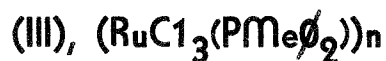




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CARACTERIZACION Y PROPIEDADES QUIMICAS DE UN
NUEVO COMPUESTO DE RUTENIO



T E S I S

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS

(QUIMICA INORGANICA)

p r e s e n t a :

DIANA CRUZ VALVERDE



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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




QUIMICA
D. E. FB.

Jurado asignado segun el tema


Presidente: Dr Antonio Campero.
Vocal: Dra. Lena Ruiz-Ramirez.
Secretario: Dr. Hugo Torrens.
Suplente: M. en C. Amelia Garcia.

Sitio donde se desarrolló el tema

Departamento de Química Inorgánica
División de Estudios Superiores
Facultad de Química . UNAM.

Sustentante: 

Diana Cruz Valverde

Asesor del tema: 

Dra. Lena Ruiz-Ramirez.

A Andonitxu, Julianin y Andoni.

A toda mi familia.

Al departamento de Química Inorgánica.

A Lena.

I N D I C E

64

| | pag |
|--|--------|
| Nomenclatura y abreviaturas | . A . |
| Prefacio | . 1 . |
| Capítulo I | |
| Antecedentes | . 2 . |
| Capítulo II | |
| Resultados y discusión | . 21 . |
| II.2. Reacciones con bases hetero cíclicas. | |
| II.2.1 Reacción con Bpiridina en metanol | . 30 . |
| II.2.2 Reacción con Bpiridina en diclorometano. | . 33 . |
| II.2.3 Reacción con fenentrolina en metanol | . 37 . |
| II.2.4 Reacción con fenantrolina en diclorometano | . 40 . |

| | | |
|--------------|---|--------|
| II.2.5 | Reacción con 2,9 dimetil 1,10 fenantrolina | . 42 . |
| II.2.6 | Reacción con 2,9 dimetil 1,10 fenantrolina en diclorometano | . 46 . |
| II.2.7 | Reacción con piridina en metanol | . 47 . |
| II.2.8 | Reacción con piridina en diclorometano | . 51 . |
| II.2.9 | Reacción con 2,6 dimetil piridina en metanol | . 53 . |
| II.2.10 | Reacción con 2,6 dimetil piridina en diclorometano | . 54 . |
| II.2.11 | Reacción con 2,4,6 tetrametil piridina en metanol | . 57 . |
| II.2.12 | Reacción con 2,4,6 tetrametil piridina en diclorometano | . 59 . |
| II.2.13 | Reacción con dimetil sulfóxido en metanol | . 61 . |
| II.2.14 | Reacción con dimetil sulfóxido en diclorometano | . 63 . |
| Capitulo III | | |
| | Conclusiones | . 65 . |
| Capitulo IV | | |
| | parte experimental | . 71 . |
| Apendice I | | |
| | Espectros para la obtención del momento magnético | . 90 . |
| | Bibliografía | . 99 . |

. A .

A B R E V I A T U R A S Y

N O M E N C L A T U R A

Øfenilo
P-P difosfina
bipi..... biperidina(2,2')
fen fenantrolina(1,10)
py piridina
tmfen (3,4,7,8) tetrametil 1,10 fenentrolina
dmfen (2,9)dimetil 1,10 fenantrolina
dfen (4,7) difenil 1,10 fenantrolina
lut(2,6) dimetil piridina
col(2,4,6) tetrametil piridina
DMSO dimetil sulfóxido
i.r. espectroscopía de infrarrojo
rmn¹H..... resonancia magnética nuclear
p.f. punto de fusión
μ momento magnético
Λ conductividad eléctrica
Ω ohm

. B .

v..... frecuencia
MB Magnetones de Bohr
Hz Hertz
°C grados centígrados

P R E F A C I O

En el presente trabajo, se discuten la estructura y propiedades químicas de un compuesto nuevo de rutenio (III) obtenido a partir de tricloruro de rutenio hidratado y metil difenil fosfina utilizando la técnica de J.Chatt et al.¹⁰

Así mismo, se estudian los productos obtenidos de las diferentes reacciones entre este compuesto y algunas bases donadoras de nitrógeno y azufre.

El interés que motivó la realización de este trabajo surgió al haberse encontrado un producto que se aparta de la tendencia encontrada por J.Chatt et al.

Se concluye acerca de la estructura de dicho producto y de su comportamiento químico frente a las bases citadas.

C A P I T U L O 1

A N T E C E D E N T E S

El reciente desarrollo de la Química de los compuestos de los elementos de transición se ha extendido ampliamente, como resultado del vasto uso de sus derivados, tales como compuestos con fosfinas orgánicas terciarias, los cuales -- son solubles en disolventes orgánicos y son utilizados, principalmente en catálisis homogénea.

Se han establecido con detalle las propiedades de compuestos mononucleares formados a partir de halogenuros de Pt^{II} , Pt^{IV} , Pd^{II} , Ir^{II} , Rh^{III} y fosfinas o arsinas terciarias. Sin embargo, hasta 1968, se conocían pocos ejemplos para Ru, Os y Re.

El tricloruro de Rutenio trihidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) es una magnífica materia prima para sintetizar compuestos de Rutenio.

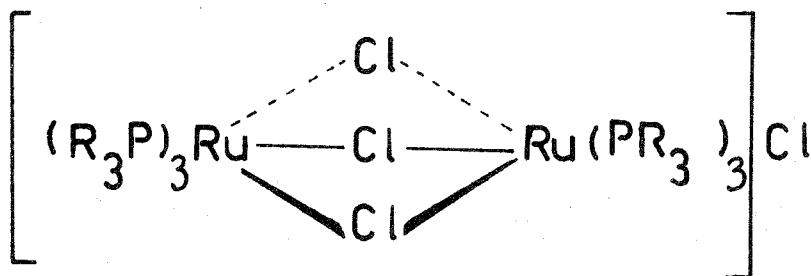
Los productos obtenidos a partir de tricloruro de Rutenio y ligantes orgánicos, bajo un conjunto de condiciones dadas, dependen marcadamente del tipo de ligante usado. Así, se pueden presentar los siguientes casos de reacción; sustitución y oxido-reducción, que son los más generales y, raramente, pueden ocurrir reacciones de eliminación y de adición.

Para obtener complejos de Ru(II), el método más general implica la reducción de halogenuros o compuestos halogenados de Ru(III) ó Ru(IV) en presencia de ligantes, los que algunas veces actúan como agentes reductores¹. Otra forma de obtenerlos requiere como materia prima la "solución roja" que se obtiene cuando se pasa una corriente de monóxido de carbono a través de una solución etanólica de tricloruro de Rutenio^{2,3,4,7,39}.

Se ha encontrado, en general, que los compuestos de Rutenio con fosfinas terciarias tienden a ser octaédricos y diamagnéticos (espín bajo), es decir, con estado de oxidación --II⁵, debido a que la configuración d⁶ para Ru(II) es más estable.

A continuación, en los incisos i) a ix), se han resumido obtenciones y propiedades químicas de los compuestos de Rutenio con fosfinas y otros ligantes que, de alguna manera, se relacionan con los de este trabajo.

i) La reacción entre alquil-aril fosfinas con RuCl₃ en solución etanólica da compuestos cristalinos amarillos o anaranjados del tipo {Ru₂Cl₃(PR₃)₆}Cl (PR₃ = PMe₂Ø, PEt₂Ø, PMeØ₂ ó PEtØ₂), a los cuales se les asigna una estructura simétrica con triple puente de cloro⁵. (1)



(1)

Se sugiere el triple puente para retener la geometría octaédrica. Estos compuestos mantienen su estructura puenteada aún cuando se les haga reaccionar con hidracina o con p-toluidina. Sin embargo, el compuesto $\{\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PEt}_2\emptyset)_6\}\text{Cl}$ en presencia de difosfinas terciarias, 2,2' bipyridina ó 1,10 fenantrolina reacciona lentamente, en etanol, desplazándose la fosfina terciaria, para dar compuestos del tipo $\text{cis-}\{\text{RuCl}_2(\text{P-P})_2\}$, $\text{cis-}\{\text{RuCl}_2(\text{PEt}_2\emptyset)(\text{bipi})\}$ y ----- $\text{cis-}\{\text{RuCl}_2(\text{PEt}_2\emptyset)(\text{fen})\}$, respectivamente.

Los complejos $\{\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PR}\emptyset_2)_6\}\text{Cl}$ (R=Me ó Et) son menos estables que aquellos derivados con $\text{PR}_2\emptyset$ y reaccionan con hidracina, dando compuestos rojos inestables, probablemente del tipo $\{\text{RuCl}_2(\text{PR}\emptyset_2)_2(\text{N}_2\text{H}_4)\}^5$.

Se ha observado que los compuestos formados con RuCl_3 y fosfinas terciarias reaccionan con alcoholes, especialmente en presencia de una base. Pueden ocurrir dos tipos de reacción:

- a) Reducción del metal, acompañada de la formación del aldehído o cetona correspondiente al alcohol y
- b) Carbonilación del metal (para formar compuestos carbonílicos) y la formación de un fragmento degradado del alcohol, i.e. metano a partir de etanol⁶.

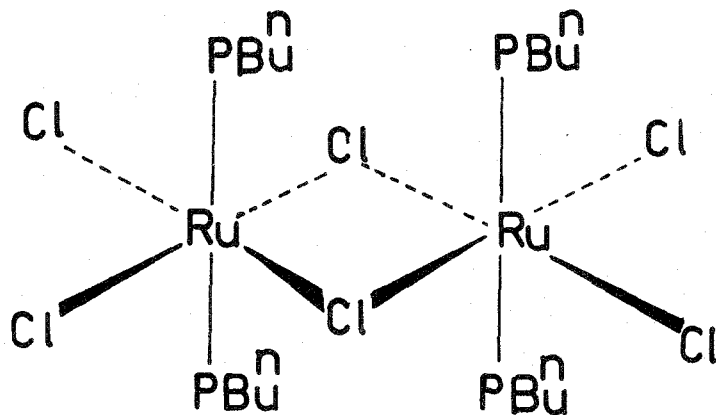
Así, la sal $\{\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PEt}_2\emptyset)_6\}\text{Cl}$ reacciona con etanol - en presencia de KOH para dar el compuesto $\{\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PEt}_2\emptyset)_3\}$ y metano.

ii) La trifenil fosfina ($\text{P}\emptyset_3$) reacciona con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a reflujo en metanol para dar $\{\text{RuCl}_2(\text{P}\emptyset_3)_3\}^7$, el cual tiene una estructura pseudo-octaédrica, con la sexta posición de coordinación bloqueada por un orto-hidrógeno del fenilo⁹, y $\{\text{RuCl}_2(\text{P}\emptyset_3)_4\}^7$.

El compuesto $\{\text{RuCl}_3(\text{PEt}_2\emptyset)_3\}$ se forma directamente por interacción de la fosfina correspondiente y $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}^6$, pe

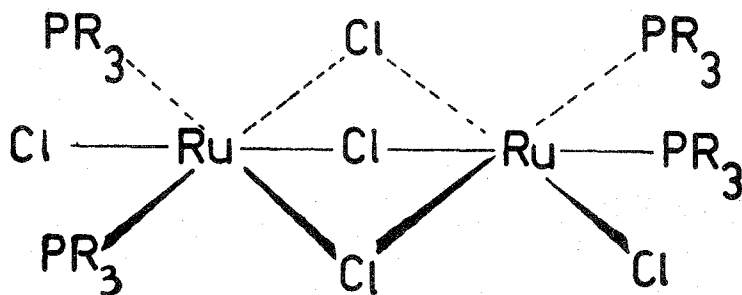
ro si se emplea tri-n-butilfosfina se obtienen dos productos inesperados^{9,10}, $\{\text{RuCl}_3(\text{PBu}_3^n)_2\}_2$ (2) y $\{\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{PBu}_3^n)_4\}$ (3), el último de los cuales presenta estados de oxidación II y III para los átomos de Rutenio.

El compuesto (2) es cristalino, de color rojo oscuro, tiene un momento magnético de 1.98 MB/Ru, valor esperado para un sistema con un espín desapareado por Rutenio y cuya estructura es



(2)

A diferencia, el compuesto (3) tiene un momento magnético de 0.75 MB/Ru, indicando que hay un electrón desapareado por molécula. La estructura para este compuesto ha sido confirmada por cristalografía de rayos X, demostrándose que es asimétrica¹⁰.

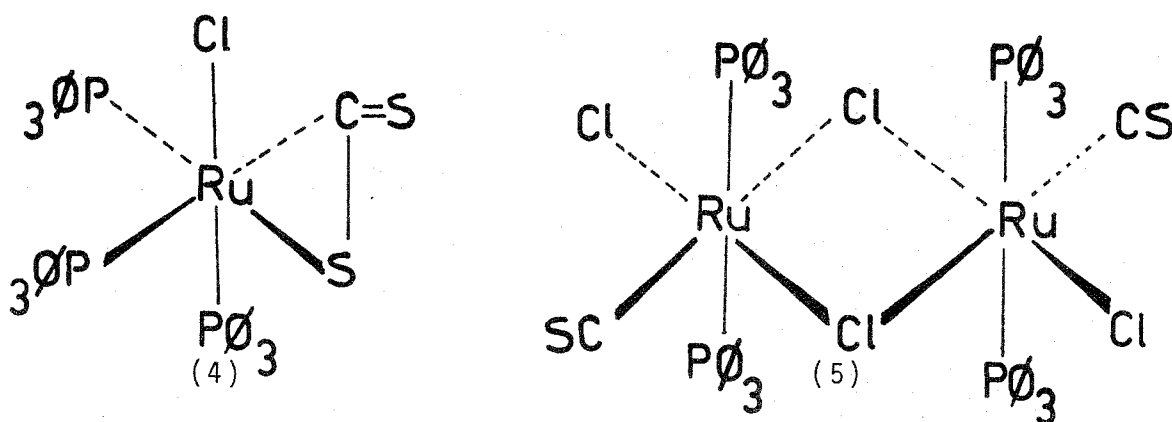


R=Buⁿ

(3)

Constrastando con éste, existen otros complejos metálicos de Rutenio en donde, a pesar de que los átomos del metal están formalmente en estados de oxidación (II) y (III), tienen altos momentos magnéticos, lo cual ha sido relacionado a sistemas de alto espín³⁹.

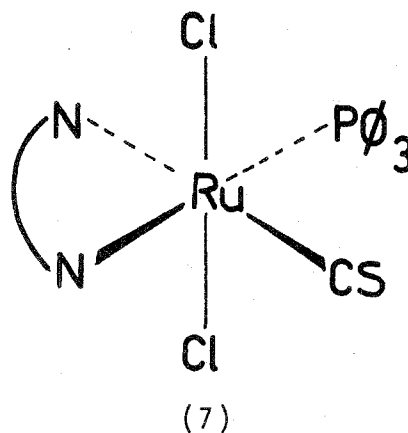
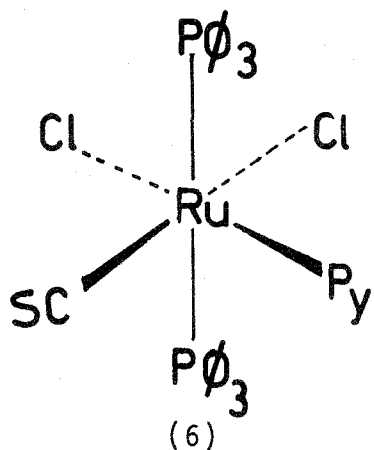
iii) La interacción de $\{\text{RuCl}_2(\text{P}\emptyset_3)_3\}$ ó $\{\text{RuCl}_2(\text{P}\emptyset_3)_4\}$ con disulfuro de carbono (CS_2) da una solución roja y, simultáneamente, precipita un sólido cristalino rojo-violeta¹¹, $\{\text{RuCl}(\text{CS}_2)(\text{P}\emptyset_3)_3\}\text{Cl}$ (4). Si se concentra la solución, se aísla un compuesto anaranjado que, con base en determinaciones de peso molecular y análisis elemental, se sabe que se trata de $\{\text{RuCl}_2(\text{CS})(\text{P}\emptyset_3)_2\}_2$ ¹¹ (5). Las estructuras de ambos compuestos son:



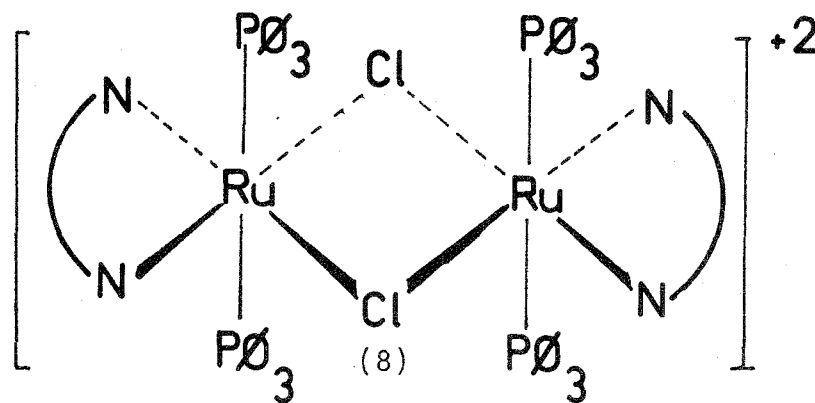
Los puentes con halógenos en los compuestos tiocarbónicos se pueden romper con CO, py, bipy y fen para dar - compuestos octaédricos de Ru(II), $\{\text{RuCl}_2(\text{CS})(\text{CO})(\text{P}\emptyset_3)_2\}$.

El compuesto (5) puede hacerse reaccionar en solución de benceno o CS_2 con piridina, formándose un compuesto cristalino amarillo, con fórmula $\{\text{RuCl}_2(\text{CS})(\text{py})(\text{P}\emptyset_3)_2\}$ (6).

Por otra parte, cuando (5) reacciona con 2,2'bipiridina o 1,10 fenantrolina (L), en solución de CS_2 , y recristalizando de CH_2Cl_2 , se obtiene $\{\text{RuCl}_2(\text{CS})(\text{P}\emptyset_3)(\text{L})\} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (7)

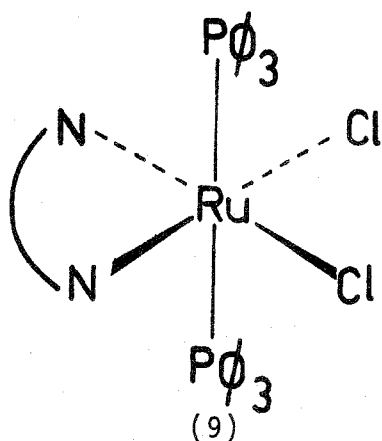


En contraste, cuando esta misma reacción se lleva a cabo en metanol o benceno, se obtienen compuestos negros que, aunque analizan para $\{RuCl_2(P\phi_3)_2(L)\}^{11}$, su estructura depende de la base L. Cuando L=bipi, se obtiene un compuesto que en solución metanólica conduce la electricidad, correspondiente a un electrólito 1:2 y se sugiere la estructura (8)

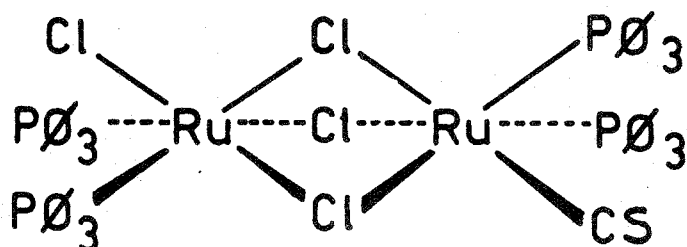


Este compuesto puede sintetizarse a partir de $\{RuCl_2(P\phi_3)_3\}$ con exceso de bipyridina en metanol, dando una solución roja de la cual puede aislarse un catión monomérico $\{RuCl(P\phi_3)(L)_2\}^+$ y el dímero (8)^{7,12}.

Por otra parte, para L=1,10 fen, se forma un compuesto que no conduce la electricidad y, un estudio del espectro i.r., indica que se tiene la siguiente distribución atómica

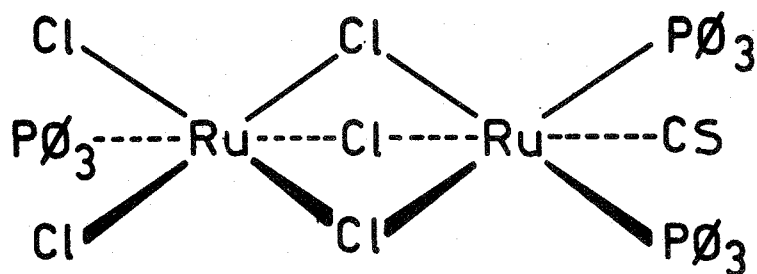


Si se hace un estudio detallado de la reacción entre $\{RuCl_2(PØ_3)_3\}$ con CS_2 , se muestra que, además de obtener (4) y (5), se puede aislar un tercer producto de fórmula ----- $\{Ru_2Cl_4(CS)(PØ_3)_4\}$ ^{12, 13} (10), que fue caracterizado por cristalografía de rayos X¹⁴, mostrando la estructura



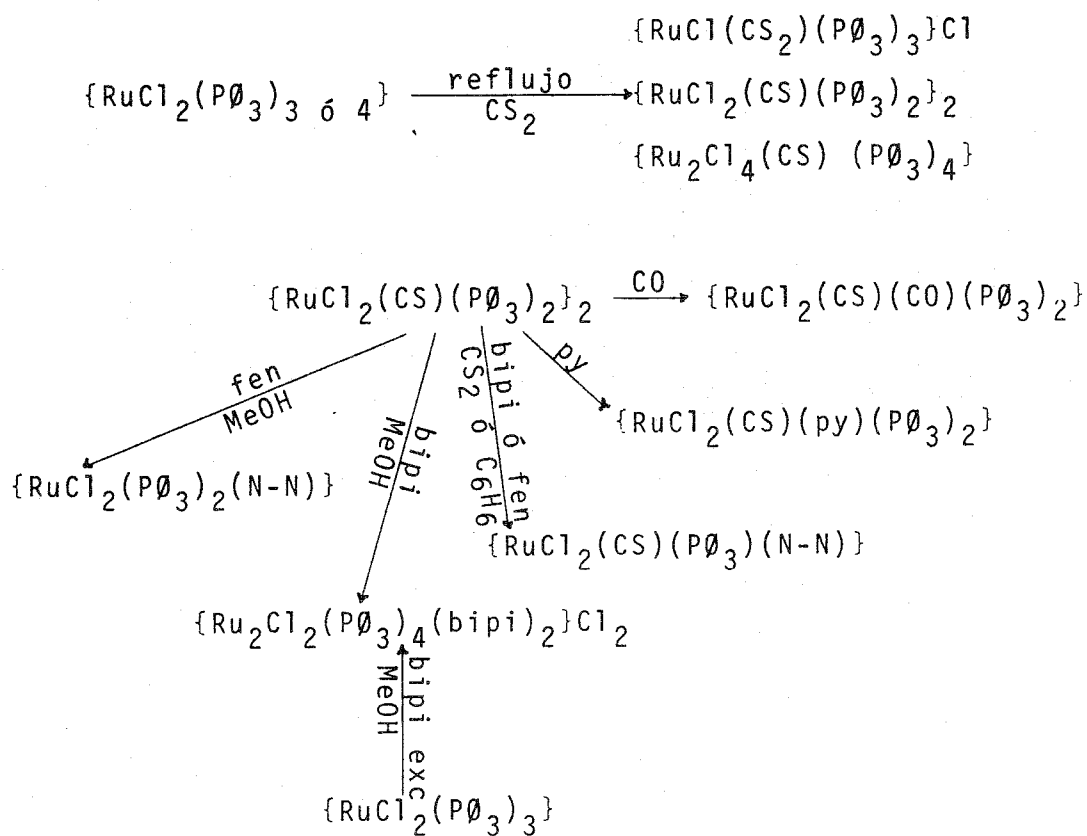
Una reacción relacionada es la de formación de ----- $\{Ru_2Cl_4(PØ_3)_4(PF_3)\}$ a partir de $\{RuCl_2(PØ_3)_3\}$ y PF_3 en proporción 2:1, la cual involucra presumiblemente la formación del intermediario $\{RuCl_2(PØ_3)_2(PF_3)\}$ seguido de un acoplamiento con $\{RuCl_2(PØ_3)_3\}$ ¹⁵.

Cuando se pone a reaccionar (4) con MCl/HCl , se obtiene un dímero paramagnético $\{Ru_2Cl_5(CS)(PØ_3)_3\}$ (11), lo que puede ser adjudicado a un desplazamiento intramolecular de un grupo $PØ_3$ por un ión cloruro¹³.



(11)

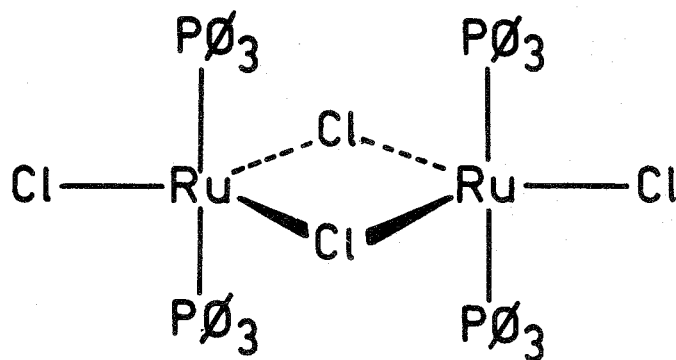
Para una mayor comprensión del inciso iii), puede verse el esquema I



ESQUEMA I

iv) Se ha probado que el compuesto $\{\text{RuCl}_2(\text{P}\emptyset_3)_3\}$ es una buena materia prima para preparar complejos de Ru(II). En solución acetónica, la piridina y la 3,5 lutidina reaccionan rápidamente para dar $\{\text{RuCl}_2(\text{L})_2(\text{P}\emptyset_3)_2\}^{16}$ (L=py, 3,5lut). Sin embargo, con 2,6 lutidina y picolina no hay reacción presumiblemente debido a una inhibición estérica.

Cuando se calienta a reflujo $\{\text{RuCl}_2(\text{P}\emptyset_3)_3\}$, precipita un sólido cristalino rojo que corresponde a $\{\text{RuCl}_2(\text{P}\emptyset_3)_2\text{Me}_2\text{CO}\}^{35}$. Si este producto se ebulle con metil-etil cetona o con cetonas mayores, se obtienen cristales negros cuyo análisis concuerda con la fórmula $\{\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{P}\emptyset_3)_4\}$. Una estructura factible es (12).



