

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

POSTGRADO EN QUÍMICA



TESIS DOCTORAL

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS MOLECULARES
ESTRUCTURADOS CON COMPLEJOS MONONUCLEARES DE FE Y RU,
UNIDOS A TRAVÉS DE LIGANDOS CONJUGADOS DEL TIPO PIRIDÍNICOS Y
BIPYRIDÍNICOS, CON POTENCIAL ACTIVIDAD EN ÓPTICA NO LINEAL**

TESIS DOCTORAL PRESENTADA ANTE LA ILUSTRE
UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA, POR EL LIC.
JOSÉ ANTONIO NÚÑEZ ARELLANO PARA OPTAR AL
TÍTULO DE DOCTOR EN CIENCIAS, MENCIÓN
QUÍMICA.

TUTORES: DRA. LISETTE HERNÁNDEZ

DR. MANUEL CAETANO

CARACAS, JULIO 2013

*EN MEMORIA DE LA ILUSTRE DRA. LINDORA D'ORNELAS,
FUISTE UNA GRAN EJEMPLO PARA TODOS, GRACIAS...*

AGRADECIMIENTOS

A DIOS, POR DARME LA VIDA, LA SALUD Y LA PERSEVERANCIA PARA OBTENER ESTA META.

A MIS PADRES, POR TODO EL APOYO INCONDICIONAL, POR SER MIS LEALES AMIGOS Y COMPAÑEROS.

A MI FAMILIA, POR APOYARME Y AMARME INCONDICIONALMENTE.

A MIS TUTORES, EN ESPECIAL A MI PROFE LISETTE, NUNCA OLVIDARE TODO CUANTO HA HECHO POR MÍ Y A CAETANO GRACIAS POR GUIARME, ACONSEJARME Y AYUDARME EN ESTA ETAPA.

A LOS PROFESORES Y AMIGOS DEL IVIC, SIN SU APOYO NO HUBIESE SIDO POSIBLE LOGRAR ESTA META.

A MIS COMPAÑEROS DEL SOM POR SU AMISTAD Y CONFRATERNIDAD.

A MIS COMPAÑEROS DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA APLICADA, POR SU APOYO Y MANO AMIGA.

A LA UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA, POR FORMARME COMO DOCTOR.

A LA MISIÓN CIENCIA DEL FONACIT, SIN CUYA AYUDA NO HUBIERA SIDO POSIBLE ESTA META.

RESUMEN

EN EL PRESENTE TRABAJO SE ESTUDIA LA REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LOS LIGANDOS POLIDENTADOS DE NITRÓGENO Y FÓSFORO: 1,4,7-TRIMETIL-1,4,7-TRIAZACICLONONANO (Me_3TACN), BIS(2-DIFENILFOSFINOETIL)FENILFOSFINA (TRIPHOS-I), 1,1,1-TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL)ETANO (TRIPHOS-II) Y TRIS[2-DIFENILFOSFINO)ETIL]FOSFINA (TETRAPHOS) FRENTE A LOS LIGANDOS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS: TRANS-1,2-BIS(4-PIRIDIL) ETILENO (TBPE), 1,2-BIS(4-PIRIDIL)ACETILENO (BPA) Y 1,4-BIS(4-PIRIDIL)-BIS(ACETILENO) (BPBA) Y EL AGREGADO BIS(ACETONITRIL)DECACARBONIL DE TRIOSMIO [$\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2$] CON EL FIN DE OBTENER SISTEMAS MOLECULARES ESTRUCTURADOS QUE SEAN POTENCIALMENTE ACTIVOS EN ÓPTICA NO LINEAL.

LAS REACCIONES ENTRE LOS LIGANDOS POLIDENTADOS DE NITRÓGENO Y FOSFORO FRENTE A LOS CENTROS METÁLICOS DE HIERRO Y RUTENIO SE LLEVARON A CABO EN DIFERENTES CONDICIONES DE REACCIÓN Y BAJO ATMOSFERA DE ARGÓN O NITRÓGENO. DE IGUAL MANERA, SE LLEVARON A CABO LAS REACCIONES PARA EL ESTUDIO DE REACTIVIDAD FRENTE A LOS LIGANDOS PIRIDINA CONJUGADAS Y EL AGREGADO CARBONÍLICO. LOS COMPLEJOS OBTENIDOS FUERON CARACTERIZADOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (IRTF), ESPECTROMETRÍA DE MASAS (E/Z) Y EN AQUELLOS CASOS DONDE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPLEJOS OBTENIDOS LO PERMITÍAN SE EVALUÓ LA RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H Y ^{31}P .

INICIALMENTE SE SINTETIZARON LOS COMPLEJOS DE COORDINACIÓN DE HIERRO Y RUTENIO CON LOS LIGANDOS POLIDENTADOS DE NITRÓGENO Y FÓSFORO, PARA EL CASO DE HIERRO EN TODOS LOS CASOS SE OBSERVÓ LA TENDENCIA A FORMAR ESPECIES DINUCLEARES CON PUENTES DE CLORO ($\mu\text{-Cl}$)₃, MIENTRAS QUE LOS COMPLEJOS DE RUTENIO MOSTRARON UN COMPORTAMIENTO DIFERENTE, EL CUAL DEPENDÍA DE LA NATURALEZA DEL LIGANDO POLIDENTADO, ENCONTRANDO QUE LAS FOSFINAS TRIDENTADAS BIS(2-DIFENILFOSFINOETIL)FENILFOSFINA (TRIPHOS-I) Y 1,1,1-TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL)ETANO (TRIPHOS-II), LA TENDENCIA A FORMAR ESPECIES DINUCLEARES, MIENTRAS QUE LOS LIGANDO FOSFINA TETRADENTADA TRIS[2-DIFENILFOSFINO) ETIL]FOSFINA (TETRAPHOS) Y TIPO CORONA DE NITRÓGENO TRIDENTADA 1,4,7-

TRIMETIL-1,4,7-TRIAZACICLONONANO (Me_3TACN) GENERAN ESPECIES MONONUCLEARES. POR OTRA PARTE, AL EVALUAR LA REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS OBTENIDOS FRENTE A LOS LIGANDOS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS, SE OBSERVA, QUE PARA LOS COMPLEJOS DE HIERRO QUE TIENEN LAS FOSFINAS TRIDENTADAS TRIPHOS-I Y TRIPHOS-II SE GENERAN COMPLEJOS MONONUCLEARES FRENTE AL 1,2-BIS(4-PIRIDIL)ACETILENO (BPA), MIENTRAS QUE PARA EL CASO DEL COMPLEJO CON 1,4,7-TRIMETIL-1,4,7-TRIAZACICLONONANO (Me_3TACN) FRENTE A LA PIRIDINA TRANS-1,2-BIS(4-PIRIDIL)ETILENO (TBPE) SE GENERA UN SISTEMA DINUCLEAR CON PUENTE PIRIDÍNICO CONJUGADO.

EN EL CASO DE RUTENIO, EL ESTUDIO DE REACTIVIDAD FRENTE A LAS PIRIDINAS CONJUGADAS MOSTRÓ UN COMPORTAMIENTO ÚNICO, OBTENIENDO EN TODOS LOS CASOS ESPECIES DINUCLEARES CON PUENTE PIRIDÍNICO CONJUGADO. FINALMENTE, SE EVALUÓ LA REACTIVIDAD DE LAS ESPECIES MONONUCLEARES DE HIERRO CON EL AGREGADO CARBÓNICO DE OSMIO, EN LA BÚSQUEDA DEL SISTEMA ESTRUCTURADO, SIN EMBARGO, PARA LAS CONDICIONES DE REACCIÓN ESTUDIADAS MOSTRÓ INACTIVIDAD QUÍMICA, YA QUE EN NINGUNO DE LOS CASOS HUBO COORDINACIÓN TANTO POR EL GRUPO PIRIDÍNICO COMO POR LA REGIÓN INSATURADA FRENTE AL AGREGADO METÁLICO. EN SÍNTESIS, SE PUEDE ESTABLECER QUE LOS COMPLEJOS DE RUTENIO DIERON COMO PRODUCTOS SISTEMAS MOLECULARES ESTRUCTURADOS CON POSIBILIDAD DE TRANSFERENCIA DE CARGA, Y POR ENDE, POTENCIALMENTE ACTIVOS EN ÓPTICA NO LINEAL, MIENTRAS QUE ENTRE LOS COMPLEJOS DE HIERRO SE OBSERVÓ UNA MAYOR DIVERSIFICACIÓN, DONDE SÓLO EL DERIVADO DEL LIGANDO CORONA DE NITRÓGENO RESULTÓ EN UN SISTEMA MOLECULAR ESTRUCTURADO POTENCIALMENTE ACTIVO EN ÓPTICA NO LINEAL.

ABSTRACT

IN THIS THESIS WE STUDY THE REACTIVITY OF IRON AND RUTHENIUM COMPLEXES WITH POLYDENTATE NITROGEN AND PHOSPHORUS LIGANDS: 1,4,7-TRIMETHYL-1,4,7-TRIAZACYCLONONANE (Me_3TACN), BIS(2-DIPHENYLPHOSPHINOETHYL)PHENYL PHOSPHINE (TRIPHOS-I) 1,1,1-TRIS(DIPHENYLPHOSPHINOMETHYL) ETHANE (TRIPHOS-II) AND TRIS [2-DIPHENYL PHOSPHINO]ETHYL]PHOSPHINE (TETRAPHOS) PYRIDINE LIGANDS AGAINST CONJUGATES: TRANS-1,2-BIS(4-PYRIDYL) ETHYLENE (TBPE), 1,2-BIS(4-PYRIDYL) ACETYLENE (BPA) AND 1,4-BIS(4-PYRIDYL)BIS(ACETYLENE) (BPBA) AND ADDED BIS(ACETONITRILE)TRIOSMIUM DEACARBONYL [$\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2$] IN ORDER TO OBTAIN STRUCTURED MOLECULAR THAT ARE POTENTIALLY ACTIVE SYSTEMS IN NON-LINEAR OPTICS.

REACTIONS BETWEEN POLYDENTATE NITROGEN AND PHOSPHORUS LIGANDS WITH IRON AND RUTHENIUM METAL CENTERS OF ARE CARRIED OUT AT DIFFERENT REACTION CONDITIONS UNDER AN ARGON OR NITROGEN ATMOSPHERE. IN THE SAME WAY, THE REACTIVITY OF CONJUGATED PYRIDINE AND CARBONYL LIGANDS WERE FORMED STUDIED ALL COMPLEXES WERE CHARACTERIZED BY FOURIER TRANSFORM INFRARED (IRFT) SPECTROSCOPY MASS SPECTROMETRY (E/Z) AND IN CASES WHERE THE CHARACTERISTICS OF THE COMPLEXES IT ALLOWED OBTAINED BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE ^1H AND ^{31}P .

