sido la caracterización estructural y química de los productos de las reacciones de los derivados halogenados de Ru (II) y Ru (III) del tipo $\left[RuX_2(PR_3)_3 \right]$ y $\left[RuX_3(PR_3)_3 \right]$; (X: Cl^-), (R_3 : Ph_3 , Me_2Ph) con el ligante pseudohalógeno $SC_6F_5^-$.

La razón fundamental que conduce a la realización del presente estudio es la de establecer comparaciones en términos de reactividad de los complejos con el grupo $SC_6F_5^-$ respecto a los ligantes halógenos Cl^- , Br^- , y I^- . Se optó por la inclusión de monóxido de carbono como ligante neutro para obtener los productos análogos a $\left[RuX_2(CO)_2(PR_3)_2 \right]$ con el ligante pseudohalógeno y cuyos resultados se exponen a continuación.

I.- Derivados con fosfinas terciarias y pentafluorotiofenolato:

Las reacciones entre las especies $\left[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeOH}) \right]$ y $\left[\text{RuCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3 \right]$ con $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ en acetona bajo atmósfera de nitrógeno dan como productos cristales café y verde oscuro respectivamente.

El análisis elemental, y el análisis térmico diferencial corresponden a la formulación $\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PR}_3)_2 \cdot 2$ (con dos moléculas de MeOH como disolvente de cristalización en el derivado con PPh_3) (ver parte experimental).

Espectroscopía Infrarroja:

(Los datos se enlistan en la Tabla I)

Tanto el derivado con trifenilfosfina como el de dimetilfenilfosfina, muestran las tres bandas más características del SC_6F_5^- , lo cual sugiere que en ambos casos la metátesis entre este grupo y el Cl^- es completa. Este hecho resulta ya evidente durante el curso de las reacciones, ya que de las dos se aisló el PbCl_2 formado cuantitativamente.

En el espectro de IR del complejo $\left[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_3)_2 \right]_2$ (figura 5), se observan las bandas correspondientes a la trifenilfosfina así como la desaparición de bandas características Ru-Cl en la zona de $500-200 \text{ cm}^{-1}$ con respecto a los que exhibe el espectro de la materia prima (figura 6).

Para el caso del complejo $\left[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \right]_2$, su espectro de IR muestra bandas correspondientes a la dimetilfenilfosfina que confirman la retención de este ligante en la estructura (figura 7).

Determinación de Momentos Magnéticos:

Se sabe que, en general, los compuestos de rutenio en su estado de oxidación (III) son octaédricos. En el caso de los complejos considerados en este trabajo, dado que sólo existen cinco ligantes alrededor del

TABLA I: Datos de IR para compuestos del tipo $\left[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PR}_3)_2 \right]_2$
 (R: Ph_3 ; PMe_2Ph)

COMPUESTO	SC_6F_5^- (cm^{-1})	PR_3 (cm^{-1})	Ru-Cl (cm^{-1})
$\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$	1507 1472 847	-	-
$\left[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2 \text{CH}_3\text{OH} \right]$ (materia prima)	-	1482.40 1091.79 518.89	316 289 278
$\left[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_3)_2 \right]_2$ (producto aislado)	1509 1479 850	1090.82 514.07	-
$\left[\text{RuCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3 \right]$ (materia prima)	-	742 695	330 305 271
$\left[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \right]_2$ (producto aislado)	1505 1475 850	743 693	-

Los espectros se obtuvieron en pastilla de KBr (zona $3000-500 \text{ cm}^{-1}$)
 y en suspensión de vaselina (ventana de polietileno) (zona $500-200 \text{ cm}^{-1}$).

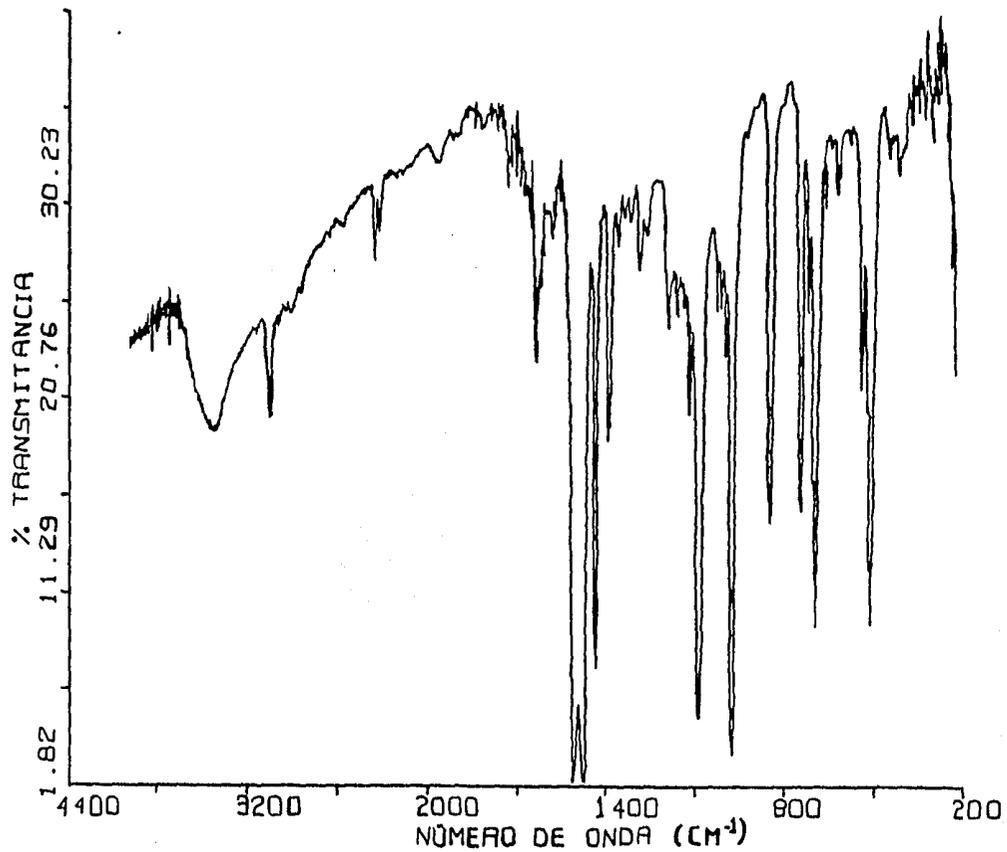


FIGURA 5: Espectro de IR del complejo $[Ru(SC_6F_5)_3(PPh_3)_2]_2$. En pastilla de KBr.

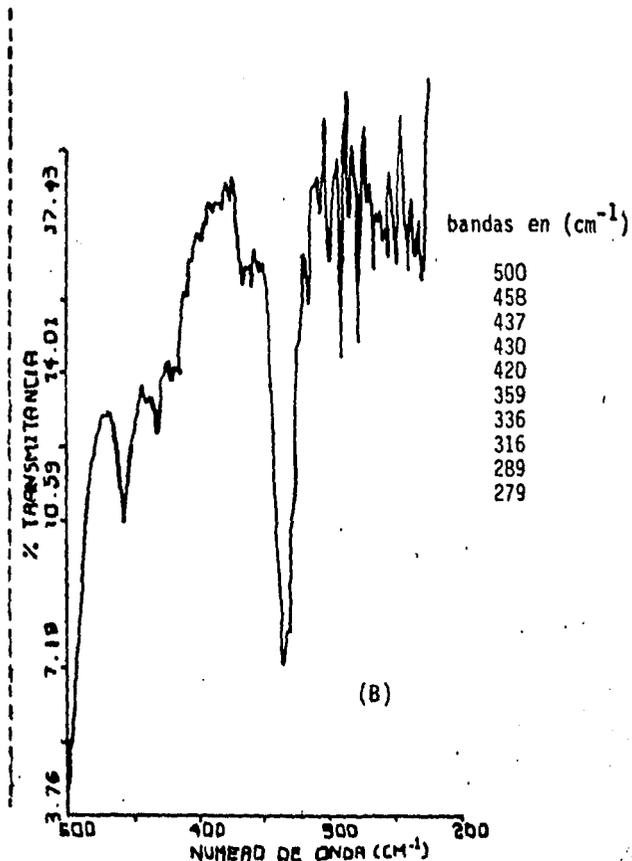
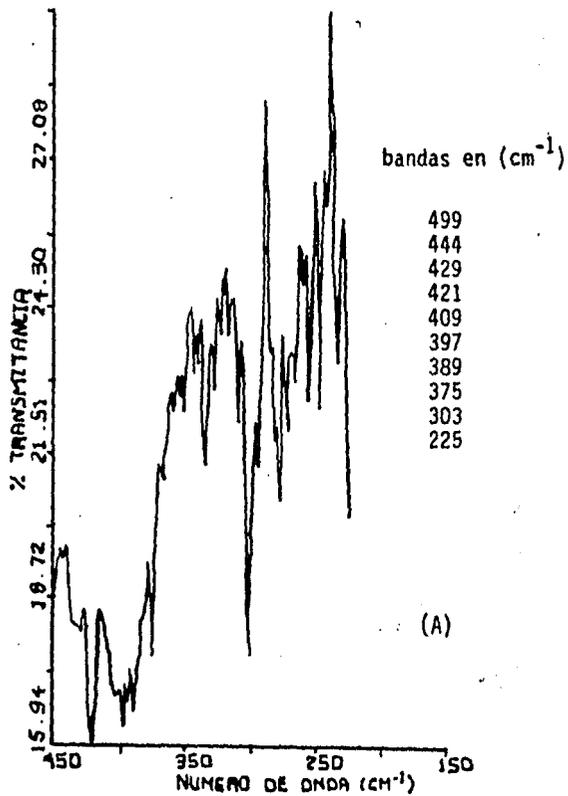


FIGURA 6: Espectros de IR lejano de (A) $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_3)_2]_2$ y (B) $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeOH}]$