(12)

La naturaleza dimérica de (12) no puede ser confirmada por determinación de peso molecular debido a su baja solubilidad. Sin embargo, si se calienta a reflujo una suspensión del dímero (12) con un exceso de $\text{P}\emptyset_3$, se produce un rompimiento del puente para dar nuevamente $\{\text{RuCl}_2(\text{P}\emptyset_3)_3\}$.

v) Existen métodos generales para sintetizar compuestos de Rutenio con fosfinas terciarias, del tipo $\{\text{RuX}_2(\text{PR}_3)_3\}$ y $\{\text{RuX}_2(\text{PR}_3)_4\}$. Estos pueden prepararse calentando a reflujo $\{\text{RuX}_2(\text{P}\emptyset_3)_4\}$ (X=Cl, Br) en hexano o éter de petróleo, con un exceso de fosfina terciaria, i.e. $\text{PMe}_2\emptyset$, $\text{PMe}\emptyset_2$, $\text{PEt}_2\emptyset$,

$\text{PEt}\emptyset_2$ ó $\text{PCl}\emptyset_2$. Los compuestos con $\text{PEt}_2\emptyset$ y con $\text{PEt}\emptyset_2$ son exclusivamente del tipo $\{\text{RuX}_2(\text{PR}_3)_3\}^{17}$ (verdes o naranjas), mientras que aquellos con $\text{PMe}_2\emptyset$ y $\text{PMe}\emptyset_2$ (amarillos) son del tipo $\{\text{RuX}_2(\text{PR}_3)_4\}$. La clorofosfina forma tris-complejos con $\text{X}=\text{Cl}$ y tetrakis-compuestos con $\text{X}=\text{Br}$.

Los productos son solubles en los disolventes orgánicos más comunes, e inicialmente, no conductores. Sin embargo, dejándolos en solución, la conductividad se incrementa lentamente. Esto es particularmente cierto para $\{\text{RuCl}_2(\text{PMe}_2\emptyset)_4\}$ cuando el disolvente (CH_2Cl_2) se evapora después de cinco horas, ya que se forma $\{\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PMe}_2\emptyset)_6\}^{17}\text{Cl}$.

Si las reacciones entre $\{\text{RuX}_2(\text{P}\emptyset_3)_4\}$ y exceso de PR_3 se llevan a cabo en metanol o diclorometano, los productos que se obtienen son dímeros iónicos.

Los caminos de formación se pueden apreciar en el esquema II.

vi) Como se mencionó en iii) y iv), los compuestos $\{\text{RuX}_2(\text{P}\emptyset_3)_3 \text{ ó } 4\}$ son materias primas muy apropiadas para la obtención de compuestos mixtos de Ru(II), pero se han sintetizado pocos compuestos de Ru(III) que contengan fosfinas terciarias. En particular, se ha observado que la interacción de $\{\text{RuX}_3(\text{E}\emptyset_3)_2(\text{MeOH})\}^{19}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{E}=\text{P}, \text{As}$), (éste último sintetizado por T.A. Stephenson⁷) con ligantes donadores de nitrógeno, azufre, oxígeno y carbono puede seguir diferentes caminos:

- a) Desplazamiento de metanol para dar compuestos mixtos de Ru(III) del tipo $\{\text{RuX}_3(\text{E}\emptyset_3)_2\text{L}\}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{E}=\text{P}, \text{As}; \text{L}=\text{RCN}, \text{DMSO}, \text{Et}_2\text{S}, \text{CS}_2, \text{CS}$).
- b) Desplazamiento del disolvente y un grupo $\text{E}\emptyset_3$, dando el compuesto mixto de Ru(III): $\{\text{RuX}_3(\text{E}\emptyset_3)(\text{L})_2\}$.
- c) Desplazamiento de todos los ligantes con retención del estado de oxidación III.
- d) Reducción a Ru(II) con ó sin el total desplazamiento de los

grupos ($E\emptyset_3$) para dar $\{RuX_2L_4\}$ o $\{RuX_2L_2(E\emptyset_3)_2\}$.

e) Reducción a compuestos catiónicos de Ru (II) cuando la reacción se lleva a cabo en disolventes polares.

En 1968, se sintetizaron compuestos del tipo $\{RuX_3L_3\}$ ¹⁸ a partir de una gran variedad de fosfinas y $RuCl_3 \cdot xH_2O$ en etanol en presencia de HCl concentrado, empleando el método para obtener $\{Ru_2Cl_3(PR_3)_6\}Cl^5$, citado en i), pero con menos tiempo de reacción, minutos en lugar de horas.

Todos los productos obtenidos son de color café o púrpuras, solubles en disolventes orgánicos y no conductores de la electricidad en nitrometano. Los datos físicos sugieren que todos los compuestos de Ru(III) obtenidos por éste método tienen configuración meridional²⁰. Entre ellos se pueden mencionar los compuestos $\{RuX_3(PR_3)_3\}$ ($PR_3 = PMe_2\emptyset, PEt_2\emptyset, PBu_2\emptyset, P\emptyset_3$; $X = Cl, Br$). Cabe aclarar que hasta la fecha no se ha reportado el análogo con $PMe\emptyset_2$.

vii) Por otro lado en 1977, se trabajó con $mer-RuCl_3(PMe_2\emptyset)_3$ con diferentes tipos de ligantes para ampliar el estudio de los compuestos obtenidos por Lena Ruiz et al en 1975²¹, observando que en algunos casos el comportamiento de las reacciones era igual al reportado y en otras, distinto del esperado²².

En los compuestos obtenidos a partir de $mer-RuCl_3(PMe_2\emptyset)_3$ se pueden observar varias tendencias, dependiendo del tipo de ligante y disolvente usados. Así por ejemplo, si se utiliza como ligante bipyridina, en medio alcohólico (metanol) se conservan -- las fosfinas y se sustituyen dos cloros por un ligante, $\{RuCl(N-N)(PMe_2\emptyset)\}Cl \cdot H_2O$ ²², pero en CH_2Cl_2 una de las fosfinas y un cloro se sustituyen para dar un compuesto neutro $\{RuCl_2(N-N)(PMe_2\emptyset)_2\}$ ²¹.

De la reacción frente a 1,10 fenantrolina, lutidina y colidina en metanol, los compuestos obtenidos fueron $\{fenH\}\{RuCl_3(fen)(PMe_2\emptyset)\} \cdot H_2O$ ²¹, $\{LuH\}\{RuCl_2OMeH_2O(PMe_2\emptyset)\}H_2O$ ²² y $\{CoIH\}\{RuCl_2CoLOMe(PMe_2\emptyset)\} \cdot H_2O$ ²² respectivamente.

En contraste con la reacción de 1,10 fenantrolina, cuando se utilizan fenantrolinas sustituidas como la 3,4,7,8, tm fen - y 4,7 difenil fenantrolina en metanol, los compuestos obtenidos presentan la siguiente fórmula $\{RuCl_2(N-N)(PMe_2\emptyset)\}Cl^{21}$. Sin embargo, la reacción con 2,9 dimetil fenantrolina dá un sólido dimérico cristalino amarillo $\{Ru_2Cl_2(N-N)_4\}Cl_2^{21}$.

Si se hace reaccionar mer- $RuCl_3(PMe_2\emptyset)_3$ con acilonitrilo, acetil acetona (en metanol) y Colidina (en CH_2Cl_2), se obtienen los siguientes compuestos diméricos $\{Ru_2Cl_3(CH_2CHCN)---(PMe_2\emptyset)_2\}Cl^{22}$, $\{Ru_2Cl_4(acac)_2(MeOH)_2\}\{As\emptyset_4\} \cdot 2H_2O^{22}$ y $\{Ru_2Cl_4Col-(PMe_2\emptyset)\}^{22}$ respectivamente.

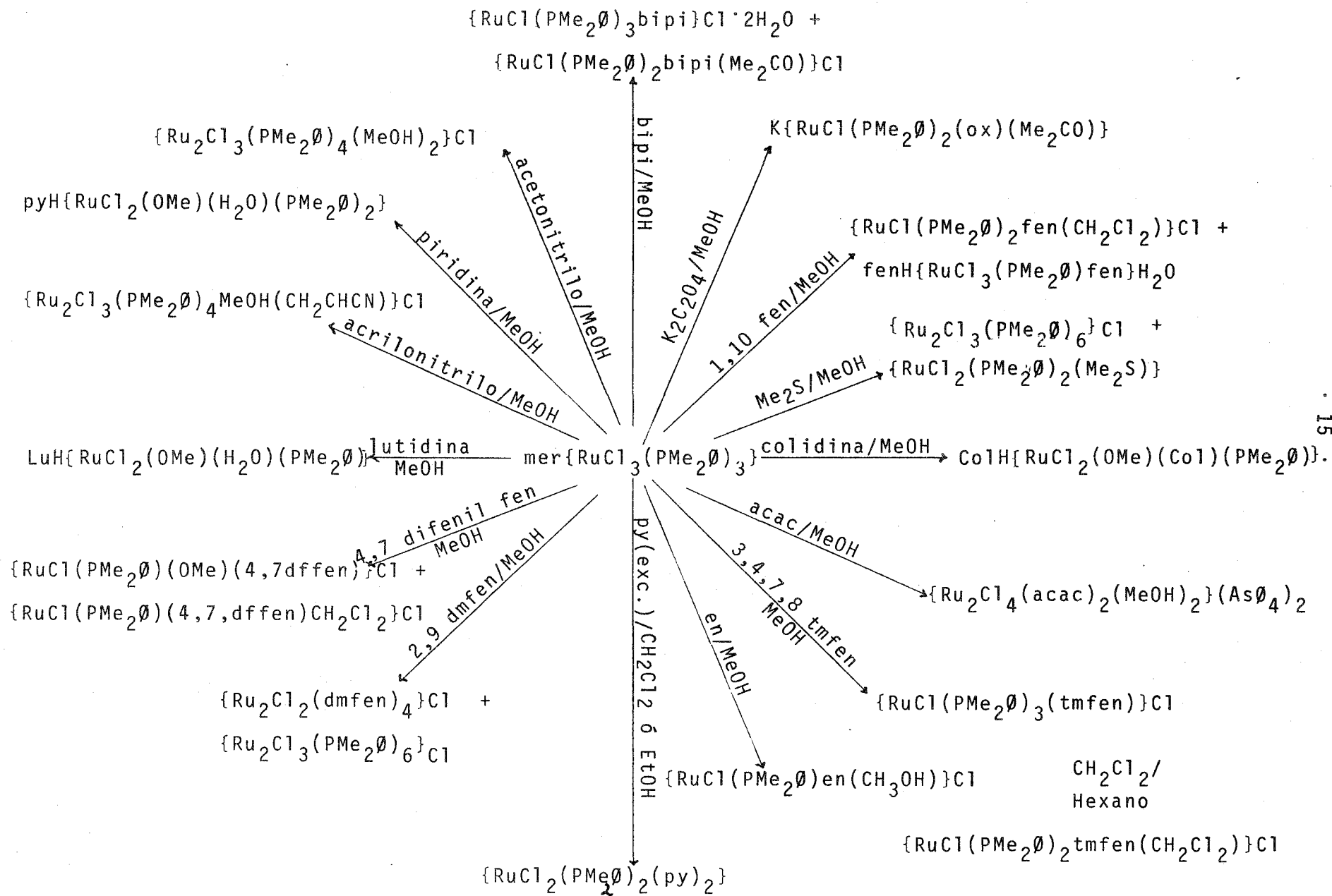
Finalmente, es interesante mencionar que de la reacción -- con oxalato de potasio en diclorometano, se aisló un compuesto tetramérico de Ru(III), $\{Ru_4ox_4Cl_4(PMe_2\emptyset)_4\}^{22}$. Una estructura similar ha sido recientemente preparada y confirmada por estudios cristalográficos de rayos x, para el compuesto ----- $\{Ru_4(OH)_4(C_6H_6)_4\} SO_4 \cdot H_2O^{23}$ (13). Para una mayor comprensión -- del inciso vii) pueden verse los esquemas III y IV.

viii) En 1976, se sintetizaron compuestos mixtos de Ru(II) conteniendo trifenil fosfina y otros ligantes bidentados como bases heterocíclicas sustituidas, aminas orgánicas saturadas -

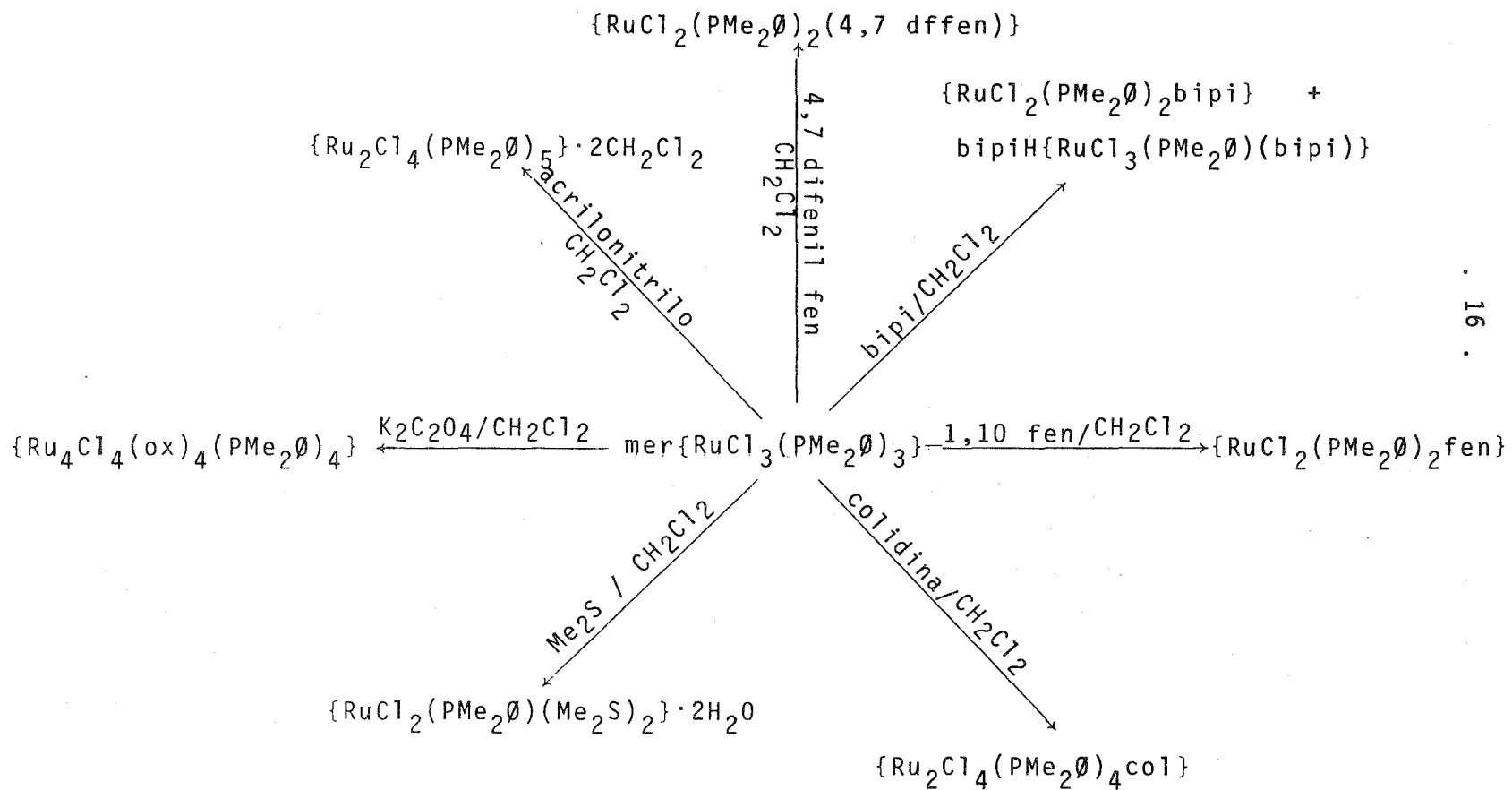
acetilacetona y oxalato de potasio, del tipo $\{RuCl(N-N)(N'-N')(P\emptyset_3)\}Cl^{24}$, los cuales eran desconocidos a excepción del compuesto $\{RuCl(bipi)(tmfen)(P\emptyset_3)\}Cl^{35}$.

Este tipo de compuestos representan el primer ejemplo para Ru(II) en donde todos los ligantes son diferentes entre sí.

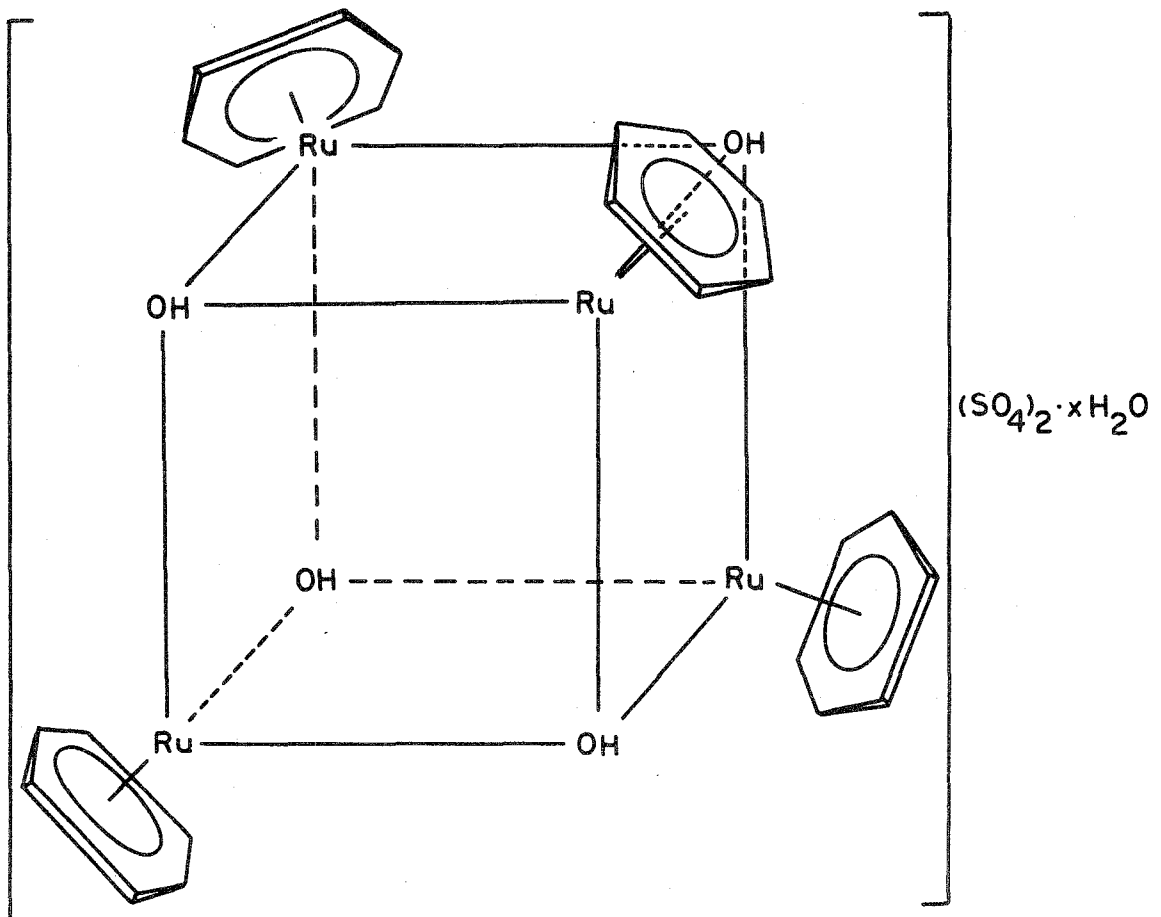
La reacción de $\{RuClFen_2(P\emptyset_3)\}Cl$ con 2,9 dmfen, en MeOH dá un sólido cristalino rojo con fórmula $\{Ru_2Cl_3(2,9dmfen)(P\emptyset_3)\}Cl^{24}$, mientras que la interacción de $\{RuCl(P\emptyset_3)fen_2\}Cl$ con 5,6 dmfen, en metanol dá un sólido amarillo-anaranjado diamagnético con fórmula $\{Ru_2Cl_3(P\emptyset_3)fen(5,6dmfen)\}Cl^{24}$. La diferencia



E S Q U E M A I I I



E S Q U E M A I V



(13)

de comportamiento, para estos dos casos, parece ser debida a que en el caso de la 2,9 dmfen los grupos metílicos están en posición α al átomo donador, aumentando su carácter nucleofílico, mientras que en la 5,6 dmfen los metilos están a más de dos uniones del átomo de nitrógeno.

De la interacción entre $\{\text{RuCl}(\text{bipi})_2(\text{P}\emptyset_3)\} \text{Cl}$ con 2,9dmfen en MeOH con 12 horas de reacción, se obtiene un sólido anaranjado de fórmula $\{\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{bipi})_2(\text{P}\emptyset_3)(2,9\text{dmfen})\} \text{Cl}$, con 5,6 dmfen se obtiene el análogo y con 4,7 difenilfen en MeOH y 20 horas de reacción se aísla un compuesto dimérico de color rojo oscuro, $\{\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{Bipi})_2(\text{P}\emptyset_3)(4,7\text{dffen})\} \text{Cl}$.

Cuando se hace reaccionar oxalato de potasio monohidratado con $\{\text{RuCl}(\text{bipi})_2(\text{P}\emptyset_3)\} \text{Cl}^{24}$ (30 horas en metanol) y con $\{\text{RuCl}(\text{fen})_2(\text{P}\emptyset_3)\} \text{Cl}$ (8 horas en metanol), se obtiene para el primer caso un compuesto dimérico de color negro, $\{\text{Ru}_2\text{ClOx}_2(\text{bipi})_2\text{CH}_3\text{OH}\}$ cuya estructura es (14), que presenta a los átomos de rutenio en estados de oxidación II y III.

Para el segundo caso se aísla un compuesto monomérico $\text{K}\{\text{RuOx}(\text{P}\emptyset_3)(\text{fen})\} \text{Cl}^{24}$. Este es uno de los primeros compuestos aniónicos de Ru(III) que contiene $\text{P}\emptyset_3^{24}$.

Parece ser que el tiempo de reacción tiene una gran influencia en la obtención de compuestos diméricos pues, como puede observarse en las reacciones anteriores, cuando el tiempo es de ocho horas se obtienen especies monoméricas, mientras que con 30 horas se obtienen mezclas de monómeros y dímeros.

El compuesto $\{\text{Ru}_2\text{Cl}(\text{acac})_2(\text{P}\emptyset_3)(\text{bipi})_3\} \text{Cl}$ se obtiene a partir de $\{\text{RuCl}(\text{bipi})_2(\text{P}\emptyset_3)\} \text{Cl}$ y acetyl acetona en medio básico.

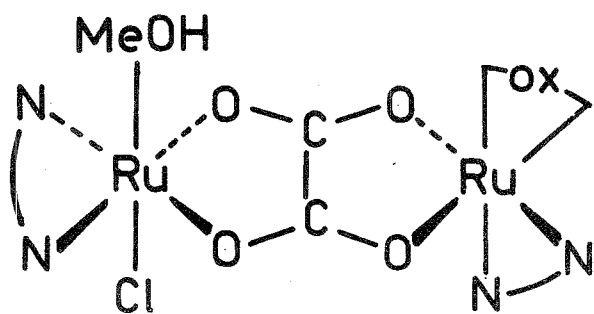
ix) Los primeros compuestos de Ru(II) que se sintetizaron con dienos son del tipo $\{\text{RuX}_2(\text{dieno})\}_n$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$; dieno = biciclo 2,2,1 hepta-2,5-dieno (norbornadieno) o ciclo octa-1,

5-dieno (C_8H_{12}) a partir de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ y el dieno²⁵. Las reacciones de rompimiento de estos con p-toluidina y piridina -- dan respectivamente $\{RuX_2(dieno)(p-tol)_2\}$ y $\{RuX_2(py)_4\}$ ²⁵.

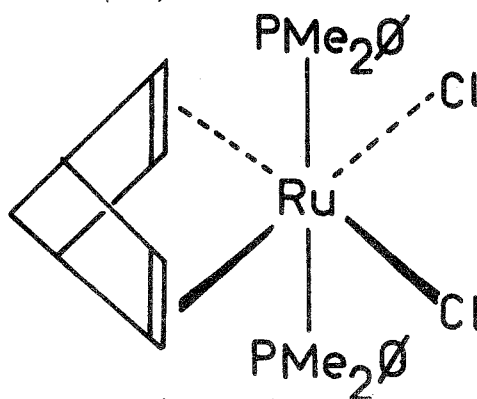
Las reacciones de carbonilación de $\{RuX_2(dieno)\}_n$ fueron reportadas en 1972²², obteniendo, por ejemplo, *cis* $\{Ru(OH)_2(CO)(C_7H_8)\}$. Estas, se han realizado bajo diferentes condiciones y algunos de los productos que, usualmente no contienen dieno se pueden observar en el esquema V.

Cuando se pone a reaccionar $\{RuX_3(E\emptyset_3)MeOH\}$ con exceso de C_7H_8 a reflujo en benceno, precipita un sólido cristalino diamagnético, $\{RuX_2(E\emptyset_3)_2(C_7H_8)\}$ ¹⁹. Para $E=P$ se pueden sintetizar los mismos compuestos a partir de $\{RuX_2(P\emptyset_3)\}$ ₃₆₄ y C_7H_8 ²⁷.

Se ha preparado también $\{RuCl_2(PMe_2\emptyset)(C_7H_8)\}$ a partir de $\emptyset_3(\emptyset CH_2)P\{RuCl_3(CO)(C_7H_8)\}$ ²⁸ con $PMe_2\emptyset$ y los estudios de -- rmn^1H y ^{31}P indican que la estructura es (15).