INITIALLY SYNTHESIZED COORDINATION COMPLEXES OF IRON AND RUTHENIUM POLYDENTATE LIGANDS WITH NITROGEN AND PHOSPHORUS, IN THE CASE OF IRON IN ALL CASES THERE WAS A TENDENCY TO FORM BRIDGED DINUCLEAR SPECIES OF CHLORINE ($\mu\text{-Cl}$)₃, WHILE RUTHENIUM COMPLEXES SHOWED A DIFFERENT BEHAVIOR, WHICH DEPENDED ON THE NATURE OF THE POLYDENTATE LIGAND, TRIDENTATE PHOSPHINES FOUND THAT BIS(2-DIPHENYLPHOSPHINOETHYL)PHENYLPHOSPHINE (TRIPHOS-I) AND 1,1,1-TRIS(DIPHENYLPHOSPHINO METHYL) ETHANE (TRIPHOS -II), THE TENDENCY TO FORM DINUCLEAR SPECIES, WHILE TETRA-DENTATE PHOSPHINE LIGAND TRIS[(2-DIPHENYLPHOSPHINO)ETHYL]PHOSPHINE (TETRAPHOS) AND TRIDENTATE NITROGEN CORONA 1,4,7-TRIMETHYL-1,4,7-TRIAZACYCLONONANE (Me_3TACN) GENERATE MONONUCLEAR SPECIES.

MOREOVER, TO EVALUATE THE REACTIVITY OF THE COMPLEXES OBTAINED AGAINST CONJUGATED PYRIDINE LIGANDS IS OBSERVED THAT FOR THE IRON COMPLEXES WITH TRIDENTATE PHOSPHINES TRIPHOS-I AND TRIPHOS-II MONONUCLEAR COMPLEXES ARE GENERATED FROM 1,2-BIS(4-PYRIDYL)ACETYLENE (BPA), WHILE FOR THE CASE OF COMPLEX WITH 1,4,7-TRIMETHYL-1,4,7-TRIAZACYCLONONANE (ME₃TACN) VERSUS PYRIDINE TRANS-1,2-BIS(4-PYRIDYL)ETHYLENE (TBPE) SYSTEM IS GENERATED PYRIDINE BRIDGED DINUCLEAR CONJUGATE.

IN THE CASE OF RUTHENIUM, THE STUDY OF REACTIVITY TO CONJUGATED PYRIDINES SHOWED A UNIQUE BEHAVIOR, OBTAINING IN ALL CASES CONJUGATED PYRIDINE BRIDGED DINUCLEAR SPECIES. FINALLY, WE ASSESSED THE REACTIVITY OF THE IRON SPECIES WITH MONONUCLEAR OSMIUM CARBONYL ADDED IN SEARCH OF A STRUCTURED SYSTEM, HOWEVER FOR THE REACTION CONDITIONS STUDIED SHOWED CHEMICAL INERTNESS, SINCE IN NEITHER CASE WAS THE COORDINATION OR PYRIDINE GROUP AS UNSATURATED REGION. IN SUMMARY, WE CAN STATE THAT THE RUTHENIUM COMPLEXES LED TO MOLECULAR STRUCTURED SYSTEMS WITH THE POSSIBILITY OF CHARGE TRANSFER, AND THEREFORE ARE POTENTIALLY ACTIVE IN NONLINEAR OPTICS, WHILE THE IRON COMPLEXES SHOWED GREATER DIVERSIFICATION AND ONLY NITROGEN CROWN RESULTED IN A STRUCTURED MOLECULAR DERIVATIVE SYSTEM POTENTIALLY ACTIVE FOR NONLINEAR OPTICS.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	IV
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABLAS	XVI
LISTA DE ESQUEMAS	XVII
LISTA DE ECUACIONES	XVIII
CAPÍTULO I	19
INTRODUCCIÓN GENERAL	19
I.1 CONSIDERACIONES GENERALES DE ÓPTICA NO LINEAL	20
I.2 CONSIDERACIONES GENERALES DE LOS METALES DE TRANSICIÓN	32
I.3 PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES (ONL) DE COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN	40
I.4 ALGUNAS APLICACIONES DE COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN	51
I.5 OBJETIVOS	54
CAPÍTULO II	55
PARTE EXPERIMENTAL	55
II.1 GENERALIDADES	56
II.2 SÍNTESIS DE LIGANDOS PIRIDÍNICOS	58
II.3 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE COORDINACIÓN DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO Y NITRÓGENO	60

II.4 ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO FRENTE A SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS	65
II.5 ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS CORONA DE NITRÓGENO FRENTE A SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS	69
<i>CAPÍTULO III</i>	70
CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS	70
III.1 CARACTERIZACIÓN DE LIGANDOS	71
III.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE COORDINACIÓN DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE NITRÓGENO Y FÓSFORO.	88
III.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON EL LIGANDO CORONA DE NITRÓGENO.	115
III.4 DISCUSIONES.	123
III.5 CONCLUSIONES.	128
<i>CAPÍTULO IV</i>	129
ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO FRENTE A SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS	129
IV.1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.	130
IV.2. RESULTADOS.	141
IV.3 DISCUSIONES.	174
IV.4 CONCLUSIONES	182

<i>CAPÍTULO V</i>	184
ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS CORONA DE NITRÓGENO FRENTE A SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS	184
V.1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.	185
V.2 RESULTADOS.	190
V.3 DISCUSIONES.	197
V.4 CONCLUSIONES.	199
 <i>CAPÍTULO VI</i>	 200
ANEXOS	200
ANEXO 1 CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO DICLOROTETRA (DIMETILSULFÓXIDO) RUTENIO(II) RuCl ₂ {(CH ₃)SO} ₄	201
ANEXO 2 ESPECTROS DE RMN ¹ H DE LOS COMPLEJOS DE HIERRO CON PROPIEDADES PARAMAGNÉTICAS.	203
 <i>CAPÍTULO VII</i>	 207
BIBLIOGRAFÍA	207

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 (A) TETRATIOFULVENO (TTF) (B) TETRACIANOQUINODIMETANO (TCNQ)	20
FIGURA 2 ESTRUCTURA GENERAL DE COMPUESTOS CON PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES	22
FIGURA 3 MATERIAL QUE NO PRESENTA PROPIEDADES DE ÓPTICA NO LINEAL. EL HAZ EMITIDO POR ESTE MATERIAL TIENE LA MISMA FRECUENCIA QUE LA RADIACIÓN INCIDENTE.	25
FIGURA 4 MATERIAL CON PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE SEGUNDO ORDEN.	26
FIGURA 5 MOLÉCULAS PARA EL ESTUDIO SISTEMÁTICO DE LA LONGITUD DE LA CADENA CONJUGADA Y LA NO LINEALIDAD ÓPTICA.	28
FIGURA 6 DISMINUCIÓN DEL MOMENTO DIPOLAR EN SISTEMAS CONJUGADOS POR CAMBIOS EN LAS CONFIGURACIONES CIS O TRANS.	31
FIGURA 7 ESTRUCTURA GENERAL DE LOS OLIGÓMEROS DE FERROCENO	41
FIGURA 8 EJEMPLO DE OLIGÓMERO ORGANOMETÁLICO CON FERROCENO	42
FIGURA 9 DENDRÍMERO DERIVADO DE FERROCENO	42
FIGURA 10 AGREGADOS BIMETÁLICOS EN ONL.	44
FIGURA 11 EJEMPLOS DE COMPLEJOS DE COORDINACIÓN CON RESPUESTA ONL	45
FIGURA 12 ALGUNOS ACETILUROS METÁLICOS CON RESPUESTA ONL.	47
FIGURA 13 EJEMPLO DE DENDRÍMERO ORGANOMETÁLICO CON ACTIVIDAD ONL.	47
FIGURA 14 EJEMPLO DE AGREGADO METÁLICO CON ACTIVIDAD ONL.	48
FIGURA 15 AGREGADOS METÁLICO PROPUESTO POR ZHUANG ⁵² PARA ONL	48
FIGURA 16 AGREGADOS METÁLICOS CARBONÍLICOS EN ONL	49
FIGURA 17 AGREGADOS BIMETÁLICOS EN ONL	49
FIGURA 18 EJEMPLOS DE PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA FOTOINDUCIDA (A) Y PROCESO DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES (B) ENTRE MOLÉCULAS A LARGA DISTANCIA	50
FIGURA 19 TERAPIA FOTODINÁMICA	52
FIGURA 20 UTILIZACIÓN DEL FERROCENO COMO MEDIADOR DE LA DETERMINACIÓN DE LA GLUCOSA	53
FIGURA 21 LIGANDO 1,2-BIS(4-PIRIDIL)ACETILENO (BPA)	71
FIGURA 22 ESPECTRO DE IR-TF DEL LIGANDO BPA	72
FIGURA 23 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL LIGANDO BPA	73
FIGURA 24 ESPECTRO DE IR-TF DEL LIGANDO BPBA	74
FIGURA 25 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL LIGANDO BPBA	75

FIGURA 26 LIGANDO 1,2-BIS-(4-PIRIDIL)ETILENO (TBPE).	76
FIGURA 27 ESPECTRO DE IR-TF DEL LIGANDO TBPE	76
FIGURA 28 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL LIGANDO TBPE (CDCL ₃)	77
FIGURA 29 LIGANDO BIS(2-DIFENILFOSFINOETIL)FENIL FOSFINA (TRIPHOS-I)	78
FIGURA 30 ESPECTRO DE IR-TF DEL LIGANDO BIS(2-DIFENILFOSFINOETIL)FENILFOSFINA (TRIPHOS-I)	79
FIGURA 31 ESPECTRO DE RMN ³¹ P DEL LIGANDO BIS(2-DIFENILFOSFINOETIL)FENILFOSFINA (TRIPHOS-I)	80
FIGURA 32 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL LIGANDO BIS(2-DIFENILFOSFINOETIL)FENILFOSFINA (TRIPHOS-I)	81
FIGURA 33 LIGANDO 1,1,1-TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL)ETANO	82
FIGURA 34 ESPECTRO DE IR-TF DEL LIGANDO TRIPHOS-II	83
FIGURA 35 ESPECTRO DE RMN ³¹ P DEL LIGANDO TRIPHOS-II	83
FIGURA 36 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL LIGANDO TRIPHOS-II	84
FIGURA 37 LIGANDO TRIS[2-DIFENILFOSFINO]ETIL]FOSFINA (TETRAPHOS)	85
FIGURA 38 ESPECTRO DE IR-TF DEL LIGANDO TETRAPHOS	86
FIGURA 39 ESPECTRO DE RMN ³¹ P Y DE RMN ¹ H DEL LIGANDO TETRAPHOS	87
FIGURA 40 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL COMPLEJO [RU ₂ (μ-CL) ₃ (TRIPHOS-I) ₂]CL REGIÓN AROMÁTICA	89
FIGURA 41 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL COMPLEJO RU ₂ (μ-CL) ₃ (TRIPHOS-I) ₂]CL LA REGIÓN ALIFÁTICA	89
FIGURA 42 ESPECTRO DE RMN ³¹ P DEL DÍMERO [RU ₂ (μ-CL) ₃ (TRIPHOS-I) ₂]CL	90
FIGURA 43 ESPECTRO DE IR-TF DEL COMPLEJO RU ₂ (μ-CL) ₃ (TRIPHOS-I) ₂]CL	91
FIGURA 44 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO RU ₂ (μ-CL) ₃ (TRIPHOS-I) ₂]CL	92
FIGURA 45 ESTRUCTURA DEL COMPLEJO RU ₂ (μ-CL) ₃ (TRIPHOS-I) ₂]CL	93
FIGURA 46 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL COMPLEJO [RU ₂ (μ-CL) ₃ (TRIPHOS-II) ₂]CL REGIÓN AROMÁTICA	94
FIGURA 47 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL COMPLEJO [RU ₂ (μ-CL) ₃ (TRIPHOS-II) ₂]CL REGIÓN ALIFÁTICA.	95
FIGURA 48 ESPECTRO DE RMN ³¹ P DEL COMPLEJO [RU ₂ (μ-CL) ₃ (TRIPHOS-II) ₂]CL	96
FIGURA 49 ESPECTRO DE IR-TF DEL COMPLEJO [RU ₂ (μ-CL) ₃ (TRIPHOS-II) ₂]CL	97
FIGURA 50 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO [RU ₂ (μ-CL) ₃ (TRIPHOS-II) ₂]CL	98
FIGURA 51 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL COMPLEJO [RU(TETRAPHOS)(DMSO)CL]CL REGIÓN AROMÁTICA	100
FIGURA 52 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL COMPLEJO [RU(TETRAPHOS)(DMSO)CL]CL REGIÓN ALIFÁTICA	100
FIGURA 53 ESPECTRO DE RMN ³¹ P DEL COMPLEJO [RU(TETRAPHOS){(CH ₃) ₂ SO}CL]CL	101
FIGURA 54 ESPECTRO DE IR-TF DEL COMPLEJO [RU(TETRAPHOS){(CH ₃) ₂ SO}CL]CL	102
FIGURA 55 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO [RU(TETRAPHOS){(CH ₃) ₂ SO}CL]CL	102
FIGURA 56 ESPECTRO DE IR-TF DEL COMPLEJO FE ₂ (μ-CL) ₃ (TRIPHOS-I) ₂]CL ₂	105
FIGURA 57 ESPECTRO DE MASAS DEL FE ₂ (μ-CL) ₃ (TRIPHOS-I) ₂]CL ₂	106