En suspensión de vaselina (ventana de polietileno)

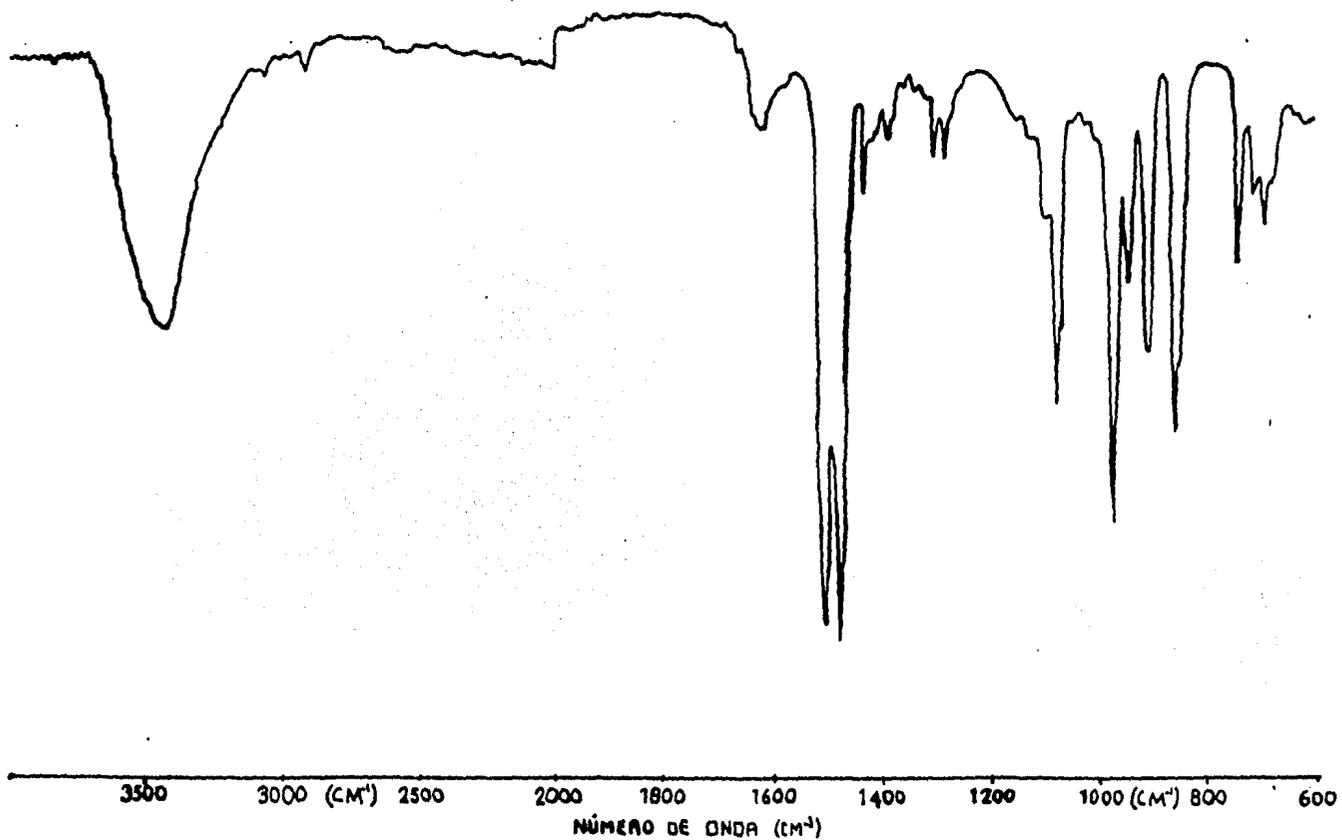


FIGURA 7: Espectro de IR del complejo $\left[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \right]_2$. En pastilla de KBr.

metal, resulta factible pensar en una estructura pentacoordinada para el monómero. Las posibilidades para esta configuración serían:

FIGURA 8: Dos posibles geometrías para los complejos pentacoordinados:

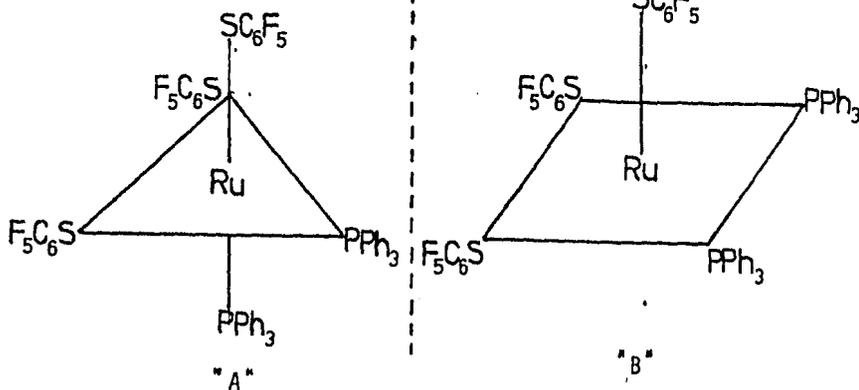
a) bipirámide trigonal

D_{3h} "A"

(figura 8)

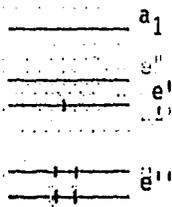
b) pirámide cuadrada

C_{4v} "B"

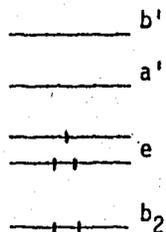


El desdoblamiento del campo cristalino para cada uno de éstas (Ru (III), d^5) equivaldría a:

Estructura "A"



Estructura "B"

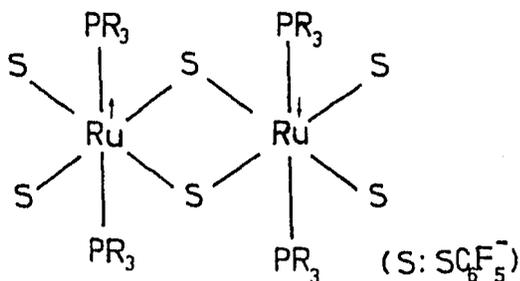


Vemos que para ambos casos tendríamos un electrón desapareado, por lo que esperaríamos un μ_{eff} de aproximadamente 2.1 M.B.

Los momentos magnéticos de ambos compuestos fueron determinados mediante el método de Evans⁽²⁰⁾, aprovechando el supuesto paramagnetismo de las moléculas. Sin embargo, en los espectros de RMN ¹H de cada una de las especies, no hubo desplazamiento apreciable de la banda de cloroformo, por lo que se concluye que los momentos magnéticos para las especies $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_3)_2]_2$ y $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]_2$ es de cero.

Resulta muy difícil, a partir de esta evidencia, pensar en compuestos donde el Ru(III) se haya reducido a Ru(II) y cuya estructura fuese similar a la de los cristales rojo-café preparados por Vaska de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ con estructura determinada por rayos X⁽⁵⁾. Pensamos que es muy poco factible que los derivados con SC_6F_5^- sufran un rearrreglo pseudo-octaédrico de este tipo, dadas las relaciones estequiométricas obtenidas por análisis elemental.

Con base en las evidencias ya discutidas se sugiere que la estructura más probable para ambos complejos sea la de un dímero (figura 9); en donde el rutenio mantiene su estado de oxidación(III), pero con acoplamiento antiferromagnético Ru-Ru.



En estos momentos se está realizando el análisis de difracción de rayos X para el derivado con dimetilfenilfosfina, cuyo resultado esclarecería la estructura.

Asimismo, se han sintetizado los compuestos análogos de osmio para diferentes fosfinas y bajo las mismas condiciones de reacción⁽²¹⁾.

Para los complejos de osmio con alquilarilfosfinas, el espectro de RMN ³¹P evidencia que las fosfinas son equivalentes con un δ : -106.59 ppm.

El espectro de RMN ¹H es muy complicado con muestra de paramagnetismo y, finalmente, la RMN ¹⁹F confirma la no equivalencia de los grupos tio-

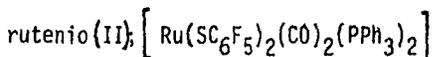
les. Los pesos moleculares coinciden también para una relación estequi-

métrica $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PR}_3)_2]_2$ y actualmente se están efectuando estudios de difracción de rayos X para el derivado $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]_2$

cuya estructura, de ser efectivamente la de un dímero, dará una evidencia contundente que confirme las conclusiones a las que se llegó en el presente trabajo.

II.- Derivados con pentafluorotiofenolato, fosfinas terciarias y monóxido de carbono:

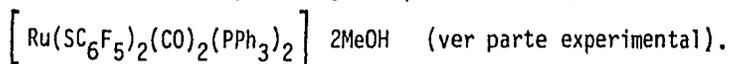
II.a.- Bis pentafluorotiofenolato dicarbonil bis(trifenilfosfina)



El producto de reacción entre $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ en acetona bajo atmósfera de nitrógeno, da como resultado un compuesto cristalino azul inestable al aire, con precipitación previa de trifenilfosfina libre. Se ha visto, como ya se trató en los antecedentes (pág.5) que las soluciones del complejo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ en benceno y acetona,

descomponen al ser expuestas al aire y , la rápida formación de derivados con trifenilfosfina y norbornadieno sugiere la formación de las especies solvatadas $\left[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{disolvente})_2 \right]$. En un plano especulativo, el producto obtenido de rápida descomposición al aire, podría tratarse de la especie con SC_6F_5^- solvatada con dos moléculas de tetrahydrofurano (disolvente en el cual fue recristalizado el producto), pero la elucidación de la estructura será completamente resuelta cuando se obtengan resultados de difracción de rayos X que se están efectuando actualmente.