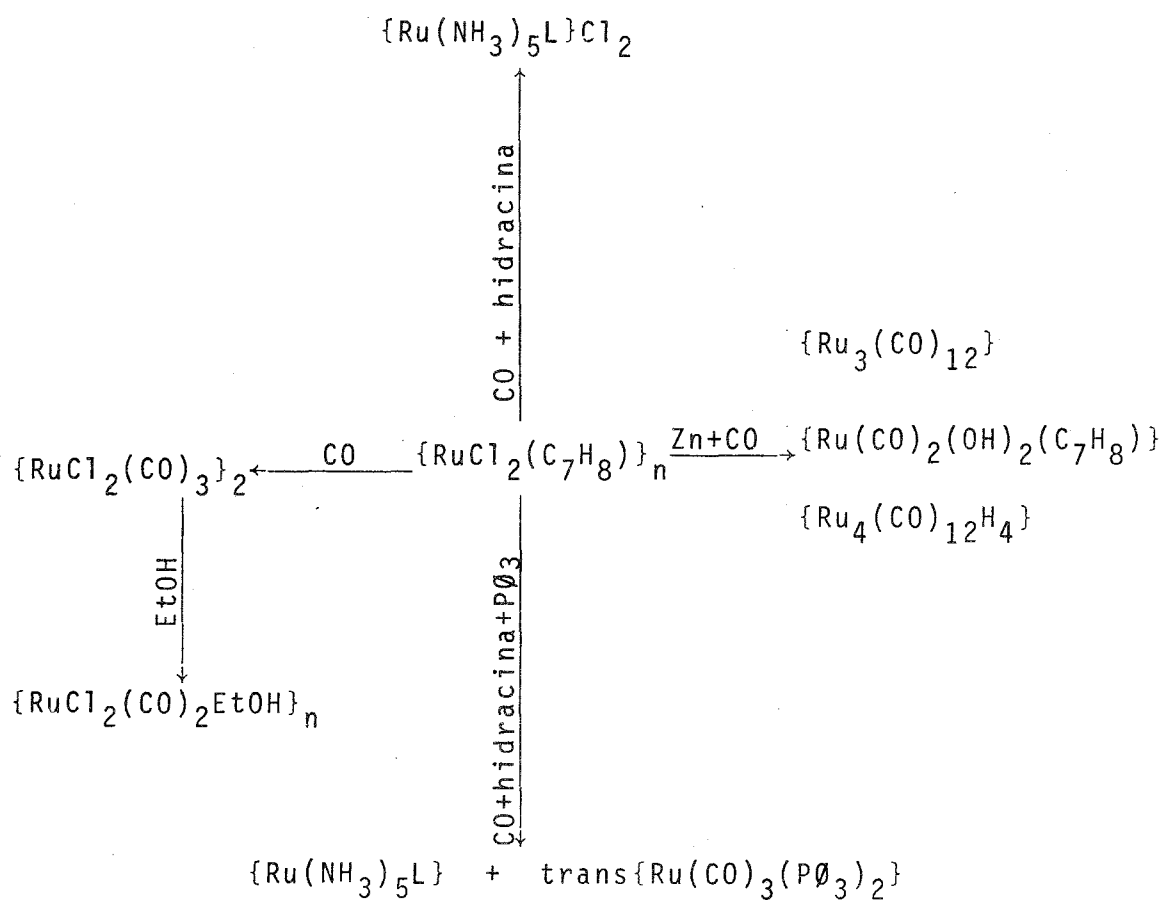
(14)



(15)

La reacción de $\{RuCl_3(PMe_2\emptyset)_3\}$ con exceso de norbornadieno en metanol dá un sólido amarillo, que por análisis de i.r. -- rmn^1H y de ^{31}P resulta ser $\{RuCl_2(PMe_2\emptyset)_2(C_7H_8)\}$ ²¹, el mismo compuesto obtenido a partir de $\emptyset_3(\emptyset CH_2)P\{RuCl_3(CO)(C_7H_8)\}$ y $PMe_2\emptyset$.

ESQUEMA V



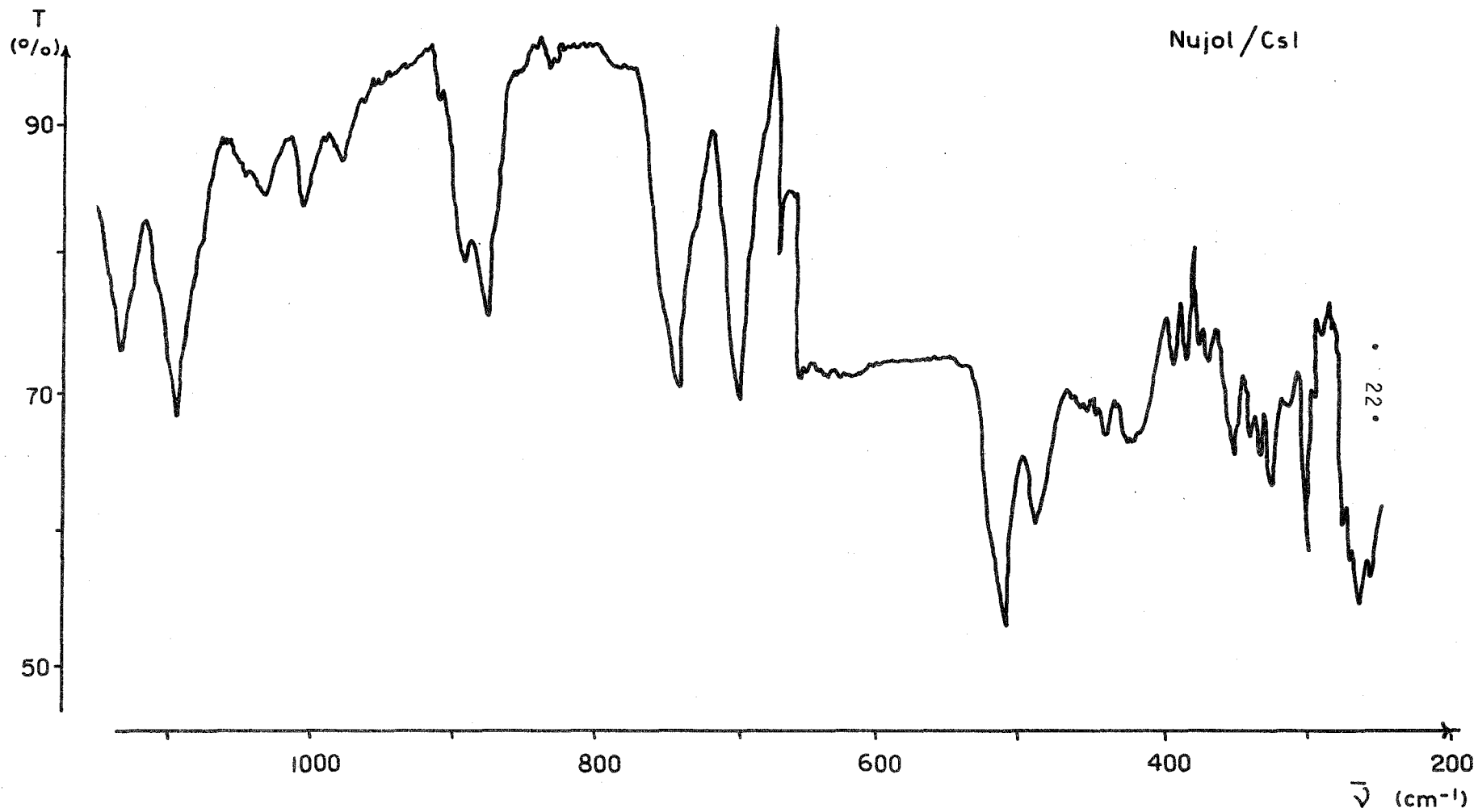
C A P I T U L O I I

R E S U L T A D O S Y D I S C U S I O N

II.1.- El objetivo principal de este trabajo ha sido la caracterización estructural y química del producto de la reacción del tricloruro de rutenio hidratado con difenil metil -- fosfina en etanol y medio ácido. El interés sobre este compuesto surge ya que se aparta de la tendencia encontrada por Chatt¹⁰ empleando las mismas condiciones de reacción, pero otras fosfinas .

Como ya se indicó en el inciso vi) del capítulo anterior la reacción de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con varias fosfinas (ver tabla I) en etanol y medio ácido conduce, en todos los casos, a la obtención de compuestos de color café o púrpura del tipo mer-Ru X_3L_3 . El compuesto que hemos obtenido de la reacción con $\text{PMe}\emptyset_2$ es verde.

Tiene un análisis elemental correspondiente a la fórmula mínima $\{\text{RuCl}_3(\text{PMe}\emptyset_2)\}$ (A). El espectro de i.r. de (A) presenta bandas de absorción en 1100,1050,870,740 y 500 cm^{-1} debidas a la fosfina coordinada. Una banda en 275 cm^{-1} que corresponde a la vibración Ru-Cl-Ru ^{16,29} y bandas en 326 y 294 cm^{-1} indicativas de átomos de cloro terminales . (espectro A).



Espectro A

| COMPUESTO | COLOR | MOMENTO MAGNETICO (MB) |
|--|--------|---------------------------|
| $\text{RuCl}_3(\text{PMe}_2\emptyset)_3$ | café | 2.1 |
| $\text{RuBr}_3(\text{PMe}_2\emptyset)_3$ | morado | --- |
| $\text{RuCl}_3(\text{PEt}_2\emptyset)_3$ | café | 2.1 |
| $\text{RuBr}_3(\text{PEt}_2\emptyset)_3$ | morado | --- |
| $\text{RuCl}_3(\text{PBu}_2^n\emptyset)_3$ | café | 2.2 |
| $\text{RuCl}_3(\text{P}\emptyset_3)_3$ | café | --- |

T A B L A I

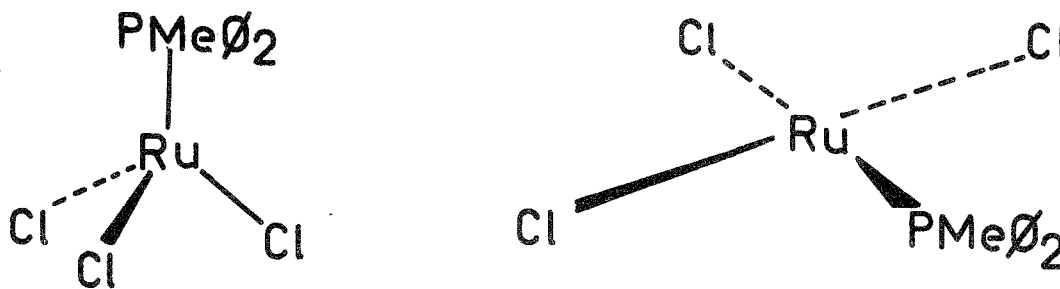
Compuestos de la serie mer obtenidos por
J. Chatt y colaboradores.

El momento magnético obtenido por el método de Evans³⁰, fue $\mu=2.02\text{MB/Ru}$ (ver apéndice I). El compuesto resulta ser lo insuficientemente soluble como para poder hacer determinaciones de peso molecular y, no volátil para obtener un espectro de masas.

El espectro de rmn^{31}P es demasiado simple como para poder concluir algo acerca de la estructura.

Con base en los estudios antes citados en relación con (A) podrían proponerse varias estructuras, que a continuación se describen.

La más simple de ellas supondría que el rutenio está tetracoordinado (16), proposición que debe ser deshechada por varias razones.

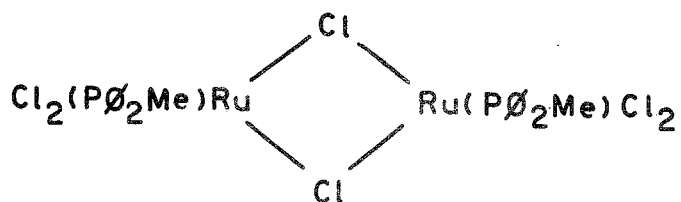


(16)

1.-El espectro de i.r. no presentaría las vibraciones correspondientes a Ru-Cl-Ru (275 cm^{-1}). Bajo este número de coordinación es imposible construir una especie dimérica que satisfaga los requerimientos de la fórmula mínima.

2.-Es raro encontrar tetracoordinación en rutenio. Hasta la fecha, sólo ha sido reportada en compuestos con estados de oxidación altos (VI)(VII) y (VIII)³⁵, especialmente tetróxidos.

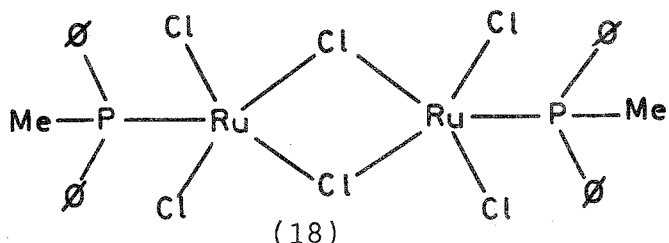
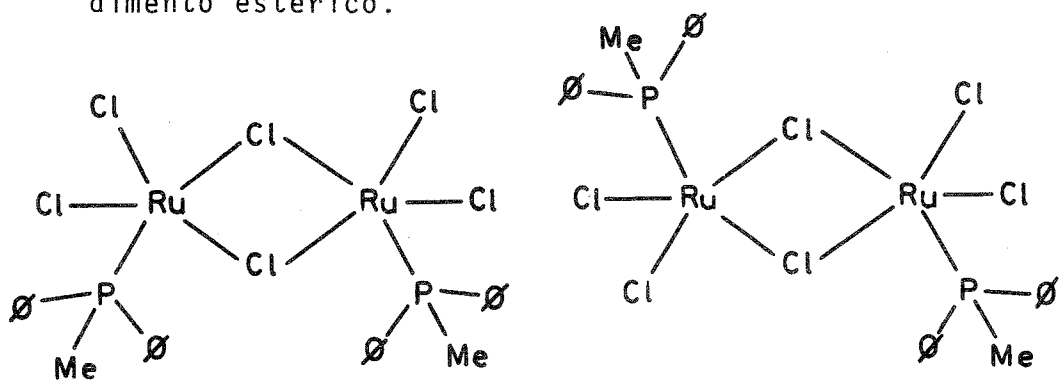
Otras estructuras plausibles son aquellas que se presentan en forma dimérica, dentro de las cuales también hay varias posibilidades. La estructura general del compuesto sería (17).



(17)

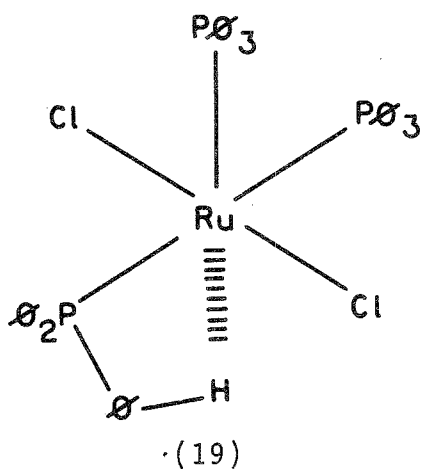
Esta puede presentar dos geometrías, una pentacoordinada con geometría bipiramidal trigonal y otra hexacoordinada con geometría octaédrica.

En la forma pentacoordinada, existirían varios isómeros, de los cuales incluimos algunos en los que existe menor impedimento estérico.



En cuanto a la estructura hexacoordinada, proponemos que la sexta posición de coordinación se encuentre bloqueada por

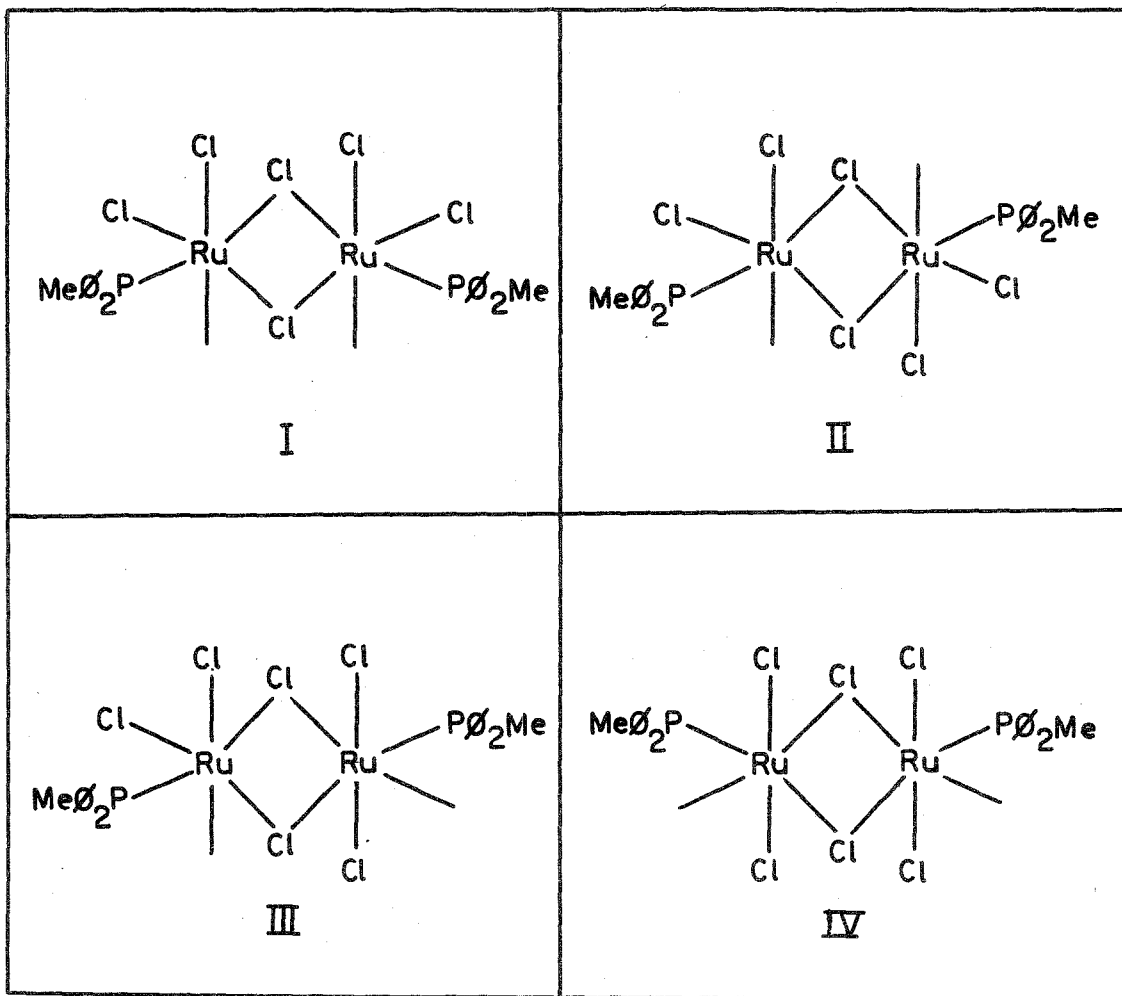
un hidrógeno orto de un fenilo de la fosfina. Este tipo de estructura, como se ha mencionado en el inciso ii) del capítulo anterior, ha sido comprobada por estudios cristalográficos de rayos x, para el compuesto $\{\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3\}^{29}$ (19), que presenta una estructura piramidal cuadrada distorsionada con la sexta posición de coordinación bloqueada.



De esta forma, la estructura dimérica del compuesto $\{\text{RuCl}_3(\text{PMe}\phi_2)\}_2$ con la sexta posición bloqueada, tendría varios isómeros posibles, de los cuales presentamos algunos de los más probables, donde el impedimento estérico de la fosfina sería menor (20).

De los isómeros presentados, el que presenta menor impedimento estérico es III, razón por la cual puede ser el más favorecido.

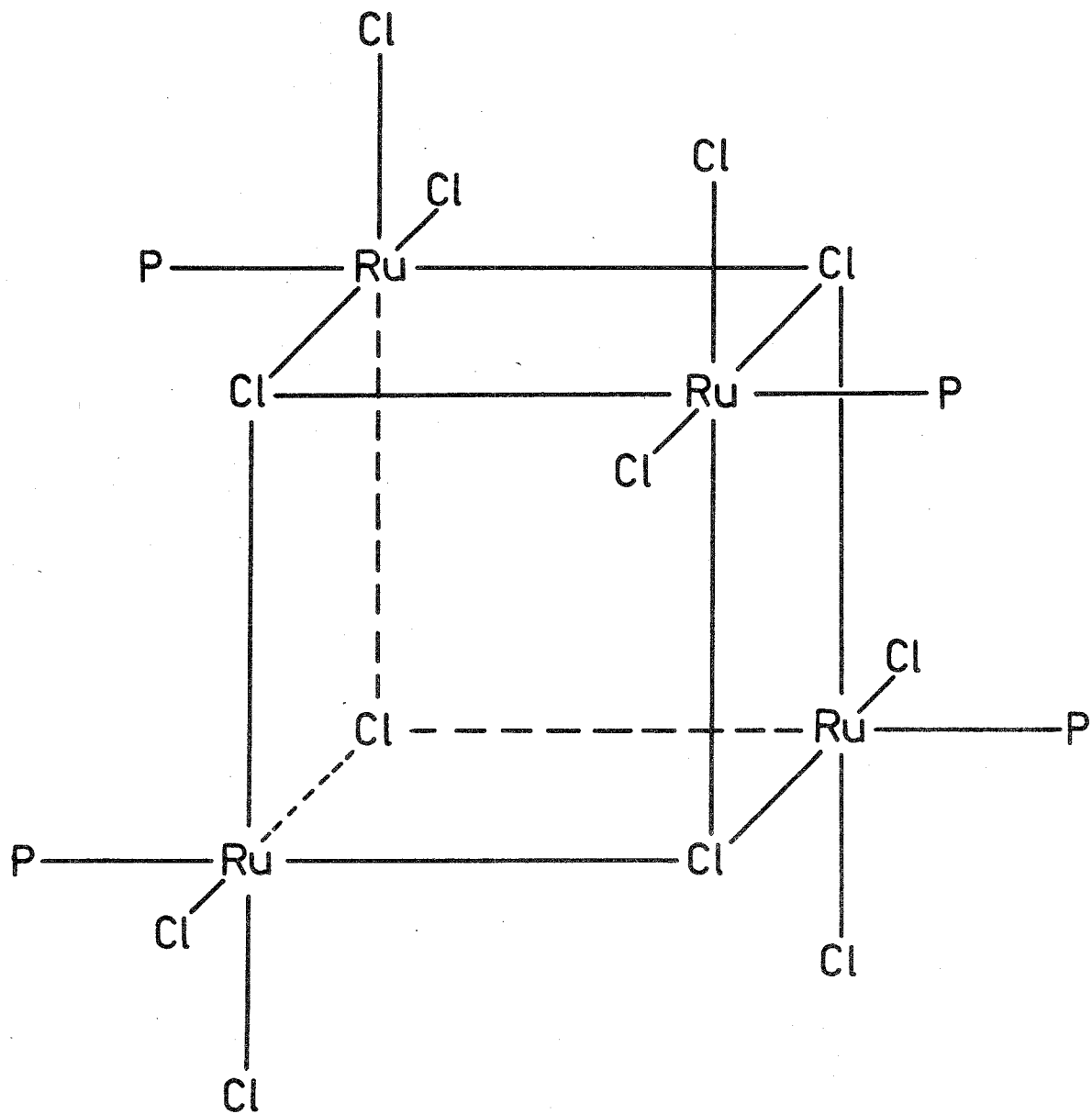
Para abundar sobre ejemplos de complejos con una posición de coordinación bloqueada, podríamos citar la reciente proposición de C.J. Vriends et al⁴⁰ sobre la estructura del compuesto $\{\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_2\}_2$. En este caso los autores, basando se primordialmente en estudios de Rmn^1H proponen una estructura dimérica con simetría de inversión donde ambos Ruthenios presentan una posición no coordinada.



(20)

Existe una tercera posibilidad, suponer que el compuesto sea un tetrámero con geometría cubánica (21), en la cual la sexta posición de coordinación no estaría bloqueada sino formalmente coordinada por puentes de cloro.

Lo anterior se fundamenta en que ésta es una estructura similar a la discutida en el capítulo anterior, en la sección vii) (13).



(21)

"P" representa $P\emptyset_2Me$

Ahora bien, para apoyar cualquiera de estas estructuras, sería indispensable obtener el peso molecular del compuesto, $\{\text{RuCl}_3(\text{PMeO}_2)\}_n$, el que, desafortunadamente, es demasiado -- insoluble para intentar una determinación osmométrica y no volátil para realizar un espectro de masas. Por ello, sería necesario obtener un análisis cristalográfico para describir totalmente su estructura. Desafortunadamente, no fue posible realizar esa determinación por no contar con el equipo necesario. A pesar de ello, presentamos a continuación una discusión sobre cuál de las estructuras es la más probable.

Con respecto a la geometría bipiramidal trigonal penta coordinada, podemos decir que es la menos probable, ya que varios autores han observado que el Ru(III) "prefiere" la geometría octaédrica hexacoordinada³⁵.

Refiriendonos a la estructura dimérica hexacoordinada, se hicieron pruebas para romper el bloqueo del orto-hidrógeno del fenilo por adición de disolventes potencialmente capaces de ceder electrones y coordinarse (acetona, THF, etc) y la prueba resultó negativa.

De lo anterior, pensamos que la estructura más factible es la tetramérica pues, además de encontrarse apoyada por análisis elemental y espectroscopía i.r., presenta al Rutenio con número de coordinación VI.

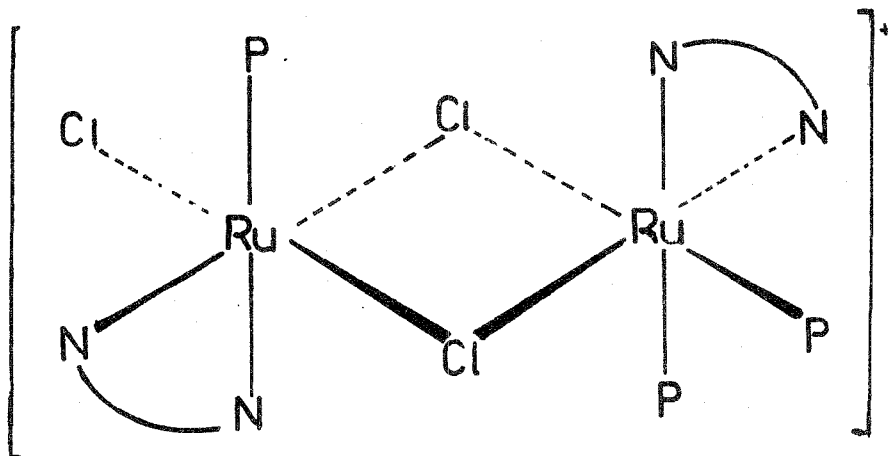
Con el objeto de obtener más información acerca de la estructura, se llevaron a cabo reacciones de sustitución con ligantes donadores de nitrógeno y azufre, tanto en medio polar como no polar.

II.2 REACCIONES CON BASES HETEROCICLICAS

II.2.1 Reacción con 2,2' bipyridina en MeOH

Se hizo reaccionar (A) con 2,2' bipyridina en metanol bajo atmósfera de nitrógeno, a reflujo, durante 20 horas - (c.a.). Se obtuvo un precipitado de color amarillo-oro, - el cual fue separado de la mezcla de reacción por filtración. El análisis elemental concuerda para $\{Ru_2Cl_3(PMeO_2)_3(N-N)_2\}Cl$.