FIGURA 58 ESPECTRO DE IRFT DEL COMPLEJO $[Fe_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-II)_2]Cl_2$	108
FIGURA 59 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $[Fe_2(\mu-Cl)_2(TRIPHOS-II)_2]Cl_2$	109
FIGURA 60 ESTRUCTURA PROPUESTA POR HUTTNER PARA EL $[Fe_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-II)_2]Cl_2$ ³⁹	111
FIGURA 61 ESPECTRO DE IRFT DEL COMPLEJO $[Fe_2(\mu-Cl)_3(TETRAPHOS)_2]Cl_2$	112
FIGURA 62 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $[Fe_2(\mu-Cl)_3(TETRAPHOS)_2]Cl_2$	113
FIGURA 63 ESTRUCTURA DE LOS COMPLEJOS REPORTADOS POR KING Y COLABORADORES ⁷⁰	114
FIGURA 64 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL COMPLEJO $Ru(Me_3TACN)(Me_2SO)Cl_2$	116
FIGURA 65 ESPECTRO DE IRTF DEL COMPLEJO $Ru(Me_3TACN)(Me_2SO)Cl_2$	117
FIGURA 66 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $Ru(Me_3TACN)(Me_2SO)Cl_2$	117
FIGURA 67 ESPECTRO DE IRFT DEL LIGANDO TMTACN LIBRE ⁷²	120
FIGURA 68 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL LIGANDO Me_3TACN LIBRE ⁷²	120
FIGURA 69 ESPECTRO DE IRFT DEL COMPLEJO $[Fe_2(\mu-Cl)_3(Me_3TACN)_2]Cl_2$	121
FIGURA 70 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $[Fe_2(\mu-Cl)_3(Me_3TACN)_2]Cl_2$	122
FIGURA 71 COMPUESTO $[Rh(Bis(2-Difenilfosfinopropil)Fenilfosfina)Cl]Cl$ ⁷⁵	130
FIGURA 72 COMPUESTO OBTENIDO POR MUETTERTIES EN LA ADICIÓN OXIDATIVA DEL ENLACE C-H ^{76,77}	131
FIGURA 73 COMPLEJOS SINTETIZADOS POR ANTBERG EN 1985 ⁸⁰	131
FIGURA 74 COMPUESTO $[Ru_2(Bis(2-Difenilfosfinoetil)Fenilfosfina)_2(\mu-Cl)_3]Cl$ ⁷²	132
FIGURA 75 COMPUESTO $[Ru(Bis(2-Difenilfosfinoetil)Fenilfosfina)(CH_3CN)_3]Cl_2$ ⁷²	133
FIGURA 76 COMPLEJOS DERIVADOS DE FOSFINAS TRIDENTADAS Y TETRADENTADAS SINTETIZADOS POR HIERSO ⁸⁹	133
FIGURA 77 COMPLEJO SINTETIZADO POR FONTAL $RuCl_2(TETRAPHOS)$ ⁷³	138
FIGURA 78 ESTRUCTURA DE LA MOLÉCULA DE $RuCl_2(TRIPHOS-I)(DMSO)$ REPORTADA POR FONTAL ⁹⁵	139
FIGURA 79 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-TBPE)(TRIPHOS-I)_2Cl_4$ REGIÓN AROMÁTICA	142
FIGURA 80 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-TBPE)(TRIPHOS-I)_2Cl_4$ REGIÓN ALIFÁTICA	142
FIGURA 81 ESPECTRO DE RMN ³¹ P DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-TBPE)(TRIPHOS-I)_2Cl_4$ REGIÓN AROMÁTICA	143
FIGURA 82 ESPECTRO DE IR-TF DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-TBPE)(TRIPHOS-I)_2Cl_4$	144
FIGURA 83 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-TBPE)(TRIPHOS-I)_2Cl_4$	145
FIGURA 84 ESTRUCTURA DEL COMPLEJO $[Ru(TRIPHOS-I)Cl_2PY]$ REPORTADOS POR VENANZI ⁹⁴	146
FIGURA 85 ESTRUCTURA DEL COMPLEJO DE RUTENIO CON TRIPHOS-I Y TBPE.	148
FIGURA 86 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL COMPLEJO $Ru_2(TRIPHOS-I)_2Cl_2(BPBA)$ REGIÓN ALIFÁTICA	150
FIGURA 87 ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-BPBA)(TRIPHOS-I)_2Cl_4$ REGIÓN AROMÁTICA.	150
FIGURA 88 ESPECTRO DE RMN ³¹ P DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-BPBA)(TRIPHOS-I)_2Cl_4$	151
FIGURA 89 ESPECTRO DE IRTF DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-BPBA)(TRIPHOS-I)_2Cl_4$	152

FIGURA 90 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-BPBA)(TRIPHOS-I)_2Cl_4$	152
FIGURA 91 ESPECTRO DE RMN 1H DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-BPA)(TRIPHOS-II)_2Cl_4$ REGIÓN AROMÁTICA.	155
FIGURA 92 ESPECTRO DE RMN 1H DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-BPA)(TRIPHOS-II)_2Cl_4$ REGIÓN ALIFÁTICA	156
FIGURA 93 ESPECTRO DE RMN ^{31}P DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-BPA)(TRIPHOS-II)_2Cl_4$	156
FIGURA 94 ESPECTRO DE IRTF DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-BPA)(TRIPHOS-II)_2Cl_4$	157
FIGURA 95 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-BPA)(TRIPHOS-II)_2Cl_4$	158
FIGURA 96 ESTRUCTURA PROPUESTA DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-BPA)(TRIPHOS-II)_2Cl_4$.	159
FIGURA 97 ESPECTRO DE RMN 1H DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-TBPE)(TETRAPHOS)_2Cl_2$ REGIÓN AROMÁTICA	160
FIGURA 98 ESPECTRO DE RMN 1H DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-TBPE)(TETRAPHOS)_2Cl_2$ REGIÓN ALIFÁTICA	161
FIGURA 99 ESPECTRO DE RMN ^{31}P DEL COMPLEJO $[Ru_2(TETRAPHOS)_2(TBPE)Cl_2]Cl$	162
FIGURA 100 ESPECTRO DE IR-TF $[Ru_2(TETRAPHOS)_2(TBPE)Cl_2]Cl$	163
FIGURA 101 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-TBPE)(TETRAPHOS)_2Cl_2$	164
FIGURA 102 ESTRUCTURA PROPUESTA DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-TBPE)(TETRAPHOS)_2Cl_2$	165
FIGURA 103 ESPECTRO DE IRFT DEL $[Fe(TRIPHOS-I)(BPA)_2Cl]Cl_2$	167
FIGURA 104 ESPECTRO DE MASAS DEL $[Fe(TRIPHOS-I)BPA_2Cl]Cl_2$	168
FIGURA 105 ESPECTRO DE INFRARROJO DEL $[Fe(TRIPHOS-II)(BPA)Cl_2]Cl$	171
FIGURA 106 ESPECTRO DE MASAS DEL $[Fe(TRIPHOS-II)(BPA)Cl_2]Cl$	172
FIGURA 107 ESTRUCTURA PROBABLE PARA $[Fe(TRIPHOS-II)(BPA)Cl_2]$	173
FIGURA 108 PROPUESTA DE MECANISMO PARA LA OBTENCIÓN DEL COMPLEJO $[Fe(TRIPHOS-I)(BPA)_2Cl]Cl_2$	177
FIGURA 109 DIAGRAMA DE FLUJO ELECTRÓNICO ENTRE EL LIGANDO PIRIDINICO, EL METAL Y LA FOSFINA.	180
FIGURA 110 COMPUESTOS REPORTADOS POR MARGERUM Y COLABORADORES ¹⁰⁵	186
FIGURA 111 COMPUESTOS REPORTADOS POR MOUNTFORD Y CLOT ^{107,108}	188
FIGURA 112 COMPUESTO DE $RuCl_2(DMSO)([9]ANES_3-k^3S)$ SINTETIZADO POR SHELDRIK Y COLABORADORES ¹⁰⁹	188
FIGURA 113 ESPECTRO DE IRFT DEL $[Fe_2(\mu-TBPE)(ME_3TACN)_2]Cl_2$	191
FIGURA 114 ESPECTRO DE MASAS DEL $[Fe_2(\mu-TBPE)(ME_3TACN)_2]Cl_2$	191
FIGURA 115 ESPECTRO DE IR-TF DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-TBPE)(ME_3TACN)_2Cl_4$	193
FIGURA 116 ESPECTRO DE RMN 1H DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-TBPE)(ME_3TACN)_2Cl_4$	194
FIGURA 117 ESPECTRO DE RMN 1H DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-TBPE)(ME_3TACN)_2Cl_4$	195
FIGURA 118 ESPECTRO DE MASAS DEL $Ru_2(\mu-TBPE)(ME_3TACN)_2Cl_4$	195
FIGURA 119 ESPECTRO DE IR-TF DEL LIGANDO $RuCl_2\{(CH_3)SO\}_4$	201
FIGURA 120 ESPECTRO DE RMN 1H DEL COMPLEJO DE PARTIDA DE RUTENIO	202
FIGURA 121 ESPECTRO DE RMN 1H DEL $Fe_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-I)_2Cl_2$	203

<i>FIGURA 122 ESPECTRO DE RMN ¹H DEL [Fe₂(μ-Cl)₃(TRIPHOS-II)₂]Cl₂</i>	204
<i>FIGURA 123 ESPECTRO RMN ¹H [Fe₂(μ-Cl)₃(TETRAPHOS)]Cl₂</i>	205
<i>FIGURA 124 ESPECTRO DE ¹H RMN DEL [Fe₂(μ-Cl)₃(TACN)₂]Cl₂</i>	206