Cuando a esta especie en solución de T.H.F. se le pasa una corriente de monóxido de carbono, el producto obtenido, de color amarillo, es estable al aire. De los resultados de análisis elemental y análisis térmico diferencial, se puede sugerir que se trate de:



Compuestos con la misma estequiometría se obtienen por diferentes rutas y a partir de distintas materias primas, como se observa en la figura 10, (pág 27) |

Los productos de las reacciones (d) y (e) no son cristalinos y solo logran aislarse por precipitación con hexano. Considerando que no se obtienen con la pureza deseada, por un lado, y que los rendimientos son muy bajos, por otro, se puede sugerir que éstas vías de obtención de

$\left[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 \right]$ son las menos satisfactorias. Por análisis de los espectros de RMN ^{31}P y ^{19}F de estas dos especies, se sabe que ni las fosfinas ni los grupos fluorados son equivalentes en sus estructuras, por lo que probablemente se trate de isómeros o intermediarios del producto obtenido a partir de la reacción (a) (ver figura 10), el cual, dado, su alto rendimiento y pureza será el único sometido a discusión en esta tesis.

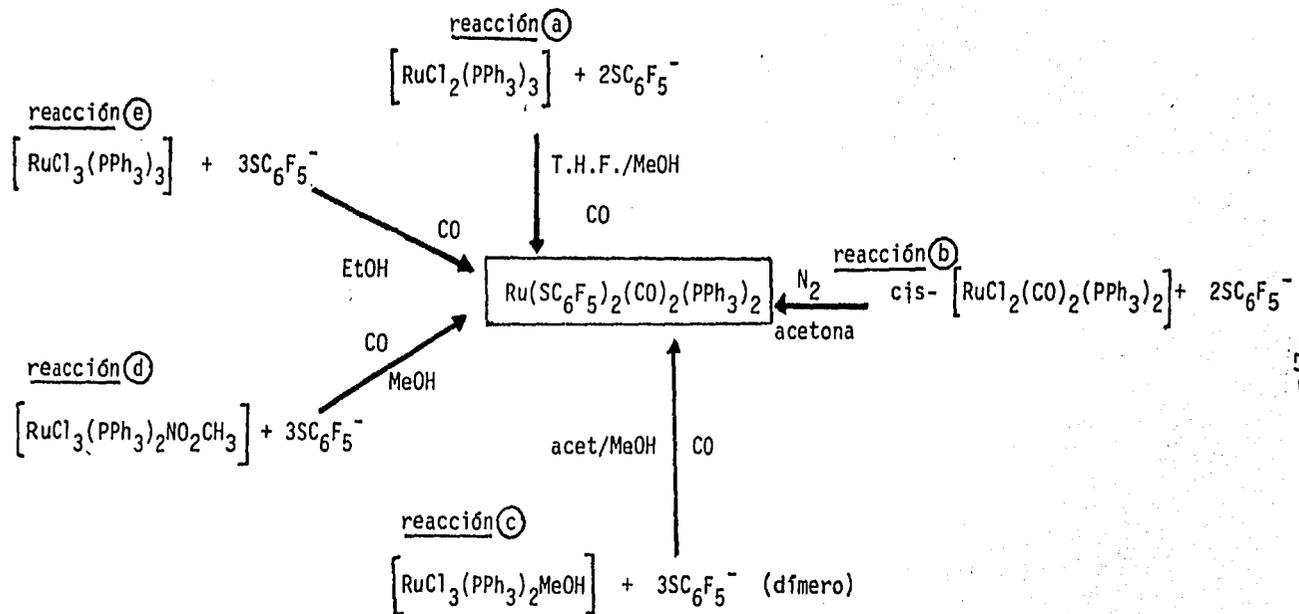


FIGURA 10: Distintas rutas de obtención del complejo $\text{cis-} \left[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 \right]$.

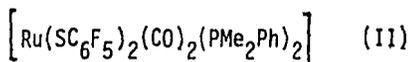
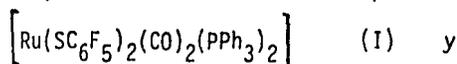
Por último, el producto aislado de la reacción (C) se obtiene puro al ser precipitado con éter, pero el rendimiento es nuevamente muy bajo y resulta evidente que, de esta serie, las mejores materias primas para obtener los complejos dicarbonílicos con $SC_6F_5^-$ son el cis- $[RuCl_2(CO)_2(PPh_3)]$ y el $[RuCl_2(PPh_3)_3]$.

II.b.- Bis pentafluorotiofenolato dicarbonil bis(dimetilfenilfosfina) rutenio (II); $[Ru(SC_6F_5)_2(CO)_2(PMe_2Ph)_2]$

Cuando al complejo $[Ru(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]_2$ (ver págs 19-21) se le hace reaccionar con monóxido de carbono en tetrahidrofurano y con amalgama de zinc a temperatura ambiente, se obtienen cristales amarillos cuyo análisis elemental corresponde a $[Ru(SC_6F_5)_2(CO)_2(PMe_2Ph)_2]$ (ver parte experimental).

El producto que se aísla es una mezcla de dos especies distintas. probablemente isómeros, dado que coexisten en el estado sólido dos tipos de cristales, unos de color amarillo intenso, y otros, mas pequeños, de color amarillo claro.

-Debido a la gran similitud en los resultados de los análisis realizados a las especies dicarbonílicas sintetizadas con trifenil y dimetilfenilfosfina, la discusión de los datos para los complejos



se hará en forma conjunta.

Espectroscopía Infrarroja: (Los datos se enlistan en las Tablas II y III)

El espectro de IR del complejo I muestra bandas características de trifenílfosfina, así como la aparición de las tres bandas más representativas del $SC_6F_5^-$ (fig. 11). Estas, junto con la desaparición de bandas de frecuencia de vibración asociadas a la unión Ru-Cl en la zona del infrarrojo lejano (figura 12) con respecto al espectro de la materia prima, confirma la total sustitución del Cl^- por el ligante pseudohalógeno. Esta metátesis entre los dos grupos resulta ya evidente al efectuar la reacción dada la cantidad de $PbCl_2$ obtenido. El espectro muestra también dos nuevas bandas de CO en la zona entre los $1990-2060\text{ cm}^{-1}$.

De forma análoga, el espectro de infrarrojo del complejo II (figuras 13 y 14) exhibe bandas de dimetilfenílfosfina y otras tres correspondientes al grupo $SC_6F_5^-$. Como ya se mencionó, de este compuesto se aislaron dos tipos distintos de cristales. Los espectros de IR de las dos especies son muy similares excepto en la zona correspondiente a los carbonilos; como se aprecia en las figuras 13 y 14, uno muestra dos bandas intensas en la región entre los $1990-2070\text{ cm}^{-1}$, mientras el segundo espectro exhibe tres bandas en esta misma región, indicio claro de que están mezcladas ambas especies y que una de ellas es la favorecida en las condiciones de reacción llevadas a cabo.

La presencia de dos señales en la zona de frecuencia de vibración de CO en este tipo de espectros, sugiere, en primera instancia, que los dos grupos carbonilo se hallan mutuamente en posición cis. A partir de las tablas II y III y de las figuras 13 y 14, se ve claramente que este es el patrón seguido por el derivado con trifenílfosfina y por una de las dos especies aisladas con dimetilfenílfosfina (la más favorecida en estado sólido).

TABLA II. Datos de IR para complejos del tipo $\left[RuX_2(CO)_2(PPh_3)_2 \right]$

COMPUESTO	CO(cm ⁻¹)	ΔCO(cm ⁻¹)
cis- $\left[RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_2 \right]$ (compuesto análogo)	2059,1997	62
trans- $\left[RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_2 \right]$ (compuesto análogo)	2005	-
cis- $\left[RuBr_2(CO)_2(PPh_3)_2 \right]$ (compuesto análogo)	2058,1996	62
trans- $\left[RuBr_2(CO)_2(PPh_3)_2 \right]$ (compuesto análogo)	2008	-
cis- $\left[RuI_2(CO)_2(PPh_3)_2 \right]$ (compuesto análogo)	2055,1994	61
trans- $\left[RuI_2(CO)_2(PPh_3)_2 \right]$ (compuesto análogo)	1998	-
cis- $\left[Ru(SC_6F_5)_2(CO)_2(PPh_3)_2 \right]^*$ (producto aislado)	2048,1990	58

* Las bandas de $SC_6F_5^-$ para este compuesto se hallan a 1504.58 cm⁻¹, 1474.7 cm⁻¹ y a 851.63 cm⁻¹. Las bandas correspondientes a la PPh_3 se encuentran en 1090.82 cm⁻¹, 696.0 cm⁻¹ y a 516.96 cm⁻¹.

TABLA III. Datos de IR para compuestos del tipo $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

COMPUESTO	CO (cm^{-1})	ΔCO (cm^{-1})
cis- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (compuesto análogo)	2058,1994	64
trans- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (compuesto análogo)	2012	--
cis- $[\text{RuBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (compuesto análogo)	2057,1992	65
trans- $[\text{RuBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (compuesto análogo)	2012	--
cis- $[\text{RuI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (compuesto análogo)	2054,1993	61
trans- $[\text{RuI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (compuesto análogo)	2005	--
cis- $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^*$ (producto aislado)	2017,1975	42
trans- $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^*$ (producto aislado)	1993	-

* Las bandas de SC_6F_5^- de estos compuestos aparecen a 1495 cm^{-1} y 850 cm^{-1} para ambas especies. Asimismo, las bandas correspondientes a la PMe_2Ph se encuentran a 1085 cm^{-1} , 690 cm^{-1} y a 739 cm^{-1} en ambos espectros.

