



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Síntesis y Caracterización de Nuevos Complejos Dicarbonílicos de Rutenio II

141



T E S I S

Que para obtener el título de:
Q U I M I C O
P r e s e n t a

Hermilo Goñi Cedeño

México, D. F.

1975



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.

CLAS Tesis

AÑO 1975

FECHA 11-7-1975 149



11-7-75

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

PRESIDENTE	DR. JACOBO GOMEZ LARA
VOCAL	DRA. ROCIO POZAS HORCASITAS
SECRETARIO	DRA. SILVIA BELLO DE VILLARREAL
1er. SUPLENTE	DR. JUAN FERNANDEZ
2o. SUPLENTE	QUIM. YOLANDA PLIEGO

ESTA TESIS SE EFECTUO EN EL INSTITUTO
DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO BAJO LA DIRECCION
DEL DR. JACOBO GOMEZ LARA Y EL QUIM.
NOE ROSAS ESPINOZA A QUIENES EXPRESO
MI AGRADECIMIENTO.

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

A ROCIO

CONTENIDO

I. INTRODUCCION

II. PARTE TEORICA

1.- Rutenio: Elemento de Transición

2.- Principales Teorías sobre la Unión Química
en los Compuestos de Coordinación

III. PARTE EXPERIMENTAL

IV. RESULTADOS

V. DISCUSION

VI. CONCLUSIONES

VII. BIBLIOGRAFIA

La Química Inorgánica ha venido renaciendo en los últimos 30 años, se ha incrementado enormemente la investigación tanto académica como industrial en todos sus campos, siendo tal vez el más importante de ellos, el de los "compuestos de coordinación", comunmente denominados "complejos".

Los compuestos de coordinación tienen gran importancia en la química de todos los elementos electropositivos (elementos que forman iones o compuestos en los cuales tienen carácter -- electrofílico, por lo que son capaces de unirse a moléculas -- donadoras de electrones) y especialmente en la química de los elementos de transición.

Hace más de 140 años se conocieron los primeros complejos, sales metálicas que estaban combinadas con una o más moléculas neutras, en ese caso, sales de Co^{III} , Pt^{II} y Pt^{IV} con moléculas de amoníaco, a éstos complejos se les conocía como "aminas" o "amoniatos". Este hecho hizo encaminar la investigación -- hacia el descubrimiento de la naturaleza de tales compuestos.

El químico danés S. M. Jorgensen y el químico suizo Alfred Werner, quienes prepararon centenares de compuestos de coordinación, lograron importantes avances. Werner postuló la --- "Teoría de la Coordinación" que junto con las posteriores -- teorías electrónicas de Lewis, Langmuir y Sidgwick, han sen--- tado las bases para el esclarecimiento de la química de los - compuestos de coordinación.

Las nuevas técnicas de síntesis y los modernos métodos instrumentales de análisis, han favorecido el crecimiento de la investigación sobre compuestos de coordinación, que tienen

un gran futuro en diversas aplicaciones.

El principal objetivo de esta tesis es la preparación de nuevos complejos carbonílicos de rutenio que puedan ser usados como catalizadores en reacciones en fase homogénea. Se han obtenido ya buenos resultados con compuestos similares en este tipo de catálisis, principalmente en reacciones de hidrogenación (muy selectiva), hidroformilación (Proceso Oxo) y de polimerización. (16, 17, 18, 19, 20, 22)

Con esto se pretende favorecer la aplicación de la catálisis homogénea y el mejoramiento de la misma, contribuyendo así a resolver uno de los problemas más importantes en la industria química, ya que de una buena catálisis puede depender la economía de un proceso.

1.- RUTENIO: ELEMENTO DE TRANSICION (1, 2, 3, 4)

1.1. Características generales de los elementos de transición:

Se puede definir a los elementos de transición como aquellos elementos que poseen capas d o f parcialmente llenas; si se consideran también aquellos que tengan sus capas d o f parcialmente llenas en cualquiera de sus estados comunes de oxidación, existen actualmente 55 elementos de transición, los cuales tienen varias propiedades en común. Las más importantes son:

- 1o.- Todos ellos son metales.
- 2o.- La mayoría son metales duros, de elevados puntos de fusión y de ebullición; son buenos conductores del calor y de la electricidad.
- 3o.- Son capaces de formar aleaciones con otros metales de transición y también con otros elementos metálicos.
- 4o.- La mayoría son lo suficientemente electropositivos como para ser atacados por ácidos minerales; algunos son nobles (no son atacados por ácidos simples).
- 5o.- Prácticamente todos poseen valencia variable; sus iones y compuestos son coloreados en alguno, si no en todos sus estados de oxidación.
- 6o.- Forman algunos compuestos paramagnéticos debido a sus capas incompletas.

Los elementos de transición se subdividen en 3 grupos principales:

- a).- Elementos de transición propiamente dichos o elementos - del grupo d, cuyas capas incompletas corresponden a los orbitales 3d, 4d o 5d, que se proyectan hasta la periferia del átomo o ión, de tal manera que los electrones que los ocupan están fuertemente influenciados por el medio ambiente que rodea al ión y a su vez ejercen su influencia en los alrededores en forma muy significativa.
- b).- Elementos de las Tierras Raras, cuyos orbitales incompletos 4f, están profundamente sumergidos en los átomos y en los iones; los electrones que los ocupan quedan muy protegidos por las capas exteriores 5s y 5p, por lo que tienen poca importancia química las interacciones de los - orbitales 4f con los alrededores del átomo.
- c).- Actínidos, sus orbitales incompletos 5f no están tan bien protegidos como los 4f, ni tan expuestos como los orbitales d de los elementos del bloque d; su comportamiento es intermedio entre los dos grupos anteriores.

1.2. Posición del rutenio en los elementos de transición:

El rutenio es el elemento de número atómico 44; su nombre deriva del hecho de haber sido descubierto en Rusia (1844) por el químico Klaus, que lo detectó en residuos del proceso de extracción del platino.

Actualmente se conocen 16 isótopos del rutenio, con un intervalo de masa de 93 a 108, de los cuales, los 5 más pesados (103, 105, 106, 107 y 108), son productos de la fisión del uranio. El isótopo más abundante es el Ru^{102} , con un peso atómico

mico de 101.7; el rutenio pertenece a la 2a. serie de los elementos de transición de la Tabla Periódica, clasificado en el 5o. período, dentro del grupo VIII.

Serie	Grupo	IIIA	IVA	Va	VIA	VIIA	VIII			Ib
	Período									
1a.	4	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu
2a.	5	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag
3a.	6	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au
	7	89 Ac								

A	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
B	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

A = serie del lantano (Tierras Raras)

B = serie del actinio (Actínidos)

1.3. Rutenio en la Naturaleza:

Al rutenio, osmio, iridio, paladio, rodio y platino se les conoce como "metales del grupo del platino". Son los elementos más pesados del grupo VIII; se les considera metales raros por su escasa abundancia en la Naturaleza (del orden de $10^{-7}\%$).

El rutenio se ha identificado en espectros del sol y de muchas estrellas.

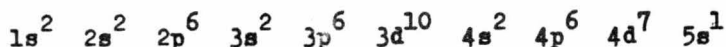
Generalmente se le encuentra formando aleaciones. Los minerales ricos en platino, contienen además de otros metales del grupo, metales nobles como Cu, Ag y Au. Algunas fuentes de estos metales son los arseniuros, sulfuros y otros minerales.

Los principales productores de los "metales del grupo del platino" son: Canadá, Africa del Sur y la U.R.S.S.

1.4. Propiedades físicas y químicas del rutenio:

El rutenio es un metal blanco grisáceo, brillante, bastante duro. Se funde en condiciones alcalinas; su punto de fusión es alrededor de $2,310^{\circ}\text{C}$ y su punto de ebullición, aproximadamente $4,500^{\circ}\text{C}$. Presenta una forma cristalina de empaquetamiento hexagonal; tiene una densidad de 12.45 unidades y un radio atómico (metálico) de 1.33 \AA .