El espectro de i.r. muestra bandas a 1650, 1320 cm^{-1} debidas a bipyridina coordinada, a 890, 700 y 500 cm^{-1} que corresponden a la fosfina (ν_{Ru-P}) y una banda a 275 cm^{-1} -- que se debe a la vibración Ru-Cl-Ru. El compuesto resultó ser insoluble, por lo que no fue posible obtener mediciones de conductividad y rmn^1H . La estructura que proponemos es (23)



(23)

Observándose una reacción de dismutación.

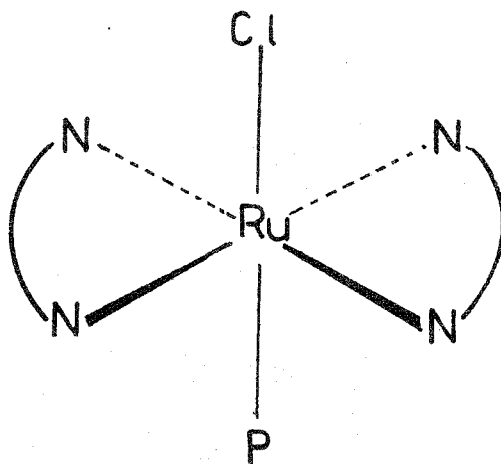
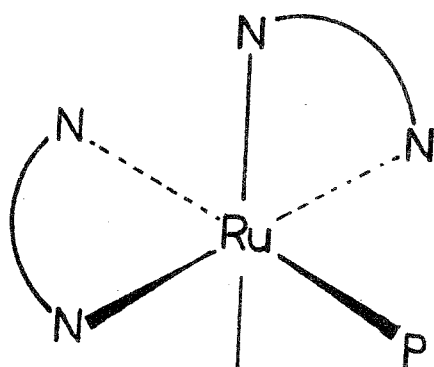
El filtrado rojo se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en CH_2Cl_2 y se recrystalizó de hexano un sólido -

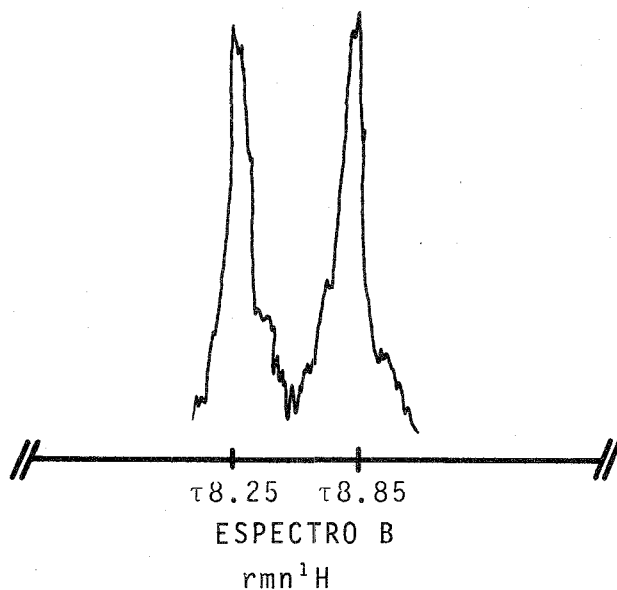
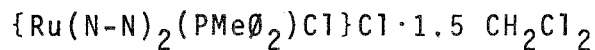
cristalino café rojizo. El espectro de i.r. muestra bandas a 1615 y 1320 cm^{-1} que corresponden a bipyridina coordinada, a 880, 700 y 500 cm^{-1} asignadas a la fosfina coordinada y a 315 cm^{-1} que se debe a la vibración Ru-Cl terminal .

El análisis elemental sugiere la formulación $\{\text{Ru}(\text{N-N})_2(\text{PMeO}_2\text{Cl})\text{Cl}\} \cdot 1.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

El espectro de $\text{rnm } ^1\text{H}$ indica la presencia de protones aromáticos en la zona de τ 1-4, así como dos señales en la zona metálica. Una centrada en τ 8.25 y una segunda en τ 8.85. Ambas señales tienen la misma intensidad. Estudiando detenidamente el espectro en esta zona, podemos hacer el siguiente análisis. La constante de acoplamiento fósforo-hidrógeno en la fosfina libre tiene un valor de $J_{\text{P-H}} = 4 \text{ Hz}$. Si las dos señales se debieran al acoplamiento P-H, el valor de $J_{\text{P-H}}$ debería ser muy parecido al de la fosfina libre. Sin embargo, la distancia que separa a los dos picos es 33 Hz. Esto nos hace pensar que se tienen fosfinas no equivalentes, es decir, posiblemente dos isómeros (25) y (26). En ambas señales se puede apreciar el acoplamiento fósforo-hidrógeno con $J_{\text{P-H}} = 3 \text{ Hz}$, valor esperado pues, generalmente, $J_{\text{P-H}}$ de la fosfina coordinada es menor que aquel de la fosfina libre.

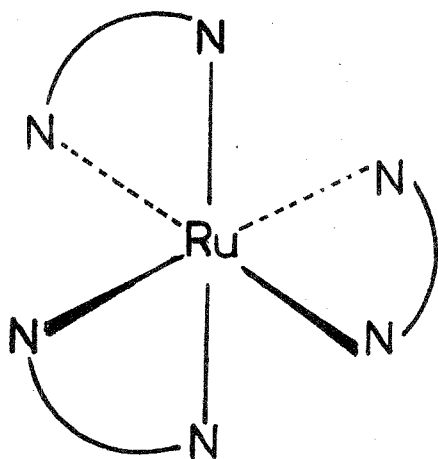
Pueden entonces proponerse las estructuras



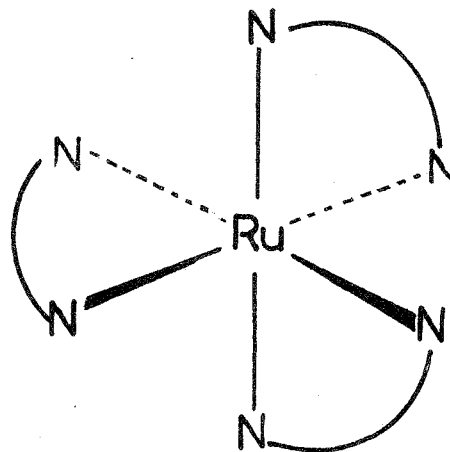


Para apoyar esta estructura se compararon los espectros de i.r. de éste compuesto y su análogo con $P\emptyset_3$ ----- $\{RuCl(N-N)_2(P\emptyset_3)\}Cl$ ^{24,21}, encontrándose una gran semejanza.

La solución restante se llevó a sequedad. El residuo se disolvió en acetona y se recristalizó de Eter de petróleo un sólido cristalino anaranjado cuyo análisis elemental concuerda con un compuesto de fórmula $\{Ru(N-N)_3\}Cl_2 \cdot 6H_2O$. El estudio del espectro de i.r. evidencia la presencia exclusiva de bipyridina coordinada. Y mediciones de conductividad eléctrica (ver parte experimental) demuestran que se trata de un electrólito 1:2. El espectro de rmn^1H presenta señales en la zona aromática τ 1-3, correspondientes a la bipyridina. Este compuesto se ha sintetizado anteriormente^{19,32} al hacer reaccionar directamente $RuCl_3 \cdot xH_2O$ y bipyridina en medio polar. Se proponen las siguientes estructuras (26) y (27):



(26)



(27)

II.2.2 Reacción con 2,2' bipyridina en diclorometano.

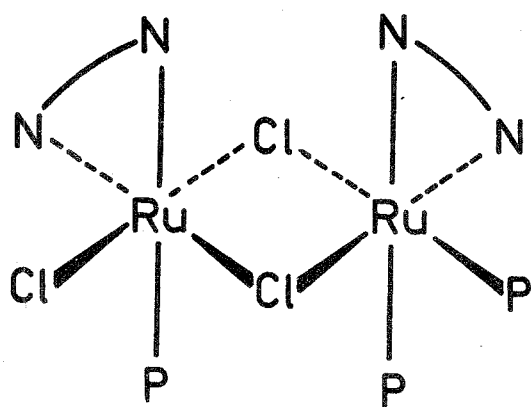
Se llevó a cabo la misma reacción en CH_2Cl_2 , a reflujo en atmósfera de nitrógeno durante 20 horas. Se obtuvo una solución morada, de la cual se pudieron aislar dos compuestos de color café y café púrpura.

El primero se obtiene cuando la solución original se evapora a un tercio del volumen inicial y se recristaliza de hexano.

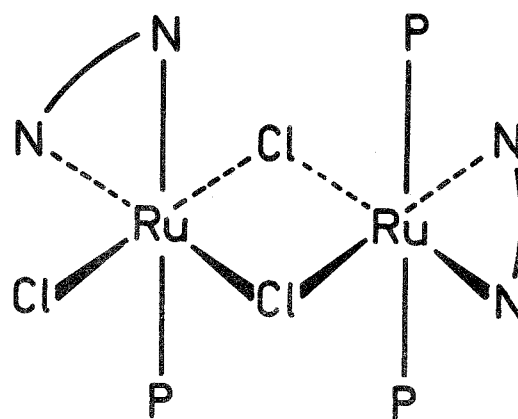
El análisis elemental de éste compuesto concuerda con la fórmula $\{\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{N-N})_2(\text{PMe}\phi_2)_3\}\text{Cl}\cdot 0.25 \text{C}_6\text{H}_{14}$. El espectro de i.r. muestra bandas en 1650, 1320 y 780 cm^{-1} , que son asignadas a bipyridina coordinada, la banda característica a 500 cm^{-1} para $\nu_{\text{Ru-p}}$, una señal a 275 cm^{-1} para $\nu_{\text{Ru-Cl-Ru}}$.

Una solución en metanol del compuesto resulta ser conductor de la electricidad, comportándose como un electrolito 1:1. El espectro de $\text{rmn } ^1\text{H}$ (C) muestra señales en la zona aromática en τ 0-4, adjudicables a los hidrógenos aromáticos de las fosfinas y bipyridinas. Un multiplete cen-

trado en τ 8, que ha sido asignado a hexano de cristalización. Este multiplete se corre de zona cuando el espectro se hace a diferentes grados de secado, lo cual confirma, de cierta forma, que se refiere al disolvente de cristalización. Si hacemos un estudio cuidadoso de la zona metálica, observamos dos señales, una a τ 8.3 y otra a τ 8.7. En ambas se puede apreciar el acoplamiento fósforo-hidrógeno, $J_{P-H} = 3$ Hz. Las integraciones para ambas señales indican que el pico a τ 8.3 es el doble de aquel a τ 8.7. Esto corrobora el hecho de tener tres fosfinas, dos que son casi equivalentes y una no equivalente. Con base en los resultados anteriores, se pueden proponer dos estructuras isoméricas factibles (28) y (29). Esta última es la más congruente con los datos de rmn^1H

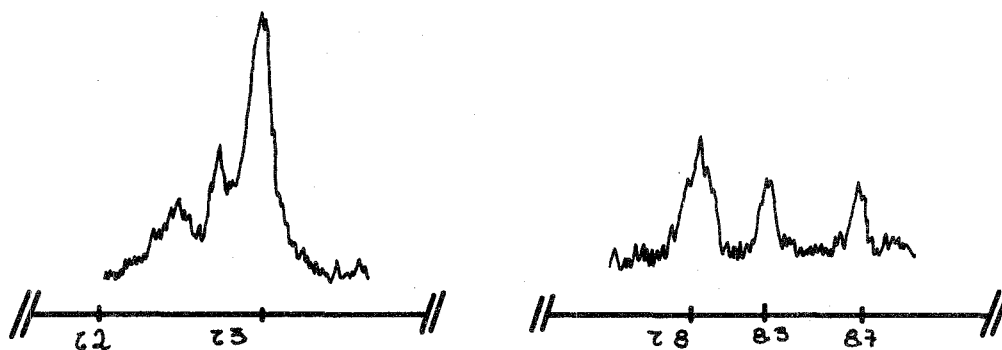
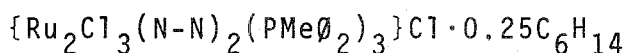


(28)



(29)

El segundo compuesto se obtiene al evaporar las aguas -
madres a sequedad y recrystalizar de diclorometano/hexano.



ESPECTRO C

rmn¹H

El análisis elemental indica un conjunto de relaciones estequiométricas congruentes con la fórmula $\{Ru(N-N)_2Cl_2\} \cdot CH_2Cl_2 \cdot H_2O$. Una solución del compuesto en diclorometano resulta ser no conductora de la electricidad.

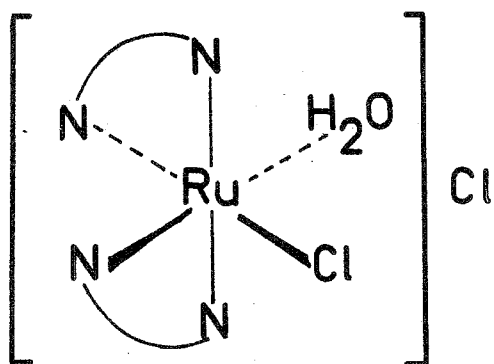
El espectro de i.r. muestra bandas a 1650, 1310 y 700 cm^{-1} asignadas a la bipyridina, así como una señal en 315 cm^{-1} que se debe a la vibración Cl-Ru-Cl en posición trans.

La rmn ¹H indica la presencia de protones aromáticos - en τ 0-3, así como dos señales; una para agua y otra para - diclorometano.

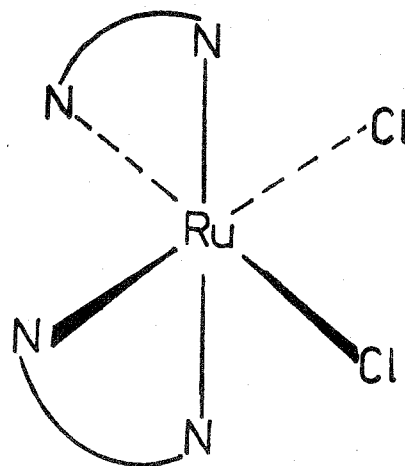
Podríamos proponer varias estructuras (30), (31) y (32).

Si observamos la estructura (30), podremos descartarla inmediatamente por dos razones fundamentales. La primera - de ellas es la ausencia de señales tanto en i.r. como en rmn

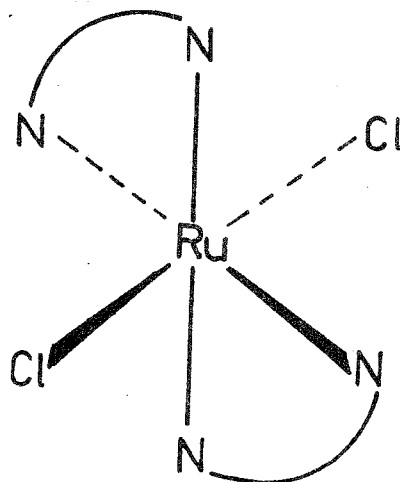
para agua coordinada. Y la segunda porque el compuesto no es conductor de la electricidad.



(30)



(31)



(32)

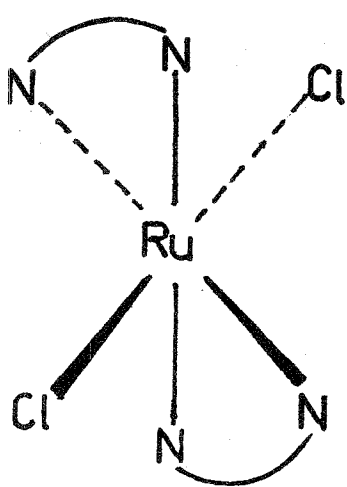
Para el caso (31), el espectro de i.r. no muestra las bandas en 330 y 320 cm^{-1} para $\nu_{\text{Cl-Ru-Cl(cis)}}$ y sí una banda a 315 cm^{-1} , asignada por varios autores^{31, 20, 33} para la vibración Ru-Cl(trans).

Finalmente, nosotros proponemos que la estructura más factible es la (32), ya que está apoyada por todos los métodos analíticos utilizados.

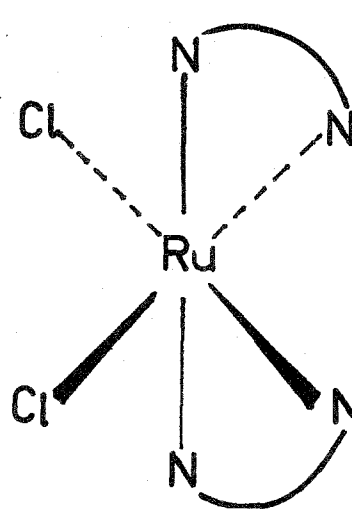
II.2.3 Reacción con 1.10 fenantrolina en metanol.

La reacción se llevó a cabo calentando en reflujo bajo atmósfera de nitrógeno en metanol durante veinte horas (A) con 1,10 fenantrolina en relación 1:1.25. Se obtuvo así una solución café de la cual se aisló, después de evaporado el disolvente, un precipitado de color café verdoso que fue recristalizado en diclorometano/hexano. El sólido presenta bandas en el i.r. a 1640 , 850 , 800 y 715 cm^{-1} todas ellas debidas a la presencia de fenantrolina en el compuesto. La ausencia de una banda en 500 cm^{-1} es indicativa de que no hay fosfina. Existe además una banda a 315 cm^{-1} asignada a $\nu_{\text{Cl-Ru-Cl(trans)}}$. Dada la insolubilidad del compuesto, el espectro de $\text{rmn } ^1\text{H}$ resultó bastante confuso, aunque pueden observarse señales en la zona aromática así como otras correspondientes al disolvente. El análisis elemental nos conduce a suponer la siguiente formulación $\{\text{Ru}(\text{N-N})_2\text{Cl}_2\} \cdot 2.8\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Se pueden proponer dos estructuras isoméricas (33) y (34), de las cuales ésta última sería la más favorecida pues los cloros están en posición trans, lo cual es congruente con la información de i.r.

El filtrado rojo se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en diclorometano y se recristalizó de hexano - un sólido de color café.



(33)



(34)

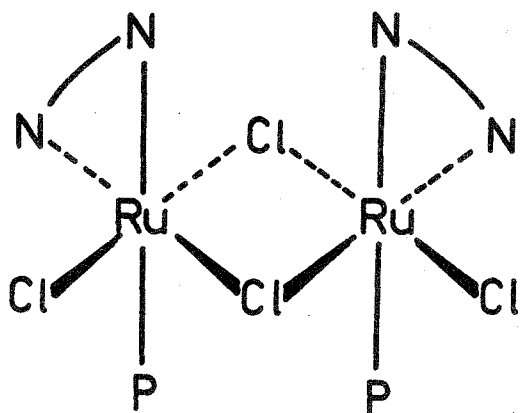
El compuesto tiene un análisis elemental que corresponde a $\{Ru_2Cl_4(PMeO_2)_2(N-N)_2\} \cdot C_6H_{14}$.

Una solución del compuesto en CH_2Cl_2 resultó ser no conductora de la electricidad y muestra bandas en el espectro de i.r. a 850, 750 y 670 cm^{-1} para fenantrolina coordinada, la banda característica a 500 cm^{-1} para ν_{Ru-P} , dos bandas una a 330 cm^{-1} y otra a 320 cm^{-1} para $\nu_{Cl-Ru-Cl(cis)}$, y desde luego la banda a 275 cm^{-1} asignada a $\nu_{Ru-Cl-Ru}$ doble puente.

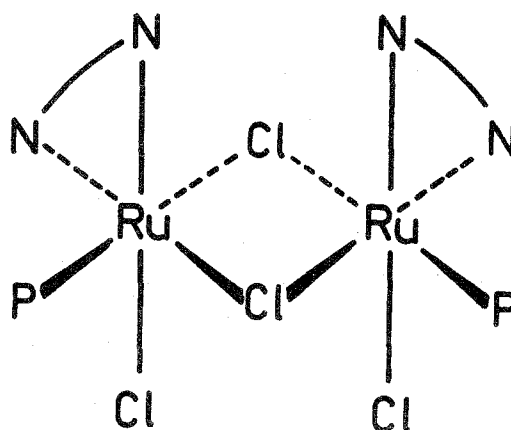
El espectro de rmn^1H (D) presenta varias señales en la región aromática en τ 0-4, un multiplete en τ 5.5 debido al disolvente y un singulete en τ 7.9 adjudicable a los protones metálicos de dos fosfinas equivalentes.

Con base en estos resultados se sugieren dos de las posibles estructuras (35), (36).

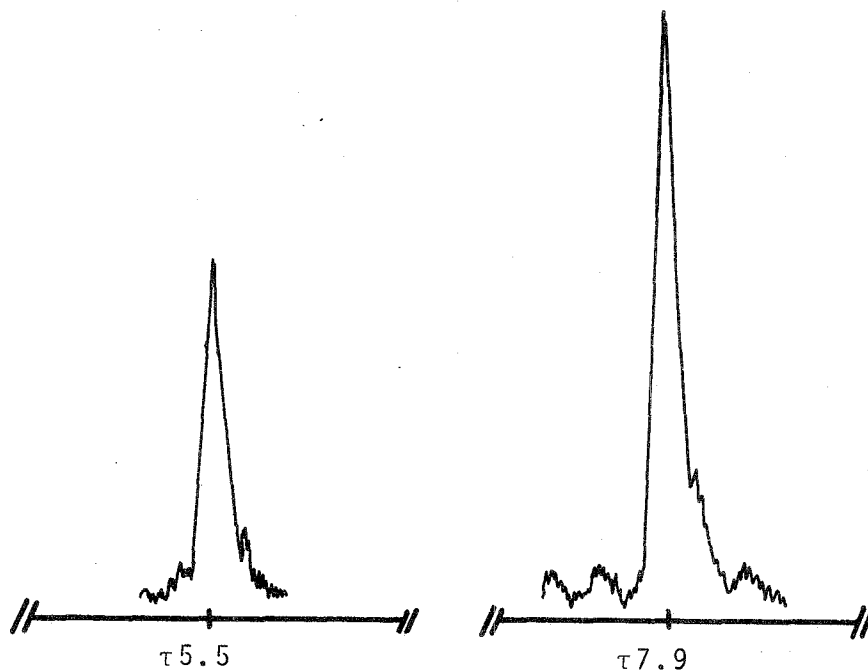
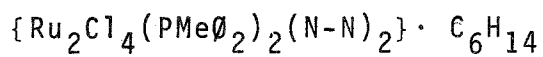
Y por los datos espectroscópicos nos haría suponer que la configuración más probable sería la (36), puesto que los átomos de cloro están en posición cis, consecuente con el dato de i.r..



(35)



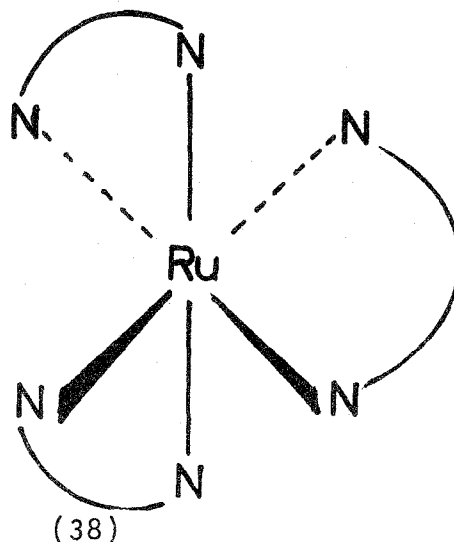
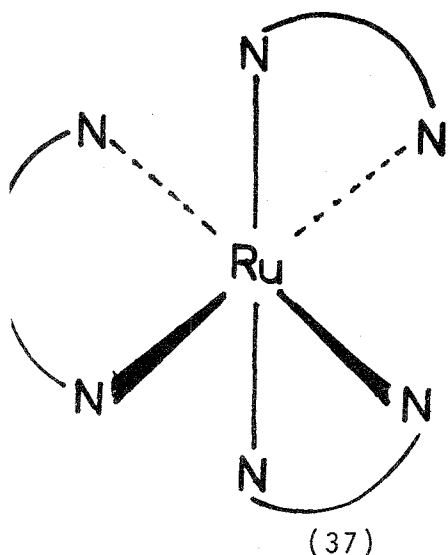
(36)



ESPECTRO D

rmn¹H

La solución restante se llevó a sequedad. El residuo se disolvió en acetona y se recrystalizó de éter de petróleo un sólido anaranjado. Se obtuvo muy poco rendimiento - como para efectuarle análisis elemental. El espectro de i.r. muestra bandas correspondientes, exclusivamente, a la fenantrolina en 1650, 850 y 720 cm^{-1} . El compuesto se comporta como un electrólito 1:2 ($\Lambda_{1.43 \times 10^{-4} \text{M}} = 218 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$ en metanol). La rmn^1H presenta solamente señales en la zona aromática τ 0-4. Si comparamos los espectros de éste -- compuesto y de $\{\text{Ru}(\text{bipi})_3\}\text{Cl}_2$ podemos observar una gran semejanza, por lo que le atribuimos las siguientes estructuras (37) y (38).



II.2.4 Reacción con 1,10 fenantrolina en diclorometano.

Se llevó a cabo la misma reacción en diclorometano. De la mezcla de reacción, después de evaporar el disolvente a un tercio del volumen original y agregar hexano, se aisló - un sólido de color café púrpura. El análisis elemental pre-

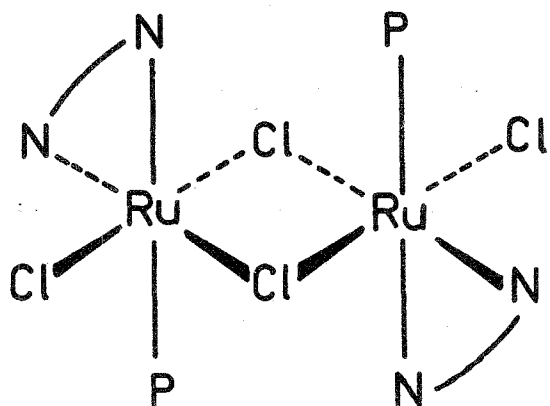
senta una relación de átomos equivalente a la fórmula ----
 $\{Ru_2Cl_4(N-N)_2(PMeO_2)_2\} \cdot 3H_2O$.

Una solución del compuesto en diclorometano no es conductora de la electricidad. El espectro de i.r. muestra -- bandas para fenantrolina y fosfina coordinada, así como tam bién, bandas para Cl-Ru-Cl terminal y Ru-Cl-Ru doble puente.