LISTA DE TABLAS

<i>TABLA 1 MOMENTOS DIPOLARES (μ) ENERGÍA DE TRANSICIÓN ELECTRÓNICA (Ω_0) E HIPERPOLARIZABILIDADES DE COMPUESTOS CH_3O^- Y NO_2^- SUSTITUIDOS QUE MUESTRAN EL EFECTO DE LA LONGITUD DE LA CONJUGACIÓN SOBRE LAS NO LINEALIDADES ÓPTICAS.</i>	29
<i>TABLA 2 HIPERPOLARIZABILIDAD DE SEGUNDO ORDEN PARA ALGUNOS OLIGÓMEROS DE FERROCENO.</i>	43
<i>TABLA 3 ABSORCIÓN DE TRANSFERENCIA DE CARGA M-L Y DATOS DE HRS PARA LAS SALES COMPLEJAS 1-15</i>	46
<i>TABLA 4 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO DEL ESPECTRO DE MASAS DE LA ESPECIE $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}$</i>	92
<i>TABLA 5 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO OBTENIDO PARA $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$</i>	98
<i>TABLA 6 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO PARA EL COMPLEJO $[\text{Ru}(\text{TETRAPHOS})\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}\text{Cl}]\text{Cl}$</i>	103
<i>TABLA 7 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO DEL COMPLEJO $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_2$</i>	106
<i>TABLA 8 PATRÓN FRAGMENTACIÓN DEL COMPLEJO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$</i>	110
<i>TABLA 9 COMPARACIÓN DE BANDAS DE IRTF PARA DERIVADOS DEL LIGANDO TRIPHOS-II</i>	110
<i>TABLA 10 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO DEL COMPLEJO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi)_3)_2]\text{Cl}_2$</i>	113
<i>TABLA 11 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO PARA EL COMPLEJO $\text{Ru}(\text{ME}_3\text{TACN})(\text{ME}_2\text{SO})\text{Cl}_2$</i>	118
<i>TABLA 12 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO PARA EL COMPLEJO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{ME}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2$</i>	122
<i>TABLA 13 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$</i>	147
<i>TABLA 14 DATOS ESPECTROSCÓPICOS DEL COMPLEJO OBTENIDO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$</i>	147
<i>TABLA 15 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO PARA EL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPBA})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$</i>	153
<i>TABLA 16 ESTRUCTURAS DE LOS FRACCIONAMIENTOS DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPA})(\text{TRIPHOS-II})_2\text{Cl}_4$</i>	158
<i>TABLA 17 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO DEL COMPLEJO OBTENIDO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TETRAPHOS})_2\text{Cl}_2$</i>	164
<i>TABLA 18 CUADRO COMPARATIVO PRINCIPALES BANDAS EN ESPECTROS DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER DE LOS COMPLEJOS $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}$ Y $[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-I})\text{BPA}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$</i>	167
<i>TABLA 19 FRAGMENTOS OBSERVADOS EN EL ESPECTRO DE MASAS DEL $[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-I})\text{BPA}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$</i>	169
<i>TABLA 20 COMPARACIÓN DE BANDAS DE IRTF PARA DERIVADO DE HIERRO CON TRIPHOS-II Y BPA</i>	170
<i>TABLA 21 FRAGMENTOS OBSERVADOS EN EL ESPECTRO DE MASAS DEL $[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-II})(\text{BPA})\text{Cl}_2]$</i>	172
<i>TABLA 22 COMPARACIÓN DE FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN EN ESPECTROS DE IRTF PARA SISTEMAS ESTRUCTURADOS DE FE Y RU CON PIRIDINAS CONJUGADAS</i>	179
<i>TABLA 23 FRAGMENTOS MOSTRADOS EN EL ESPECTRO DE MASAS DEL $[\text{Fe}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{ME}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2$</i>	192
<i>TABLA 24 FRAGMENTOS MOSTRADOS EN EL ESPECTRO DE MASAS DEL $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{ME}_3\text{TACN})_2\text{Cl}_4$</i>	196
<i>TABLA 25 COMPARACIÓN DE FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN $\nu\text{C}=\text{C}$ Y $\nu\text{C}=\text{N}$ EN SISTEMAS MOLECULARES DE ME_3TACN</i>	198

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1 SÍNTESIS DEL 1,2-BIS(4-PIRIDIL)ACETILENO (BPA).....	71
ESQUEMA 2 COMPARACIÓN DE REACTIVIDAD DE HIERRO Y RUTENIO FRENTE A FOSFINAS POLIDENTADAS.....	123
ESQUEMA 3 COMPARACIÓN DE REACTIVIDAD DE HIERRO Y RUTENIO FRENTE A LA CORONA DE NITRÓGENO.....	125
ESQUEMA 4 COMPLEJOS DE HIERRO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO Y NITRÓGENO	127
ESQUEMA 5 COMPLEJOS DE RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO Y NITRÓGENO	127
ESQUEMA 6 COMPUESTO REPORTADO POR HUTTNER Y COLABORADORES ⁷⁶	136
ESQUEMA 7 ESQUEMA DE LOS COMPLEJOS DE RUTENIO SINTETIZADOS POR FONTAL ⁶⁸	138
ESQUEMA 8 ESTUDIO DE REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[Ru_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-I)_2]Cl$ FRENTE A TBPE Y BPBA	174
ESQUEMA 9 ESTUDIO DE REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[Ru_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-II)_2]Cl$ FRENTE A BPA.....	175
ESQUEMA 10 ESTUDIO DE REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[Ru(TETRAPHOS)(DMSO)Cl]Cl$ FRENTE A TBPE.....	175
ESQUEMA 11 ESTUDIO DE REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[Fe_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-II)_2]Cl$ FRENTE A BPA.....	176
ESQUEMA 12 ESTUDIO DE REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[Fe_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-I)_2]Cl$ FRENTE A BPA.....	176
ESQUEMA 13 DE COMPLEJOS DERIVADOS DE $(Me_3TACN)FeCl_2$ ¹⁰⁶	187
ESQUEMA 14 ESQUEMA DE REACCIÓN DEL $[[9]ANES_3]Ru(DMSO)Cl_2$ ¹¹⁰	189
ESQUEMA 15 ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE Fe Y Ru CON LIGANDOS Me_3TACN FRENTE A TBPE	197

LISTA DE ECUACIONES

ECUACIÓN 1 SÍNTESIS DEL 1,4-BIS(4-PIRIDIL)BUTA-1,3-DI-INO (BPA)	74
ECUACIÓN 2 SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[Ru_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-I)_2]Cl$	88
ECUACIÓN 3 SÍNTESIS DEL COMPLEJO DE RUTENIO CON FOSFINAS TETRADENTADAS DESCRITA POR FONTAL	99
ECUACIÓN 4 SÍNTESIS DEL COMPLEJO $Fe_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-I)_2]Cl$	107
ECUACIÓN 5 SÍNTESIS DEL COMPLEJO $Ru(ME_3TACN)(DMSO)Cl_2$	115
ECUACIÓN 6 SÍNTESIS DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-BPBA)(TRIPHOS-I)_2Cl_4$	149
ECUACIÓN 7 SÍNTESIS DE COMPLEJO $Ru_2(\mu-BPA)(TRIPHOS-II)_2Cl_4$	154
ECUACIÓN 8 SÍNTESIS DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-TBPE)(TETRAPHOS)_2Cl_2$	160
ECUACIÓN 9 SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[Fe(TRIPHOS-I)(BPA)_2Cl]Cl_2$	169
ECUACIÓN 10 SÍNTESIS DEL $[Fe_2(\mu-TBPE)(ME_3TACN)_2]Cl_2$	190
ECUACIÓN 11 SÍNTESIS DEL COMPLEJO DE RUTENIO CON LIGANDOS TIPO CORONA DE NITRÓGENO.....	193
ECUACIÓN 12 SÍNTESIS DEL COMPLEJO DE PARTIDA DICLOROTETRADIMETILSULFÓXIDO RUTENIO(II)	201

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN GENERAL

EL FENÓMENO DE LA ELECTRICIDAD Y DEL MAGNETISMO HA CAUTIVADO LA IMAGINACIÓN Y HA SIDO EL FACTOR DE DESARROLLO DE LA HUMANIDAD DESDE SU DESCUBRIMIENTO, HASTA EL PUNTO QUE ES CASI IMPOSIBLE CONCEBIR LA SOCIEDAD MODERNA SIN CONSIDERAR LOS EFECTOS QUE SE DERIVAN DE ESTOS FENÓMENOS, UNA DE LAS CONSECUENCIAS DE TANTA TECNOLOGÍA ES EL USO EXCESIVO DE COMBUSTIBLES FÓSILES QUE GENERAN ALTOS NIVELES DE CONTAMINACIÓN AMBIENTAL, POR LO QUE EN LA ACTUALIDAD SE BUSCAN ALTERNATIVAS ENERGÉTICAS QUE DISMINUYAN EL IMPACTO AMBIENTAL GENERANDO LOS MISMAS VENTAJAS. EN EL CASO DE LA ELECTRICIDAD, LAS TENDENCIAS ACTUALES SUGIEREN EL USO DE LA LUZ, EN LUGAR DE ÉSTA, TENIENDO SU MAYOR APLICACIÓN EN EL ÁREA DE INFORMÁTICA Y POTENCIALMENTE EN LAS COMUNICACIONES ÓPTICAS, MIENTRAS QUE EN EL CASO DE LOS COMBUSTIBLES LA TENDENCIA ES GENERAR SISTEMAS QUE SEAN BIODEGRADABLES O RECICLABLES. EL DESCUBRIMIENTO, EN LA DÉCADA DE LOS OCHENTA, DE MATERIALES MOLECULARES CON PROPIEDADES TRADICIONALMENTE RELACIONADAS CON LOS METALES, TALES COMO SUPERCONDUCTIVIDAD¹ Y MAGNETISMO² HA ESTIMULADO EL INTERÉS CIENTÍFICO EN ESTA ÁREA DE CONOCIMIENTO. EN ESTE SENTIDO, UNA DE LAS ÁREAS QUE HA GENERADO MAYOR INTERÉS HA SIDO LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN Y ORGANOMETÁLICA^{3,4}, EN CUYO CAMPO SE HAN LOGRADO GRANDES AVANCES TANTO EN LA RAMA SINTÉTICA COMO EN LAS APLICACIONES TECNOLÓGICAS GENERADAS CON ESTE TIPO DE COMPUESTOS.