En su estado basal posee la siguiente configuración electrónica:



Estados de oxidación y esteoquímica del rutenio:

Estado de oxidación	Número de coordinación	Geometría
Ru ^{-II}	4	tetraédrica
Ru ⁰	5	
Ru ^I (d ⁷)		
Ru ^{II} (d ⁶)	5 y 6	octaédrica
Ru ^{III} (d ⁵)	6	octaédrica
Ru ^{IV} (d ⁴)	6 y 8	octaédrica
Ru ^V (d ³)	5 y 6	octaédrica
Ru ^{VI} (d ²)	4, 5, 6	tetr., oct.
Ru ^{VII} (d ¹)	4 y 6	tetr., oct.
Ru ^{VIII} (d ⁰)	4, 5, 6	tetr., oct.

Los estados de oxidación más comunes del rutenio son:

Ru^{II}, Ru^{III} y Ru^{IV}.

En general, el comportamiento químico de los "metales del grupo del platino" puede resumirse como sigue:

- Formación de compuestos binarios, principalmente haluros, óxidos, sulfuros y fosfuros.
- Química en solución acuosa: existen algunas especies complejas en solución, de naturaleza complicada y generalmente desconocida.
- Formación de compuestos con ligandos ácidos Π ; se conocen complejos hidruro, carbonilos binarios, haluro carbonilos y otros complejos carbonilos. Todos los elementos son capaces de formar enlaces con el carbono (especialmente con olefinas y alquinos).

2.- PRINCIPALES TEORIAS SOBRE LA UNION QUIMICA EN LOS COMPUESTOS DE COORDINACION (1, 2, 3, 5)

2.1. Primeras teorías:

A finales del siglo XVIII se empezó a observar la existencia de compuestos formados por la combinación de sustancias diferentes aparentemente saturadas, que eran capaces de existir independientemente. A tales combinaciones se les llamó "complejos" y más tarde: "compuestos de coordinación".

Los primeros complejos conocidos resultaron de combinaciones de amoníaco con iones metálicos (Co^{III} , Pt^{II} y Pt^{IV}).

Empezaron a proponerse teorías sobre la estructura de tales compuestos, que estaban muy influenciadas por modelos aceptados en la Química Orgánica, como la "Teoría de las valencias constantes" y la posibilidad de catenación de los átomos. Esto trajo como consecuencia un retraso en la química de los complejos.

En 1819, Berzelius propone una teoría relacionada con la estructura de los amoniatos, suponiendo que el amoníaco se conjugaba en alguna forma con ciertos metales, sin que estos perdieran su capacidad de combinación.

Graham (1840), considera a los amoniatos como amonios sustituidos donde los hidrógenos están sustituidos por cationes metálicos, explicando así la estructura de complejos como:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ pero no la de complejos como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ donde el número de amoníacos es mayor que la valencia del metal.

Esta teoría fué modificada varias veces por Gerhardt, --- Wurtz, Riezet, Hofmann y Boedeckert para tratar de explicar estructuras de otro tipo de complejos y finalmente fué des---- cartada al no poder explicar estructuras de nuevos complejos preparados por Jorgensen en 1886.

Es a fines del siglo XIX cuando, después de haber prepa-- rado centenares de complejos y hacer un estudio de las propie-- dades de los mismos, el químico Alfred Werner propone su "Teo-- ría de la Coordinación", negando que el átomo tenga un número de enlaces de valencia y postulando:

- 1o.- Los metales tienen dos tipos de valencia; la llamada va-- lencia principal o valencia ionizable y la valencia secun-- daria o no ionizable.
- 2o.- Cada ión metálico posee un número fijo de valencias secun-- darias, llamado índice o número de coordinación.
- 3o.- Las valencias primarias se satisfacen mediante iones nega-- tivos, mientras que las valencias secundarias pueden que-- dar satisfechas con grupos negativos o neutros; en algu-- nos casos, los grupos negativos pueden satisfacer ambas valencias a la vez.
- 4o.- Las valencias secundarias están dirigidas en el espacio alrededor del ión central definiendo formas geométricas.

A los grupos que ocupan las valencias secundarias les --- llamó "grupos coordinados" o "ligandos".

Los números de coordinación y las estructuras geométricas

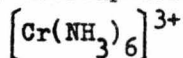
más comunes son:

No. de coordinación	Configuración
4	cuadro plano
4	tetraédrica
6	octaédrica

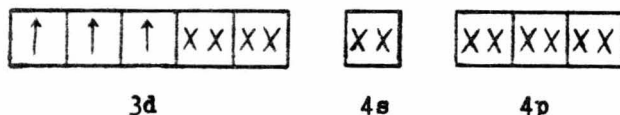
2.2. Desarrollo de las teorías modernas:

Con las bases sentadas por la teoría de Werner sobre el número de coordinación y la distribución geométrica de las esferas de coordinación y el desarrollo de las teorías electrónicas de la valencia por Lewis, Kossel, Langmuir, Sidgwick, Fajans, Hund, Mulliken, Lenard, Jones y otros, que enfatizaron la importancia de los pares de electrones en la unión de los átomos, Pauling formula la "Teoría de Unión-Valencia" de los enlaces metal-ligante, siendo ésta la única teoría empleada entre los años 1930-1940. Actualmente esta teoría sólo se usa para algunas explicaciones cualitativas de estereoquímica y propiedades magnéticas.

Básicamente considera que cada grupo ligante es dador de un par de electrones al ión metálico, el cual para aceptarlo debe tener orbitales \angle desocupados; ejemplo:



el ión metálico debe tener 6 orbitales \angle equivalentes disponibles para aceptar los 6 pares electrónicos de los amoníacos; para ésto emplea orbitales atómicos s, p y d en la hibridación de los siguientes orbitales: s, p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}



3 orbitales d son ocupados por 3 electrones d según la "Regla de Hund", explicando así el paramagnetismo del compuesto. Las principales fallas de esta teoría son:

- a).- No se interesa en la existencia de estados excitados ni en sus energías, por lo que no explica la existencia de los espectros de los complejos.
- b).- No puede explicar o predecir un comportamiento paramagnético que vaya más allá de la especificación del número de electrones no apareados.

En 1929, H. Bethe expone la "Teoría del Campo Cristalino" que trata de la interacción entre el ión metálico y los ligantes como un problema puramente electrostático, representando los ligantes por cargas puntuales.

La interacción entre el metal y el ligante puede describirse también mediante orbitales moleculares ("Teoría de los Orbitales Moleculares") formados por superposición de los orbitales del metal y del grupo ligante.

Un grupo de físicos encabezados por J. H. Van Vleck, desarrollaron la "Teoría del Campo de los Ligantes" a partir de la teoría de Bethe y ésta sustituyó a la "Teoría de Unión-Valencia", siendo hasta la fecha la más aceptada.

2.3. Teoría del Campo Cristalino (TCC):

En sus principios, esta teoría no consideraba la naturaleza parcialmente covalente de los enlaces metal-ligante, no pudiendo explicar todos los fenómenos y efectos originados en la covalencia, por tal motivo se desarrolló una "Teoría Modificada del Campo Cristalino", en la que se modifican ciertos parámetros empíricamente para considerar los efectos de la covalencia, esta teoría modificada es la que se nombra comúnmente "Teoría del Campo de los Ligantes", la cual permite explicar el origen y las consecuencias de la separación de los orbitales interiores de los iones metálicos causada por los átomos o iones que los rodean.

Los orbitales interiores de interés para esta teoría son los que están parcialmente ocupados (d o f).

En un ión libre metálico M^{m+} que tenga un sólo electrón d fuera de las capas completas, ese electrón tendrá la misma probabilidad de ocupar cualquiera de los 5 orbitales d del ión, porque todos ellos son equivalentes, en tanto que si consideramos al ión metálico ubicado en el centro de un conjunto de 6 cargas puntuales de simetría octaédrica, ya no son equivalentes los 5 orbitales d, algunos orbitales d se concentran en regiones más cercanas a las cargas negativas que otros, por lo que el electrón tenderá a ocupar el o los orbitales en los cuales pueda mantenerse lo más alejado posible de las cargas negativas.