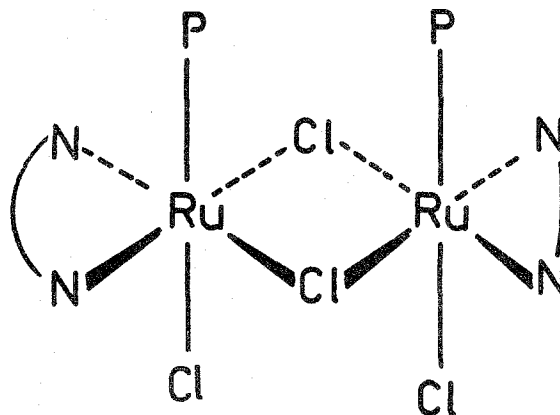
La información obtenida por rmn^1H , (E), nos indica que el compuesto contiene protones aromáticos en la zona de --- τ 1-4, correspondientes a la fenantrolina y la fosfina, pro tones asignable, probablemente, a H_2O de cristalización en τ 7.64 y protones metílicos en τ 8.4, adjudicables a fosfi nas equivalentes.

De acuerdo con los resultados analíticos, se pueden pro poner varios isómeros, dentro de los cuales nos inclinaria mos hacia todos aquellos que presentasen a los átomos de clo ro en posición trans y fosfinas en entornos equivalentes:

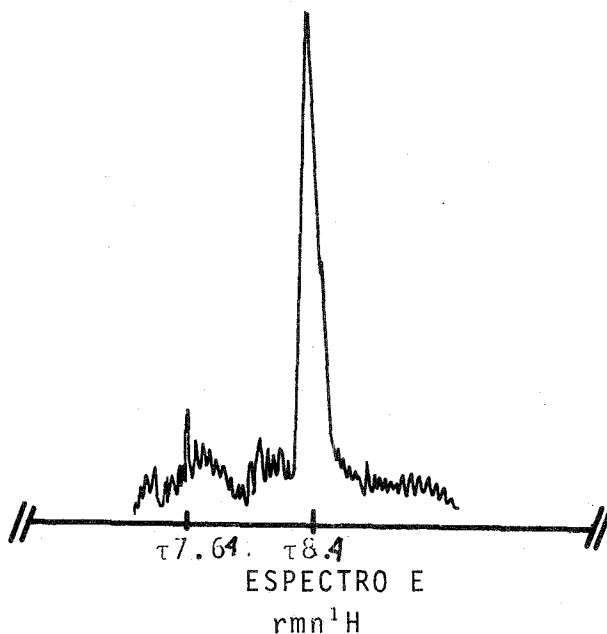
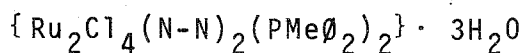
(39) y (40).



(39)



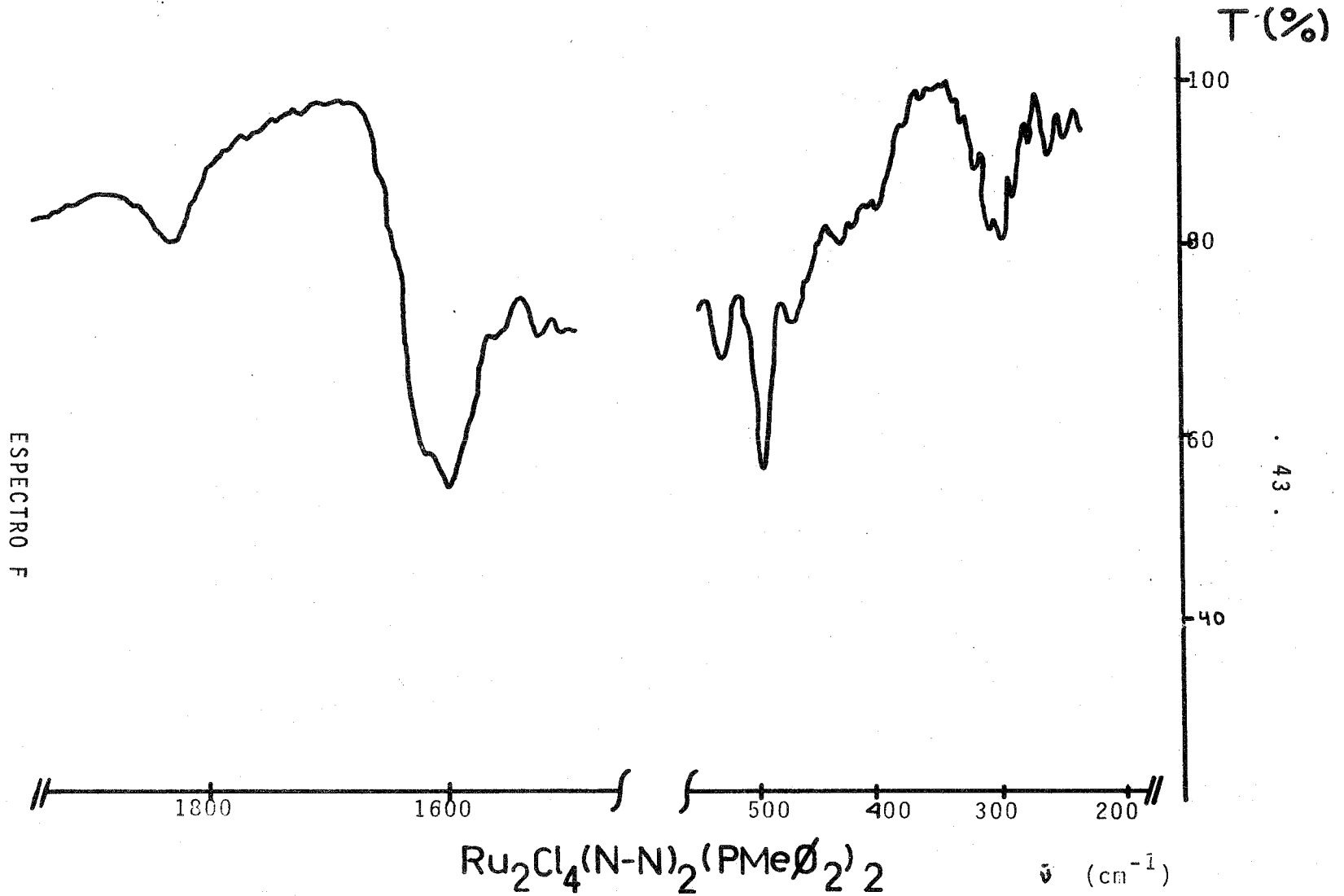
(40)



II.2.5 Reacción con 2,9 dimetil 1,10 fenantrolina en metanol.

La reacción se efectuó calentando a reflujo por un lapso de 20 horas (A) y 2,9, dm 1,10fen en CH_3OH . De la mezcla de reacción se obtuvieron tres compuestos (ver parte experimental), uno gris, otro café y el último amarillo. El espectro de i.r. para el compuesto café presenta bandas a 1600 , 850 y 450 cm^{-1} , características de la 2,9 dmfen, así como la banda a 500 cm^{-1} adjudicada a ν_{Ru-P} , dos bandas en 300 y 312 cm^{-1} correspondientes a $\nu_{Cl-Ru-Cl}$ (cis) y, por último una banda a 275 cm^{-1} para $\nu_{Ru-Cl-Ru}$ (F).

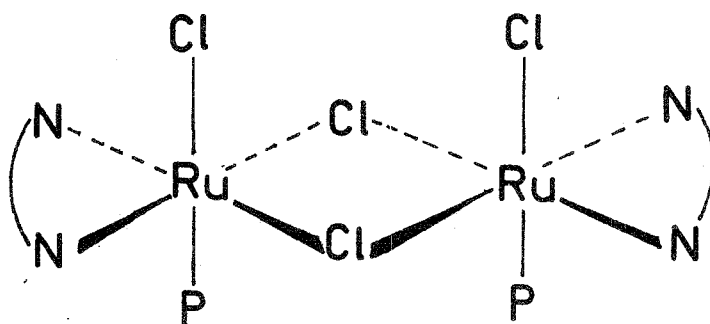
En el espectro de rmn^1H pueden apreciarse varias señales en $\tau 0-4$, y otra en $\tau 7.15$ y $\tau 8.2$. Estas últimas per-



tenecen a protones metílicos de la fosfina y la 2,9 dmfen. Específicamente, la señal a τ 7.15 es un singulete adjudicable a los metilos de dos grupos 2,9 dmfen equivalentes y la señal a τ 8.2 asignable a los metilos de dos fosfinas equivalentes. Las integraciones de las regiones aromática y metílica nos dan una relación 32:18 (G).

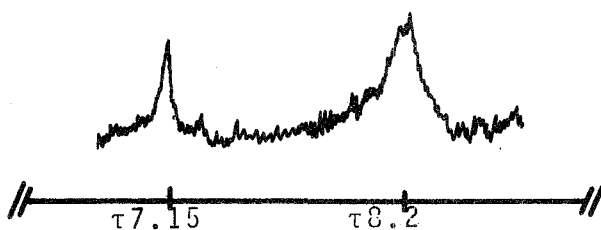
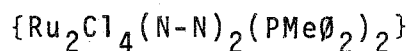
Una solución del producto en diclorometano no conduce la electricidad.

El análisis elemental no se pudo efectuar debido al escaso rendimiento de la reacción. Fundamentándose en los datos obtenidos podemos suponer que el compuesto es (41)



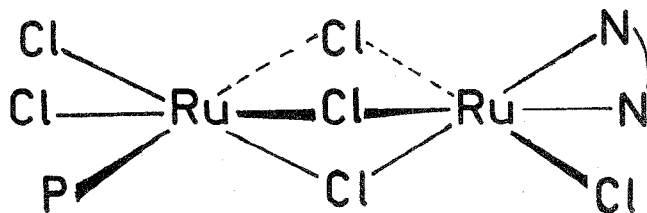
(41)

El compuesto gris, cuyo análisis elemental concuerda con la fórmula $\{Ru_2Cl_6(N-N)(PMeO_2)\} \cdot 2H_2O$, muestra en el espectro de i.r. bandas correspondientes a fosfina y 2,9, dimetil fenantrolina, así como también banda a 330 cm^{-1} relacionada con $\nu_{Cl-Ru-Cl(\text{trans})}$ y a 250 cm^{-1} para $\nu_{Ru-Cl-Ru}$ triple puente. No conduce la electricidad en diclorometano.



ESPECTRO G
rmn¹H

no. En el espectro de rmn ¹H pueden observarse pequeñas bandas en τ 1-4 y τ 8.34. Su integración da una relación de -- protones aromáticos a metílicos de 16:9. Es posible que el estado de oxidación de Ru sea III, pues el espectro rmn no es muy claro, y las señales están corridas. Por lo tanto, se calculó el momento magnético del compuesto, obteniendo un valor para $\mu=2.20$ MB/Ru. Confirmándose así el paramagnetismo de la molécula. La estructura que proponemos es (42)



(42)

El compuesto amarillo es un subproducto con muy bajo rendimiento, el que no pudo ser identificado.

II.2.6 Reacción con 2,9 dimetil 1,10 fenantrolina en diclorometano.

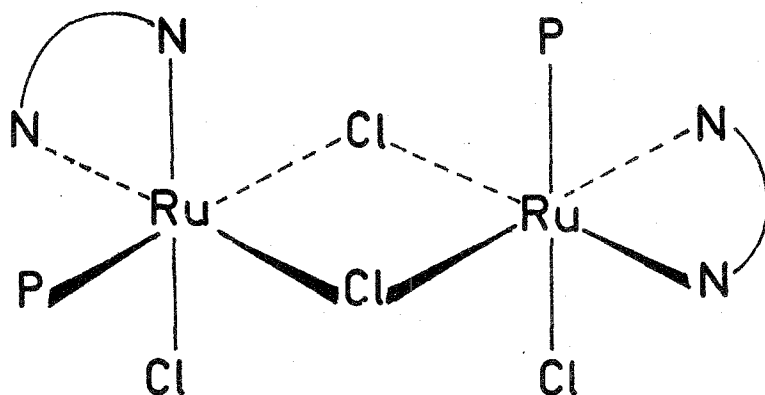
La reacción de (A) con 2,9 dmfen en CH_2Cl_2 se efectuó bajo las mismas condiciones que la anterior. Se aisló un solo compuesto de color café, cuyo análisis elemental es acorde con la fórmula $\{\text{RuCl}_2(2,9 \text{ dmfen})(\text{PMeO}_2)\}_2 \cdot 0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Mediciones de conductividad eléctrica indican que se trata de un compuesto neutro.

En el espectro de i.r. pueden apreciarse bandas debidas a la presencia de la 2,9 dmfen en 1590 , 840 y 540 cm^{-1} , la banda característica a 500 cm^{-1} para $\nu_{\text{Ru-P}}$, dos bandas a 320 y 315 cm^{-1} para $\nu_{\text{Cl-Ru-Cl(cis)}}$ y a 275 cm^{-1} , correspondiente a $\nu_{\text{Ru-Cl-Ru}}$.

La $\text{rmn } ^1\text{H}$ presenta señales en τ 0-4 para protones aromáticos, una señal en τ 7.2 y dos más en τ 8.2 y τ 8.8. Haciendo un análisis parecido al efectuado en la reacción anterior, el pico a τ 7.2 se puede asignar a los metilos de la 2,9 dmfen y aquellos a τ 8.2 y 8.8 a los protones metílicos de dos fosfinas no equivalentes, cuya integración es de 32:12:3:3.

Con base en los resultados anteriores, proponemos la siguiente estructura (43)

Puede observarse que tanto en metanol como en diclorometano se obtuvo el mismo compuesto, con formas isoméricas diferentes. Los espectros de i.r. para ambas formas son --prácticamente iguales.

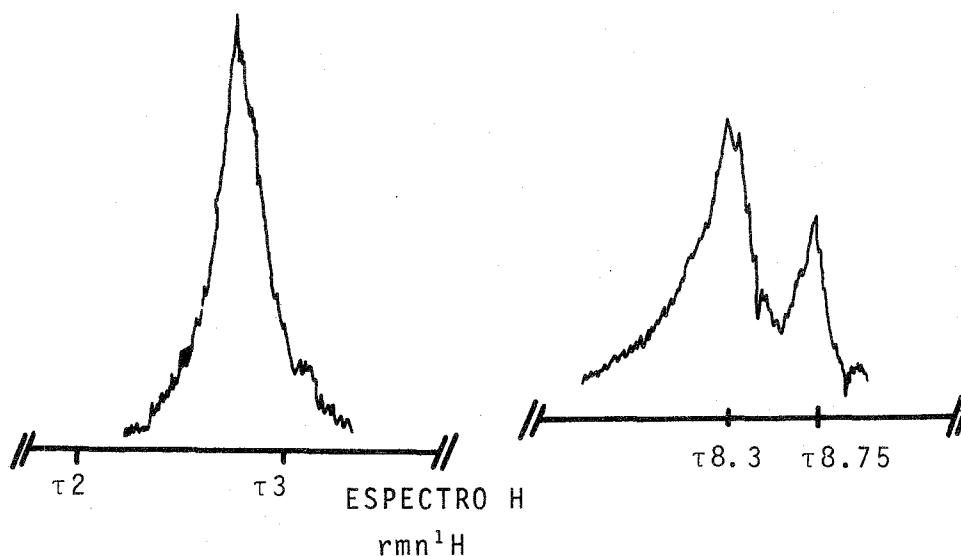
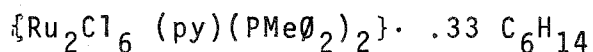


(43)

II.2.7 Reacción con piridina en metanol.

La interacción de (A) con piridina (1:1.25) en metanol durante nueve horas, da como resultado tres productos. Uno de ellos, de color verde, se aísla de la mezcla de reacción por simple filtración. Otro, amarillo, por recristalización de CH_2Cl_2 /Hexano. El tercero, subproducto amarillo-verdoso, no se pudo identificar. El compuesto verde presenta un espectro de i.r. donde pueden apreciarse absorciones a 1600 , 740 cm^{-1} para piridina, 500 cm^{-1} para $\nu_{\text{Ru-P}}$, a 320 cm^{-1} para $\text{Cl-Ru-Cl}(\text{trans})$ y una señal a 265 cm^{-1} que puede ser asignada a $\nu_{\text{Ru-Cl-Ru}}$ (triple puente).

En el espectro de resonancia magnética nuclear (H) se visualizan señales en τ 0-4 que conciernen a los protones aromáticos de piridina y fosfina y picos a τ 8.3 y τ 8.75 debidos a protones metílicos de fosfinas no equivalentes. Queremos mencionar que el espectro sugiere un estado de oxidación de III para el Rutenio, pues los picos resultan muy anchos y corridos. Se midió la susceptibilidad magnética -



del compuesto obteniéndose un valor para $\mu = 1.60 \text{ MB/Ru}$ correspondiente a un electrón desapareado por átomo metálico, acorde al estado de oxidación (III) para el Ru. La integración de las partes aromática y metílica da una relación de protones de 15:16.

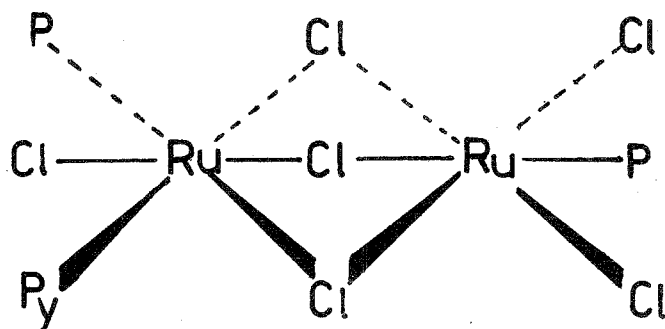
El análisis elemental concuerda claramente para la fórmula $\{Ru_2Cl_6(py)(PMeO_2)_2\} \cdot .33 C_6H_{14}$.

Una solución del producto en diclorometano no conduce la electricidad.

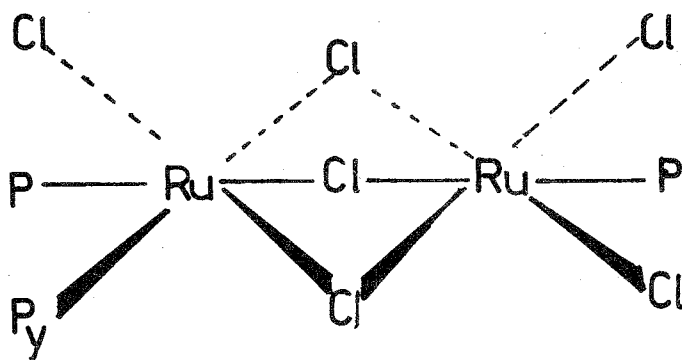
Como resultado de los datos anteriores se sugieren las siguientes estructuras posibles (44), (45).

El compuesto amarillo, muestra un espectro de i.r. con bandas en $1600, 740 \text{ cm}^{-1}$ para piridina, en 500 cm^{-1} asignada a ν_{Ru-P} y en $320, 330 \text{ cm}^{-1}$ para $\nu_{Cl-Ru-Cl(cis)}$.

Del espectro de rmn^1H (I) puede obtenerse más información. Se observan picos a $\tau 1-4$ adjudicables a protones aromáticos de fosfina y piridina. Una señal a $\tau 6.6$ que puede ser -



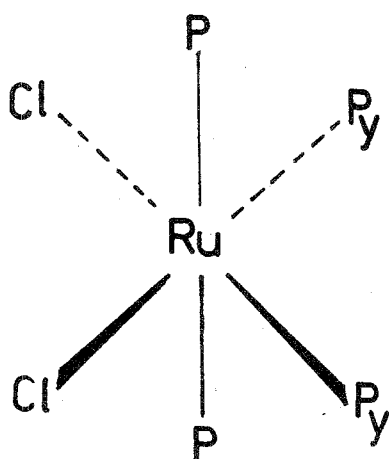
(44)



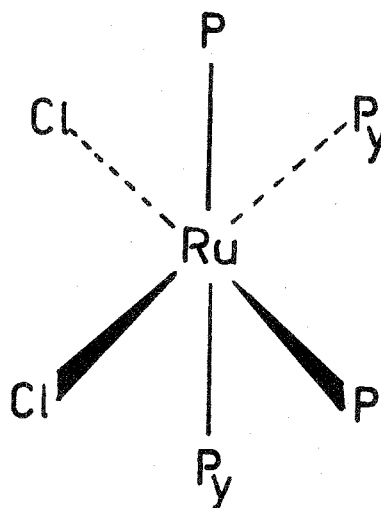
(45)

asignable a disolvente, (la muestra se corre a diferentes grados de secado, observandose un corrimiento del pico a $\tau 6.6$ - corroborandose que se trata de protones de disolvente.) Por último, aparece un pseudo triplete a $\tau 8.4$, probablemente debido a protones metílicos de fosfinas en posición trans. La integración da una relación de protones de 30:18.5.

Del análisis elemental (ver parte experimental) y de los datos anteriores pueden proponerse las siguientes estructuras (46), (47)



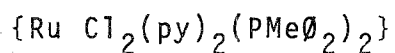
(46)



(47)

Siendo la configuración (46) la más probable, pues ambas fosfinas están en posición trans y los átomos de cloro presentan posición cis.

Resulta interesante mencionar que éste compuesto constituye uno de los pocos ejemplos donde coexisten dos piridinas y dos fosfinas coordinadas a rutenio. Anteriormente, se han reportado este tipo de compuestos para la trifenil fosfina^{16, 34}. Gilbert y Wilkinson⁷ parten de $\{RuCl_2(P\emptyset_3)_3\}$, ejemplo conocido con la sexta posición de coordinación bloqueada, mientras que Poddar y Agarwala³⁴ obtienen el mismo producto a partir de $---[RuCl_2(P\emptyset_3)_2]_n$. Así mismo en 1973, Lena Ruiz¹⁹ obtiene el análogo con $PMe_2\emptyset$ a partir de $mer-RuCl_3(PMe_2\emptyset)_3$.



ESPECTRO I

rmn¹H

Nosotros aislamos el compuesto con $PMeO_2$ a partir de $\{RuCl_3(PMeO_2)\}_n$ ($n=264$) que, como ya se discutió al principio del presente capítulo presenta en solución la sexta posición de coordinación bloqueada como el de Gilbert y Wilkinson y, se trata de un polímero como en el caso de Poddar y Agarwala.

Debido al escaso rendimiento del compuesto amarillo verdoso, sólo se pudo obtener el espectro de i.r., el cual nos indica la ausencia de fosfina en el compuesto y la presencia de piridina y cloros terminales. Esto nos hace suponer que se trata probablemente de $RuCl_2(py)_4$, producto por el cual, podemos explicar la obtención de $\{RuCl_2(py)_2(PMeO_2)_2\}$ ya que al ser sustituida la fosfina, ésta puede coordinarse en otra molécula dando como resultado el compuesto antes mencionado.

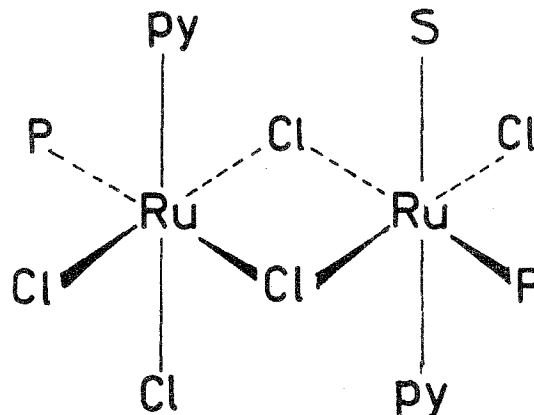
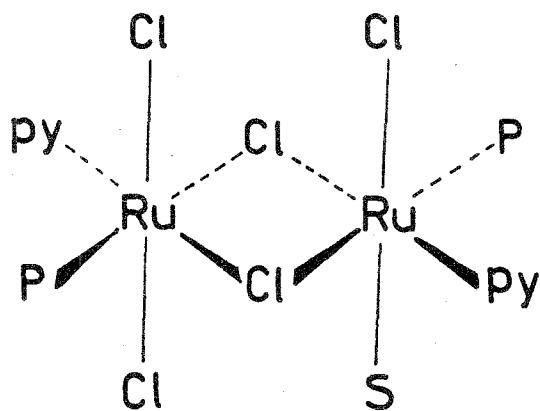
II.2.8 Reacción con piridina en CH_2Cl_2

En contraste, la reacción de (A) con piridina en CH_2Cl_2 bajo las mismas condiciones, da como resultado un sólo producto

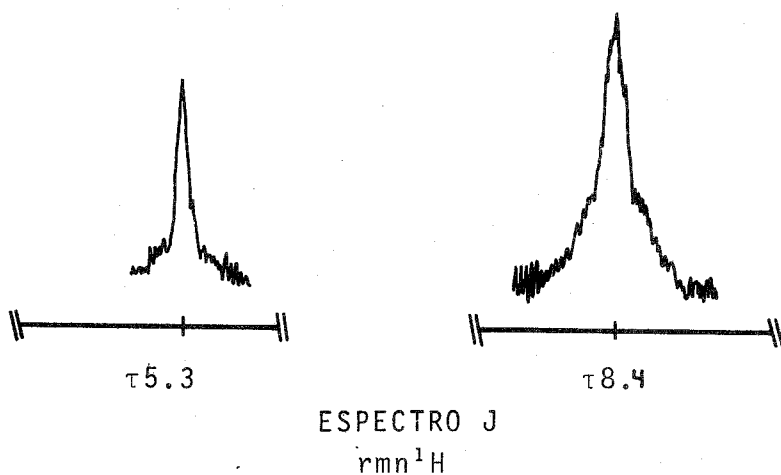
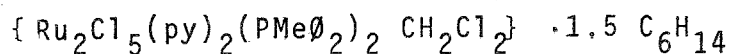
de color verde. De los datos de análisis elemental se puede suponer que el compuesto tiene una fórmula $\{Ru_2Cl_5(py)_2(PMe\phi_2)_2CH_2Cl_2\} \cdot 1.5 C_6H_{14}$ en donde, se puede apreciar que los átomos de rutenio presentan estados de oxidación II y III. Anteriormente se han reportado compuestos diméricos carboxilados de rutenio, con fosfinas terciarias con estados de oxidación II y III (ver inciso ii) del capítulo anterior)^{4, 10}. El espectro de rmn^1H (J) presenta picos en τ 1-4 debidos a protones aromáticos de piridina y fosfina, absorciones en τ 5.3 para CH_2Cl_2 coordinado y una señal en τ 8.4 asignable a los hidrógenos metílicos de dos fosfinas equivalentes.

En el patrón de rmn^1H puede apreciarse, efectivamente cierto paramagnetismo en la molécula. El momento magnético - obtenido es $\mu = 1.05 MB/Ru$, indicando que hay un electrón -- desapareado por molécula. Este último dato nos confirma, en cierta medida, que los átomos de rutenio si presentan estados de oxidación mixtos.

Evidentemente que la total descripción de la estructura debe hacerse por medio de un estudio de rayos x. Una solución - del compuesto en diclorometano no conduce la electricidad. Con base en los resultados anteriores, se pueden proponer las siguientes estructuras (48), (49).



y nosotros nos inclinaríamos más a la estructura 49, ya que los átomos de cloro están en posición trans y las fosfinas casi equivalentes.