I.1 CONSIDERACIONES GENERALES DE ÓPTICA NO LINEAL

AL INTERACCIONAR LA LUZ CON LA MATERIA SE PRODUCE UNA ALTERACIÓN EN LA DENSIDAD ELECTRÓNICA, LA CUAL TRAE COMO CONSECUENCIA LAS CONOCIDAS TRANSICIONES ELECTRÓNICAS. ESTAS TRANSICIONES ELECTRÓNICAS SON REGISTRADAS EN LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN, QUE ESTÁN CONSTITUIDOS POR BANDAS DE ABSORCIÓN. EXISTEN VARIOS MATERIALES (ORGÁNICOS E INORGÁNICOS) QUE EXPERIMENTAN ESTE COMPORTAMIENTO Y TODOS TIENEN LA CARACTERÍSTICA DE ESTAR CONSTITUIDOS POR COMPUESTOS CON TRANSFERENCIA DE CARGA. ENTRE LAS UTILIDADES QUE SE HAN ENCONTRADO PARA ESTE TIPO DE MATERIALES ESTÁ LA ÓPTICA NO LINEAL. LA BASE MOLECULAR DE UN COMPUESTO DE TRANSFERENCIA DE CARGA CONSISTE EN UN DADOR Y UN ACEPTOR DE DENSIDAD ELECTRÓNICA, CAPACES DE FORMAR CATIONES Y ANIONES RADICALES ESTABLES Y, EN ESTADO SÓLIDO, ESTOS COMPUESTOS DEBEN PRESENTAR EL APILAMIENTO ADECUADO PARA QUE PUEDA PRODUCIRSE LA CONDUCCIÓN ELÉCTRICA.

EL ESTUDIO DE ESTE CAMPO SE TRANSFORMÓ EN 1973 CON EL DESCUBRIMIENTO DE LA ELEVADA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y EL COMPORTAMIENTO METÁLICO DEL COMPUESTO MONODIMENSIONAL DE TRANSFERENCIA DE CARGA FORMADO POR EL DADOR TETRATIOFULVENO (TTF) Y EL ACEPTOR 7,7,8,8-TETRACIANOQUINODIMETANO (TCNQ)⁵ (FIGURA 1).

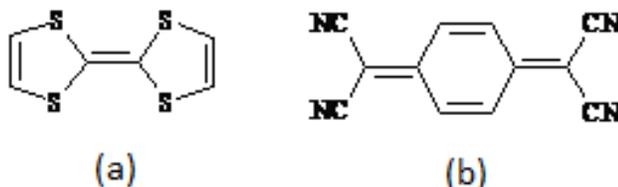


FIGURA 1 (A) TETRATIOFULVENO (TTF) (B) TETRACIANOQUINODIMETANO (TCNQ)

UNA DE LAS GRANDES VENTAJAS QUE OFRECE ESTE TIPO DE COMPUESTOS ES LA POSIBILIDAD DE MODULAR DICHAS PROPIEDADES MEDIANTE LA INTRODUCCIÓN DE SUSTITUYENTES Y/O HETEROÁTOMOS. POR OTRA PARTE, EN EL CASO DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN, SE COMBINAN LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y ÓPTICAS DE LOS METALES CON LAS VENTAJAS DE LOS COMPUESTOS MOLECULARES ORGÁNICOS ANTES MENCIONADOS, LO QUE CONDUCE A UNA NUEVA GENERACIÓN DE COMPUESTOS.

EN GENERAL, UN CONDUCTOR MOLECULAR U ORGÁNICO REQUIERE, EN PRIMER LUGAR, LA EXISTENCIA DE MOLÉCULAS CARGADAS EN EL SÓLIDO Y, EN SEGUNDO LUGAR, LA POSIBILIDAD DE LA DESLOCALIZACIÓN DE DICHAS CARGAS ENTRE LAS ENTIDADES MOLECULARES. EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LOS DIFERENTES COMPUESTOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA QUE SE FUERON OBTENIENDO PERMITIÓ ESTABLECER UNA SERIE DE REQUISITOS, TANTO DE TIPO ESTRUCTURAL COMO ELECTRÓNICO, A TENER EN CUENTA EN EL DISEÑO DE NUEVOS COMPUESTOS CON ESTA PROPIEDAD.

EN FUNCIÓN DE ESTAS CARACTERÍSTICAS SE PUEDE PLANTEAR EL DISEÑO DE ESTRUCTURAS MOLECULARES QUE POSEAN ESTA CUALIDAD Y MEJORAR ASÍ LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS MATERIALES CON MIRAS DE GENERAR APLICACIONES TECNOLÓGICAS. PARA DISEÑAR ESTE TIPO DE ESTRUCTURAS ES NECESARIO CONOCER LOS FACTORES QUE AFECTAN LA RESPUESTA ÓPTICA NO LINEAL DE UN MATERIAL.

POR LO GENERAL, PARA COMPUESTOS DE COORDINACIÓN Y ORGANOMETÁLICOS EL TRABAJO CON MATERIALES CON RESPUESTA ÓPTICA NO LINEAL SE HA BASADO EN DETERMINAR SI HAY TRANSFERENCIA DE CARGA EN LOS COMPUESTOS Y MEDIR LA RESPUESTA ÓPTICA NO LINEAL, SIENDO MUY POCOS LOS ESTUDIOS SISTEMÁTICOS QUE PERMITAN ESTABLECER RELACIONES DE LA RESPUESTA ONL Y LA ESTRUCTURA MOLECULAR⁶.

SIN EMBARGO, PARA MOLÉCULAS ORGÁNICAS ESTO HA SIDO ESTUDIADO CON MAYOR DETALLE Y, COMO LOS COMPUESTOS DE METALES DE TRANSICIÓN PUEDEN RESULTAR DE LA INTERACCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS Y LOS METALES, SE PUEDEN ASUMIR QUE ESTOS COMPLEJOS POSEEN MUCHAS DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS. LAS DIFERENCIAS SE ENCUENTRAN AL EVALUAR LAS INTERACCIONES ADICIONALES METAL – LIGANDO, DE LAS CUALES SE SABE QUE PUEDEN AUMENTAR LA RESPUESTA EN ONL, ESTA PROPIEDAD DEPENDE DE FACTORES ESTRUCTURALES LOS CUALES A LA FECHA HAN SIDO POCO ESTUDIADOS.

PARA QUE UN COMPUESTO, TANTO ORGÁNICO, COMO DE COORDINACIÓN U ORGANOMETÁLICO POSEA ESTE TIPO DE PROPIEDADES DEBE POSEER UNA SERIE DE CARACTERÍSTICAS, COMO SON, LA PRESENCIA DE UN CENTRO DADOR Y ACEPTOR DE DENSIDAD ELECTRÓNICA UNIDOS A TRAVÉS DE UN SISTEMA CONJUGADO Y UN MOMENTO DIPOLAR DISTINTO DE CERO, ENTRE OTRAS (FIGURA 2).

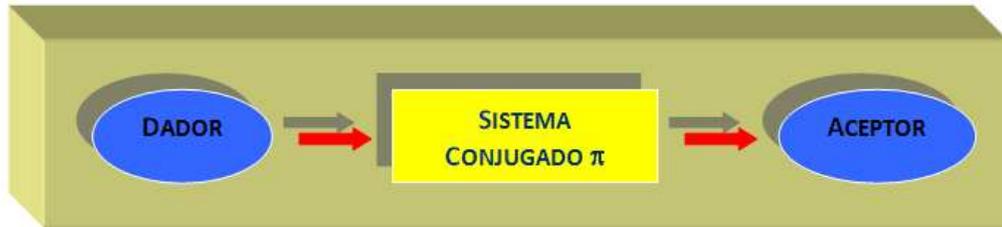


FIGURA 2 ESTRUCTURA GENERAL DE COMPUESTOS CON PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES

I.1.1 ORIGEN DE LOS EFECTOS DE ÓPTICA NO LINEAL.

EL DESCUBRIMIENTO DE LOS FENÓMENOS DE ÓPTICA NO LINEAL SE DA CON LA APARICIÓN EN LA DÉCADA DE LOS 60 DEL RAYO LÁSER. LA IMPORTANCIA DE ESTE DESCUBRIMIENTO RADICA EN EL ESTUDIO DE LAS DESVIACIONES DEL COMPORTAMIENTO LINEAL GOBERNADO POR LAS LEYES DE LA FÍSICA CLÁSICA Y EN LAS APLICACIONES TECNOLÓGICAS QUE SE DERIVAN. ENTRE OTRAS APLICACIONES, HAY QUE DESTACAR LA FABRICACIÓN DE PROCESADORES ÓPTICOS DE SEÑALES, GENERADORES DE NUEVAS FRECUENCIAS LÁSER E INTERRUPTORES ÓPTICOS.

EL FENÓMENO DE ÓPTICA NO LINEAL SE GENERA POR LA INTERACCIÓN DE UN HAZ DE LUZ DE ALTA INTENSIDAD (LÁSER) CON UN MATERIAL QUE POSEA UNA RESPUESTA ÓPTICA NO LINEAL Y DA COMO RESULTADO LA GENERACIÓN DE NUEVOS CAMPOS ELECTROMAGNÉTICOS. ESTE FENÓMENO SE PRODUCE PORQUE AL PASAR LA LUZ A TRAVÉS DEL MATERIAL, EL CAMPO ELECTROMAGNÉTICO INTERACCIONA CON LAS CARGAS INHERENTES DE ÉSTE, PUDIENDO PRODUCIR UNA ALTERACIÓN DE LA FASE, FRECUENCIA, AMPLITUD Y/O POLARIZACIÓN DE LA RADIACIÓN INCIDENTE.

LA EXISTENCIA DE PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES FUE OBSERVADA POR PRIMERA VEZ EN CRISTALES INORGÁNICOS TALES COMO CUARZO, LiNbO_3 , KH_2PO_4 Y POSTERIORMENTE LOS SEMICONDUCTORES INORGÁNICOS TALES COMO GaAs o InSb. LUEGO SE PRESENTAN LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS COMO UNA ALTERNATIVA A LOS ANTERIORES POR SU BAJO COSTO, RESPUESTA NO LINEAL MÁS RÁPIDA Y SU MAYOR FLEXIBILIDAD SINTÉTICA.

FINALMENTE, LA INTRODUCCIÓN DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS HA AMPLIADO ESTA ÁREA DE CONOCIMIENTO COMO CONSECUENCIA DE LA VERSATILIDAD INTRÍNSECA DE ESTOS SISTEMAS: DIVERSIDAD DE METALES, ESTADOS DE OXIDACIÓN ACCESIBLES, LIGANDOS, GEOMETRÍAS, SOLUBILIDAD, ENTRE OTROS.

A NIVEL MOLECULAR EL CAMPO ELÉCTRICO, E , DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA INTERACCIONA O SE ACOPLA CON LOS ELECTRONES DE UNA MOLÉCULA. ESTA INTERACCIÓN ORIGINA UN DESPLAZAMIENTO INSTANTÁNEO DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA, QUE PRODUCE UNA SEPARACIÓN DE CARGAS, ES DECIR UNA POLARIZACIÓN, P , QUE SE TRADUCE EN UN DIPOLO INSTANTÁNEO CON UN MOMENTO DIPOLAR INDUCIDO μ . PARA CAMPOS ELÉCTRICOS PEQUEÑOS EL MOMENTO DIPOLAR INDUCIDO ES PROPORCIONAL A LA INTENSIDAD DEL CAMPO:

$$\text{Polarización (P)} = \mu = \alpha E \quad (1)$$

DONDE LA CONSTANTE DE PROPORCIONALIDAD α SE DENOMINA POLARIZABILIDAD LINEAL DE LA MOLÉCULA. PARA UN DETERMINADO VALOR DEL CAMPO EXTERNO APLICADO, CUANTO MAYOR ES LA POLARIZABILIDAD, MAYOR ES EL MOMENTO DIPOLAR INDUCIDO. SI LA RESPUESTA ES INSTANTÁNEA, LA POLARIZACIÓN INDUCIDA TENDRÁ LA MISMA FRECUENCIA Y FASE QUE EL CAMPO EXTERNO APLICADO.