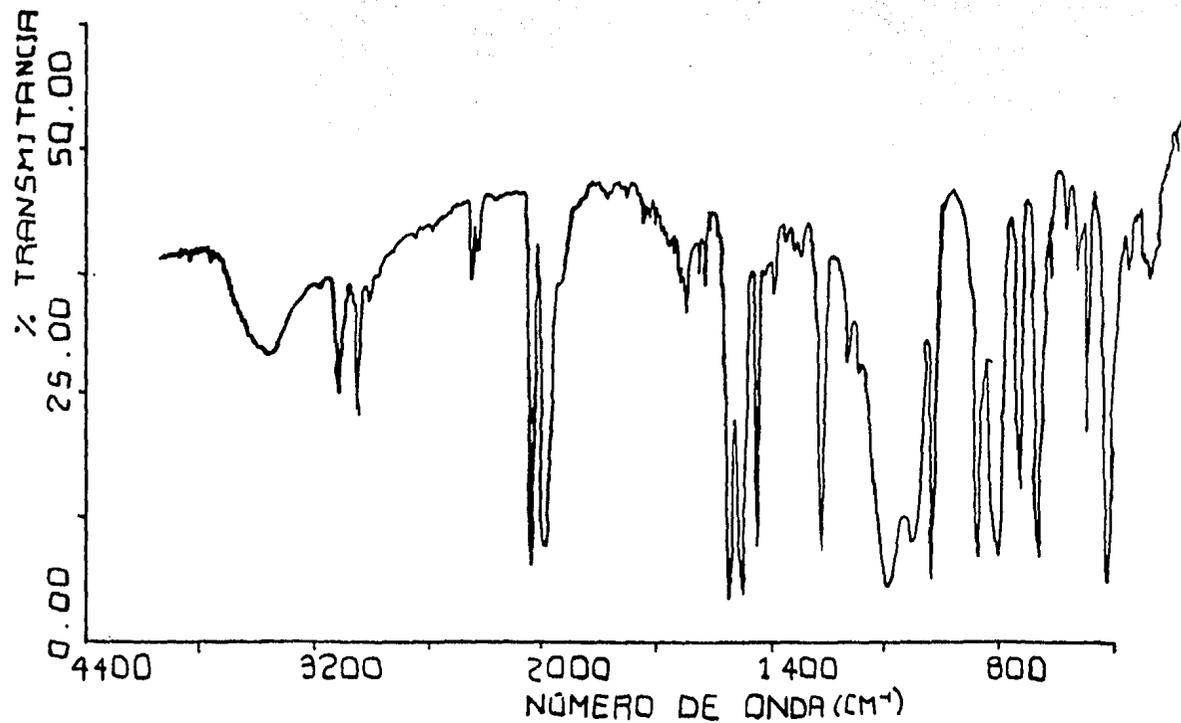


FIGURA 11: Espectro de IR del complejo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ En pastilla de KBr.

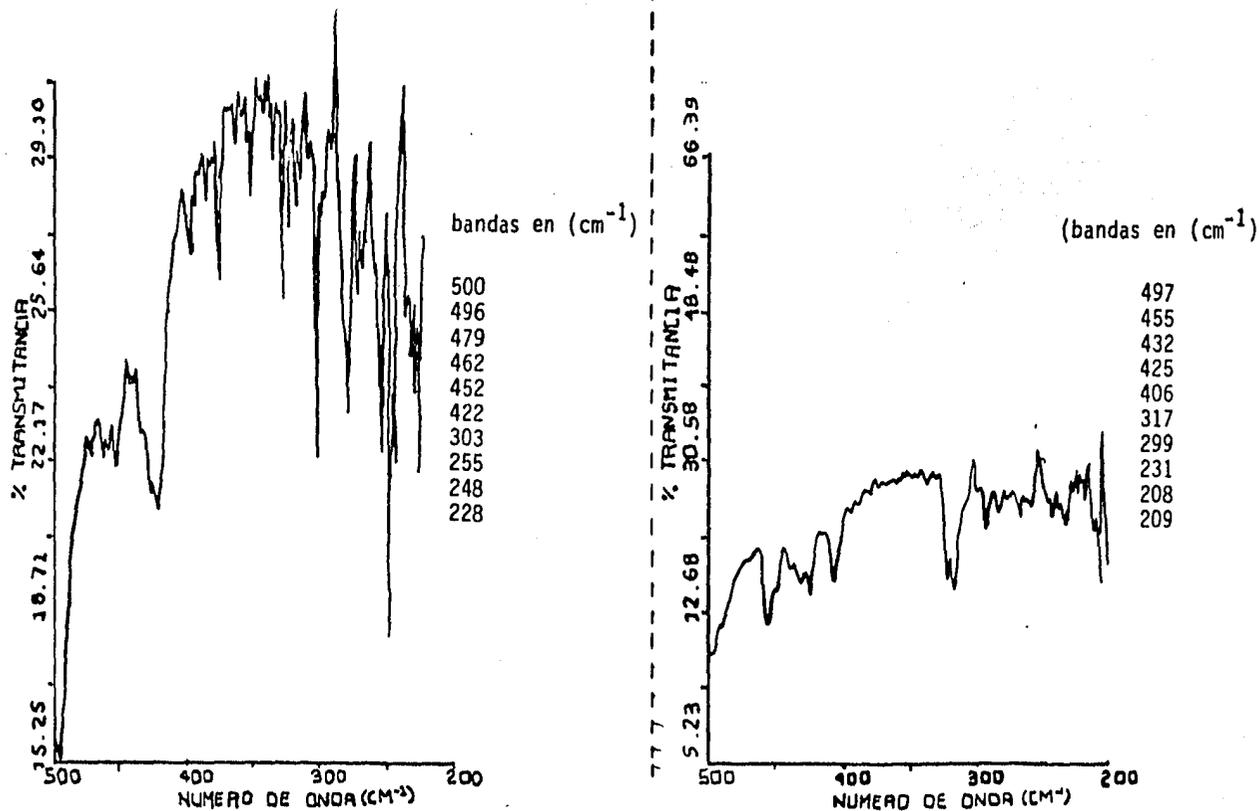
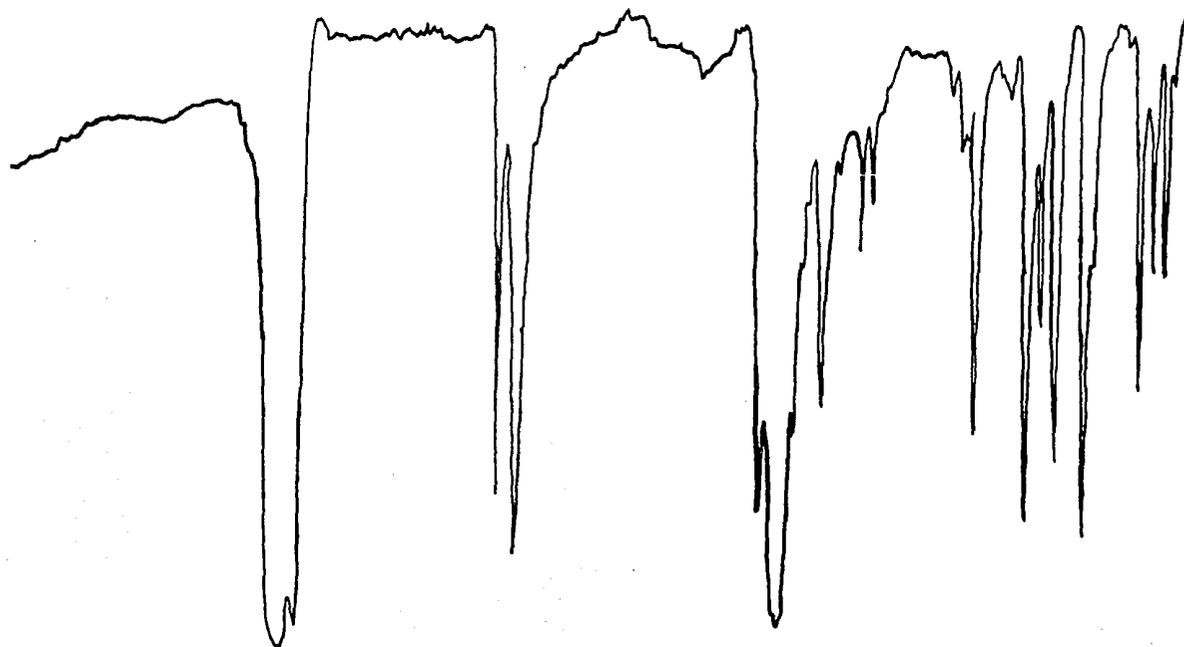


FIGURA 12: Espectros de IR lejano para los complejos (A) $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2\text{MeOH}$ y (B) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ En suspensión de vaselina (ventana de polietileno).



-34-

3500 3000 (CM⁻¹) 2600 1000 1800 1600 1400 1200 1000 (CM⁻¹) 800
 NÚMERO DE ONDA (CM⁻¹)

FIGURA 13: Espectro de IR del complejo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ En pastilla de KBr.