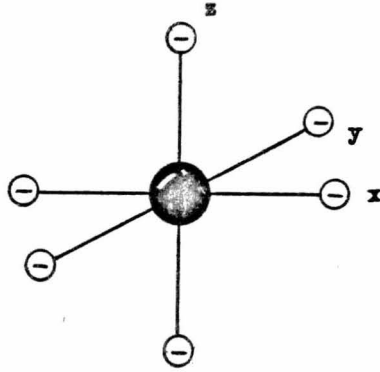
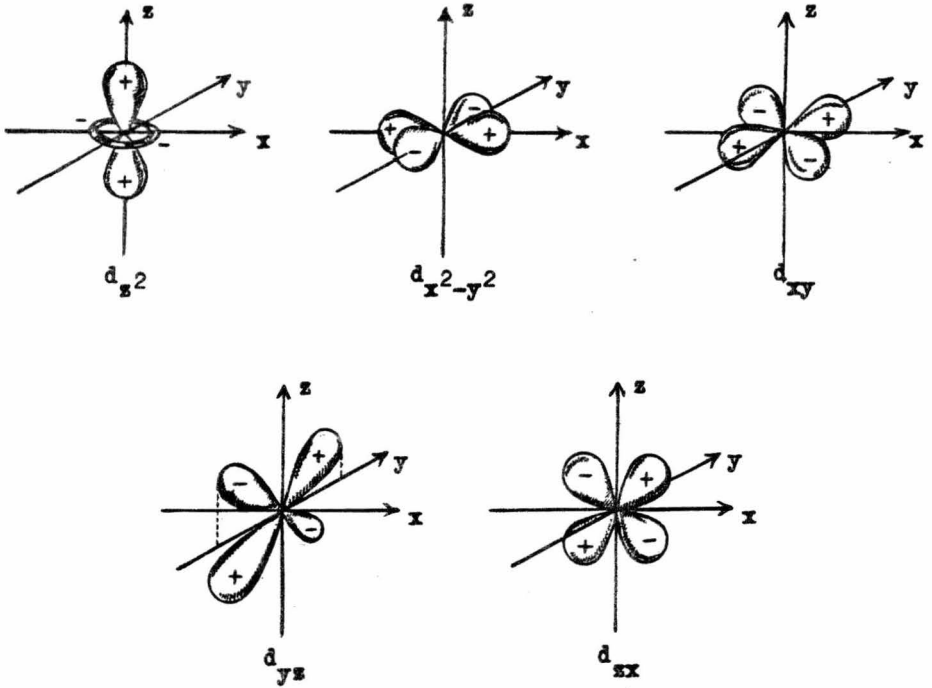


Fig. 1



Forma de los orbitales d

Relacionando la forma de los orbitales d con el modelo de la figura 1, vemos que los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} , poseen lóbulos fuertemente concentrados en las vecindades de las cargas puntuales, mientras que los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{zx} , poseen lóbulos que se proyectan entre las cargas (Fig. 2).

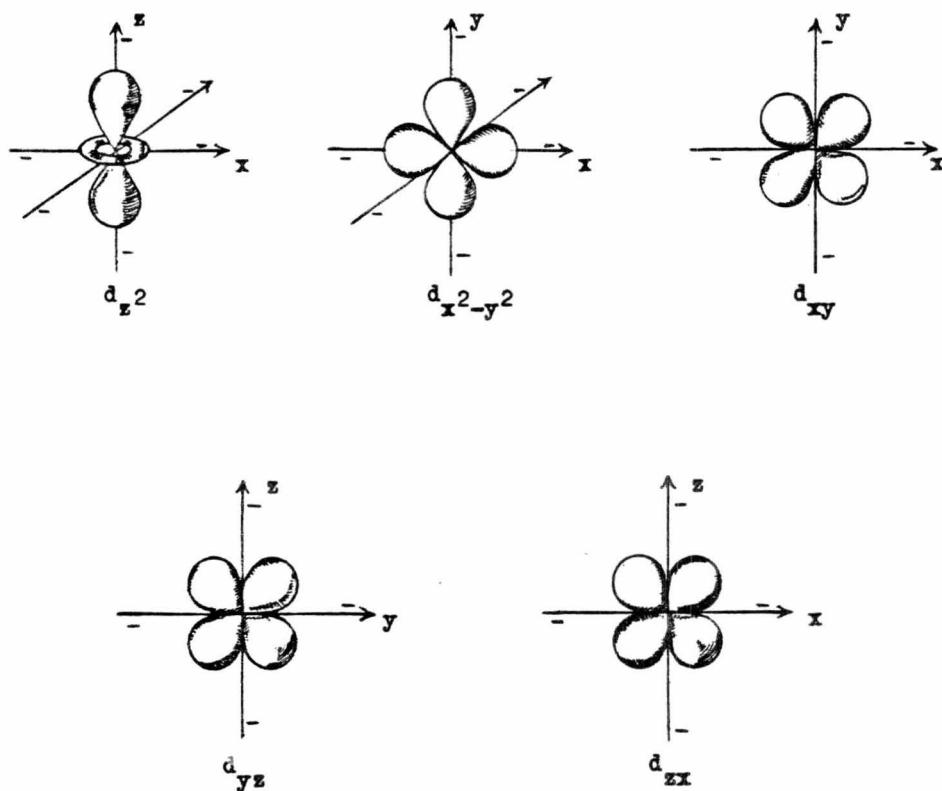
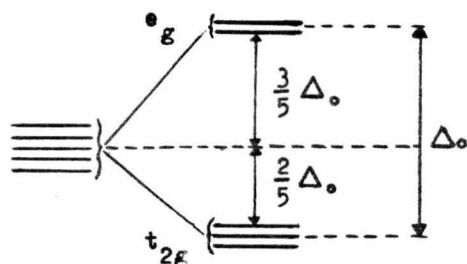


Fig. 2

Se observa que cualquiera de los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{zx} , son igualmente favorables para el electrón, ya que su ubicación en el complejo octaédrico, es de tal manera que sus vecindades son enteramente equivalentes entre sí; en tanto, los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} , equivalentes entre sí, son desfavorables al electrón. Como resultado encontramos que en el ión metálico existen dos clases de orbitales d; una de 3 orbitales d equivalentes, denominados t_{2g} , d_{xy} o d_{yz} y otra clase de 2 orbitales también equivalentes, llamados e_g , $d_{x^2-y^2}$ o d_{z^2} , siendo estos últimos de mayor energía.

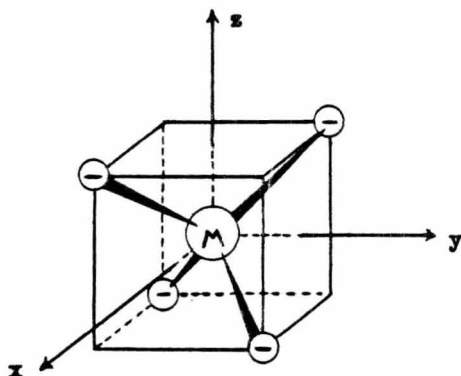
En base a lo anterior se acostumbra a representar los orbitales d en un diagrama de niveles de energía:



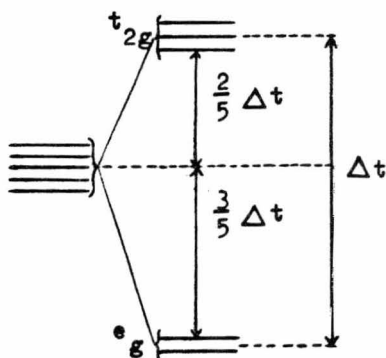
Δ_o = diferencia entre las energías de los orbitales e_g y t_{2g} en un complejo octaédrico

Esta separación de los orbitales d es válida para campos cristalinos octaédricos; análogamente, para un campo electrostático de 4 cargas que rodea a un ión, ubicadas en los vértices de un tetraedro, producen la separación de los niveles de energía, siendo en este caso menos estables los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{zx} .

Distribución tetraédrica de 4 cargas negativas
alrededor de un ión metálico:



Separación de orbitales d causada por campos
cristalinos tetraédricos:



$\Delta t =$ diferencia entre
las energías de
los orbitales e
y t_{2g} en un complej
tetraédrico

Cuando el catión, los aniones y las distancias catión-anión son las mismas, se ha demostrado que:

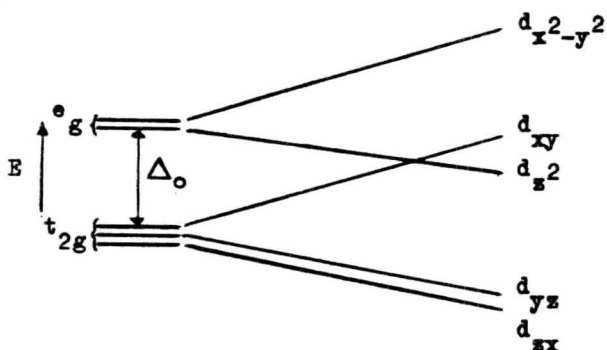
$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$$

es decir, que en las mismas condiciones, la separación de los niveles de energía causada por el campo cristalino en un complejo tetraédrico, es de una magnitud de aproximadamente la mitad de la que se produce en un complejo octaédrico.