LOS EXPERIMENTOS DE ÓPTICA NO LINEAL SE REALIZAN SOBRE MATERIALES MACROSCÓPICOS, NO SOBRE MOLÉCULAS AISLADAS. EN ESTAS CONDICIONES DEFINIMOS LA POLARIZACIÓN P COMO EL MOMENTO DIPOLAR POR UNIDAD DE VOLUMEN, DE MODO QUE LA ECUACIÓN (1) CONDUCE A:

$$P = P_0 + \chi E \quad (2)$$

DONDE P_0 ES LA POLARIZACIÓN PERMANENTE DE LA MUESTRA Y χ ES LA SUSCEPTIBILIDAD LINEAL QUE REPRESENTA LA POLARIZABILIDAD LINEAL DE UN CONJUNTO DE MOLÉCULAS POR UNIDAD DE VOLUMEN.

CUANDO IRRADIAMOS UNA MOLÉCULA CON UNA RADIACIÓN QUE POSEA UN CAMPO ELÉCTRICO MUY INTENSO, POR EJEMPLO, UN LÁSER (LIGHT AMPLIFICATION BY STIMULATE EMISSION OF RADIATION), LA DEPENDENCIA DEL MOMENTO DIPOLAR INDUCIDO CON EL CAMPO ELÉCTRICO DEJA DE SER LINEAL. EN ESTE CASO LA POLARIZACIÓN MOLECULAR NO LINEAL PUEDE EXPRESARSE TAL Y COMO MUESTRA LA ECUACIÓN (3).

$$P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (3)$$

DONDE EL COEFICIENTE β REPRESENTA LA PRIMERA HIPERPOLARIZABILIDAD MOLECULAR (POLARIZABILIDAD DE SEGUNDO ORDEN), γ LA SEGUNDA HIPERPOLARIZABILIDAD MOLECULAR (POLARIZABILIDAD DE TERCER ORDEN), Y ASÍ SUCESIVAMENTE. CON EL AUMENTO DE LA INTENSIDAD DEL CAMPO APLICADO, LOS EFECTOS NO LINEALES SE HACEN CADA VEZ MÁS IMPORTANTES.

LA POLARIZABILIDAD DE UN MATERIAL MACROSCÓPICO CON RESPUESTA NO LINEAL SE MUESTRA EN LA ECUACIÓN (4), EN DONDE $\chi(N)$ ES LA SUSCEPTIBILIDAD NO LINEAL, DE ORDEN N.

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E_0 E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (4)$$

EN MATERIALES SÓLIDOS, PARA QUE LA HIPERPOLARIZACIÓN β SEA DISTINTA DE CERO, ES NECESARIO QUE EL MATERIAL CRISTALICE EN UN GRUPO ESPACIAL NO CENTROSIMÉTRICO. ESTE REQUISITO PUEDE EXPLICARSE TENIENDO EN CUENTA EL HECHO DE QUE SI APLICAMOS UN CAMPO $+E$ A UNA MUESTRA, DE ACUERDO CON LA ECUACIÓN (3), EL PRIMER TÉRMINO NO LINEAL INDUCIRÁ UNA POLARIZACIÓN $+\beta E^2$, MIENTRAS QUE SI SE APLICA UN CAMPO $-E$ LA POLARIZACIÓN QUE SE INDUCIRÁ SERÁ TAMBIÉN $+\beta E^2$, AUNQUE ESTA DEBERÍA SER $-\beta E^2$ COMO CONSECUENCIA DE QUE EL MATERIAL ES CENTROSIMÉTRICO. ESTA CONTRADICCIÓN SOLO PUEDE SER RACIONALIZADA SI $\beta = 0$ EN GRUPOS ESPACIALES CENTROSIMÉTRICOS.

TAL COMO HEMOS VISTO, UN CAMPO ELÉCTRICO OSCILANTE PUEDE INDUCIR UNA POLARIZACIÓN EN UNA DISTRIBUCIÓN ELECTRÓNICA, PERO ¿CÓMO AFECTA ESTO A LAS PROPIEDADES OBSERVABLES DE LA ÓPTICA NO LINEAL? EL DESPLAZAMIENTO DE LA DISTRIBUCIÓN ELECTRÓNICA DE SU POSICIÓN DE EQUILIBRIO (POLARIZACIÓN) INDUCIDO POR UN CAMPO ELÉCTRICO OSCILANTE (LÁSER) PUEDE SER VISTO COMO UN

DIPOLO CLÁSICO OSCILANTE QUE EMITE RADIACIÓN A LA FRECUENCIA DE OSCILACIÓN DE LA RADIACIÓN INCIDENTE. PARA UN MATERIAL QUE TIENEN PROPIEDADES ÓPTICAS LINEALES LA RADIACIÓN EMITIDA POR EL DIPOLO TIENE LA MISMA FRECUENCIA QUE LA RADIACIÓN INCIDENTE, TAL COMO SE REPRESENTA EN LA FIGURA 3.



FIGURA 3 MATERIAL QUE NO PRESENTA PROPIEDADES DE ÓPTICA NO LINEAL. EL HAZ EMITIDO POR ESTE MATERIAL TIENE LA MISMA FRECUENCIA QUE LA RADIACIÓN INCIDENTE.

PARA ANALIZAR EL EFECTO QUE SE PRODUCE CUANDO EN LUGAR DE UN MATERIAL LINEAL, UTILIZAMOS UN MATERIAL CON PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES, CONSIDEREMOS LA EXPRESIÓN DEL CAMPO ELÉCTRICO DE UNA RADIACIÓN EN UN PLANO SEGÚN LA ECUACIÓN (5):

$$E = E_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (5)$$

DONDE E_0 ES LA AMPLITUD Y ω ES LA FRECUENCIA DE LA RADIACIÓN INCIDENTE. SUSTITUYENDO LA EXPRESIÓN ANTERIOR EN LA ECUACIÓN (4) SE OBTIENE:

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t) + \dots \quad (6)$$

LA ECUACIÓN (6) SE SIMPLIFICA HACIENDO USO DE LAS PROPIEDADES TRIGONOMÉTRICAS DE LA FUNCIÓN COSENO, OBTENIENDO:

$$\cos^2(\omega t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega t) \quad (7)$$

$$\cos^3(\omega t) = \frac{1}{4} \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \cos(\omega t) \quad (8)$$

SUSTITUYENDO EN LAS IDENTIDADES TRIGONOMÉTRICAS (7) Y (8) EN LA ECUACIÓN (3), SE OBTIENE:

$$P = \alpha E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \beta E_0^2 + \frac{1}{2} \beta E_0^2 \cos(2\omega t) + \frac{1}{4} \gamma E_0^3 \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \gamma E_0^3 \cos(\omega t) + \dots \quad (9)$$

ORDENANDO TÉRMINOS SEMEJANTES EN LA ECUACIÓN (9), SE OBTIENE:

$$P = \frac{1}{2}\beta E_0^2 + \alpha E_0 \cos(\omega t) + \frac{3}{4}\gamma E_0^3 \cos(\omega t) + \frac{1}{2}\beta E_0^2 \cos(2\omega t) + \frac{1}{4}\gamma E_0^3 \cos(3\omega t) + \dots \quad (10)$$

SUSTITUYENDO EN LAS IDENTIDADES TRIGONOMÉTRICAS EN LA ECUACIÓN (6), SE OBTIENE:

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2}\chi^{(2)} E_0^2 + \frac{1}{2}\chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(2\omega t) + \frac{1}{4}\chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(3\omega t) + \frac{3}{4}\chi^{(3)} E_0^3 \cos(\omega t) + \dots \quad (11)$$

ORDENANDO TÉRMINOS SEMEJANTES, SE OBTIENE:

$$P = \{P_0 + \frac{1}{2}\chi^{(2)} E_0^2\} + \{\chi^{(1)} E_0 + \frac{3}{4}\chi^{(3)} E_0^3\} \cos(\omega t) + \frac{1}{2}\chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(2\omega t) + \frac{1}{4}\chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(3\omega t) + \dots \quad (12)$$

ESTA ECUACIÓN ES UNA DESCOMPOSICIÓN DE TODOS LOS TÉRMINOS QUE INTERVIENEN EN LA POLARIZACIÓN DE UN MATERIAL. EL PRIMER TÉRMINO SE DENOMINA POLARIZACIÓN ESTÁTICA, Y DEPENDE DEL CAMPO APLICADO PERO NO DE LA FRECUENCIA DE ESTE. EL SEGUNDO TÉRMINO POSEE LA MISMA FRECUENCIA DE LA RADIACIÓN INCIDENTE AL IGUAL QUE OCURRÍA EN EL CASO DE LOS MATERIALES QUE SE COMPORTAN DE FORMA LINEAL. LA CARACTERÍSTICA MÁS IMPORTANTE DE LA ECUACIÓN (12) SE PRODUCE EN EL TERCER Y CUARTO TÉRMINO, QUE INTRODUCE DOS NUEVAS FRECUENCIAS QUE SE HAN GENERADO Y QUE SON EL DOBLE Y EL TRIPLE RESPECTIVAMENTE DE LA FRECUENCIA DE LA RADIACIÓN INCIDENTE, COMO SE OBSERVA EN LA FIGURA 4.



FIGURA 4 MATERIAL CON PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE SEGUNDO ORDEN.

ASÍ PUES, TAL COMO SE ESQUEMATIZA EN LA FIGURA ANTERIOR, SI UN HAZ INTENSO DE LUZ ATRAVIESA UN MATERIAL CON PROPIEDADES DE ÓPTICA NO LINEAL DE SEGUNDO ORDEN, SE OBTIENE UN HAZ DE LUZ DE LA

MISMA FRECUENCIA QUE LA DE LA RADIACIÓN INCIDENTE Y OTRO HAZ DE LUZ CON UNA FRECUENCIA DOBLE QUE LA DE LA RADIACIÓN ORIGINAL.

EL PRIMERO DE ESTOS EFECTOS SE CONOCE COMO LA RECTIFICACIÓN ÓPTICA, MIENTRAS QUE EL SEGUNDO EFECTO RECIBE EL NOMBRE DE GENERACIÓN DEL SEGUNDO ARMÓNICO (SHG). EN ESTE PROCESO INTERACCIONAN TRES ONDAS, DEBIDO A QUE DOS FOTONES DE FRECUENCIA ω SE HAN COMBINADO PARA GENERAR UN ÚNICO FOTÓN DE 2ω .

POR ANALOGÍA CON ESTE DESARROLLO EL PROCESO DE TERCER ORDEN IMPLICA LA INTERACCIÓN DE CUATRO ONDAS Y SE PRODUCE LA GENERACIÓN DEL TERCER ARMÓNICO (THG). UNA VEZ DEFINIDAS CUALES SON LAS CARACTERÍSTICAS DE UN COMPUESTO CON PROPIEDADES DE ÓPTICA NO LINEAL, ES IMPORTANTE RESALTAR QUE A ESTOS MATERIALES SE LES DENOMINA CROMÓFOROS.