II.2.9 Reacción con 2,6dimetil piridina (lutidina) en MeOH

Al reaccionar (A) con lutidina en MeOH durante 9 horas, dió como resultado un sólido verde.

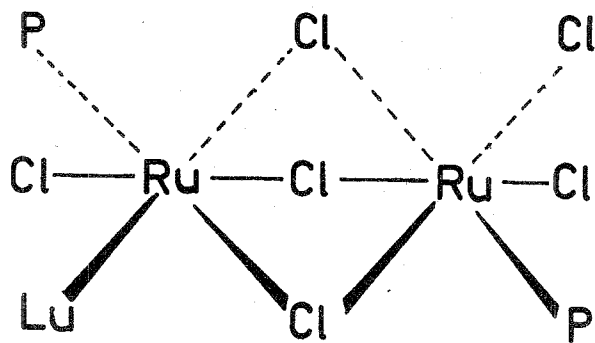
Presenta en el espectro de i.r. bandas a 2910,1650,1425 cm⁻¹ para lutidina, la banda característica a 500 cm⁻¹ para fosfina, así como agua de cristalización (3500-3200cm⁻¹). El producto en solución de CH₂Cl₂ no conduce la electricidad. El espectro de rmn¹H (K), parece indicarnos que el compuesto es paramagnético pues los picos son anchos y están desplazados. Aparece una banda ancha en τ2-3.7 perteneciente a protones aromáticos de fosfina y lutidina. Así como señales en τ7 -8.8 que pueden adjudicarse a protones metílicos de la lutidina y de la fosfina.

La integración de las partes aromática y metilica da una relación de protones de 23:12.

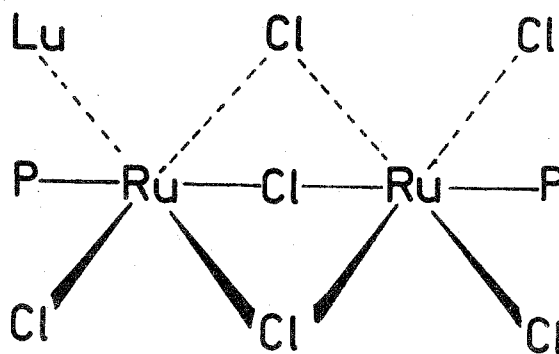
Se calculó el momento magnético resultando un valor de $\mu = 2.76$ MB/Ru correspondiente a un estado de oxidación de III para el rutenio.

El análisis elemental cumple con la fórmula $\{Ru_2Cl_6(lut)(PMeO_2)_2\} \cdot 1.5 C_6H_{14}$.

De los datos analíticos anteriores pueden proponerse las siguientes estructuras (50), (51)



(50)



(51)

II.2.10 Reacción con 2,6 dimetil piridina en CH_2Cl_2

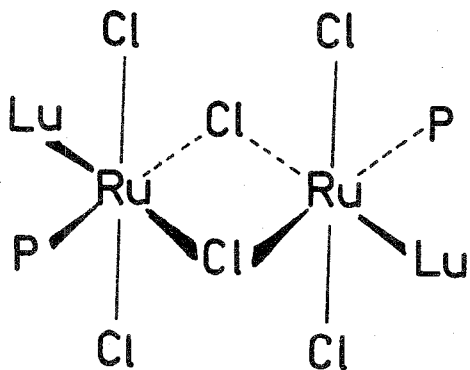
De la reacción entre lutidina y (A) en CH_2Cl_2 bajo las mismas condiciones de reacción que en el caso anterior, se obtiene un sólido cristalino verde, cuyo análisis elemental es acorde a la formulación $\{Ru_2Cl_6(lut)_2(PMeO_2)_2\} \cdot 1.5 C_6H_{14}$. La proposición de la relación anterior está apoyada en los es-

pectros de rmn^1H e i.r. , así como en el cálculo de momento magnético.

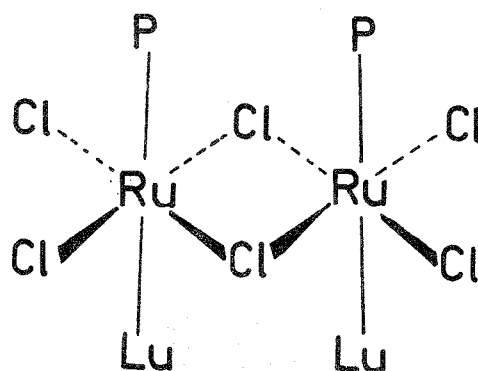
Así, en el espectro de i.r. se pueden observar absorciones en $2920, 1640 \text{ cm}^{-1}$ para lutidina. A 500 cm^{-1} para $\nu_{\text{Ru-P}}$ y a 275 cm^{-1} para $\nu_{\text{Ru-Cl-Ru}}$ y a $330, 320 \text{ cm}^{-1}$ para $\nu_{\text{Cl-Ru-Cl(cis)}}$.

La información que se puede obtener del espectro de rmn^1H es la siguiente (L). Aparecen bandas anchas y corridas en la zona aromática en $\tau 1-5$ que pertenecen a los protones aromáticos de lutidina y fosfina. En la zona metílica de $\tau 7-7.8$, se observan igualmente, bandas anchas y corridas asignables a protones metílicos de lutidina y fosfina. La integración de las bandas da una relación de 23:18. Es significativo el hecho del corrimiento de las bandas, pues aparentemente, este hecho indica que la molécula es paramagnética. El momento magnético obtenido es $\mu = 2.20 \text{ MB/Ru}$.

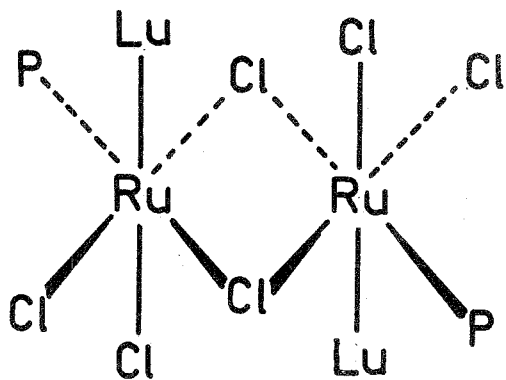
El compuesto es neutro. Con base en los resultados obtenidos, es factible proponer varias estructuras isoméricas de las cuales sugeriríamos que aquellos isómeros que presenten a los cloros en posición cis y a la lutidina y fosfina en posiciones equivalentes serían los más favorecidos. (52), (53), (54). (55).



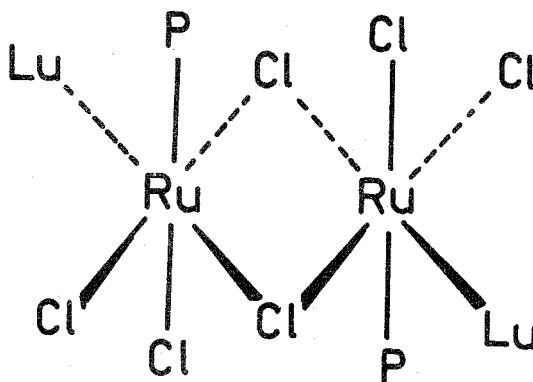
(54)



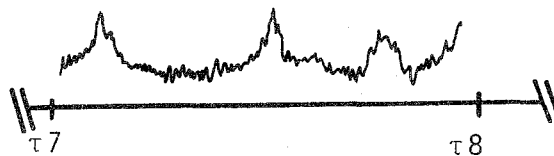
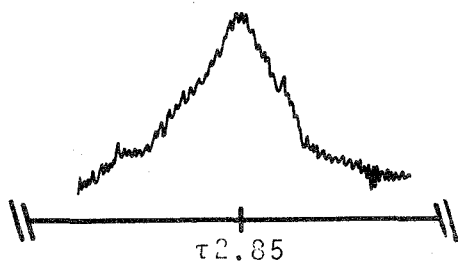
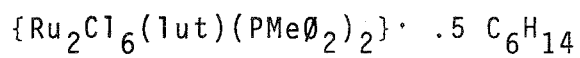
(55)



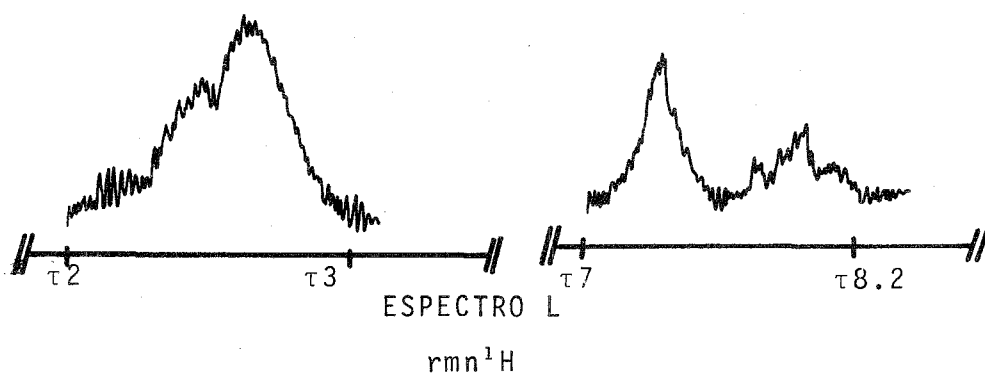
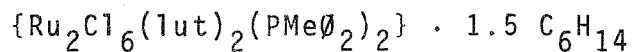
(56)



(57)



ESPECTRO K
rmn¹H



II.2.11. Reacción con 2,4,6 trimetil piridina (colidina) en MeOH

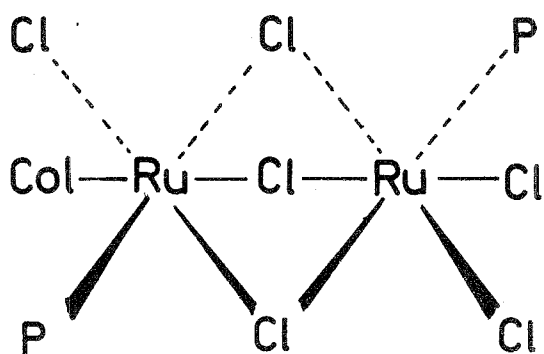
Cuando se hace reaccionar (A) con colidina en MeOH, durante 9 horas en atmósfera de nitrógeno, no hay reacción posiblemente debido a una inhibición estérica de la colidina. Se volvió a realizar la reacción durante 20 horas a reflujo, obteniéndose un compuesto verde oscuro cuyo análisis elemental, indica una relación de átomos de $\{Ru_2Cl_6(col)(PMeO_2)_2\} \cdot .33 C_6H_{14}$.

La presencia de colidina y fosfina coordinadas se puede confirmar analizando el espectro de i.r., en el cual se aprecian bandas a 3085,1650,800 cm^{-1} para colidina, bandas a 760,695,500 cm^{-1} para fosfina y bandas en 310 y 275 cm^{-1} correspondientes a vibraciones asignadas a Ru-Cl terminal y Ru-Cl-Ru puente.

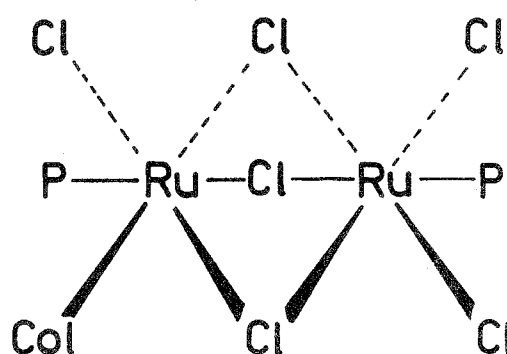
Dado que el compuesto resultó ser bastante insoluble en CDCl_3 el espectro de rmn^1H da muy poca información. Se observan pequeñas señales en la zona aromática τ 1-4 y absorciones en τ 7.2 , τ 7.5 y τ 7.9 asignables a protones metílicos de colidina y fosfina. La señal centrada en τ 7.9 se encuentra corrida y corresponde a los hidrógenos metílicos de dos fosfinas no equivalentes.

La baja resolución del espectro también puede adjudicarse a que el compuesto es paramagnético. La medición de la susceptibilidad magnética da un valor para $\mu = 1.00 \text{ MB/Ru}$, -- indicativo probablemente de un fenómeno de antiferromagnetismo en la molécula.

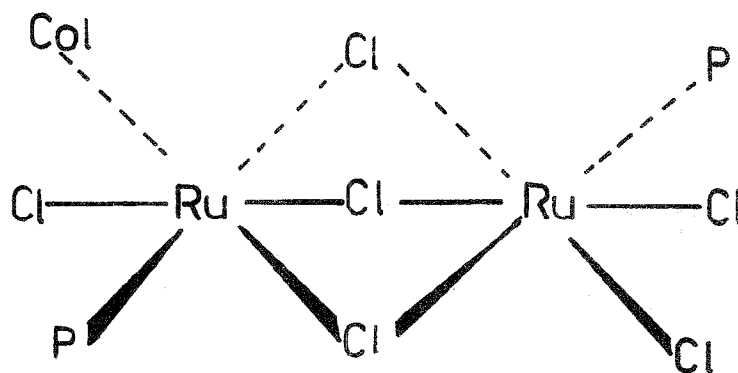
A apoyandonos en los resultados anteriores, se proponen las siguientes estructuras (56), (57), (58).



(56)



(57)



(58)

II.2.12 Reacción con 2,4,6 trimetil piridina en CH₂Cl₂

Se calentaron a reflujo en CH₂Cl₂ durante 20 horas (A) y colidina en relación (1:1.25). De la mezcla de reacción se aislo un producto de color verde oscuro. Este compuesto resulta ser un no electrólito en CH₂Cl₂. Y fue caracterizado por análisis elemental, momento magnético y estudios de i.r. y rmn¹H.

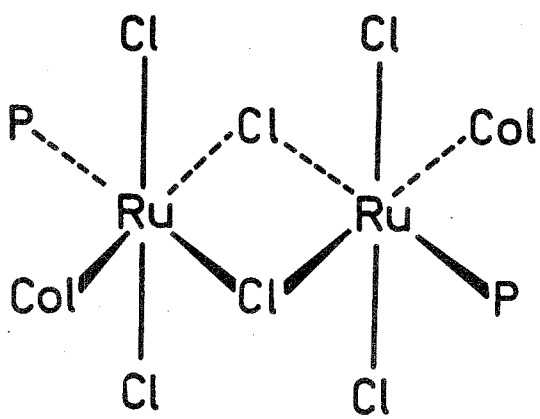
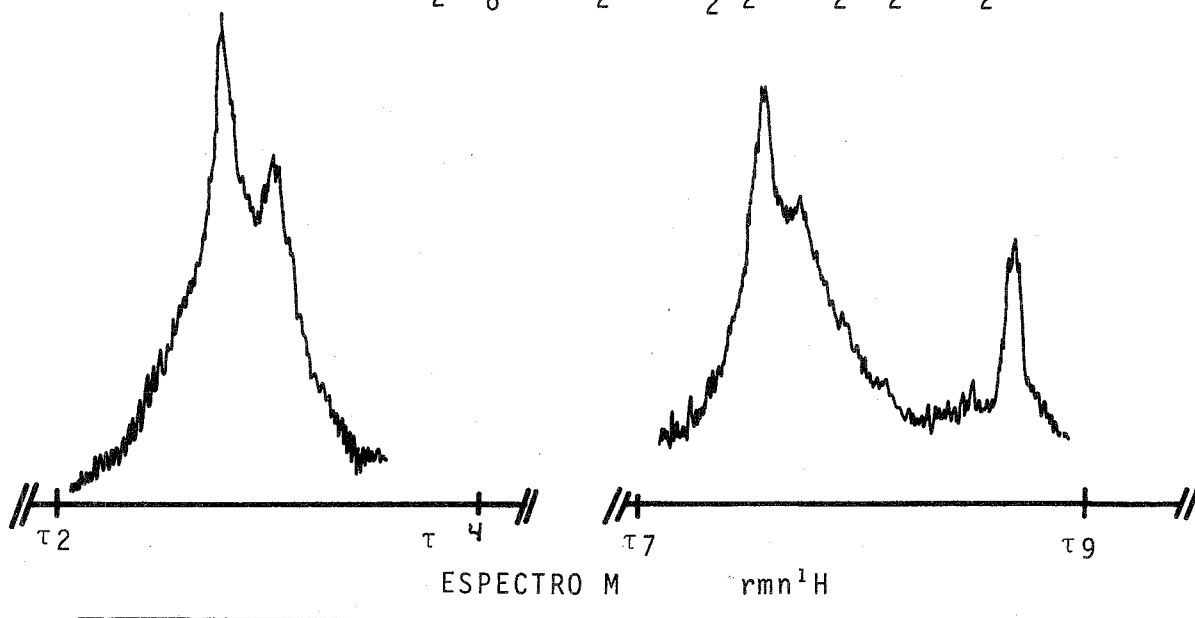
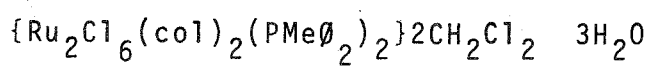
Del análisis elemental puede suponerse que se trata de {Ru₂Cl₆ (col)₂ (PMeO₂)₂} 2CH₂Cl₂ · 3H₂O.

El valor de $\mu = 1.58$ MB/Ru indicativo de que el compuesto presenta a los átomos metálicos en estado de oxidación III.

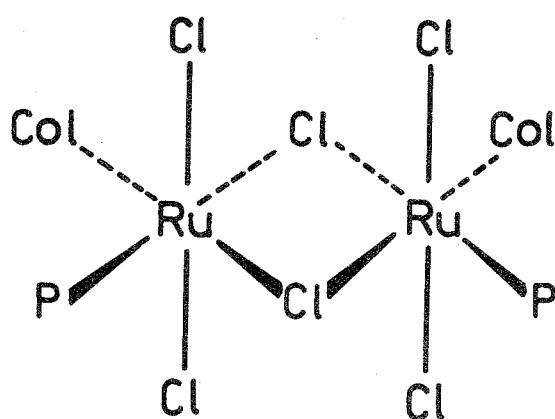
El espectro de i.r. contiene bandas a 3085, 1650, 800, -- 640, 420 cm⁻¹ ³⁶ pertenecientes a colidina coordinada, la banda a 500 cm⁻¹ correspondiente a $\nu_{\text{Ru-p}}$; así como, bandas a 320 y 280 cm⁻¹ que pueden asignarse a $\nu_{\text{Ru-Cl(trans)}}$ y $\nu_{\text{Ru-Cl-Ru}}$, respectivamente.

En la rmn¹H (M) podemos apreciar nuevamente, bandas -- anchas y desplazadas que nos indican paramagnetismo en la molécula. Pueden observarse bandas en τ 1-4 para protones aromáticos de colidina y fosfina y dos bandas en τ 7.6 y τ 8.8 debidas a protones metálicos de colidina y fosfina, respectivamente. La integración de las zonas aromática y metálica da una relación de protones de 24:24.

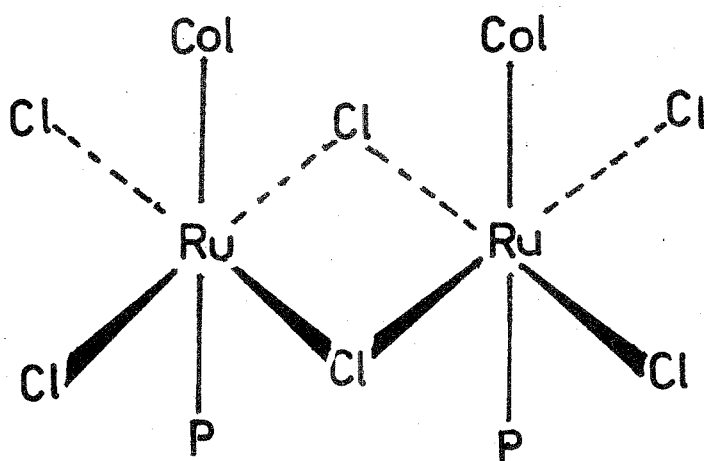
Con base en los resultados obtenidos, tenemos suficientes argumentos para proponer algunas estructuras isoméricas - plausibles (59), (60), (61).



(59)



(60)



(61)

II.2.13 Reacción de Dimetil sulfóxido en MeOH

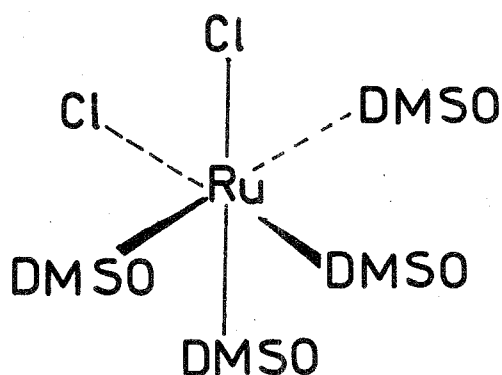
Se hizo reaccionar (A) con DMSO en MeOH bajo atmósfera de N_2 a reflujo por un lapso de tiempo de 9 horas. De la mezcla de reacción se aislaron tres productos, uno amarillo y dos verdes, estos últimos con puntos de fusión diferentes.

El producto amarillo se obtiene como subproducto y sólo se le pudo determinar punto de fusión e i.r.. En este último, puede apreciarse la ausencia de la banda a 500 cm^{-1} debida a $\nu_{\text{Ru-P}}$, lo que indica que la fosfina fue sustituida. Se observan bandas a $3015, 2970, 1404, 1319\text{ cm}^{-1}$ todas ellas correspondientes a DMSO coordinado. La presencia de bandas angostas en la región de $1000 - 900\text{ cm}^{-1}$ es indicativa de coordinación a través del oxígeno del DMSO³⁷, corroborándose también por una banda angosta en 430 cm^{-1} , que ha sido asignada a la vibración de elongación metal-oxígeno³⁷. Finalmente, dos bandas a 340 y 315 cm^{-1} correspondientes a la vibración Ru-Cl(cis).

Podemos proponer que el compuesto obtenido es $\{\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4\}$. Este compuesto ha sido sintetizado anteriormente a partir de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y DMSO³⁸ y también a partir de $\{\text{RuCl}_3(\text{AsO}_3)_2\text{MeOH}\}$ con DMSO³⁵. Si se hace una comparación de los

espectros de i.r. de estos últimos compuestos con el obtenido por nosotros, se observa que son iguales.

Podemos entonces sugerir que la estructura es (62)



(62)

Determinar la estructura isomérica del compuesto anterior resulta bastante difícil¹⁹.

Uno de los productos verdes que se separó de la mezcla de reacción por simple filtración, tiene un análisis elemental acorde a la formulación $\{RuCl_3(PMe\phi_2)\}_n \cdot H_2O$, lo cual parece ser debido a que parte de la materia prima no reaccionó, esto puede verificarse mediante el espectro de i.r., el cual es muy semejante al de la materia prima. Aparentemente, lo que sucede es que en solución el tetrámero se transforma en un dímero, puesto que a 1080 cm^{-1} aparece una banda que puede asignarse a H_2O coordinada.

El otro compuesto verde se obtiene cuando el disolvente se evapora a sequedad y se recristaliza de CH_2Cl_2 /hexano. El análisis elemental nos indica que puede tratarse de $\{Ru_2Cl_6(PMe\phi_2)_4\}$.

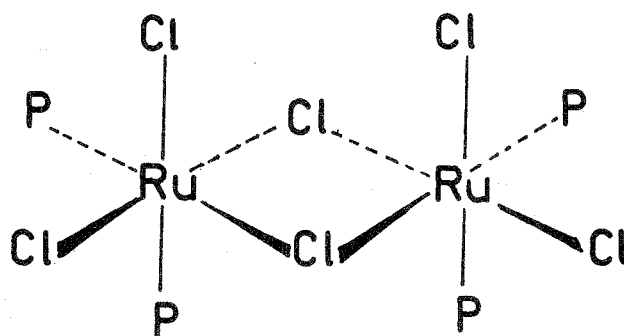
En el espectro de i.r. aparecen bandas debidas exclusivamente a fosfina coordinada y átomos de Cloro terminales y puentes.

Las señales aparecidas en el espectro de rmn^1H son indicativas de paramagnetismo en la molécula. Se observan clara

mente cuatro señales en τ 1-4 centradas en τ 2.7 y otras señales en τ 8.2, τ 8.8, relacionadas a los metilos de dos fosfinas no equivalentes.

El momento magnético obtenido da un valor de $\mu=1.73$ MB, correspondiente a un electrón desapareado por átomo metálico - congruente con el estado de oxidación III para el rutenio.

Con base en los resultados anteriores proponemos la siguiente estructura (63).



(63)

II.2.14. Reacción de DMSO en CH_2Cl_2

Se hicieron reaccionar (A) con DMSO en diclorometano, bajo atmósfera de N_2 a reflujo durante 9 hrs. De la mezcla de reacción se pudieron aislar dos productos. Uno gris en muy pequeña cantidad (no pudo hacerse análisis elemental), otro de color verde cuyo análisis elemental, está de acuerdo con la fórmula $\{\text{RuCl}_3(\text{DMSO})(\text{PMeO}_2)_2\} \cdot .5\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, análogo a $\{\text{RuX}_3(\text{E}\emptyset_3)_2(\text{DMSO})\}$ ³⁵.

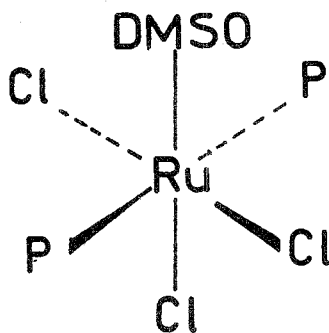
Haciendo un estudio cuidadoso del espectro de i.r. puede deducirse la coordinación del DMSO y la presencia de fosfinas.

Aparecen bandas a 3030, 1315, 1140, 420 cm^{-1} para DMSO coordinado por el azúfre³⁷. La banda a 500 cm^{-1} indicativa de fosfina coordinada y una banda aguda a 330 cm^{-1} que puede ser asignada a $\nu_{\text{Ru-Cl}}$ trans a DMSO³⁵, y representa uno de los pocos complejos de Ru(III) con DMSO.

Midiendo la susceptibilidad magnética del compuesto da un valor para el momento magnético de $\mu = 2.66 \text{ MB/Ru}$.

El compuesto resulta no ser conductor de la electricidad en CH_2Cl_2 .

Fundamentándonos en los resultados obtenidos proponemos la siguiente estructura (64).