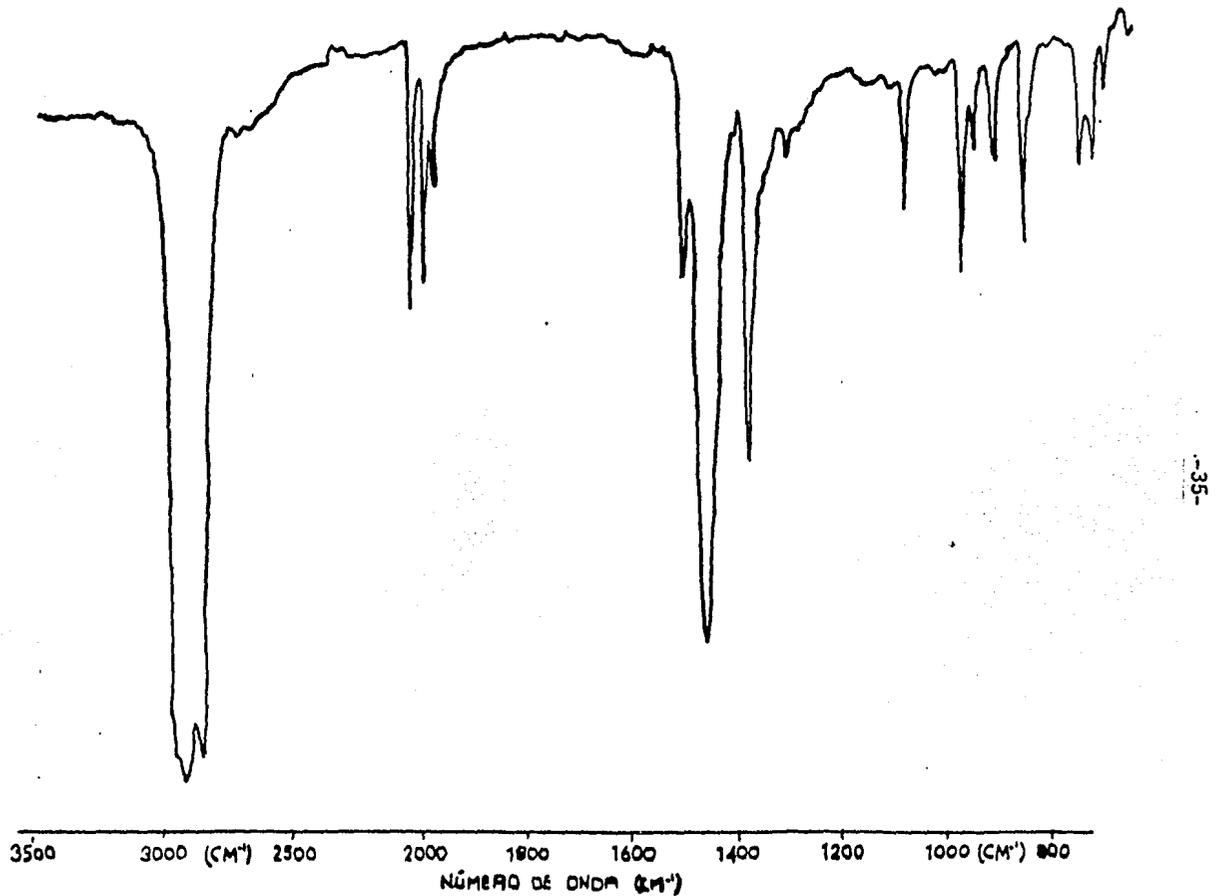


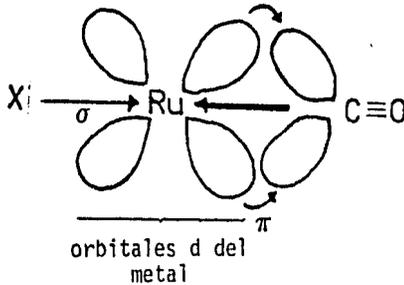
FIGURA 14: Espectro de IR de la mezcla de complejos cis y trans- $\left[Ru(SC_6F_5)_2(CO)_2(PMe_2Ph)_2 \right]$
 En pastilla de KBr.

El segundo tipo de cristales con esta misma fosfina, corresponde según los datos, al de configuración trans (una sola banda en la zona de CO), pero evidentemente, esta especie no pudo ser aislada en forma pura.

En las tablas II y III observamos también los valores en cm^{-1} para las frecuencias de vibración de CO en los complejos del tipo cis y trans $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ (X: Cl^- , Br^- , I^-). Estos valores se desplazan hacia mas bajas frecuencias en el orden X: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{SC}_6\text{F}_5^-$.

Este fenómeno puede explicarse en términos de los enlaces trans X-Ru-CO. Para el caso del cloruro, sabemos que se trata de un ligante buen donador σ , pero débil aceptor π (figura 15).

FIGURA 15:



El cloruro no es un ligante capaz de debilitar suficientemente la triple unión C-O por lo que las bandas de CO aparecen a mayor frecuencia para la especie $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ que para las demás.

Esto parece indicar que a medida que se van ocupando los orbitales π de antienlace del CO (mayor capacidad de donación σ en el orden $\text{Br}^- < \text{I}^- < \text{SC}_6\text{F}_5^-$), se logra debilitar cada vez mas la triple unión entre el carbono y el oxígeno y las bandas se corren hacia mas bajas frecuencias (menor energía) en el mismo orden.

Por medio de los resultados experimentales, es factible pensar que el efecto σ debe dominar sobre el π en este tipo de sistemas, pero sería muy aventurado proponer un patrón fijo de comportamiento con la información obtenida a través de este trabajo.

Este fenómeno sugiere que para las especies cis- $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ y cis- $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ por lo menos uno de los ligantes pseudohalógenos se encuentra trans a un grupo CO. Cabe mencionar que en los complejos análogos con Cl^- , Br^- y I^- , diferentes autores proponen que ambos grupos halógenos están en posición trans a los grupos CO (página 12).

Resonancia Magnética Nuclear: (Los datos se enlistan en la Tabla IV)

a.-RMN ^1H : El espectro de resonancia magnética nuclear protónica para el complejo I (figura 17) muestra un multiplete en δ (7.82-7.25 ppm), correspondiente a los protones aromáticos de las fosfinas sin exhibir otra información interesante para la elucidación de la estructura.

Para el caso del complejo II, es muy importante mencionar que se llevaron a cabo los espectros de RMN ^1H , ^{31}P y ^{19}F (ver datos más adelante), para los isómeros cis y trans por separado, (la separación de los cristales se hizo en forma manual y no pudo ser muy cuantitativa), pero ambos tuvieron el mismo patrón de señales, lo cual sugiere la reconversión de uno de los isómeros en el otro en solución.

El espectro de RMN ^1H (figura 18) , muestra un multiplete en δ 7.80 a 7.25 ppm correspondiente a los protones aromáticos de la fosfina, y un multiplete asignado a los metilos de este ligante en δ 1.78 a 1.68 ppm , con un aparente acoplamiento virtual entre los metilos de una fosfina con el fósforo de la segunda (ver observaciones de Jenkins (11,12)).

b.- RMN ^{31}P : Tanto el espectro del complejo I (figura 19), como el del complejo II (figura 20), muestran una sola banda (singulete) a -122.3ppm y -155 ppm respectivamente. Este hecho sugiere que en ambos compuestos las fosfinas son equivalentes.

c.- RMN ^{19}F : Nuevamente el patrón de señales es análogo para los complejos I y II (figuras 21 y 22) . Para el primero tenemos un multiplete en δ -166.269 ppm, un triplete en -164.097 ppm y finalmente un doblete de dobletes en -129.795 ppm.

Para el complejo II, las señales son equivalentes a -164.42 ppm, -159.9 ppm y -131.58 ppm.

En el ligante SC_6F_5^- se tienen tres tipos átomos de flúor, como se ve en la figura:

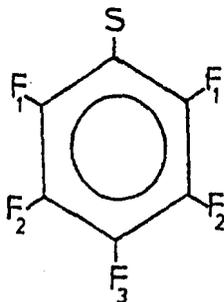
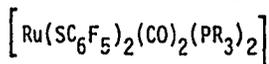


TABLA IV: Datos de RMN ¹H, ³¹P y ¹⁹F para complejos del tipo :



a.- RMN ¹H: Referido a TMS

CÓMPUESTO	δ (ppm)
cis- $\left[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 \right]$	7.68-7.15(multiplete)
cis y trans $\left[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \right]$ ² J _(P-H) : 9.1Hz.	7.80-7.25(multiplete) 1.73(doblete de dobles)

b.- RMN ³¹P: Referido a P(OMe)₃

COMPUESTO	δ (pph)
cis- $\left[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 \right]$	-122.3(singulete)
cis y trans $\left[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \right]$	-155.0(singulete)

c.- RMN ¹⁹F: Referido a CDF₃

COMPUESTO	δ (ppm)
cis- $\left[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 \right]$ (Acoplamiento J _(F₁-F₂) : 20.75 Hz.)	(F ₁) -164.097(triplete) (F ₂) -166.269(multiplete) (F ₃) -129.924(doblete de dobles)
cis y trans $\left[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \right]$ (Acoplamiento J _(F₁-F₂) : 22.5 Hz.)	(F ₁) -160.76(triplete) (F ₂) -165.38(multiplete) (F ₃) -131.58(doblete de dobles)

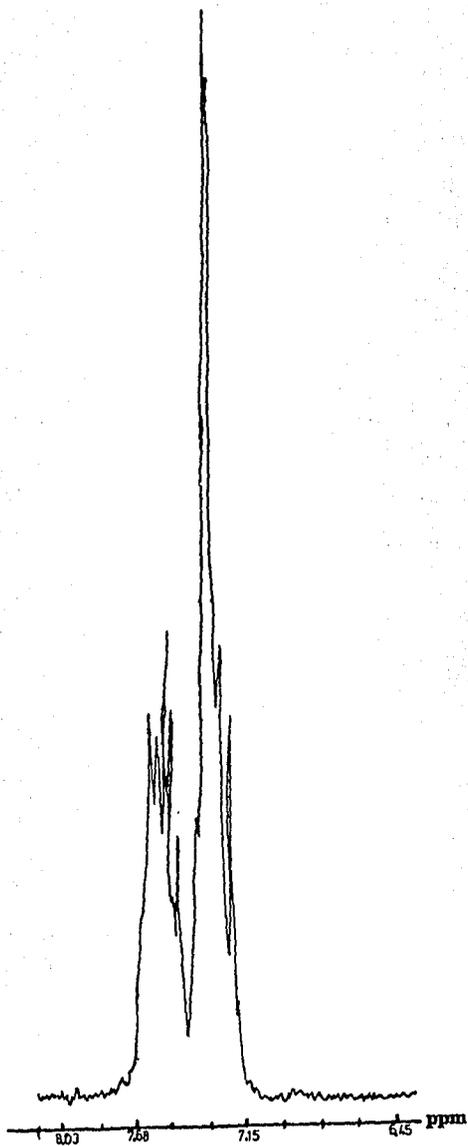


FIGURA 17: Espectro de RMN ^1H del complejo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2\text{MeOH}$
(zona protones aromáticos)

