

Título: ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE COMPLEJOS SEMI- SANDWICH DE RUTENIO (II) E IRIDIO(III)

Nombre: Álvarez Pazos, Nuria

Universidad: Universidad de Vigo

Departamento: Química inorgánica

Fecha de lectura: 07/05/2021

Programa de doctorado: Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología Química por la Universidad de Santiago de Compostela y la Universidad de Vigo

Dirección:

> **Director:** Soledad García Fontán

> **Director:** JORGE BRAVO BERNARDEZ

Tribunal:

> **presidente:** EZEQUIEL VÁZQUEZ LÓPEZ

> **secretario:** Sabina Rodríguez Hermida

> **vocal:** ANA BELÉN LAGO BLANCO

Descriptor:

> COMPUESTOS COORDINADOS

> COMPUESTOS ORGANOMETALICOS

> ELEMENTOS DE TRANSICION

El fichero de tesis no ha sido incorporado al sistema.

Resumen: En el presente trabajo se describe la síntesis de nuevos complejos semi-sandwich de rutenio(II) e iridio(III) con los ligandos fosfinito Ph₂POCH₂CH=CH₂ (L1) y Ph₂POCH₂Ph (L2) y el estudio de su reactividad. Se prepararon los compuestos de rutenio(II) con los ligandos fosfinito L1 y L2: [Ru(5-C5Me5)Cl{3(P,C,C)-L1}] (1), [Ru(5-C5H5)Cl(PPh₃)L1] (2), [Ru(5-C5H5)Cl{3(P,C,C)-L1}] (3), [Ru(5-C5H5)Cl(L1)₂] (4), Ru(5-C5Me5)Cl(PPh₃)(L2)₂ (18), [Ru(5-C5Me5)Cl(L2)] (19) y [Ru(5-C5H5)Cl(PPh₃)(L2)] (20). Se estudió la reactividad de estos compuestos con diferentes fosfinas {PPh₃, PPh₂Me y PTA (1, 3, 5-Triaza-7-fosfadamantano)} lo que ha dado lugar a nuevos compuestos [Ru(5-Cp)L{3(P,C,C)-L1}][PF₆] (L= PPh₃ (5,8), PPh₂Me (6, 9), PTA (7, 10) donde la adición de las fosfinas se produce directamente sobre el centro metálico. Se han obtenido los dienilfosfinitos [Ru(5-C5Me5){(P)-4-(2Z)-Ph₂POCH₂CH=CH C(C(OH)R₁R₂)=CH₂}] [PF₆] [R₁= R₂= Ph (12); R₁= Ph, R₂= Me (13); R₁= Ph, R₂= H (14)] y los complejos [Ru(5-C5H5){(P)-4-(2Z)-Ph₂POCH₂CH=CHC(C(OH)R₁R₂)=CH₂}] [PF₆] [R₁= R₂= Ph (15); R₁=H, R₂= Me (16); R₁= Ph, R₂= H (17)] por reacción de los complejos 1 y 3 con diferentes alquinoles (HC≡C(OH)(Ph)R (R = Ph, Me, H). La reacción de los complejos 18 y 20 con los correspondientes diazoalcanos (N₂C(C₁₂H₈), N₂CPh₂) ha dado lugar a los complejos semi-sandwich [Ru(η⁵-C5Me5)(N₂C(C₁₂H₈))L₂][PF₆] (26) y [Ru(η⁵-C5H5)(N₂CAr₁Ar₂)(PPh₃)L₂][PF₆] [Ar₁ = Ar₂ = Ph (27), Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈ (28)]. El diazo derivado [Ru(η⁵-C5Me5)(N₂C₁₂H₈)L₂][PF₆] (26) es inestable en disolución, observándose la formación del derivado de

dinitrógeno $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(2\text{-N}_2)\text{L}_2][\text{PF}_6]$ (29), hexafluorofosfato de fluoprenil-9-trifenilfosfonio $[\text{PPh}_3(\text{C}_{13}\text{H}_9)][\text{PF}_6]$ (30) y la azina $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}=\text{CPh}_2$ (31). Se describe la estructura del compuesto $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}_2][\text{PF}_6]$ (27) que muestra una importante desviación del ángulo $\text{Ru-N}(1)\text{-N}(2)$ $[148.13(13)^\circ]$, respecto al teórico esperado (180°). Cálculos DFT han demostrado que esto se debe a la magnitud del solapamiento metal-ligando en el HOMO de la molécula.

Finalmente se presenta la síntesis de los compuestos de iridio(III) $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\text{L}_1]$ (32), $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}\{3(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-L}_1\}][\text{PF}_6]$ (33), $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\text{L}_2]$ (37), $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{MeCN})\text{L}_2][\text{PF}_6]$ (38). La reacción del complejo 33 con las fosfinas (PPh_3 , PPh_2Me y PTA) ha dado lugar los complejos de iridio(III) $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}\{2(\text{P},\text{C})\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2(\text{PPh}_3)\}][\text{PF}_6]$ (34), $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}\{2(\text{P},\text{C})\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2(\text{PPh}_2\text{Me})\}][\text{PF}_6]$ (35) y $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}\{2(\text{P},\text{C})\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2(\text{PTA})\}][\text{PF}_6]$ (36), donde el enlace $\text{C}=\text{C}$ del ligando fosfinito sufre un ataque nucleófilo por parte de la fosfina.

Por último se ha sintetizado el metoxicarbeno de iridio(III), $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(=\text{C}(\text{OMe})\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2)\text{L}_2][\text{PF}_6]$ (39) mediante un ataque nucleófilo sobre el C del derivado alenilideno que actúa como intermedio de reacción. El tratamiento del complejo metoxicarbeno 39 con AgPF_6 ha dado lugar al iridanaftaleno $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})(\text{o-C}_6\text{H}_4)\}\text{L}][\text{PF}_6]$ (41) por activación intramolecular de un enlace C-H .