I.1.2 FACTORES QUE AFECTAN LA NO LINEALIDAD ÓPTICA

EL INTERCAMBIO ENTRE LA TRANSPARENCIA ÓPTICA Y LA EFICIENCIA EN LA GENERACIÓN DE ARMÓNICOS SECUNDARIOS ES UN PROBLEMA IMPORTANTE EN EL DISEÑO DE DISPOSITIVOS QUE USEN MATERIALES CON PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES. AMBAS, LA NO LINEALIDAD DE SEGUNDO ORDEN Y LA TRANSPARENCIA ÓPTICA ESTÁN AFECTADAS POR LA NATURALEZA DE LOS ENLACES CONJUGADOS, LA LONGITUD DE LA CONJUGACIÓN π , LA FUERZA DE LOS SUSTITUYENTES DADORES Y ACEPTORES DE ELECTRONES Y LA CONFORMACIÓN.

LONGITUD DE LA CONJUGACIÓN

HUIJTS Y HESSELINK⁷ REALIZARON UN ESTUDIO SISTEMÁTICO SOBRE UNA SERIE MOLÉCULAS ORGÁNICAS CONJUGADAS DISUSTITUIDAS, PARA ESTABLECER UNA RELACIÓN ENTRE LA LONGITUD DE LA CONJUGACIÓN Y LA HIPERPOLARIZABILIDAD.

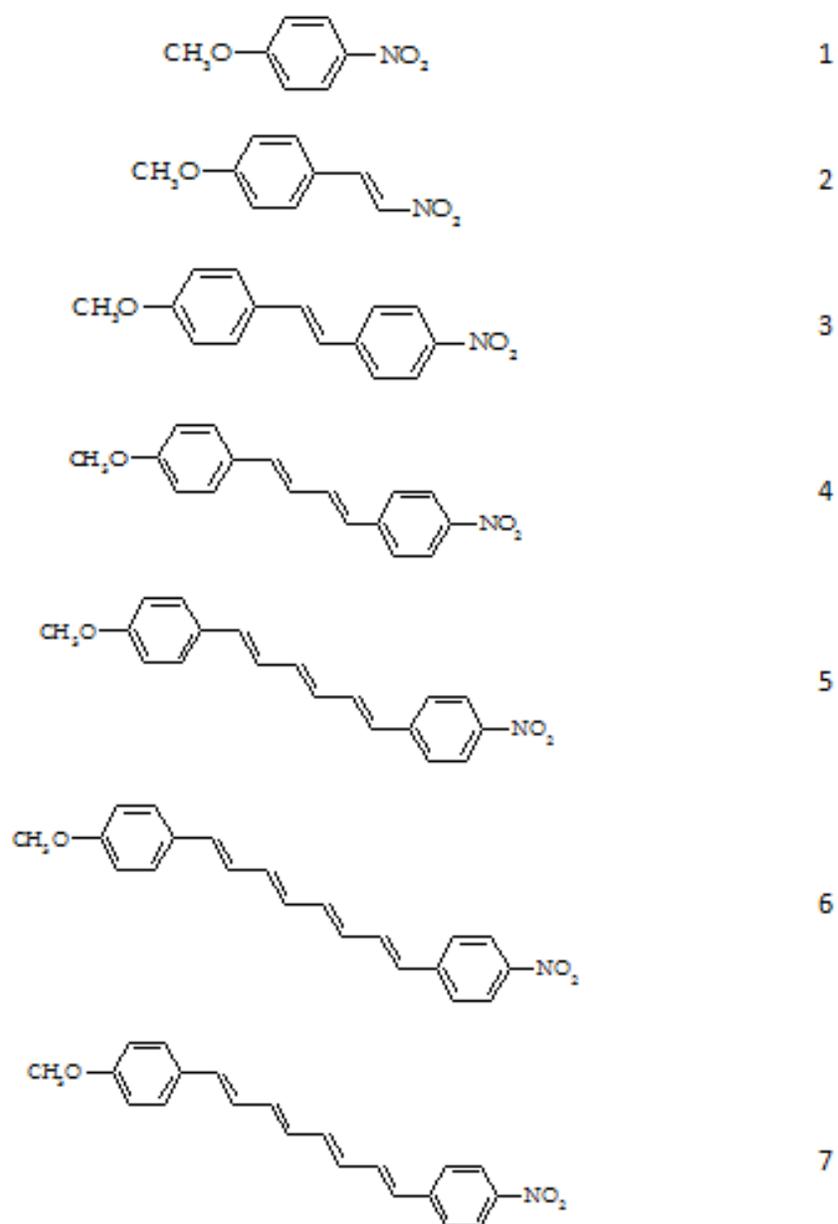


FIGURA 5 MOLÉCULAS PARA EL ESTUDIO SISTEMÁTICO DE LA LONGITUD DE LA CADENA CONJUGADA Y LA NO LINEALIDAD ÓPTICA.

TABLA 1 MOMENTOS DIPOLARES (μ) ENERGÍA DE TRANSICIÓN ELECTRÓNICA (Ω_0) E HIPERPOLARIZABILIDADES DE COMPUESTOS CH_3O - Y NO_2^- SUSTITUIDOS QUE MUESTRAN EL EFECTO DE LA LONGITUD DE LA CONJUGACIÓN SOBRE LAS NO LINEALIDADES ÓPTICAS.

COMPUESTO	Nº DE ENLACES π	Ω_0 (eV)	μ (Δ)	$\mu\beta$ (10^{46} ESU)	β (10^{30} ESU)	β_0 (10^{30} ESU)
1	2	4.08	4.9	0.30	6	8
2	3	3.58	5.5	0.64	12	12
3	5	3.45	5.7	4.6	81	78
4	6	3.16	6.0	8.1	135	106
5	7	3.02	6.6	18.1	274	188
6	8	2.88	6.7	24.6	367	211
7	9	2.85	7.0	43.6	623	340

LA LONGITUD DE LA CONJUGACIÓN π TIENE UN EFECTO MUY SIGNIFICATIVO SOBRE LA MAGNITUD DE LA HIPERPOLARIZABILIDAD. DESDE EL PUNTO DE VISTA DEL INTERCAMBIO EFICIENCIA-TRANSPARENCIA, AUNQUE β AUMENTA NOTABLEMENTE CON EL INCREMENTO DE LA LONGITUD DE LA CONJUGACIÓN π , DICHO AUMENTO EN LA CONJUGACIÓN CAUSA LA PÉRDIDA DE LA TRANSPARENCIA ÓPTICA.

FUERZA DE LOS GRUPOS DADORES Y ACEPTORES

UN EQUIPO DE INVESTIGACIÓN DE DU PONT⁸ REALIZÓ UN EXTENSO ESTUDIO PARA DETERMINAR LA RELACIÓN ENTRE LAS ESTRUCTURAS DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS Y LAS NO LINEALIDADES ÓPTICAS INTRÍNECAS. DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES SE DELINEARON LAS SIGUIENTES CONCLUSIONES:

- LOS BENCENOS PARA-DISUSTITUIDOS MUESTRAN UN SIGNIFICATIVO INCREMENTO EN β SOBRE LA SUMA DE LOS BENCENOS MONOSUSTITUIDOS DEBIDO A LA TRANSFERENCIA DE CARGA.
- LAS EFICIENCIAS DE LOS GRUPOS ACEPTORES AUMENTA EN EL ORDEN DE SO_2CH_3 , CN, CHO, COCF_3 , NO, NO_2 , $\text{CHC}(\text{CN})_2$ Y $\text{C}_2(\text{CN})_2$.

- c. CON EL NO_2 COMO GRUPO ACEPTOR, LAS EFICIENCIAS RELATIVAS DE VARIOS GRUPOS DADORES EN ORDEN CRECIENTE SON: $\text{OH} < \text{Br} < \text{OC}_6\text{H}_5 < \text{OCH}_3 < \text{SCH}_3 < \text{N}_2\text{H}_3 < \text{NH}_2 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$.
- d. LA MAGNITUD DE LAS NO LINEALIDADES ÓPTICAS DEPENDEN DE LA FUERZA DE LOS GRUPOS DADOR-ACEPTOR, Y LA MEJOR COMBINACIÓN PROPORCIONA UN AUMENTO DE ALREDEDOR DE 10 VECES DE β . EL GRUPO CHO ES MEJOR QUE EL GRUPO CN, MIENTRAS QUE EL NO Y EL NO_2 TIENEN CASI EL MISMO EFECTO.
- e. LOS VALORES DE β SON BASTANTE GRANDES PARA BENZENOS DISUSTITUIDOS CON $\text{CHC}(\text{CN})_2$, $\text{C}_2(\text{CN})_2$ Y $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.
- f. EL VALOR DE β DE UN TOLANO SUSTITUIDO POR GRUPOS DADOR-ACEPTOR, ES CERCA DE LA MITAD DEL RESPECTIVO ESTILBENO, PORQUE EL ACETILENO DISMINUYE LA CONJUGACIÓN DE LOS GRUPOS ACEPTOR-DADOR.
- g. LA TRANSFERENCIA DE CARGA POR MEDIO DE BIFENILO PROMUEVE COPLANARIDAD.

NATURALEZA DE LA SECUENCIA DE ENLACES π

LA NATURALEZA DEL ENLACE π CONJUGADO AFECTA SIGNIFICATIVAMENTE LA MAGNITUD DE LAS NO LINEALIDADES ÓPTICAS. EL EFECTO DE LA HIBRIDIZACIÓN DEL ORBITAL Y DE LA ALTERNACIÓN DEL ENLACE SOBRE LOS VALORES DE μ , α , β Y γ HA SIDO ESTUDIADA, OBSERVÁNDOSE QUE LOS COMPUESTOS CON DOBLES ENLACES PRESENTAN VALORES DE ALREDEDOR 40% A 50% MÁS GRANDES QUE LOS COMPUESTOS CON TRIPLES ENLACES⁸. LA PÉRDIDA DE EFECTIVIDAD EN LA DESLOCALIZACIÓN π PUEDE SER DEBIDO A LA DIFERENCIA DE ENERGÍA DE LOS ORBITALES sp , DE LOS CARBONOS ACETILENOS, CON LOS ORBITALES sp^2 DE LOS CARBONOS FENILOS. ESTO INDICA QUE EL TRIPLE ENLACE INTRODUCE UNA HETEROGENEIDAD ESTRUCTURAL Y ELECTRÓNICA EN EL SISTEMA π -CONJUGADO, QUE CAUSA UNA DISMINUCIÓN EN LOS VALORES DE β .

LA CONFIGURACIÓN ESPACIAL QUE ADOPTA LA SECUENCIA DE DOBLES ENLACES TAMBIÉN TENDRÁ INFLUENCIA SOBRE LAS HIPERPOLARIZACIONES. POR LO GENERAL, LAS CONFIGURACIONES CIS TIENEN MENORES RESPUESTAS QUE LAS CONFIGURACIONES TRANS, DEBIDO A QUE LA DISTANCIA ENTRE EL GRUPO DADOR Y

ACEPTOR DE DENSIDAD ELECTRÓNICA SE ACORTA (FIGURA 6), LO QUE GENERA UNA DISMINUCIÓN EN EL MOMENTO DIPOLAR DE LA MOLÉCULA Y, POR ENDE, UNA DISMINUCIÓN EN LA HIPERPOLARIZABILIDAD MOLECULAR. ESTE ESTUDIO FUE REALIZADO POR WHANG Y COLABORADORES⁹ EN MOLÉCULAS CON SISTEMAS CONJUGADOS AZOBENCÉNICOS.