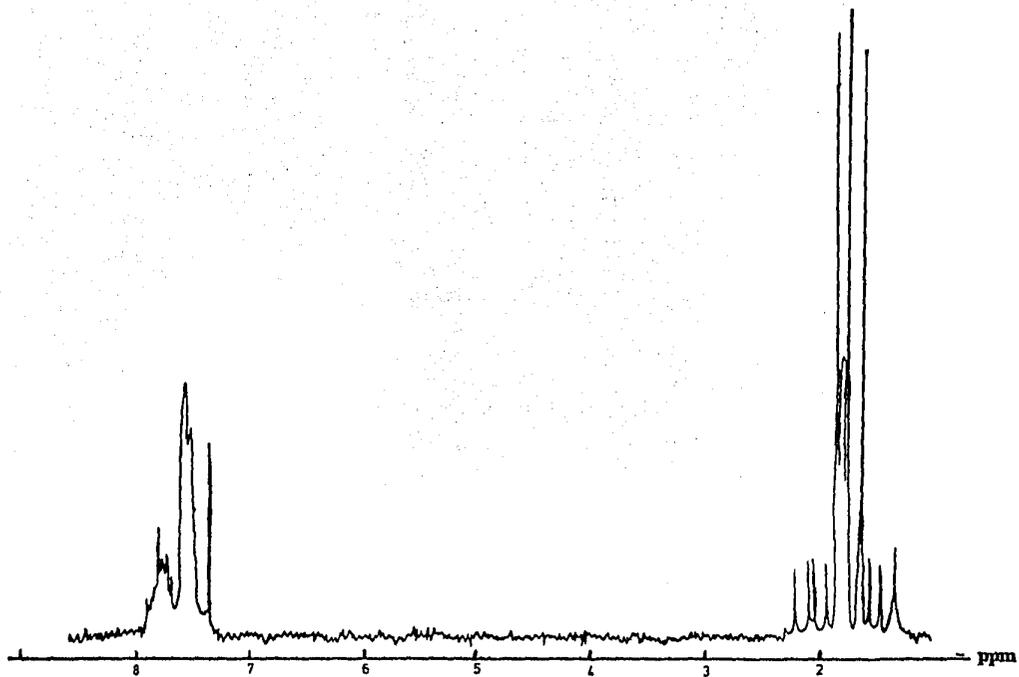


FIGURA 18: Espectro de RMN ¹H del complejo cis y trans $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

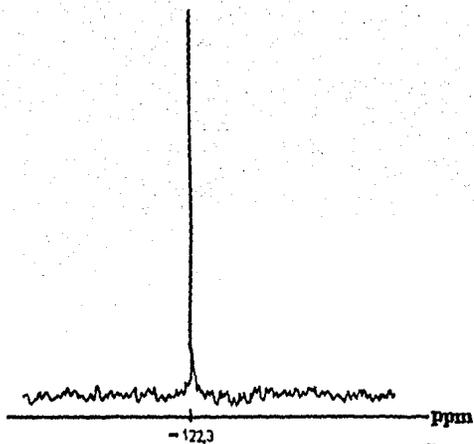


FIGURA 19: Espectro de RMN ^{31}P del complejo cis- $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$
2MeOH

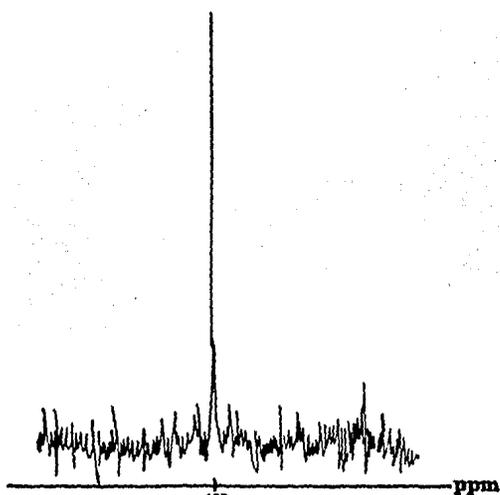


FIGURA 20: Espectro de RMN ^{31}P del complejo cis y trans:
 $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

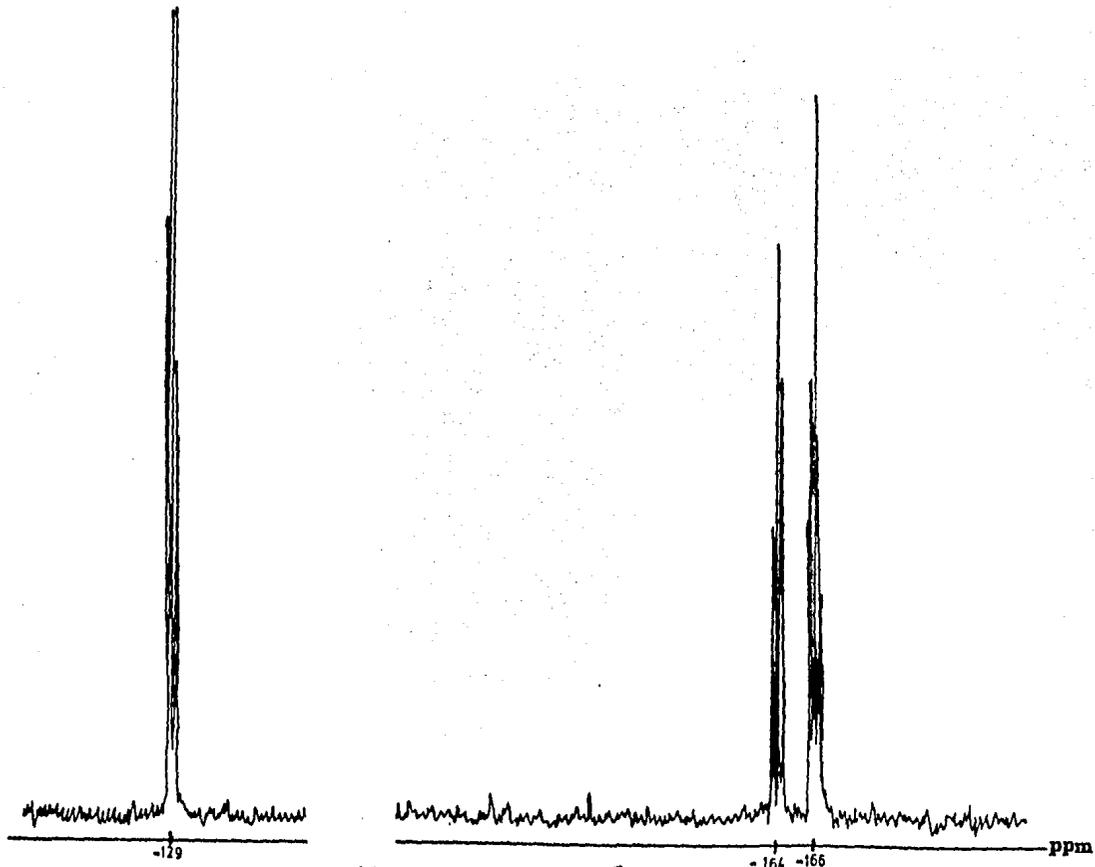


FIGURA 21: Espectro de RMN ^{19}F del complejo cis- $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2\text{MeOH}$

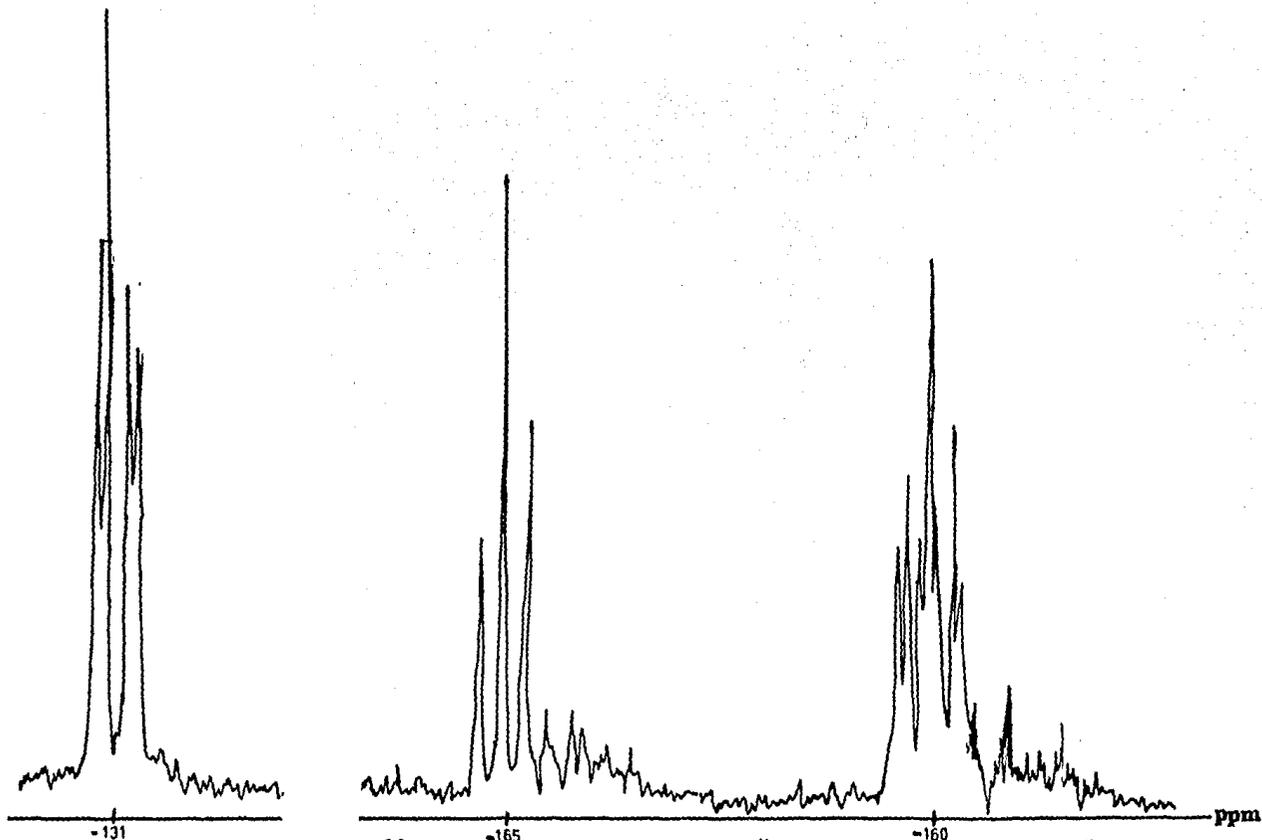


FIGURA 22: Espectro de RMN ^{19}F del complejo cis y trans $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

por lo que se pueden esperar tres tipos de señales en un espectro de RMN ^{19}F que son:

Para F_3 : tripléte de triplete

Para F_2 : doblete de dobletes (señal complicada dada la interacción F_1-F_3)

Para F_1 : doblete de dobletes (alto campo)

Como vemos en las figuras 21 y 22, las señales obtenidas corresponden con bastante aproximación a las esperadas, por lo que puede sugerirse que los grupos SC_6F_5^- son equivalentes en ambas estructuras.

Análisis de los Datos:

En la figura 23 aparecen las posibles estructuras correspondientes a los complejos del tipo $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$:

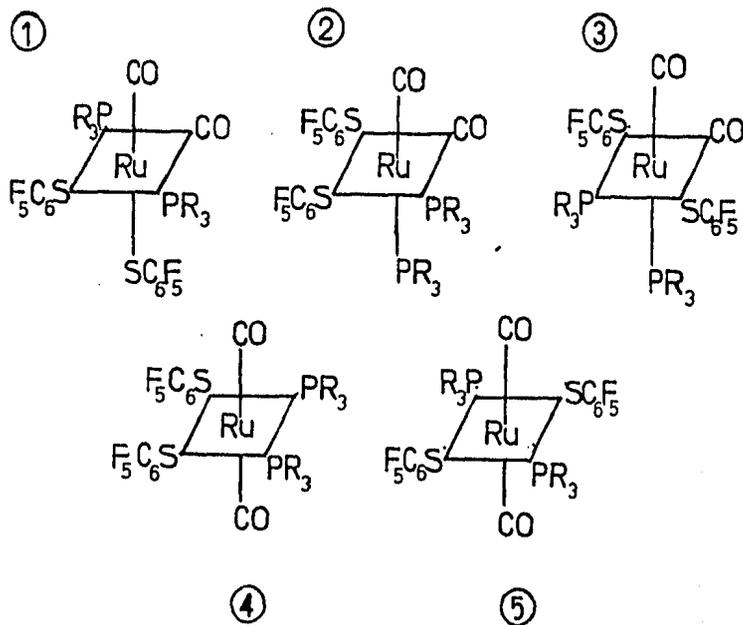
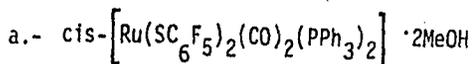


FIGURA 23:



-Por datos en los espectros de IR, se pueden eliminar las estructuras ④ y ⑤ ya que en éstas los grupos CO se hallan mutuamente en posición trans

-La estructura ③ resulta poco favorecida si se considera que, con base en el espectro de IR (figura 11 y tabla II) y conociendo la estructura de los análogos con Cl^- , Br^- y I^- , debería esperarse al menos un grupo SC_6F_5^- trans a CO. Sin embargo, este argumento puede ser igualmente válido para el grupo fosfina trans CO.

-La estructura ② se descarta con base en los datos de RMN de ^{31}P y ^{19}F , ya que en ésta ni las fosfinas ni los grupos SC_6F_5^- son equivalentes.

-La estructura ① es, de acuerdo a los resultados, la más factible. Con ésta se cumplen todas las condiciones impuestas por las evidencias experimentales. Asimismo, esta configuración se ve respaldada por una gran cantidad de complejos análogos con ligantes halógenos para los cuales distintos autores han propuesto el mismo tipo de estructura.

Sin embargo, existen también evidencias en la bibliografía para respaldar la configuración ③. Critchlow y Robinson⁽²²⁾ sintetizaron en 1975 complejos del tipo $[\text{MS}_4\text{P}_2]$ (M:Ru, Os), (S:distintos tioéteres), (P:PPh₃); para los cuales sugieren la siguiente estructura (figura 24)

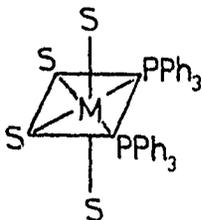
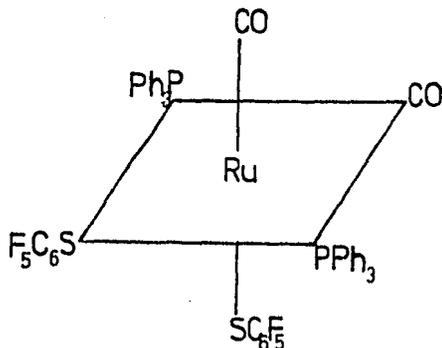


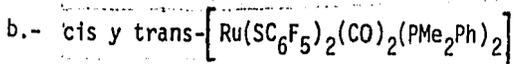
FIGURA 24:

proponen, por lo tanto, que se favorece la configuración cis de las fosfinas frente a los grupos azufrados.

Con base en todas las evidencias discutidas, proponemos entonces la siguiente estructura para el derivado dicarbonílico con trifenilfosfina (en estado sólido) :



Aunque, en solución, el comportamiento puede ser diferente.

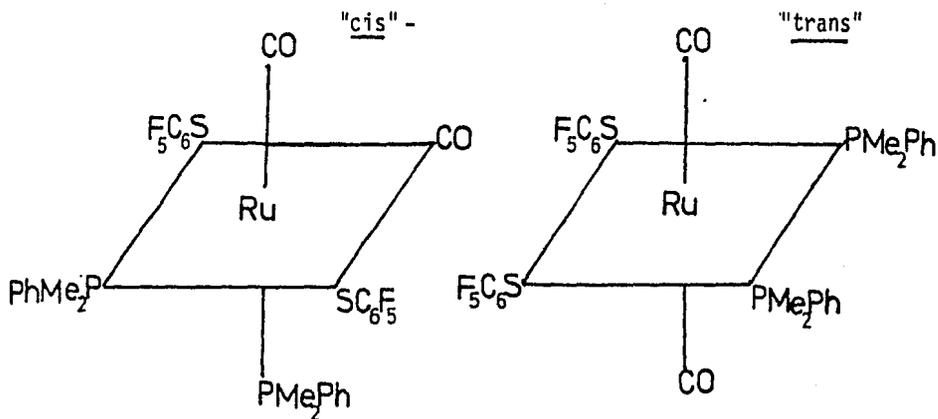


-Con base en los datos de IR (confirman la presencia de isómeros cis y trans), la estructura ③ resulta poco favorecida, ya que se esperarí a por lo menos un grupo CO trans a $SC_6F_5^-$.

-Estudios de RMN ¹H hechos por Chatt⁽²³⁾ en 1971 y por Barnard⁽¹⁵⁾ en 1976 en complejos análogos con dimetilfenilfosfina y halógenos, demuestran que un triplete para los grupos metilos en $\left[RuX_2(CO)_2(PMe_2Ph)_2 \right]$ implica siempre fosfinas trans. Como vemos en la figura 22, el espectro que corresponde al derivado análogo con $SC_6F_5^-$ no sigue este patrón en las señales para los metilos de la fosfina y, por lo tanto, se descartan las configuraciones ① y ⑤ para este complejo.

-Por RMN ^{31}P y ^{19}F se descarta la estructura ② dado que nuestros espectros corresponden a F y P equivalentes.

-Las estructuras mas probables para este complejo (en solución) son la ③ y la ④ es decir, proponemos:



pero sin descartar que el comportamiento de éstas especies es distinto cuando se encuentran en estado sólido y que la estructura real de ambos isómeros solo puede conocerse a través de análisis de rayos X.

CAPITULO III:

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos y discutidos en el capítulo anterior, las conclusiones a las que se llega realizado este estudio son las siguientes:

-En todas las reacciones efectuadas, tanto en los derivados halogenados con trifenilfosfina como con los que contienen dimetilfenilfosfina, se substituye siempre el halógeno Cl^- por el grupo SC_6F_5^- .

-Las especies en solución $[\text{RuX}_3\text{PR}_3]$ (R_3 : Ph_3 y Me_2Ph), en presencia del ligante SC_6F_5^- , pierden una fosfina, por lo que no se obtienen las especies esperadas $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PR}_3)_3]$. Aparentemente, los productos de las reacciones consisten en sistemas diméricos, análogamente a los resultados que se han obtenido con derivados de Os (III) y el mismo ligante pseudohalógeno.

- En los productos de las reacciones de los probables dímeros con monóxido de carbono, el rutenio (III) se reduce a rutenio (II) y siempre se obtienen los sistemas dicarbonílicos $\left[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2 \right]$, muy estables al aire.

Sin embargo, la mejor materia prima para la obtención del derivado dicarbonílico con SC_6F_5^- y trifenilfosfina es el complejo $\left[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 \right]$.