(64)

C A P I T U L O I I I

C O N C L U S I O N E S

Son varias las conclusiones que se pueden obtener de este -- trabajo. El primer grupo de ellas se centra sobre la naturaleza del compuesto obtenido al hacer reaccionar $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con $\text{PMe}\emptyset_2$ en etanol y medio ácido $\{\text{RuCl}_3(\text{PMe}\emptyset_2)\}_n$

Hasta donde tenemos conocimiento, ninguna de las síntesis - previamente reportadas con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y fosfinas terciarias cuyo producto conserve el estado de oxidación (III) para el rute nio, han sido realizadas con alquil diaril fosfinas.

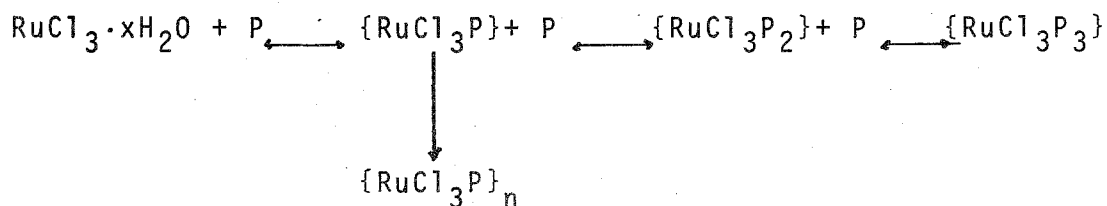
El nuestro es, entonces, el primer ejemplo donde se observa la coexistencia de alquil diaril fosfina y la conservación del estado de oxidación (III) para rutenio, habiendose obtenido un compuesto que se aleja de la tendencia observada anteriormente con otras fosfinas.

Por lo tanto, una primera conclusión de nuestro trabajo es

que este tipo de fosfinas (alquil difenil) se comportan de manera diferente, frente a $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que aquellas con un solo radical arilo.

Otra peculiaridad del compuesto obtenido, es la de representar uno de los pocos casos donde, por cada rutenio, se tienen cuatro ligantes monodentados, los otros ejemplos que conocemos incluyen al rutenio con estado de oxidación de (II).

No es fácil dar las razones por las que, en nuestra síntesis, no se alcanzó el análogo $\text{mer-}\{\text{RuCl}_3(\text{PMeO}_2)_3\}$. Por lo visto la coordinación de la primera fosfina provoca la formación de un intermediario tetracoordinado que induce la formación de un polímero, sumamente estable e insoluble, lo que cierra toda posibilidad de coordinar más fosfinas. Es decir, en lugar de seguir la trayectoria horizontal en diagrama siguiente nuestra fosfina -- produce una polimerización en el primer equilibrio debido a la gran estabilidad de la fase condensada $\{\text{RuCl}_3(\text{PMeO}_2)\}_n$



Para la misma fosfina, de nuestro trabajo, pero empleando Renio^{18} , se sigue la trayectoria horizontal del diagrama anterior.

La dilucidación estructural del compuesto obtenido deberá ser realizada por cristalografía de rayos X.

El segundo grupo de conclusiones se refiere al comportamiento químico del compuesto frente a un conjunto de bases donadoras de nitrógeno y azufre. Cabe aclarar, que no es sencillo establecer un análisis comparativo de los productos obtenidos en

nuestro caso con aquellos donde la materia prima presenta una estructura y estado de oxidación diferentes. Por lo tanto, - todo lo que concluimos a continuación es una contribución a la química del rutenio, específicamente, a sus compuestos con estados de oxidación (III) y doble puente de cloro.

Para facilitar la discusión y presentación de conclusiones se incluyen dos cuadros sinópticos con las reacciones realizadas y los productos obtenidos.

1.- Ante 2,2'-bipiridina, 1,10 fenantrolina y 2,9 dimetil 1,10 fenantrolina;

a) tanto en metanol como en diclorometano excepto en un producto con 2,9 dmfen en MeOH el rutenio (III) se redujo a rutenio (II).

b) El puente de cloro permanece en seis de los doce productos obtenidos lo cual indica la estabilidad de la estructura puenteada. Para fenantrolinas el compuesto dimérico formado es el ----
 $\{Ru_2Cl_4(N-N)_2(PMe\emptyset_2)_2\}$ donde puede observarse que cada fenantrolina ha ocupado la posición del cloro desplazado durante la - reducción y hecho uso de la sexta posición no coordinada en el reactivo.

Como se ha discutido en el capítulo anterior, para bipiridina tiene lugar en ambos disolventes una reacción de dismutación.

c) En todos los casos por cada dos rutenios se coordinan, al - menos, un par de bases (excepto nuevamente en un producto con 2,9 dmfen en MeOH).

d) Se confirma que ante estas bases y para ambos disolventes es más fácil desplazar al cloro que a la fosfina.

2.- Para los casos de piridina, colidina y lutidina;

a) Estas bases no resultan, en general, ligantes reductores --

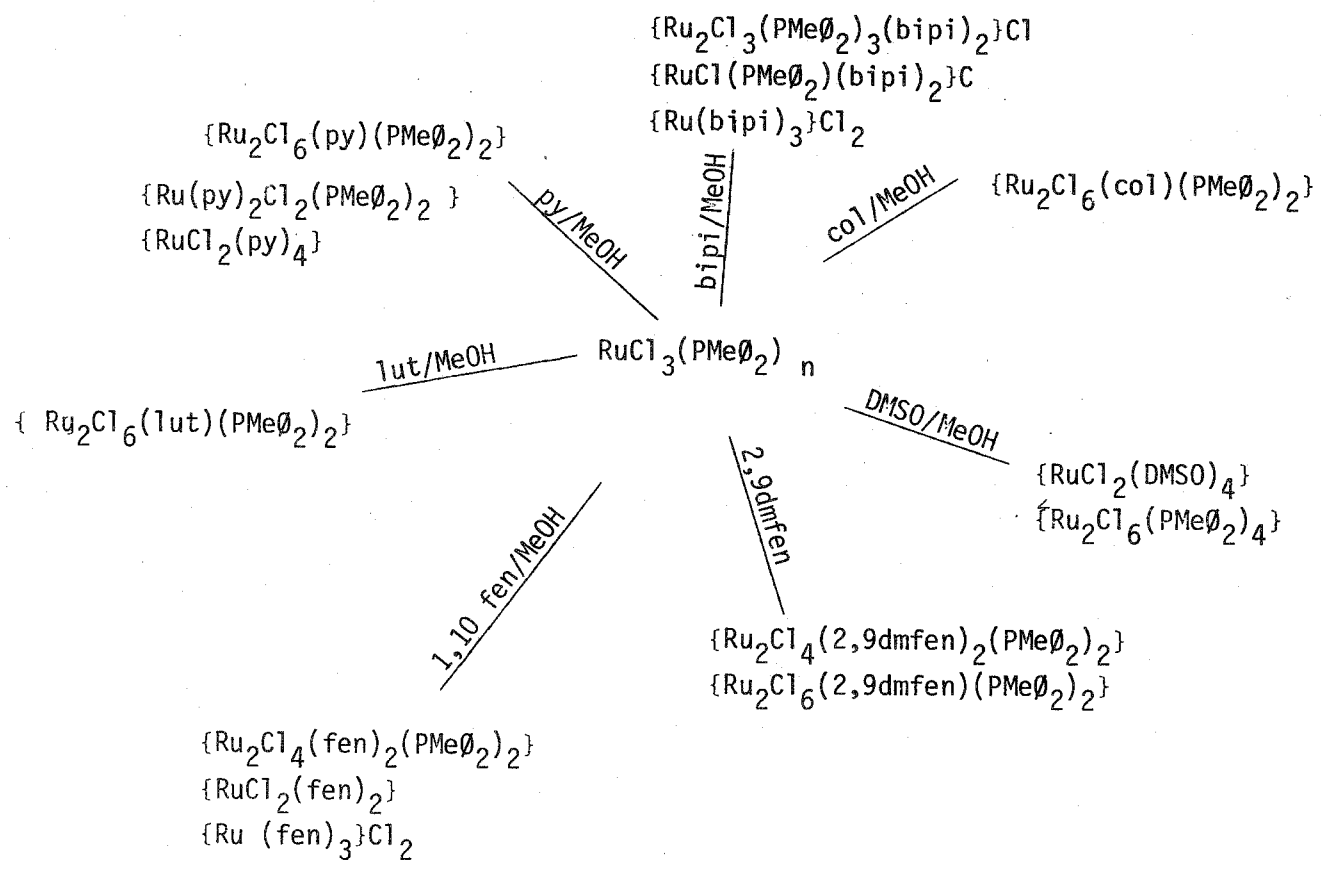
como las arriba mencionadas. En un solo caso (CH_2Cl_2) la presencia de piridina provoca la reducción de uno de los átomos de rutenio, produciéndose con ello un compuesto de valencia mixta.-- (48),(49).

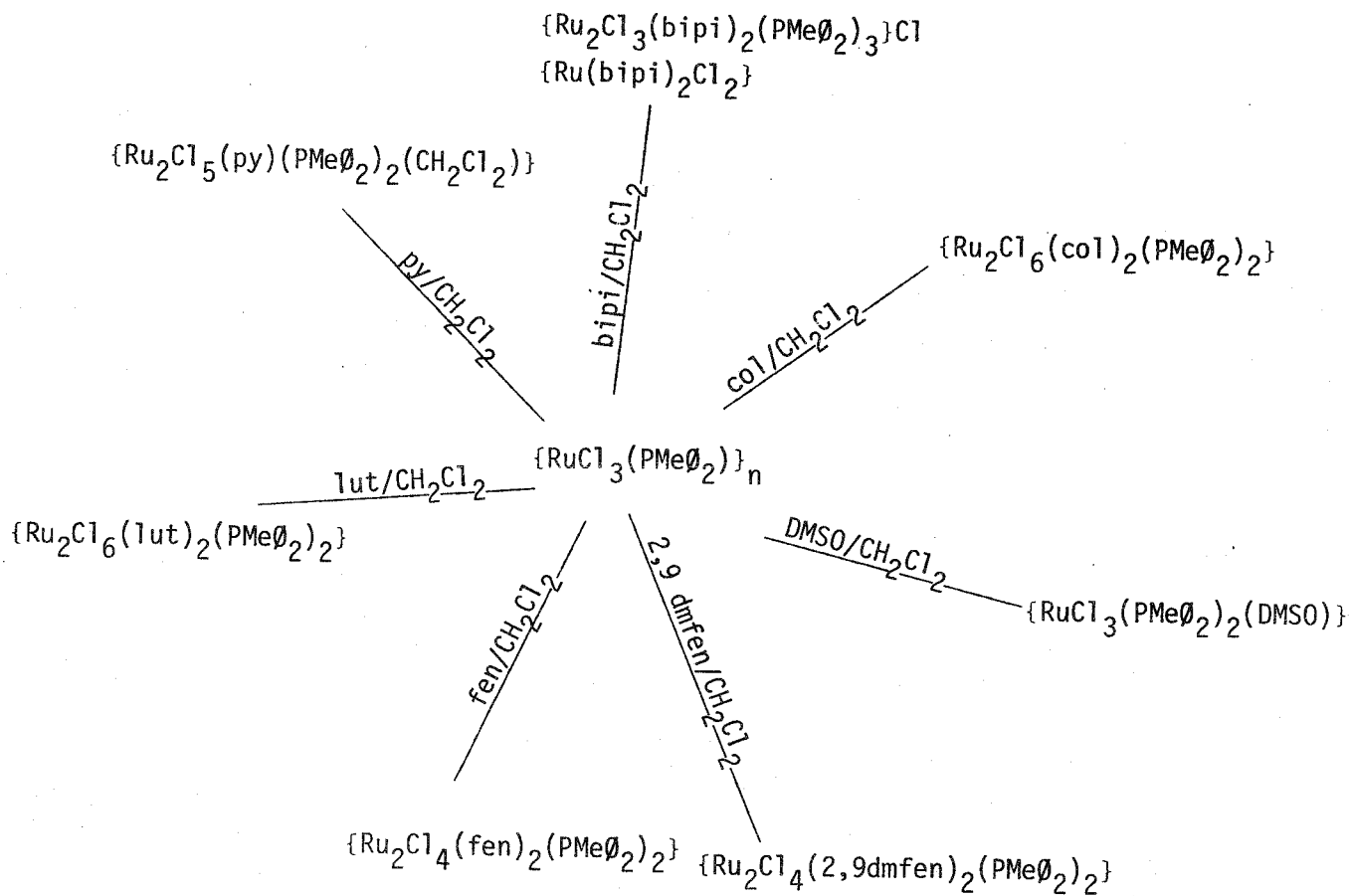
b) En metanol se tienden a formar puentes triples de cloro - al entrar la primera base nitrogenada,(se confirma así la estabilidad de los puentes trihalogénicos en este disolvente)⁵. Mientras que en CH_2Cl_2 se efectúa una reacción de adición de dos bases formándose en este caso compuestos con doble puente de cloro.

3.- Para el caso de DMSO solo podemos concluir que existe -- una fuerte influencia del disolvente sobre la naturaleza de los productos obtenidos.

Finalmente podemos decir que el hecho de haber obtenido compuesto diméricos confirma que la materia prima, efectivamente, es un producto polimérico.

Dentro de las perspectivas que se están considerando para el futuro, podemos incluir la de probar la actividad catalítica del compuesto ya que, actualmente se sabe que el compuesto análogo - de T.A. Stephenson tiene propiedades catalíticas.





C A P I T U L O I V

P A R T E E X P E R I M E N T A L

La determinación de análisis elemental se llevó a cabo en el National Physical Laboratory, Teddington, A. Bernard Alemania y el Departamento de Química, Universidad de Edimburgo, Escocia.

Los espectros de infrarrojo se determinaron en espectrofotómetros Beckman modelo 4240 y Perkin Elmer modelo 521 en la región de 4000 a 250 cm^{-1} en celdas de CsI y en suspensión de nujol o en pastillas de KBr de 4000 a 600 cm^{-1} .

Las determinaciones de conductividad se hicieron en un puente YSI-31.

Los espectros de $\text{rmn } ^1\text{H}$ se obtuvieron en un espectrómetro Varian EM-360, 60 Hz.

IV .1. Reacción entre $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ y PMeO_2

A una solución de (0.5g) tricloruro de rutenio hidratado en 100 ml de etanol se le agregó un exceso (0.5g) de metil difenil fosfina y 2 ml de HCl concentrdo. La solución se calentó a reflujo durante 5 minutos (c.a.). El sólido verde formado se filtró y lavó en hexano(94%), p.f. 205-215 °C.

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para $\text{Ru}_2\text{Cl}_3\text{C}_{14.8}\text{H}_{17.2}$ |
|-------|---------------------|--|
| C | 39.93% | 39.82% |
| H | 3.43% | 3.63% |
| P | 7.92% | 7.34% |

El producto resultó ser poco soluble en metanol, CH_2Cl_2 y cloroformo.

$$\mu_{\text{cor}}^{\text{ef}} = 2.02 \text{ MB/Ru.}$$

IV.2. Reacciones con biperidina.

Cloruro de μ -dicloro bis biperidina tris difenil metil fosfina. di rutenio (II)

A una solución de (0.2g) (A) en 200 ml de MeOH se le agregó ---- (0.096g) de biperidina. La solución se calentó a reflujo durante 20 hrs (c.a.). El sólido amarillo-oro (60%) formado se filtró, con un punto de fusión de 280-300 °C (desc.)

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para $Ru_2Cl_4P_3C_{59}H_{55}N_4$ |
|-------|---------------------|--|
| C | 57.05% | 56.36% |
| H | 4.53% | 4.37% |
| N | 5.47% | 4.45% |

Insoluble en disolventes orgánicos.

El filtrado rojo, se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en CH_2Cl_2 y se recristalizó de hexano un sólido café (20%) Cloruro de cloro bis biperidina difenil metil fosfina Rutenio(II) que se filtró, su punto de fusión 255-265°C(desc.)

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para $RuN_4PC_{34.5}H_{32}Cl_5$ |
|-------|---------------------|--|
| C | 50.38% | 51.01% |
| H | 4.18% | 3.94% |

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado |
|-------|---------------------|--------------------|
| N | 7.79% | 6.90% |

$$\Lambda_{0.24 \times 10^{-3} M} = 81.3 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2.$$

El filtrado se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en acetona y se recristalizó de eter de petróleo un precipitado anaranjado, Cloruro de tris biperidin Rutenio(II). (20%), soluble en metanol con p.f. >300°C

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para $\text{RuCl}_2\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_6$ |
|-------|---------------------|---|
| C | 48.41% | 48.12% |
| H | 4.79% | 4.8 % |
| N | 12.22% | 11.22% |

$$\Lambda_{5.48 \times 10^{-4} M} = 255 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2.$$

Dicloro bis biperidina Rutenio(II).

Se calentó a reflujo (0.2g) de (Á) y (0.096g) de biperidina en 200 ml de CH_2Cl_2 , bajo atmósfera de nitrógeno por un lapso de tiempo de 20 hrs(c.a.). Se obtuvo una solución de color morado. Esta solución se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en CH_2Cl_2 y se recristalizó de hexano un sólido café (40%) con p.f. 194°C (desc.).

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para $\{RuN_4Cl_4C_{31}H_{22}O_2\}$ |
|-------|---------------------|--|
| C | 42.41 % | 42.35 % |
| H | 4.13 % | 3.69 % |
| N | 8.53 % | 9.41 % |

El filtrado se evaporó a sequedad. La mezcla restante se disolvió en CH_2Cl_2 y se recristalizó de hexano un sólido café (45%) con p.f. $> 300^\circ C$.

Cloruro de μ -dicloro bis piridina tris metildifenil fosfina dirutenio (II)

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para $Ru_2Cl_4P_3N_4C_{60.5}H_{58.5}$ |
|-------|---------------------|--|
| C | 56.35% | 56.82% |
| H | 4.60% | 4.57% |
| N | 4.41% | 4.38% |
| P | 6.95 | 7.27 |

$$\Lambda 8.06 \times 10^{-5} M = 74 \Omega^{-1} mol^{-1} cm^2$$

IV.3. Reacciones con 1,10 fenantrolina.

Dicloro bis fenantrolina rutenio(II).

A una solución de (0.2g) (A) en 200 ml de metanol se le agregó (0.1g) 1,10 fenantrolina. Se calentó a reflujo durante 20 hrs. (c.a.) bajo atmósfera de nitrógeno. La solución café resultante se evaporó a sequedad, la mezcla se disolvió en CH_2Cl_2 y se recristalizó de hexano un sólido café-verdoso con p.f. $> 300^\circ\text{C}$ (insoluble en disolventes orgánicos)(20%).

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para $\text{RuN}_4\text{C}_{26.8}\text{H}_{21.6}\text{Cl}_{7.6}$ |
|-------|---------------------|--|
| C | 41.23 % | 41.76% |
| H | 2.84 % | 2.80% |
| N | 6.54 % | 7.27% |

El filtrado se evaporó a sequedad y se recristalizó de CH_2Cl_2 /hexano un sólido café (60%), μ -dicloro-cloro bis fenantrolina tris metil difenil fosfina dirutenio(II), con p.f.-
 265°C .

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para $\text{Ru}_2\text{Cl}_4\text{N}_4\text{PC}_{56}\text{H}_{56}$ |
|-------|---------------------|--|
| C | 57.17 % | 57.58 % |
| H | 4.35 % | 4.03 % |

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado |
|-------|---------------------|--------------------|
| N | 5.82% | 5.37% |

La solución restante se evaporó a sequedad, el residuo se disolvió en acetona y se recristalizó de éter de petróleo un sólido anaranjado con p.f. > 300 C, cloruro de tris (1,10 fenantrolina)rutenio(II) (9%). Debido al escaso rendimiento, no fue posible efectuar el análisis elemental. Su conductividad eléctrica es de $\Lambda_{1.42 \times 10^{-4}} = 218 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$.

μ -dicloro dicloro bis(1,10 fenantrolina)bis metil difenil fosfina dirutenio(II).

(0.2g) de (A) se mezclaron con (0.1g) de 1,10 fenantrolina en 200 ml de CH_2Cl_2 bajo atmósfera de nitrógeno. Se pusieron a reflujo durante 20 hrs. (c.a.). La solución morada se evaporó a sequedad y el residuo sólido se disolvió en CH_2Cl_2 y se recristalizó de hexano un sólido color vino (80%) con p.f. - 195°C(d).

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para $\{\text{Ru}_2\text{Cl}_4\text{N}_4\text{P}_2\text{O}_3\text{C}_{50}\text{H}_{48}\}$ |
|-------|---------------------|---|
| C | 51.74% | 51.81 % |
| H | 4.12% | 4.14 % |

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado |
|-------|------------------------|-----------------------|
| N | 5.03% | 4.83% |
| P | 5.93% | 5.35% |

$$\Lambda_{3.71 \times 10^{-4} \text{ M}} = 10.54 \text{ } \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$$

IV.4. Reacciones con 2,9 dimetil 1,10 fenantrolina

Dicloro metil difenil fosfina rutenio(III) μ -tricloro 2,9 dimetil 1,10 fenantrolina rutenio(III).

Se hicieron reaccionar (0.2g) de (A) y (0.13g) de 2,9 dimetil 1,10 fenantrolina en 200ml de MeOH en atmósfera de nitrógeno, a reflujo durante 20hrs. (c.a.). En la mezcla de reacción precipitó un sólido gris (80%).

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para $Ru_2Cl_6O_2PC_{27}H_{29}N_2$ |
|-------|---------------------|--|
| C | 37.63% | 37.71% |
| H | 3.31% | 3.70% |
| N | -- | 3.25% |



$$\mu_{eff}^{cor} = 2.20 \text{ MB/Ru}$$

QUIMICA
D. E. P. G.

Las aguas madres se evaporaron a sequedad. Se agregó CH_2Cl_2 y se recristalizó de hexano un sólido café (10%), que no se pudo analizar.

μ -dicloro dicloro bis 2,9 dimetil 1,10 fenantrolina
bis metil difenil fosfina dirutenio (II).

Se pusieron a reaccionar (0.2g) de (A) con (0.13g) de 2,9 dimetil 1,10 fenantrolina en 200ml de CH_2Cl_2 a reflujo en atmósfera de nitrógeno durante 20hrs. (c.a.). La mezcla de reacción se evaporó a un tercio del volumen original y se recristalizó de éter de petróleo un sólido café (50%).

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para { $\text{Ru}_2\text{Cl}_{5.5}\text{N}_4\text{P}_2\text{C}_{54.75}\text{H}_{51.5}$ } |
|-------|------------------------|---|
| C | 51.04% | 51.72% |
| H | 4.40% | 4.03% |

IV.5. Reacciones con piridina

Cloro piridina metil difenil fosfina rutenio (III) μ -
triclora dicloro metil difenil fosfina rutenio (III).

Se calentaron a reflujo (0.2g) de (A) con (0.052ml) de piridina en 200ml de MeOH en atmósfera de nitrógeno por un lapso de tiempo de 9hrs. (c.a.) La solución verde se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en la mínima cantidad de CH_2Cl_2 y se recristalizó de hexano un sólido verde con p.f. - 165 C°(d) (60%).

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para {Ru ₂ Cl ₆ P ₂ C _{32.98} H _{35.62} N} |
|-------|---------------------|---|
| C | 42.83% | 42.82% |
| H | 3.82% | 3.85% |
| N | 1.07% | 1.51% |

$$\mu_{\text{eff}, 298^\circ\text{K}}^{\text{cor}} = 1.60 \text{ MB/Ru}$$

$$\Lambda_{2.68 \times 10^{-4} \text{M}} = 1.08 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$$

Durante la filtración del sólido verde, en las aguas madre, precipitó un sólido amarillo (30%), dicloro bis metil - difenil fosfina bis piridina rutenio (II), p.f 225°C (d)

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para {RuN ₂ P ₂ O ₂ C _{40.5} H _{48.5} Cl ₂ } |
|-------|---------------------|--|
| C | 59.90% | 59.81% |
| H | 5.17% | 5.96% |
| N | 2.96% | 3.44% |

$$\Lambda_{3.10 \times 10^{-4} M} = 0.14 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$$

La solución restante se evaporó a la mínima cantidad y se agregó hexano precipitando un sólido verde claro (5%). No fue posible identificarlo.

Dicloro piridina metil difenil fosfina rutenio (III) μ -dicloro cloro diclorometano piridina metil difenil fosfina rutenio (II).

Se hicieron reaccionar (0.2g) de (A) con (0.052ml) de piridina en 200ml de CH₂Cl₂ en atmósfera de nitrógeno, calentando a reflujo durante 9hrs. (c.a.). Se evaporó a sequedad la solución verde, el sólido adherido a las paredes del matríz fue raspado, pues resultó insoluble en disolventes orgánicos y muy poco soluble en CH₂Cl₂. Este sólido verde (80%) tiene un p.f. - de 235°C(d).

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para {Ru ₂ Cl ₇ N ₂ P ₂ C ₄₅ H ₅₇ } |
|-------|------------------------|--|
| C | 42.49 % | 47.93 % |
| H | 4.34 % | 5.12 % |
| N | 2.35 % | 2.43 % |
| P | 5.70 % | 5.38 % |

$$\mu_{\text{eff},298}^{\text{cor}} = 1.05 \text{ MB/Ru}$$

$$\Lambda_{0.15 \times 10^{-4} \text{ M}} = 0.13 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$$

IV.6. Reacciones con 2,6 dimetil piridina.

Cloro lutidina metil difenilfosfina rutenio(II)- μ -
tricloro dicloro metil difenil fosfina rutenio (III).

Se calentaron a reflujo (0.2g) de (A) y (0.069ml) - de lutidina en 200ml de MeOH en atmósfera de nitrógeno por un lapso de 9hrs. (c.a.). Se obtuvo una solución verde. Se evaporó a sequedad, agregándose entonces, CH_2Cl_2 y hexano. Se obtuvo un sólido verde (80%) con p.f. 115°C(d) .

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para { $\text{Ru}_2\text{Cl}_6\text{OC}_{36}\text{H}_{44}$ } |
|-------|---------------------|--|
| C | 43.85% | 43.94% |
| H | 4.36% | 4.47% |
| N | 1.31% | 1.42% |

$$\mu_{\text{eff},298^\circ}^{\text{cor}} = 2.76 \text{ MB/Ru}$$

μ -dicloro tetracloro bis lutidina bis metil difenil fosfina dirutenio III.

A una solución de (0.2g) de (A) en 200ml de CH_2Cl_2 se le agregó (0.069ml) de lutidina. Se calentaron a reflujo - bajo atmósfera de nitrógeno durante 9hrs. (c.a.). La solución verde obtenida se evaporó a un tercio del volúmen original y se recristalizó de hexano, obteniéndose un precipitado verde

(80%) con p.f. 164°C(d).