Desdoblamiento de orbitales d en complejos octaédricos con distorsión tetragonal.-

Si a 2 ligantes en posición trans sobre el eje z de un complejo octaédrico MX_6 los alejamos lentamente del ión metálico M^{m+} , aparecen nuevas diferencias de energía entre los orbitales d, desapareciendo la degeneración de los orbitales e_g ; se hace más estable el orbital z^2 que el orbital x^2-y^2 , debido a la mayor repulsión de los ligantes en el eje z sobre un electrón d_{z^2} que sobre un electrón $d_{x^2-y^2}$; desaparece además la triple degeneración de los orbitales t_{2g} ; al irse alejando los ligantes en el eje z, los orbitales yz y zx (equivalentes entre sí), se hacen más estables que el orbital xy, debido a que son más sensibles a las cargas que están sobre el eje z, de lo que lo es el orbital xy por su distribución espacial. Como resultado, se presenta una distorsión tetragonal creciente (Figura siguiente).

Distorsión tetragonal en complejos octaédricos:



En el caso de que los ligantes en posición trans se acercaran más al ión central que los otros 4 ligandos, las energías de separación relativa, se invierten. Este separación en un caso real, depende principalmente de las propiedades cuantitativas del ión central y de los ligandos involucrados.

Propiedades magnéticas.-

Cualitativamente existen diversos tipos de magnetismo, los más importantes son:

Tipo	Signo de χ_m	Magnitud de χ_m en unidades CGS	Dependencia de χ_m con respecto a H	Origen
diamagnetismo	-	$1-500 \times 10^{-6}$	independiente	carga electrónica
paramagnetismo	+	$0-10^{-2}$	independiente	Spin y movimiento orbital de los electrones en átomos individuales
ferromagnetismo	+	$10^{-2}-10^{-6}$	dependiente	interacción cooperativa entre momentos magnéticos de átomos individuales
antiferromagnetismo	+	$0-10^{-2}$	puede ser dependiente	

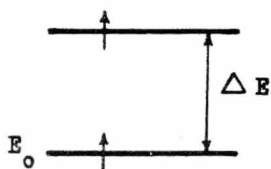
χ_m = Susceptibilidad Magnética Molar

H = Campo Magnético Externo

El paramagnetismo es una propiedad importante que poseen muchos compuestos de coordinación y está en función del número de electrones desapareados existentes.

Para explicar y predecir este fenómeno, la TCC propone modelos combinando la Regla de la Multiplicidad Máxima de Hund, el Principio de Exclusión de Pauli y la subdivisión de orbitales d causada por el campo cristalino.

En una molécula hipotética con 2 orbitales separados por una diferencia de energía ΔE , que deben ser ocupados por 2 electrones, al colocar un electrón en cada orbital, sus spins permanecerán sin acoplar y su energía total será:

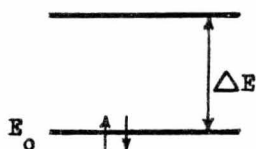


$$E = E_0 + (E_0 + \Delta E)$$

$$E_t = 2E_0 + \Delta E$$

estado triplete

Si los 2 electrones se colocan en el orbital más bajo, se aparean satisfaciendo el Principio de Exclusión:



$$E_t = E_0 + E_0 + P$$

$$E_t = 2E_0 + P$$

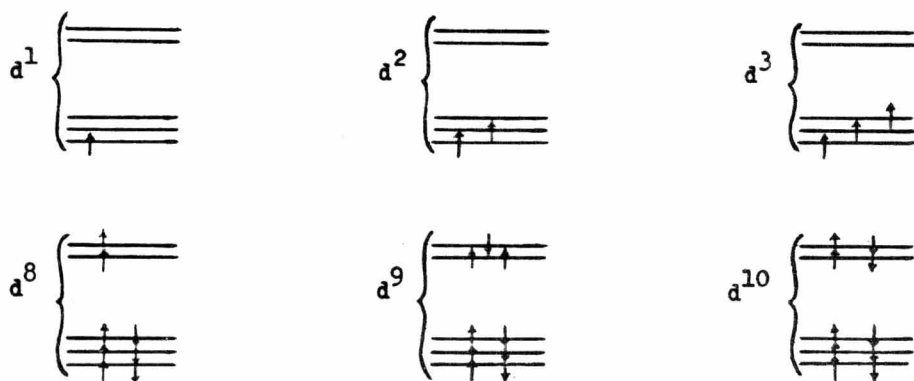
P = energía necesaria para aparear 2 electrones en el mismo orbital

estado singlete

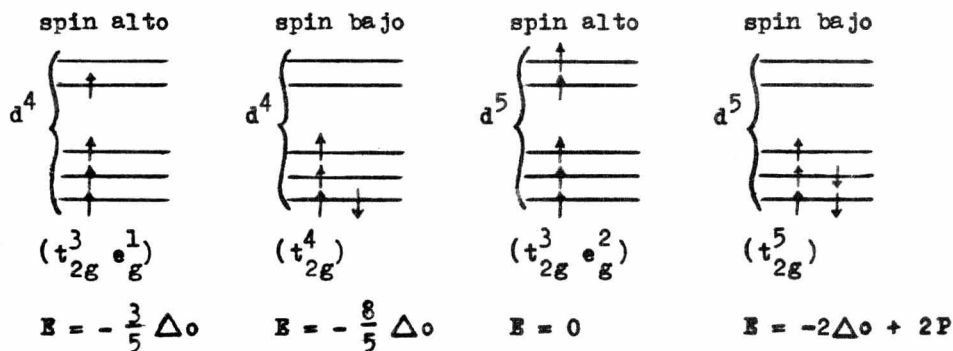
Si $\Delta E < P$, el estado triplete es más estable

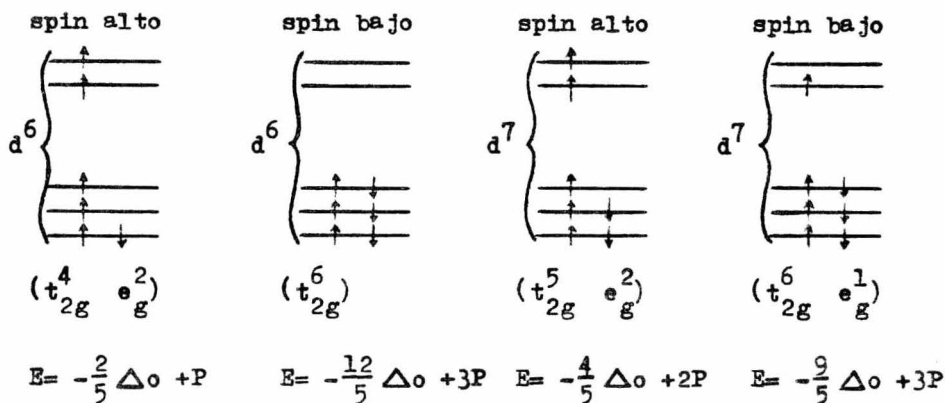
Si $\Delta E > P$, el estado singlete es más estable

En un complejo octaédrico, utilizando el diagrama del desdoblamiento de los orbitales d según la TCC, existe sólo una posibilidad de ocupar los orbitales para dar menor energía en las configuraciones d^1 , d^2 , d^3 , d^8 , d^9 y d^{10}



Para las configuraciones d^4 , d^5 , d^6 y d^7 , existen 2 posibilidades:





Se llaman configuraciones de "spin alto" o de "campo débil" a las que tienen el máximo número de electrones no apareados y configuraciones de "spin bajo" o de "campo fuerte" a las que tienen el menor número de electrones no apareados.