- En los sistemas dicarbonílicos, tanto con trifenil como con dimetilfenilfosfina, aparentemente, y con base en los espectros de IR de ambos derivados, por lo menos un grupo SC_6F_5^- es trans a CO, ya que sólo en esta posición lograría seguir la tendencia de los halógenos Cl^- , Br^- y I^- a bajar hacia menores frecuencias las bandas de carbonilo.

- Para el caso particular de las especies dicarbonílicas con PMe_2Ph , los isómeros cis y trans aislados en estado sólido, se transforman a uno sólo en solución.

CAPITULO IV:

PARTE EXPERIMENTAL

Todas las reacciones fueron llevadas a cabo en línea doble de vacío-nitrógeno (atmósfera inerte) y utilizando la técnica Schlenk.

Los disolventes empleados fueron:

- 1) Acetona, destilada de KMnO_4
- 2) Metanol, destilado sobre iodo y magnesio
- 3) Etanol, destilado sobre iodo y magnesio
- 4) Tetrahidrofurano, destilado sobre sodio y benzofenona
- 5) Hexano, destilado sobre sodio metálico
- 6) Eter, destilado sobre sodio metálico

Todos ellos marca Baker, grado analítico, destilados y recogidos bajo N_2 .

Los análisis de IR se realizaron en el Departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM, en un espectrofotómetro infrarrojo de rejilla Mod. 599B Perkin-Elmer y en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma Metropolitana (Unidad Iztapalapa) en un espectrofotómetro Nicolet MX-1.

Los análisis elementales se realizaron en el departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado (Fac.Quim.UNAM) en un aparato Perkin-Elmer Modelo 240B y en el Agricultural Research Council, Unit of Nitrogen Fixation, University of Sussex, Brighton, Gran Bretaña.

Asimismo, los análisis de RMN protónica, de fósforo ^{31}P y de flúor ^{19}F fueron realizados en Gran Bretaña en la unidad ya mencionada.

La medición de momentos magnéticos fue realizada por el método de Evans a través de análisis de RMN ^1H efectuados en un espectrometro de RMN Modelo E.M. 390 de Varian en el Departamento de Química Analítica de la DEPg. de la Facultad de Química, UNAM.

Agradezco la colaboración de todos estos centros, la cual hizo posible el desarrollo de este trabajo.

1.- Reacción entre dicloro tris(trifenilfosfina)rutenio (II)⁽⁵⁾ pentafluorotiofenolato de plomo y monóxido de carbono:

La reacción entre $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0.40g; 0.417 mmol.) disueltos en 25 ml. de acetona con 0.252g (0.417 mmol.) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ da, bajo agitación y a temperatura ambiente, la formación inmediata de una solución azul oscuro de la que precipita y se filtra el PbCl_2 formado. La solución se lleva a sequedad. El producto se recristaliza de T.H.F./MeOH (1:10), y se obtienen cristales azul oscuro muy sensibles al aire por lo que deben guardarse bajo N_2 .

La preparación del cis- $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2\text{MeOH}$, se lleva a cabo por la interacción de las aguas madres (solución azul oscuro) del producto de rápida descomposición con corriente de monóxido de carbono (CO) con agitación constante y a temperatura ambiente durante 20 minutos. La solución cambia rápidamente a color amarillo claro y se recristaliza de metanol; obteniéndose cristales amarillos.

-Pto. Fusión: 168-171 °C.

El Análisis Elemental calculado para $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2\text{MeOH}$:

	Experimental	Teórico
%C	54.43	54.59
%H	2.88	3.34

(1,2,3)

2.- Reacción entre tricloro bis(trifenilfosfina)(metanol)rutenio(III) y pentafluorotiofenolato de plomo:

0.065g (0.0847 mmol l) de $[RuCl_3(PPh_3)_2CH_3OH]$ se disuelven en 25 ml. de acetona y se agregan 0.077g (0.127 mmol l) de $Pb(SC_6F_5)_2$ con agitación a temperatura ambiente.

Se obtiene una solución café oscuro, de la cual precipita y se filtra el $PbCl_2$ formado. La solución se concentra a la mitad del volumen original y se recristaliza de MeOH. Se aíslan cristales café oscuro en forma de agujas.

μ_{eff} : 0.0

Pto, fusión: descompone por arriba de 220°C.

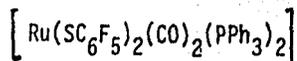
El Análisis Elemental calculado para $[Ru(SC_6F_5)_3(PPh_3)_2]_2 \cdot 2MeOH$:

	Experimental	Teórico
%C	52.41	52.01
%H	3.04	2.96

3.- Reacción entre trispentafluorotiofenolato bis(trifenilfosfina) rutenio (III) y monóxido de carbono:

Al pasar corriente de CO en las aguas madres (solución café oscuro) de la reacción 2, con agitación y temperatura ambiente, se observa un paulatino cambio de color en la solución, llegándose al cabo de 4 horas a una de

color amarillo claro. Esta solución se lleva a sequedad y se recristaliza de hexano/éter (1:1). Se aislan cristales amarillos que analizan para



Pto. fusión: 158-163°C.

4.- Reacción entre dicloro bicarbonil bis(trifenilfosfina) Ru(III) y pentafluorotiofenolato de plomo:

0.2g (0.266 milimoles) de $\left[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 \right]$ se disuelven en 25 ml. de acetona y se agregan 0.1596g (0.266 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ con agitación y temperatura ambiente.

Se forma una solución amarillo claro con precipitación inmediata de cloruro de plomo el cual se filtra. La solución se concentra a 1/3 del volumen original, se agregan 10 ml de T.H.F. y cristalizan cristales amarillos.

Pto. fusión: descomposición por arriba de 206°C.

El Análisis Elemental calculado para $\left[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 \right]$:

	Experimental	Teórico
%C	55.48	55.61
%H	2.69	2.82

(6)

5.- Reacción entre tricloro tris(dimetilfenilfosfina) Ru (III) y pentafluorotiofenolato de plomo:

A una solución de 0.3g (0.4968 mmol) de $[RuCl_3(PMe_2Ph)_3]$ en 25 ml. de acetona, se agregan 0.45g (0.7433 mmol) de $Pb(SC_6F_5)_2$ con agitación y a temperatura ambiente. Se forma una solución verde oscuro donde precipita y se aísla el $PbCl_2$ formado.

La solución se condensa a 1/3 del volumen original y se recristaliza agregando 10 ml de etanol. Se obtienen cristales verde oscuro.

μ_{eff} : 0.0

Pto. fusión: descompone por arriba de los 170°C.

El Análisis Elemental calculado para $[Ru(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]_2$:

	Experimental	Teórico
%C	42,7	41.9
%H	2,8	2.1

6.- Reacción entre trispentafluorotiofenolato bis(dimetilfenilfosfina) Ru(III) y monóxido de carbono:

A una solución de 0.15g de $[Ru(SC_6F_5)_3(PMePh)_2]_2$ en 15 ml de acetona se agrega amalgama de Zn y se pasa corriente de monóxido de carbono por 10 minutos. La solución pasa instantáneamente a color amarillo claro. Se lleva a sequedad y se recristaliza de MeOH/T.H.F. (5:1). Se aíslan cristales amarillos.

Pto. fusión: 123-126 °C

El Análisis Elemental calculado para $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$:

	Experimental	Teórico
%C	43.7	43.3
%H	2.9	2.7

BIBLIOGRAFIA:

- 1.- Vaska, L. Chem. and Industr. , 1402 (1961)
- 2.- Stephenson, T.A. and Wilkinson, G. J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 945-956 (1966).
- 3.- Rufz, L. Comunicación Personal.
- 4.- Robinson, S.D. and Wilkinson G. J. Chem. Soc. , 300 (1966)
- 5.- La Placa, S.J. and Ibers, J.A. Inorg. Chem. 4 , 778 (1965)
- 6.- Chatt, J., Leigh, G.J., Mingos D.M.P. and Paske, J. J. Chem. Soc. (A), 2636 (1968)
- 7.- Chatt, J., Shaw, B. L. and Field, A. E. J. Chem. Soc. 3466 (1964)
- 8.- Chatt, J. and Hayter, R. G. J. Chem. Soc. 896 (1961)
- 9.- Chatt, J., Leigh, G. J. and Mingos, D.M.P. J. Chem. Soc. (A) 1674 (1969)
- 10.- Chatt, J. and Shaw, B.L. Chem. and Industr. 931 (1960); 290 (1961)
- 11.- Jenkins, J.M. and Shaw, B.L. Proc. Chem. Soc. 279 (1963)

- 12.- Jenkins, J.M., Lupin, M.S. and Shaw, B.L. J. Chem. Soc. (A) 1787 (1966).
- 13.- Burt, R., Cooke, M. and Green, M. J. Chem. Soc. (A), 2645 (1969)
- 14.- Leden, I. and Chatt, J. J. Chem. Soc. 2936 (1955)
- 15.- Barnard, C, Daniels, F.J., Jeffery, J. and Mawby, R.J. J.C.S. (Dalton) 953 (1976)
- 16.- Jeffery, J. and Mawby, R.J. J. Organometallic Chem. 40, C42 (1972)
- 17.- Chatt, J., Duncanson, L.A. and Venanzi, L.M. J. Chem. Soc. 4456 (1955)
- 18.- Orgel, L.E. J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 137 (1956)
- 19.- Basolo, F. and Pearson, R.G.
Mechanisms of Inorganic Reactions
Wiley, New York, pp 172-192 (1958)
- 20.- Evans, D. F. J. Chem. Soc., 2003 (1959)
- 21.- Cruz, D. Comunicación Personal.
- 22.- Critchlow, P. B. and Robinson, S. D. J. Chem. Soc. (Dalton) 1367, (1975)
- 23.- Chatt, J., Melville, D. P. and Richards, R. L. J. Chem. Soc.(A), 1169 (1971)