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para {Ru ₂ Cl ₆ N ₂ P ₂ C ₄₉ H ₆₅ } |
|-------|------------------------|--|
| C | 50.60 % | 50.77 % |
| H | 4.81 % | 5.61 % |
| N | 1.59 % | 2.41 % |

$$\mu_{\text{eff}, 298^\circ}^{\text{cor}} = 2.20 \text{ MB/Ru}$$

VI.7. Reacciones con 2,4,6 tetrametilcolidina.

Cloro colidina metil difenil fosfina rutenio(III) μ -
triclora dicloro metil difenil fosfina rutenio (III).

Se pusieron a reaccionar (0.2g) de (A) con (0.081ml) de colidina en 200ml de MeOH, calentando a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno, por un lapso de 20hrs. (c.a.). La solución verde se evaporó a sequedad y se le agregó CH_2Cl_2 y hexano, - precipitando un sólido verde oscuro (85%0 con p.f. 145°C(d)).

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para { $\text{Ru}_2\text{Cl}_6\text{NP}_2\text{C}_{36}\text{H}_{41.7}$ } |
|-------|---------------------|--|
| C | 44.72% | 44.77% |
| H | 4.43% | 4.31% |
| N | 1.09% | 1.45% |

$$\mu_{\text{eff}, 298^\circ\text{C}}^{\text{cor}} = 1.00 \text{ MB/Ru (muy insoluble)}$$

$$\Lambda_{2.07 \times 10^{-9} \text{ M}} = 1.9 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$$

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

Se pusieron a reaccionar (0.2g) de (A) con (0.081ml)

de colidina en 200ml de CH_2Cl_2 , bajo atmósfera de nitrógeno durante un lapso de 20hrs. (c.a.). La solución se evaporó a un tercio del volúmen original. Se agregó hexano y precipitó un sólido verde oscuro (80%) con p.f. 185-188°C(d).

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para { $\text{Ru}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_{10}\text{C}_{44}\text{H}_{58}$ } |
|-------|---------------------|--|
| C | 41.22% | 41.21% |
| H | 4.84% | 4.52% |
| N | 2.93% | 2.18% |

$$\mu_{\text{eff}, 298^\circ}^{\text{cor}} = 1.58 \text{ MB/Ru}$$

$$\Lambda_{1.56 \times 10^{-4} \text{ M}} = 3.8 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$$

IV.8. Reacciones con dimetil sulfoxido.

Se hicieron reaccionar en 200ml de metanol (0.2g) de (A) y 0.039ml de DMSO, en atmósfera de nitrógeno, a reflujo durante 9hrs. (c.a.). Por medio de filtración se aisló un sólido verde (40%) correspondiente a materia prima.

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para $\{RuCl_3(PMe\phi_2)\}_4$ |
|-------|---------------------|---|
| C | 39.92% | 39.93% |
| H | 4.00% | 3.43% |

$$\mu_{eff}^{cor} = 2.02 \text{ MB/Ru}$$

El filtrado se evaporó a sequedad y se recristalizó de CH_2Cl_2 /hexano, obteniéndose un sólido de color verde, μ -dicloro tetracloro tetrametil difenil fosfina dirutenio III - (40%), p.f. 162-165°C(d).

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para $\{Ru_2Cl_6P_4C_{52}H_{52}\}$ |
|-------|---------------------|---|
| C | 51.12% | 51.35% |
| H | 5.09% | 4.27% |

$$\mu_{eff}^{cor} = 1.73 \text{ MB/Ru}$$

$$\Lambda_{2.74 \times 10^{-4} M} = 18.2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$$

La solución restante se evaporó a sequedad y se agregó CH_2Cl_2 , recristalizándose de hexano un sólido amarillo (5%), que no se pudo analizar, p.f. 255°C .

Tricloro dimetil sulfóxido bis metil difenil fosfina rutenio (III).

Se pusieron a reaccionar a reflujo 200ml de CH_2Cl_2 con (0.2g) de (A) y (0.039ml) de DMSO en atmósfera de nitrógeno durante 9hrs. (c.a.). La solución obtenida se filtró, obteniéndose un sólido gris (5%). Se evaporó a un tercio del volumen original y se agregó hexano, precipitando un sólido verde (80%), p.f. $162-165^\circ\text{C}$.

| Atomo | análisis encontrado | análisis calculado para $\{\text{RuCl}_4\text{O}_2\text{SP}_2\text{C}_{28.5}\text{H}_{35}\}$ |
|-------|---------------------|---|
| C | 45.87% | 45.84% |
| H | 4.25% | 4.69% |

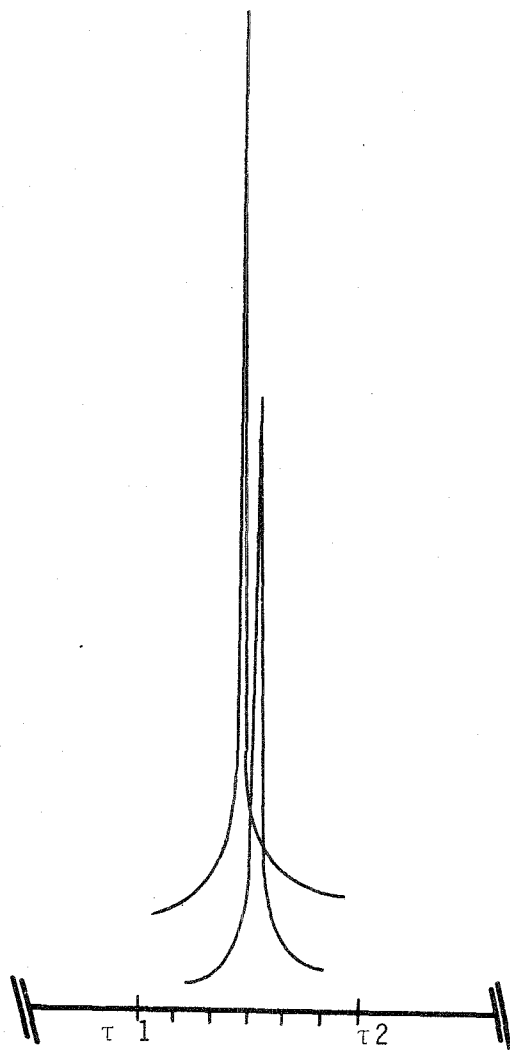
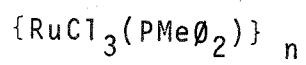
$$\mu_{\text{eff}}^{\text{cor}} = 2.66 \text{ MB/Ru}$$

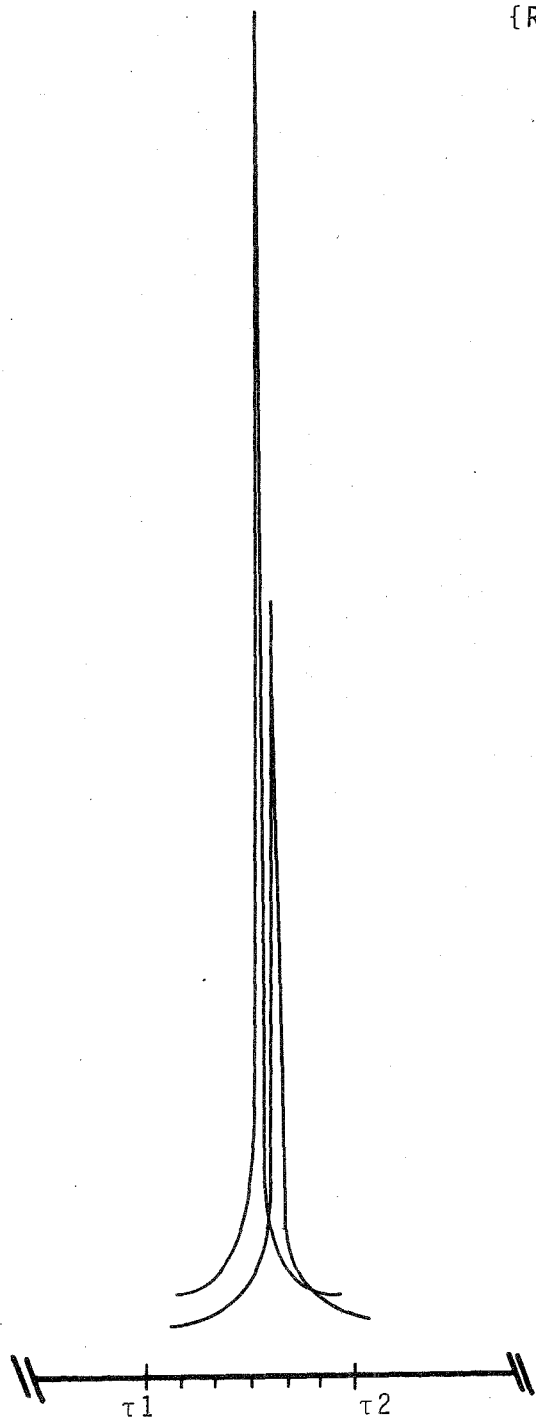
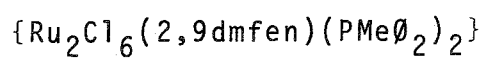
A P E N D I C E I

ESPECTROS PARA LA OBTENCION DEL MOMENTO MAGNETICO

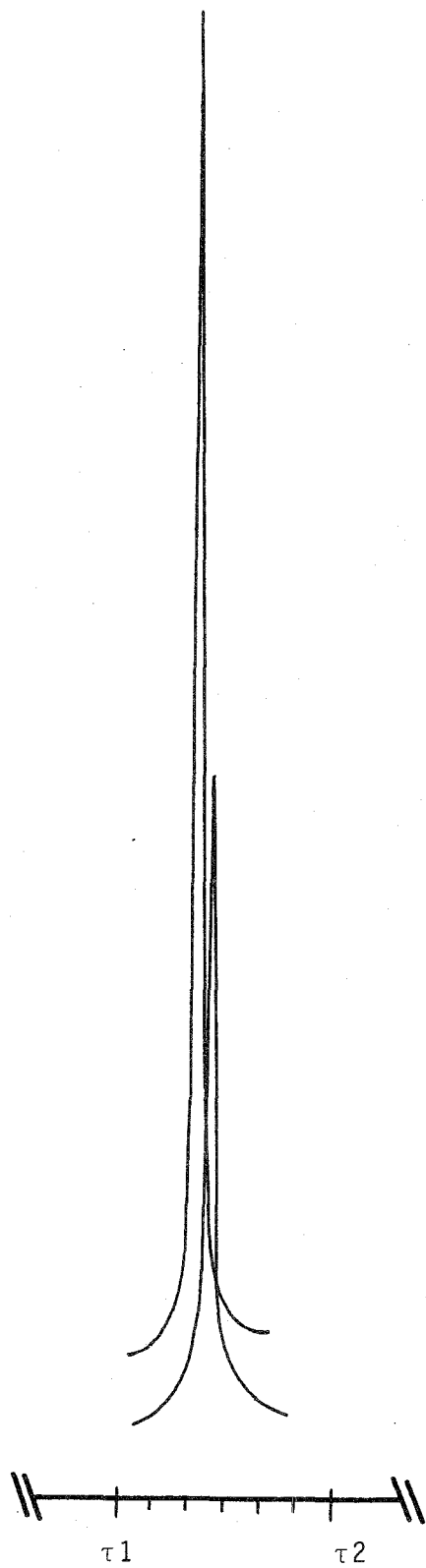
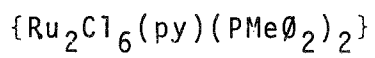
POR EL METODO DE EVANS.

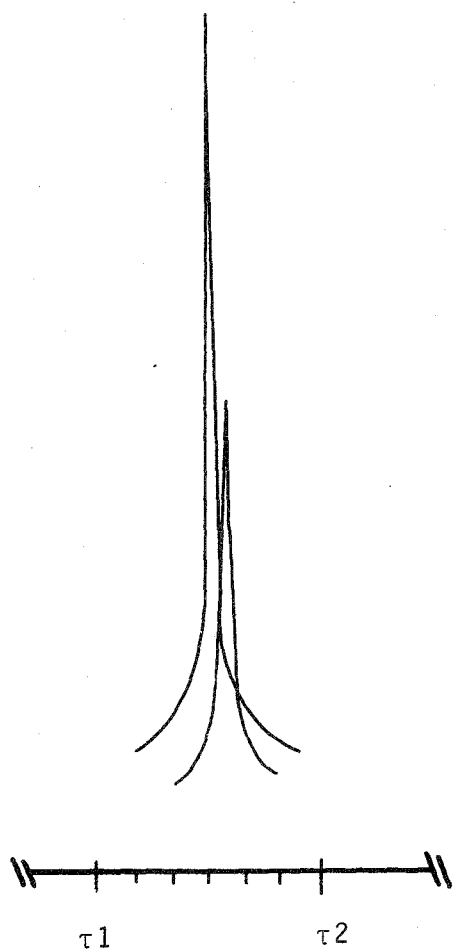
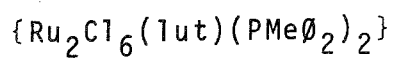
(todos los espectros se corrieron en CHCl_3)

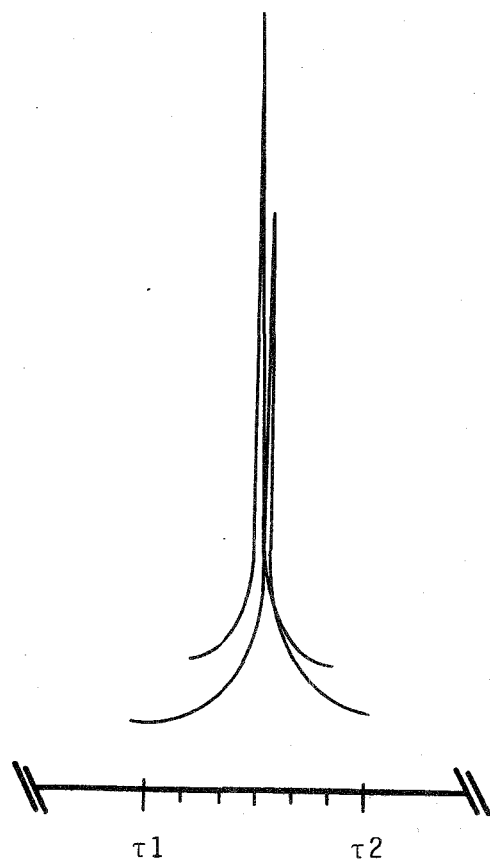
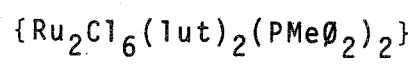


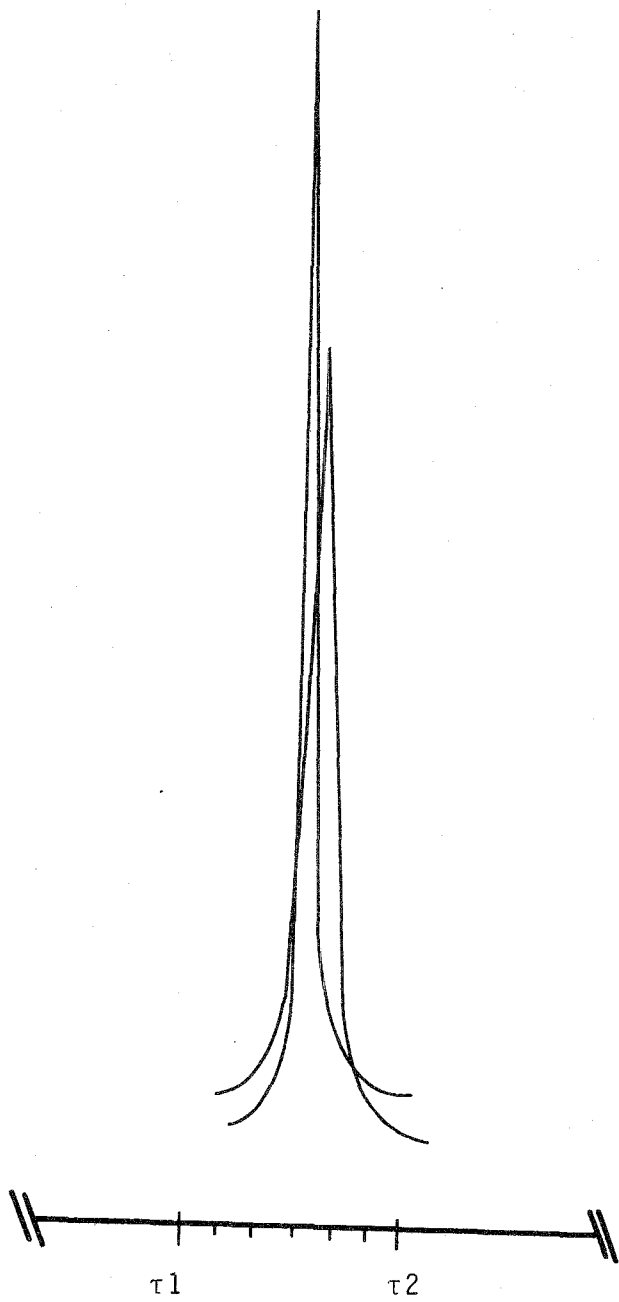
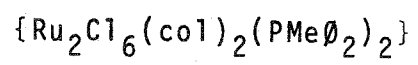


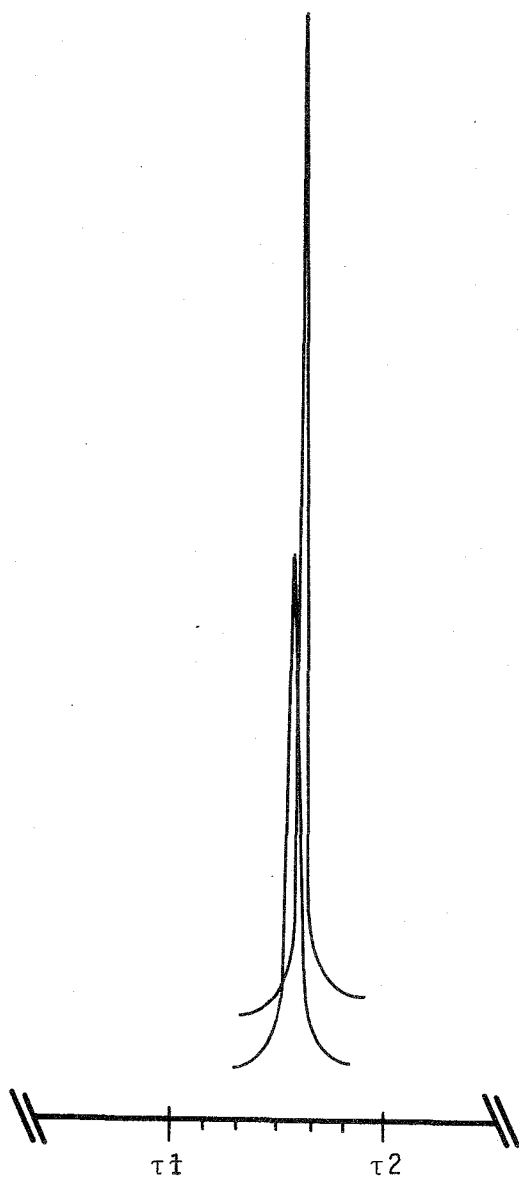
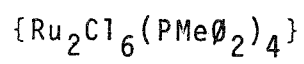
. 93 .

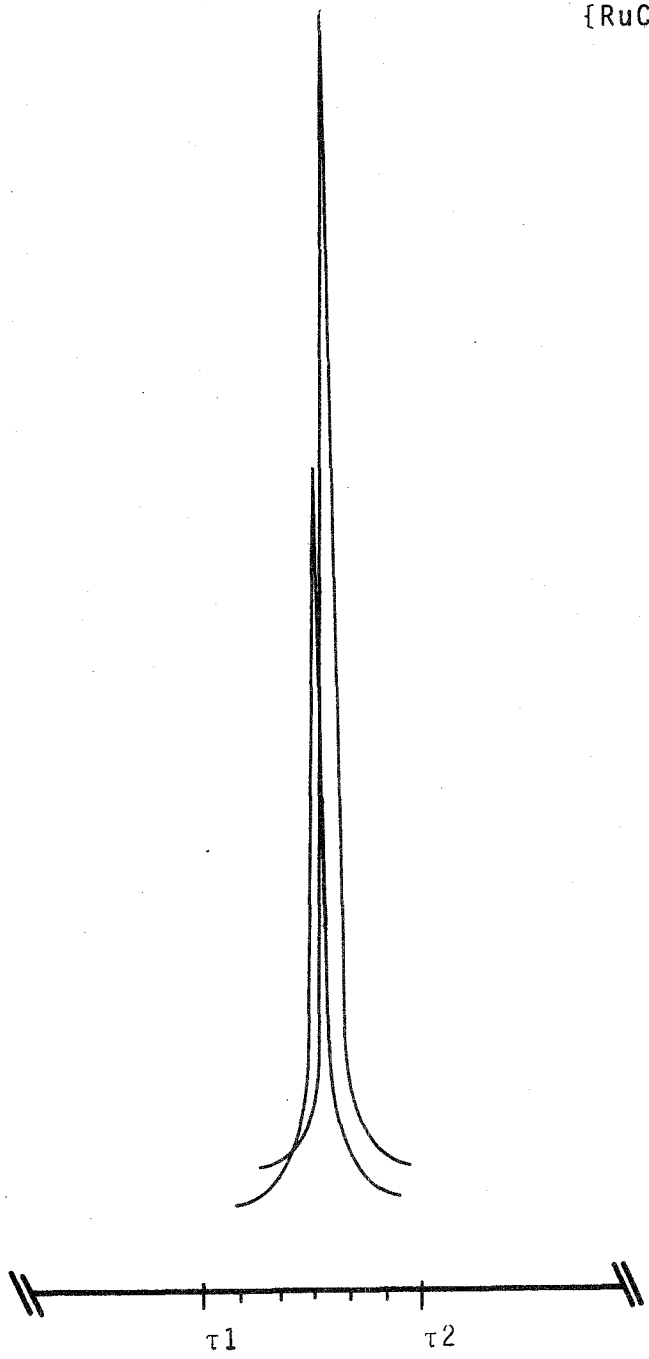
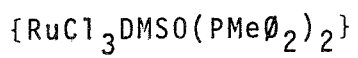












B I B L I O G R A F I A

1. Brault, A.T., Thorsteinson, E.M. & Basolo, F. Inorg. Chem., 3, 770 (1964)
2. Irving, R.J., J. Chem. Soc., 2879 (1956)
3. Heiber, W. & Hensinger, H., J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 379 (1972)
4. Kingston, J.V. & Sallory, R., J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 227 (1972)
5. Chatt, J. & Hayter, R.G., J. Chem. Soc., 869 (1961)
6. Chatt, J., Shaw, B.L. & Field, A.E., J. Chem. Soc., 3466, (1964)
7. Stephenson, T.A. & Wilkinson, G., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 945 (1966)
8. Chatt, J. & Hayter, R.G., J. Chem. Soc., 896-904 (1961)
9. Nicholson, K.J., Angew. Chem., 264 (1967)
10. Chioccola, G. & Daly, J.J., J. Chem. Soc. (A), 1981 (1968)
11. Gilbert, J.D., Baird, M.C. & Wilkinson, G., J. Chem. Soc. (A), 2198 (1968)
12. Grube, G. & Fromm, G., Z. Electrochem., 46, 661 (1940)
13. Stephenson, T.A., Switkes, E.S. & Armit, P.W., J. Chem. Soc. (A), 1134 (1974)

14. Fraser, A.J.F. & Gould, R., J. Chem. Soc. (D), 1139 (1974)
15. Armit, P.W., Sime, W. & Stephenson, T.A., J. Chem. Soc. (D), 2121 (1976)
16. Gilbert, J.D. & Wilkinson, G., J. Chem. Soc. (A), 1749 (1969)
17. Armit, P.W. & Stephenson, A.T., J. Organometal. Chem., 57, C80-C81 (1973)
18. Chatt, J., Leigh, G.J., Mingos, D.M.P. & Paske, R.J., J. Chem. Soc.(A), 2636 (1968)
19. Ruíz-Ramírez, L., Stephenson, T.A. & Switkes, E.S., J. Chem. Soc.(D), 1770 (1973)
20. Chatt, J., Leigh, G.J. & Mingos, D.M.P., J. Chem. Soc. (A), 1674 (1969)
21. Ruíz-Ramírez, L. & Stephenson, T.A., J. Chem. Soc. (A), 2245 (1975)
22. Castillo, B.S., "Nuevos compuestos catiónicos, aniónicos y neutros de Ru(II) y (III) conteniendo dimetilfenilfosfina y otros ligantes". Tesis de licenciatura. UNAM (1977)
23. Gould, O.R., Jones, L.C., Robertson, D.R. & Stephenson, T.A., J. Chem. Soc., Chem. Comm., 222 (1977)
24. Sileo, R.E.E. "Síntesis de nuevos compuestos mixtos catiónicos y aniónicos de Ru(II) y Ru(III)". Tesis de maestría. UNAM (1977)

25. Abel, E.W., Bennett, M.A. & Wilkinson, G., J. Chem. Soc., 3178 (1959)
26. King, R.B. & Kapoor, P.M., Inorg. Chem., 11, 336 (1972)
27. Robinson, S.D. & Wilkinson, G., J. Chem. Soc. (A), 300 (1966)
28. Ruíz-Ramírez, L. & Stephenson, T.A., J. Chem. Soc. (D), 1640 (1974)
29. La Placa, J.J. & Ibers, J.A., Inorg. Chem., 4, 778 (1965)
30. Evans, D.F., J. Chem. Soc., 2003 (1959)
31. Bennett, M.A., Clark, R.J.H. & Milner, D.L., Inorg. Chem., 6, 1647 (1967)
32. Stephenson, T.A., Comunicación personal
33. Lupin, M.S. y Shaw, B.L., J. Chem. Soc. (A), 741 (1968)
34. Poddar, R.K. & Agarwala, V., J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 567 (1973)
35. Ruíz-Ramírez, L., Neutral, Cationic and Anionic Coordination complexes of Ruthenium. Thesis presented for the degree of doctor of Philosophy. University of Edimburg.
36. Nakamoto, K., "Infrared spectra of inorganic compounds", 2nd. ed., Wiley Interscience, New York, (1970)
37. Bradford, B., Wayland, B.B. & Schramm, R.F., Inorg. Chem., 8, 4 (1969)

38. Evans, P.I., Spencer, A. & Wilkinson, G., J. Chem. Soc. (D), 204 (1973)
39. Stephenson, T.A. & Wilkinson, G., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2285 (1966)
40. Uriends, R.C.S., Van Koten, G. & Vriere Kees, Inorg. Chem. Acta, 26, L29-L31 (1978)