El estado del spin de cualquier ión en un campo electrostático de simetría octaédrica, depende simplemente de que la magnitud del campo, dada por la energía de separación Δ_o , sea mayor o menor que la energía media de formación de pares de electrones P .

Cuanto más intenso es el campo cristalino en un ión particular, es más probable que los electrones traten de ubicarse en los orbitales más estables t_{2g} , mientras que en campos cristalinos en donde $P > \Delta_o$, los electrones permanecen distribuidos como en el ión libre.

Se ha comprobado experimentalmente que en los sistemas d^5 es más estable el estado de spin alto, mientras que en los sistemas d^6 , el estado de spin bajo es más estable.

2.4. Teoría de los Orbitales Moleculares:

La Teoría de los Orbitales Moleculares, a diferencia de la TCC (fenómenos electrostáticos), considera toda sobreposición de orbitales que se produzca en mayor o menor grado.

Para el estudio de un complejo es necesario establecer primero cuales son las sobreposiciones posibles y cuales son imposibles.

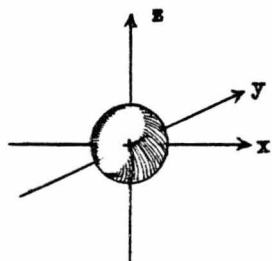
Un método esquemático y práctico para la construcción de modelos octaédricos usando combinaciones lineales de orbitales atómicos, consiste en los siguientes pasos:

- 1.- Se consideran los 9 orbitales que pertenecen a las capas de valencia. Seis de ellos (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, s , p_x , p_y , p_z), poseen lóbulos que siguen la dirección de los enlaces metal-ligante, apropiados para uniones σ . Los 3 restantes (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}), están orientados en tal forma que sólo son posibles uniones π .
- 2.- Se supone que cada uno de los 6 grupos ligantes tiene un orbital σ ; éstos deben combinarse para formar 6 orbitales tales que, cada uno de ellos se sobreponga efectivamente con cada uno de los 6 orbitales del ión metálico, propios para uniones σ , formandose un orbital de "enlace" y otro de "antienlace".
- 3.- Cuando los grupos ligantes poseen orbitales π , éstos también se combinan sobreponiendose en forma efectiva con los orbitales π del ión metálico, para formar orbitales moleculares de "enlace" y de "antienlace".

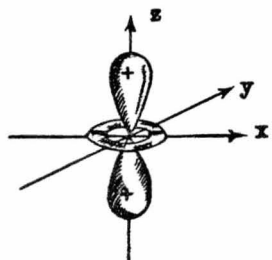
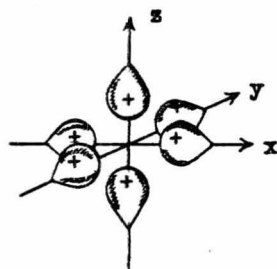
Orbitales \leftarrow del ión metálico y los orbitales correspondientes de los grupos ligantes:

orbitales de enlace

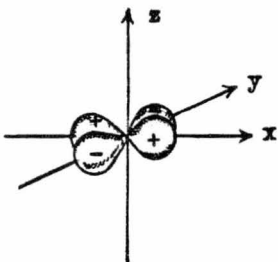
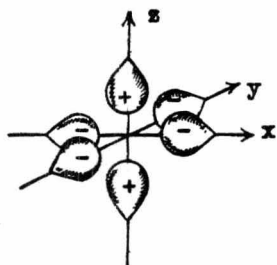
orbitales de antienlace



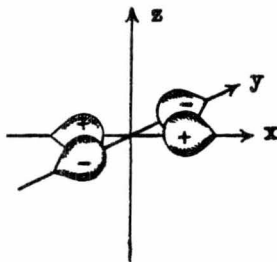
s



d_{z^2}

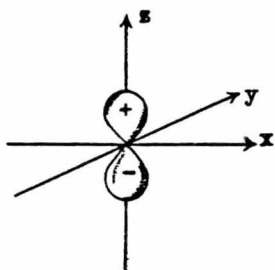
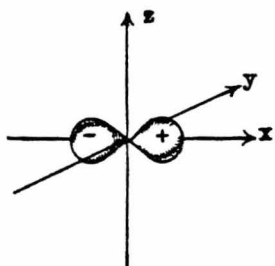
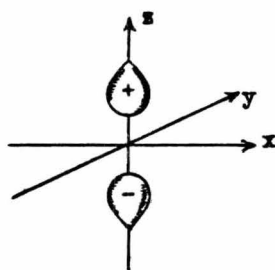
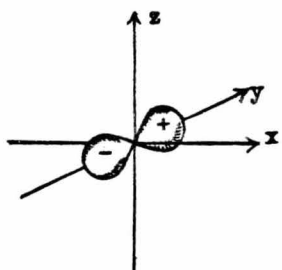
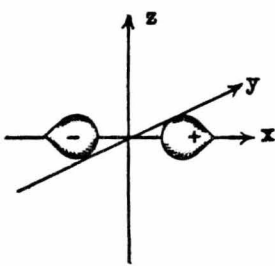
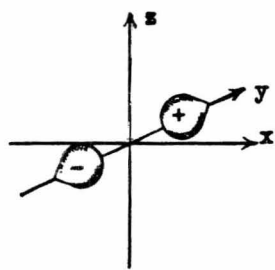


$d_{x^2-y^2}$



orbitales de enlace

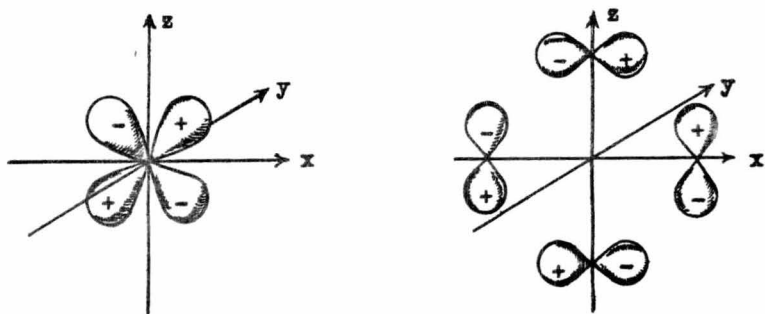
orbitales de antienlace

 p_z  p_x  p_y 

Complejos con enlaces π :

Los orbitales π de grupos ligantes (pueden ser orbitales p π como en fosfinas y arsinas, u orbitales moleculares --- correspondientes a grupos ligantes poliatómicos como CO, CN^- , piridina, etc.), interaccionan con los orbitales t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}).

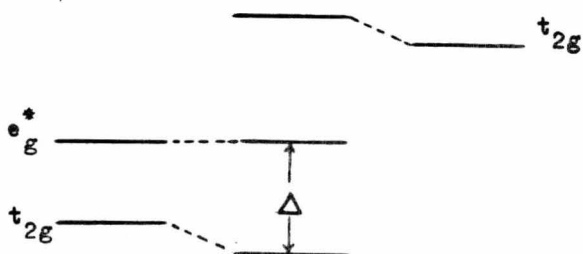
Combinación de orbitales p π para formar orbitales adecuados para la sobreposición de los orbitales del ión metálico:



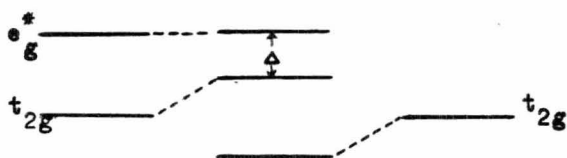
Existen orbitales π_{xy} y π_{yz} semejantes, relacionados con los orbitales d_{xy} y d_{yz} del ión metálico.

Efecto de los enlaces tipo t_{2g} en los niveles de energía:

Este efecto depende de que los orbitales π del grupo ligante estén ocupados o vacíos y de la energía de los orbitales t_{2g} del metal. En el caso de que existan orbitales π vacíos de mayor energía que los orbitales t_{2g} del metal, como en el caso de que los ligantes sean fosfinas o arsinas, la interacción π tiene por consecuencia que el valor de Δ para el complejo, resulta mayor que si existieran únicamente interacciones σ .



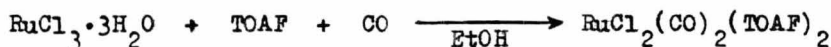
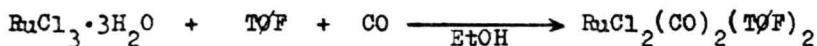
Cuando los ligantes sólo poseen orbitales π llenos de menor energía que la de los orbitales t_{2g} del metal, la interacción desestabiliza los orbitales t_{2g} con respecto a los e_g , disminuyendo el valor de Δ .



Quando los orbitales π , vacíos y llenos, son los orbitales $p\pi$ de enlace y de antienlace (grupos ligantes como CO, CN^- , piridina, etc.), el resultado depende de la competencia entre la interacción de los 2 tipos de orbitales π de los ligantes con los orbitales t_{2g} del metal, por lo que es muy difícil de predecir.

(6)

PREPARACION DE LOS COMPLEJOS CARBONILICOS DE RUTENIO:



T~~O~~F = trifenilfosfina

TOTF = triorto-tolilfosfina

TPTF = tripara-tolilfosfina

TOAF = triorto-anisilfosfina

TPAF = tripara-anisilfosfina

Reactivos:

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (K & K Laboratories, Inc.)

T~~O~~F (Aldrich Chemical Co., Inc.)

CO (preparado en el laboratorio)

TOTF, TPTF, TOAF, TPAF (preparadas en el lab.)

Preparación de monóxido de carbono (CO):⁽⁷⁾

En un matraz de bola de 2 bocas, de 1000 ml, se vierten 300 ml de ácido sulfúrico concentrado; se calienta el matraz en baño maría o con canasta (60-70°C) a la vez que se deja gotear ácido fórmico (85%) por una de las bocas del matraz mediante un embudo de adición; la otra boca sirve de salida al gas producido que pasa por unos frascos con solución de sosa o de potasa (que seca el gas) antes de burbujearse en el matraz de la reacción de síntesis de los complejos.

El flujo de gas producido se controla por la velocidad de goteo del ácido fórmico, la temperatura y agitación en el seno de la reacción, usando un agitador magnético.

Es indispensable, dada la alta toxicidad del CO, trabajar en una campana en buenas condiciones.

Con 300 ml de ácido sulfúrico y 150 ml de ácido fórmico, bastan para mantener un flujo constante de CO las 5 horas que dura la reacción de síntesis de los complejos.

Preparación de fosfinas aromáticas sustituidas:^(8, 9)

La preparación de las fosfinas sustituidas se hizo a partir de los correspondientes reactivos de Grignard.

Síntesis de tripara-anisilfosfina:

1o.- Obtención de bromuro de p-anisil magnesio: En un matraz de bola (250 ml) con 3.64 g de magnesio (previamente activado por calentamiento), se adicionan lentamente 25 g de p-bromo anisol (reactivo) disuelto en éter anhidro; se inicia un reflujo constante y se mantiene agitando durante 12 horas;

al término de este tiempo se decanta la solución, que -- queda lista para usarse.

20.- Obtención de tripara-anisilfosfina: El reactivo de Grig--nard se pasa a un matraz con burbujeador y se adicionan lentamente 5 g de tricloruro de fósforo disueltos en 40ml de éter anhidro; la mezcla se enfría en hielo y se hidroliza con una solución de cloruro de amonio al 30%; se separan las 2 capas formadas y se seca la fase etérea con sulfato de sodio anhidro; se elimina el éter por destilación, se calienta el residuo y finalmente se cristaliza la fosfina de etanol. Se mantiene una atmósfera de hidrógeno en el matraz para evitar la oxidación de los inter--mediarios.

Se debe evitar todo rastro de humedad. Las demás fosfinas se preparan en forma similar.

Preparación de Complejos Dicarbonílicos de Rutenio II:

Hay varias técnicas para la síntesis de este tipo de complejos. (6, 10, 11, 12, 19)

La técnica seguida fué reportada por Stephenson y Wilkin--son en 1966. (6)

Método General:

Una solución de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en etanol (30ml X 1g de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), se somete a reflujo en un matraz con burbujeador durante 5 horas, pasando una corriente constante de CO y manteniendo

una agitación violenta. En estas condiciones se obtiene una "solución roja" de naturaleza compleja y desconocida.

A la solución roja recientemente preparada, se agrega la fosfina disuelta en éter y se diluye un poco la mezcla con etanol y se lleva a reflujo nuevamente en atmósfera de nitrógeno o manteniendo el burbujeo de monóxido de carbono (para evitar la oxidación de la fosfina); a los pocos minutos empieza la precipitación de los cristales del complejo formado; se puede eliminar un poco de disolvente para favorecer la precipitación.

Los cristales se separan por filtración al vacío y se recristalizan de una mezcla de diclorometano-metanol; se lavan los cristales con metanol y éter.

La misma técnica se siguió para la preparación de los 5 complejos.

Se ha comprobado experimentalmente que a determinadas condiciones de temperatura, concentración de reactivos y tiempos de reacción se favorece la formación de determinado isómero.

La relación molar de reactivos usada fué: 3 moles de fosfina por 1 mol de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (la misma en todas las reacciones) la cual es favorable para la obtención de productos dicarbonílicos de configuración "cis" (respecto a los carbonilos).

En los productos de reacción se detectaba una mezcla de isómeros "cis" y "trans" por puntos de fusión y por espectros en el I.R. (infrarrojo); por una recristalización en acetona de los productos inicialmente obtenidos, se logra una recombinación intramolecular de los ligandos y se obtiene un producto

"cis dicarbonílico" purificado.

De los 5 complejos preparados, únicamente ha sido reportado el complejo "Cis-Dicloro(Dicarbonil)bis(Trifenilfosfina) de Rutenio II", que sirvió de base para la preparación de los complejos restantes.

Para el estudio de los complejos en el I.R., se hicieron sus espectros en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 337 (para la región de 4000 a 400 cm^{-1}); además se corrieron espectros con la escala expandida (1:10), de la región de 400 a 240 cm^{-1} , zona en que se manifiestan las vibraciones de los ligados con el metal. Los espectros expandidos se corrieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 521. Las muestras para el I.R. se prepararon por la técnica de pastillas en KBr.

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se aplicó para determinar las propiedades magnéticas de los complejos.

No fué posible hacer uso de la Espectrometría de Masas — por el alto punto de fusión y altos pesos moleculares de los — complejos.

RESULTADOS

Fosfina	Punto de Fusión	Peso Molecular
TØF	79°C	262
TOTF	125°C	304
TPTF	146°C	304
TOAF	204°C	352
TPAF	131°C	352

Complejo	Pto. de F.	Rendimiento	P.M.
c-RuCl ₂ (CO) ₂ (TØF) ₂	252°C	76.5%	751.7
c-RuCl ₂ (CO) ₂ (TOTF) ₂	215-17°C	57.2%	835.7
c-RuCl ₂ (CO) ₂ (TPTF) ₂	266-68°C	63.3%	835.7
c-RuCl ₂ (CO) ₂ (TOAF) ₂	206-08°C	65.8%	931.7
c-RuCl ₂ (CO) ₂ (TPAF) ₂	240°C	64.5%	931.7
t-RuCl ₂ (CO) ₂ (TOTF) ₂	222-23°C		835.7
t-RuCl ₂ (CO) ₂ (TOAF) ₂	no funde		931.7

c = isómero "cis"

t = isómero "trans"

Los rendimientos de las reacciones se calcularon en base a la cantidad total de producto obtenido (mezcla de los isómeros "cis" y "trans", antes de la recrystalización en acetona).

En todos los casos, el isómero "cis" fué el producto principal (70-80%).

Para confirmar la fórmula elemental, se hizo análisis elemental al complejo $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{TOAF})_2$, con los siguientes resultados:

Elemento	% Calculado	% Encontrado
Ru	10.91	10.52
C	56.67	56.12
H	4.50	4.34
O	13.70	14.29
P	6.65	6.59
Cl	7.51	7.70

El análisis fué efectuado por el Dr. E. Pasher en Bonn, Alemania.

Del estudio de los espectros de los complejos en el I.R., se obtuvieron los siguientes datos:

Tabla I

Bandas de carbonilos en el I.R.

Complejo	Posición (cm^{-1})
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{TOF})_2$	2060, 1999, 1925 ^a
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{TOTF})_2$	1985, 1950
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{TPTF})_2$	2035, 1996, 1960 ^a
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{TOAF})_2$	2045, 1980, 1950 ^a
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{TPAF})_2$	2055, 1980

a = Las bandas a menor frecuencia desaparecen después de la recristalización en acetona.

Tabla II

Complejo	Fosfina libre	Asignación
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{TØF})_2$	TØF	
a { 341 h		c
338 f	335 f	
333 h	325 m	
295 m		Ru-Cl
274 m		Ru-Cl
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{TØTF})_2$		
356 m		c
342 m	342 m	
a { 325 h	330 m	
323 m		c
	288 d	
260 f	256 f	b
249 m		Ru-Cl
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{TPTF})_2$		
384 d	384 m	
345 m		c
312 f		c
305 f	308 d	
292 m	290 m	
273 m		Ru-Cl
250 m		Ru-Cl

$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{TOAF})_2$	TOAF	
a { 337 f		c
335 h	335 m	
323 m		c
288 d	282 d	
275 f	272 m	b
260 f	258 m	b

$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{TPAF})_2$	TPAF	
a { 345 h	346 m	
339 m		c
325 h		c
314 m	304 d	
301 m	296 d	
280 d	272 d	
270 f		Ru-Cl
a { 254 h	248 m	
250 f		Ru-Cl

La posición de las bandas se da en cm^{-1}

intensidad de las bandas:

f = fuerte

m = mediana

d = débil

h = hombro de una banda

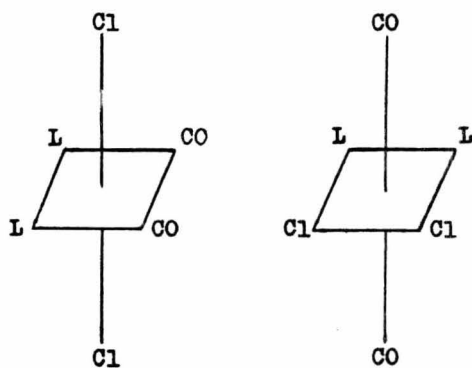
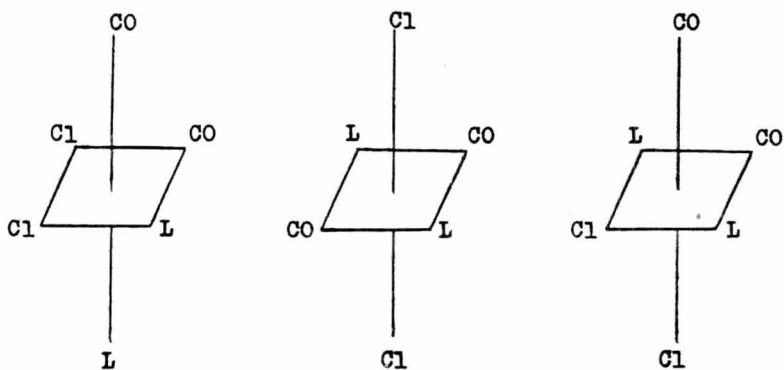
- a = aparecen como un sistema de bandas.
- b = se sugiere una sobreposición de una banda debida a una vibración Ru-Cl (rutenio-cloro) con la banda de la fosfina.
- c = no se cuenta con los suficientes datos para la asignación de estas bandas, que posiblemente sean debidas a vibraciones Ru-P (rutenio-fósforo).

Carácter Magnético de los Complejos:

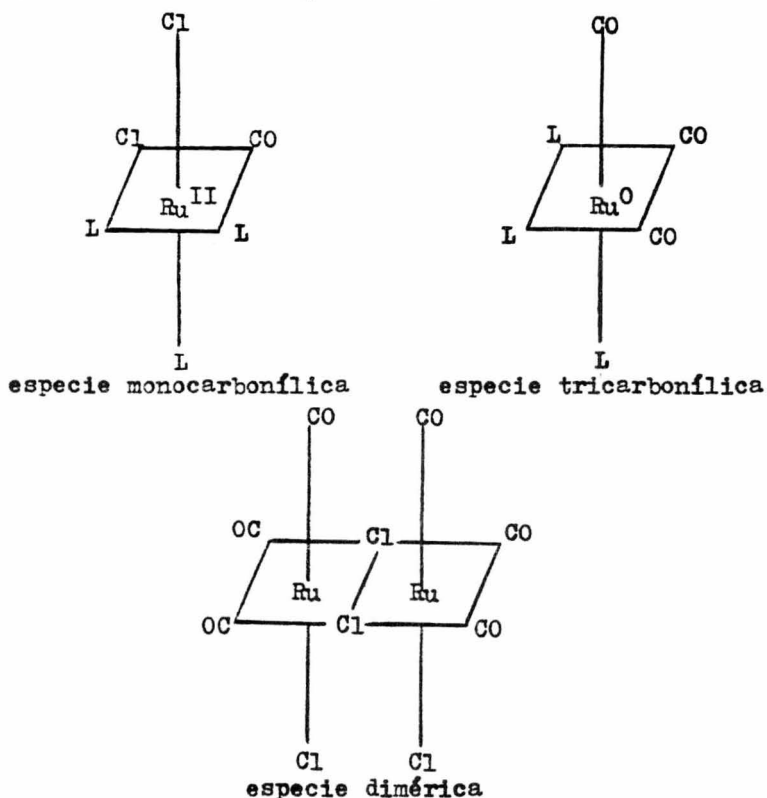
Un análisis de los complejos en Resonancia Magnética Nuclear con el Método de Evans⁽²³⁾ para determinaciones de Susceptibilidad Magnética dió resultados evidentes de un carácter diamagnético.

Debido a la configuración octaédrica de los compuestos — formados, se pueden presentar varias combinaciones de posición de los ligandos y de hecho se han logrado detectar casi todas las formas posibles (5 en total).^(6, 13, 14)

Isómeros geométricos posibles



También se han detectado especies monocarbonílicas (Ru^{II})⁽⁶⁾, tricarbonílicas^(10, 15, 21) y algunas especies diméricas aún no estudiadas completamente.



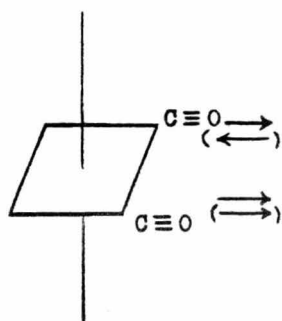
Como se señaló en la Parte Experimental, para la síntesis de los complejos se usó una concentración de reactivos que favorece la formación de isómeros "cis" (respecto al carbonilo), sin embargo, en los espectros de I.R. de los productos (sin -recristalizar), aparecían 3 bandas correspondientes a vibracio-

nes de grupos CO (carbonilo), de las cuales, la banda a menor frecuencia desaparece al recrystalizar el producto de acetona; lo anterior sugiere que el producto inicialmente obtenido, — correspondía a una mezcla de isómeros "cis" y "trans" dicarbónicos, la cual se purifica en la recrystalización por una recombinación intramolecular de los ligandos, obteniéndose finalmente el isómero "cis" deseado.

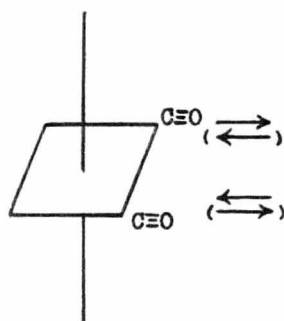
La caracterización de los isómeros se hizo por el estudio de los espectros en el I.R., atribuyéndose al isómero "cis" los espectros en los que persisten las 2 primeras bandas de CO y al "trans", la banda que desaparece por recrystalización.

Lo anterior está respaldado por la teoría, la cual explica que el isómero "cis" presenta 2 bandas de CO en el I.R. porque tiene 2 vibraciones activas, que no tienen porque acoplarse necesariamente, como es el caso de los 2 CO en posición "trans" donde el acoplamiento reduce el número de vibraciones dada la mayor simetría:

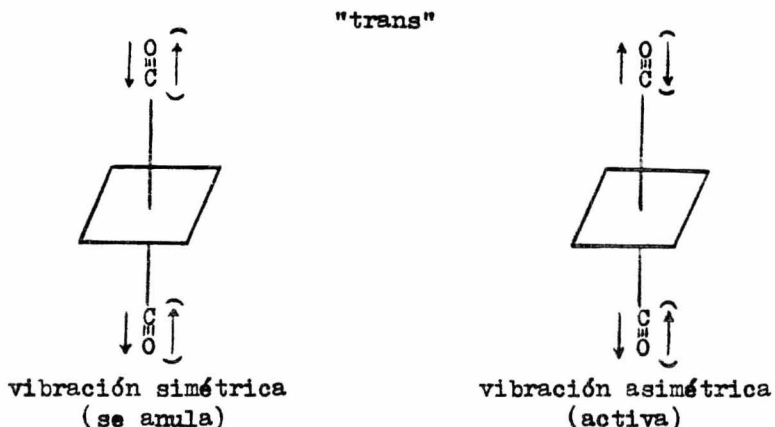
"cis"



vibración simétrica
(activa)



vibración asimétrica
(activa)



La asignación de las bandas correspondientes a las vibraciones metal-cloro fué hecha por comparación de los espectros de los complejos con los de las fosfinas libres y analizando - datos reportados de compuestos similares. (6, 13, 14, 18, 19)

Como se puede ver en la Tabla II, en todos los complejos encontramos 2 bandas, generalmente de fuerte intensidad, entre 295 y 247 cm^{-1} , que se asignan a vibraciones Ru-Cl.

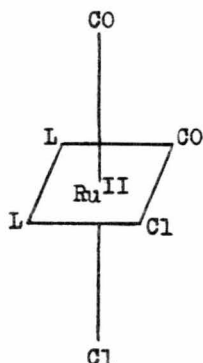
Un análisis comparativo de los datos de Lupin y Shaw⁽¹³⁾, lleva a sugerir que de las 2 bandas de la zona relacionada con las vibraciones entre el Ru y el Cl, la que aparece a mayor frecuencia (310-270 cm^{-1}), está relacionada con la unión — "trans" a un carbonilo, mientras que la que aparece a menor frecuencia (265-230 cm^{-1}), está relacionada con la unión — "trans" a una fosfina.

Dadas las diferencias en el tipo de sustituyente y en la

posición de sustitución de los anillos aromáticos de las fosfinas usadas como ligandos, podríamos prever diferencias en la agrupación de bandas relacionadas con las vibraciones entre el fósforo y el metal. Sin embargo, en el caso de la TPF o el de las correspondientes fosfinas derivadas del grupo anisilo, la señal aparece centrada en el mismo lugar (338 cm^{-1}). Esto puede ser debido a que una vez formada la unión, se igualan los diferentes efectos inductivos y resonantes gracias a un mecanismo que a veces es descrito en términos de la retrodonación.

En el caso de las fosfinas derivadas del grupo toliilo, se observa que la agrupación de bandas relacionada con la vibración P-metal, se encuentra a mayor frecuencia, lo que podría explicar por otro lado, el aumento de la vibración carbonílica, que sigue un orden inverso al de las bandas relacionadas con las vibraciones P-metal, es decir, que al reforzarse la unión entre el fósforo y el metal, se debilita la unión entre el carbono y el metal y en consecuencia, la vibración CO es más energética.

En base a los resultados y a la discusión planteada, se sugiere la siguiente configuración geométrica para los complejos preparados:



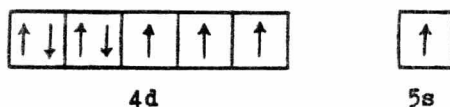
L = fosfina

La configuración propuesta está de acuerdo con la aparición de 2 bandas correspondientes a vibraciones Ru-Cl, e incluso ayuda a la hipótesis de las 2 bandas propuestas para las vibraciones Ru-P, en los espectros del I.R.

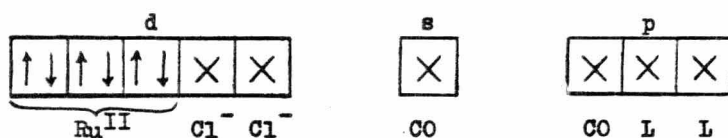
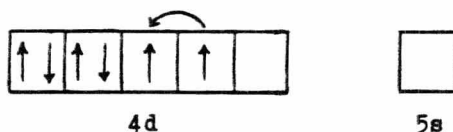
El hecho de encontrar 2 bandas debidas a vibraciones Ru-Cl y 2 bandas debidas a vibraciones Ru-P, se puede explicar en forma similar a las vibraciones carbonílicas, llegando a la conclusión de que todos los ligandos deben estar en posición "cis" respecto a si mismos y la estructura propuesta es la única que satisface esta condición.

La configuración electrónica de los complejos, se propone en base a los resultados obtenidos por el Método de Evans⁽²³⁾, de los que se observa un comportamiento diamagnético de éstos compuestos.

El rutenio metálico (estado de oxidación 0), presenta una configuración electrónica: $4d^7 5s^1$



El rutenio en estado de oxidación II presenta una configuración $4d^6 5s^0$; ha perdido un electrón 5s y un electrón 4d, quedando en los orbitales d 2 electrones libres que se aparean para que puedan entrar los iones cloruro:



(L = fosfina, donde el átomo de fósforo es el donador del par electrónico en la coordinación).

En la configuración propuesta se observa una hibridación d^2sp^3 , que es característica de complejos que tienen una configuración octaédrica.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Cotton, F. A. y Wilkinson, G.
Química Inorgánica Avanzada
Ed. Limusa-Wiley, S. A.
México, (1969).
- 2.- Duffy, J. A.
General Inorganic Chemistry
Longman Group Limited
London, (1966).
- 3.- Day, Mc Clyde and Selbin, J.
Theoretical Inorganic Chemistry
2nd. Ed.
Van Nostrand Reinhold
New York, (1969).
- 4.- Adloff, J. P. and Haüsinsky, M.
Radiochemical survey of the elements
Elvesier Publishing, Co.
London, (1965).
- 5.- Bermúdez, M. G. Espectroscopia Infrarroja de diversos
quelatos mixtos de cobalto. México, (1972). (Tesis)
- 6.- Stephenson, T. A. and Wilkinson, G., J. of Inorganic
Nucl. Chem., 1966 (28), 945-956.
- 7.- Fieser, F. L.
Experiments in Organic Chemistry
2nd. Ed.
D. C. Heath and Co.
U.S.A., (1941).
- 8.- Kosolapoff, G. M.
Organophosphorus Compounds
J. Wiley & Sons, Inc.
New York, (1950).
- 9.- Mann, F. G. and James, E. Ch., J. of Chem. Soc.,
1937 (I), 527-535.

- 10.- Levison, J. J. and Robinson, S. D., J. of Chem. Soc. (A), 1970, 2947-54.
- 11.- Chatt, J.; Shaw, B. L. and Field, A. E., J. of Chem. Soc., 1964, 3466-75.
- 12.- Chatt, J. and Shaw, B. L., Chemistry and Industry, 1961, 290-291.
- 13.- Shaw, B. L. and Lupin, J. M., J. of Chem. Soc. (A), 1968, 741-749.
- 14.- Stephenson, T. A.; Ruiz, R. L. and Switkes, E. S., J. of Chem. Soc. Dalton Trans, 1973 (17), 1770-80.
- 15.- Collman, J. P. and Roper, W. R., J. of Am. Chem. Soc. Vol. 87, 1965 (17), 4008-9.
- 16.- Fahey, D., J. of Org. Chem., 1973 (38), 3343-8.
- 17.- Graft polymer of ethylenically unsaturated monomer and a branched polyether. Hercules, Inc. Fr., 2,146 996 13 Apr. 1973. (Patente)
- 18.- Fahey, D., J. of Org. Chem., 1973 (38), 80-87.
- 19.- Ahmad, N.; Robinson, S. D.; Uttley, M. F., J. of Chem. Soc. Dalton Trans, 843-847 (1972).
- 20.- Bruce, M. I. and Stone, F. G., J. of Chem. Soc. (A), 1967, 1238-41.
- 21.- Cotton, J. D.; Bruce M. I. and Stone, F. G., J. of Chem. Soc. (A), 1968, 2162-65.
- 22.- James, B. R., Inorg. Chim. Ac. R., 1970 (4), 73-95.
- 23.- Evans, D. F., J. of Chem. Soc., 1959, 2003-5.