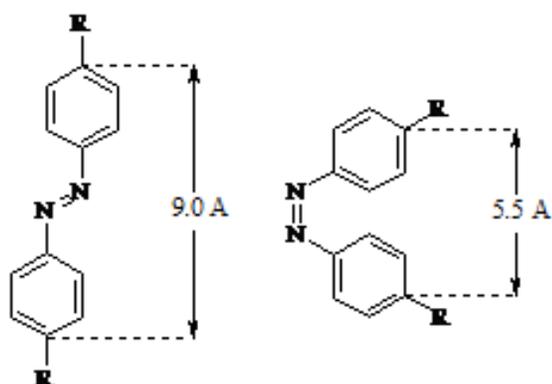


FIGURA 6 DISMINUCIÓN DEL MOMENTO DIPOLAR EN SISTEMAS CONJUGADOS POR CAMBIOS EN LAS CONFIGURACIONES CIS O TRANS.

SUSTITUCIÓN

OTRO FACTOR IMPORTANTE A CONOCER ES EL EFECTO DE HETEROÁTOMOS SOBRE LOS SISTEMAS P-CONJUGADOS. LOS HETEROÁTOMOS Y GRUPOS SUSTITUIDOS A LOS LADOS DE LOS DERIVADOS DE BENCENO Y ESTILBENO MUESTRAN REDUCCIÓN DE LAS NO LINEALIDADES ÓPTICAS, DEBIDO A LA SUSTITUCIÓN.

NICOUD Y TWIEG¹⁰ REPORTARON LAS HIPERPOLARIZABILIDADES DE HETEROCICLOS ANÁLOGOS A BENCENOS Y ESTILBENOS SUSTITUIDOS POR GRUPOS DADORES Y ACEPTORES. SE ENCONTRÓ QUE LAS HIPERPOLARIZABILIDADES DE ESTOS DERIVADOS FUERON INFLUENCIADAS POR LA LOCALIZACIÓN DEL ÁTOMO DE NITRÓGENO.

UN DESPLAZAMIENTO HIPSOCRÓMICO DE ALREDEDOR DE 30nm/N SE PRESENTÓ PARA LOS DERIVADOS DE P-NITROANILINA.

LOS VALORES DE β DE LOS ANÁLOGOS DE ESTILBENO CAMBIAN SIGNIFICATIVAMENTE CON LA INCORPORACIÓN DE UN ÁTOMO DE NITRÓGENO EN AMBOS ANILLOS FENILOS, O TAMBIÉN EN EL PUENTE P-CONJUGADO. ADICIONALMENTE LOS MÁXIMOS DE ABSORCIÓN ESPECTRAL Y LOS MOMENTOS DIPOLARES TAMBIÉN SE VIERON AFECTADOS.

1.2 CONSIDERACIONES GENERALES DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

EN LOS ÚLTIMOS AÑOS LA SÍNTESIS Y DESARROLLO DE COMPLEJOS DE COORDINACIÓN DERIVADOS DE METALES TRANSICIÓN HA ADQUIRIDO UNA GRAN IMPORTANCIA, YA QUE ESTOS TIENEN UNA GRAN UTILIDAD A NIVEL BIOLÓGICO, CATALÍTICO, ACADÉMICO Y EN EL CAMPO DE LA FÍSICA. ALGUNAS DE LAS APLICACIONES MÁS RECIENTES Y DE GRAN REPUNTE ES EL USO DE DICHOS COMPUESTOS COMO COMPLEJOS ANTITUMORALES Y COMO POTENCIALES MATERIALES CON ACTIVIDAD ÓPTICA NO LINEAL. EN EL CAMPO DE LA MEDICINA, YA SE HAN PROBADO CON GRAN ÉXITO ALGUNOS COMPLEJOS DE PLATINO Y ORO, DONDE LOS LIGANDOS EN ESTUDIO SON DERIVADOS DE PIRIDINA Y EN ALGUNOS CASOS TIENEN HETEROÁTOMOS DE NITRÓGENO Y FÓSFORO. EN EL ÁMBITO FÍSICO EXISTEN MUCHOS TRABAJOS UTILIZANDO AL HIERRO Y RUTENIO COMO CENTRO METÁLICO PARA ESTUDIO DE ÓPTICA NO LINEAL, CON BUENOS RESULTADOS, POR ÚLTIMO, CATALÍTICAMENTE EXISTEN VARIOS EJEMPLOS DE HIDROGENACIÓN CATALÍTICA CON COMPLEJOS DERIVADOS DE LIGANDOS FOSFINAS DONDE EL CENTRO METÁLICO POR PREFERENCIA ES EL RUTENIO¹¹.

EL DESARROLLO DE ESTOS COMPUESTOS BASA SUS FUNDAMENTOS EN LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN, QUE ESTUDIA LA INTERACCIÓN DE CENTROS METÁLICOS CON DIFERENTES TIPOS DE LIGANDOS. ESTOS LIGANDOS, INTERACCIONAN CON LOS METALES A TRAVÉS DE PARES DE ELECTRONES LIBRES QUE POSEEN EN ALGUNOS DE SUS ÁTOMOS CONSTITUYENTES. LOS LIGANDOS NO SON MÁS QUE COMPUESTOS ORGÁNICOS O INORGÁNICOS, IÓNICOS O NEUTROS, QUE TIENEN LA CAPACIDAD DE FORMAR UN ENLACE CON UN CENTRO METÁLICO. ALGUNOS DE ESTOS LIGANDOS TIENDEN A MOSTRAR UN COMPORTAMIENTO PARTICULAR (ELECTRÓNICO, ÓPTICO O MAGNÉTICO) QUE SE VE INTENSIFICADO POR LA INTERACCIÓN CON UN CENTRO METÁLICO. ES POR ESTO QUE LOS COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS Y DE COORDINACIÓN JUEGAN UN PAPEL IMPORTANTE EN DIFERENTES ÁREAS DE APLICACIÓN.

GENERALMENTE, EL CENTRO METÁLICO ESTÁ CONSTITUIDO POR ELEMENTOS DE TRANSICIÓN (O METALES DE TRANSICIÓN), QUE SON ELEMENTOS QUE FORMAN AL MENOS UN IÓN QUE TENGA UN ORBITAL d PARCIALMENTE LLENO DE ELECTRONES. LOS LANTÁNIDOS Y ACTÍNIDOS EN LOS CUALES SE COMIENZA A LLENAR UN ORBITAL f SUELEN TAMBIÉN SER CONSIDERADOS DE TRANSICIÓN, SIN EMBARGO, LOS COMPLEJOS DE ESTOS METALES NO HAN SIDO MUY ESTUDIADOS Y PRESENTAN UNA ESTABILIDAD LIMITADA. DE ESTOS ELEMENTOS AQUELLOS QUE SE ENCUENTRAN EN EL BLOQUE d SUELEN SER LLAMADOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN EXTERNA O MÁS FRECUENTEMENTE SÓLO ELEMENTOS DE TRANSICIÓN Y A LOS DEL BLOQUE f ELEMENTOS DE TRANSICIÓN INTERNA¹².

LOS METALES DE TRANSICIÓN NO SOLO SON CAPACES DE DESEMPEÑAR DIVERSAS FUNCIONES ESENCIALES EN LOS SISTEMAS BIOLÓGICOS, SINO QUE ADEMÁS PUEDEN SER UTILIZADOS EN DIVERSAS ÁREAS DE LA CIENCIA, TALES COMO MEDICINA, FARMACOLOGÍA, ECOLOGÍA, AGRICULTURA, GANADERÍA Y EN EL ÁREA DE LA TECNOLOGÍA, LA METALURGIA E INFORMÁTICA. MUCHOS COMPUESTOS DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN SON COLOREADOS Y PARAMAGNÉTICOS DEBIDO A LOS ELECTRONES DESAPAREADOS. ADEMÁS, DEBIDO A QUE LOS ORBITALES INTERNOS d SON ENERGÉTICAMENTE CERCANOS AL ORBITAL s DEL NIVEL EXTERIOR, LOS ELECTRONES ns Y $(n-1)d$ ESTÁN INVOLUCRADOS EN LA FORMACIÓN DE COMPUESTOS. CON EXCEPCIÓN DEL ZINC, EL CADMIO Y LOS ELEMENTOS DEL GRUPO IIB, TODOS LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN PRESENTAN MÁS DE UN ESTADO DE OXIDACIÓN EN LA FORMACIÓN DE COMPUESTOS.

EL TAMAÑO Y LA DISPONIBILIDAD DE LOS ORBITALES d PARA EL ENLACE, EXPLICA LA PRONUNCIADA TENDENCIA DE LA MAYORÍA DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN A FORMAR NUMEROSOS IONES COMPLEJOS ESTABLES. EN RESUMEN PODEMOS DECIR ENTONCES QUE, LOS METALES DE TRANSICIÓN POR DISPONER DE ORBITALES d PARCIALMENTE LLENOS, SE CARACTERIZAN POR PRESENTAR VARIOS ESTADOS DE OXIDACIÓN, SUS COMPUESTOS SON COLOREADOS, MUCHOS DE SUS COMPUESTOS SON PARAMAGNÉTICOS, FORMAN COMPLEJOS CON UNA GRAN VARIEDAD DE LIGANDOS, SUS COMPUESTOS POSEEN PROPIEDADES CATALÍTICAS Y ALGUNOS SON FOTOLUMINISCENTES¹³.

I.2.1 QUÍMICA DEL HIERRO

EL HIERRO ES EL SEGUNDO METAL MÁS ABUNDANTE EN EL PLANETA DESPUÉS DEL ALUMINIO, SE PRESUME INCLUSO DE SU ABUNDANCIA EN EL UNIVERSO DEBIDO A QUE SE HA ENCONTRADO COMPUESTOS DE ESTE EN METEORITOS. ES CONOCIDO DESDE TIEMPOS REMOTOS EN LOS QUE SE USABA PARA LA CONFECCIÓN DE HERRAMIENTAS Y ARTEFACTOS PRIMITIVOS. SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA FORMANDO PARTE DE NUMEROSOS MINERALES, ENTRE ELLOS MUCHOS ÓXIDOS, Y RARAMENTE SE ENCUENTRA LIBRE. EL HIERRO PURO ES UN METAL NO MUY DURO DE COLOR BLANCO Y BRILLANTE, BASTANTE REACTIVO QUE SE OXIDA CON FACILIDAD Y SE DISUELVE FÁCILMENTE EN ÁCIDOS MINERALES DILUIDOS. POSEE DIVERSOS ESTADOS DE OXIDACIÓN PERO LOS MÁS COMUNES SON +2 Y EL +3. EN EL ESTADO +2 DE CONFIGURACIÓN d^6 FORMA SALES CON CUALQUIER ANIÓN ESTABLE, GENERALMENTE DE COLOR VERDE. LA MAYORÍA DE LOS COMPLEJOS SON OCTAÉDRICOS Y SE PUEDEN OXIDAR FÁCILMENTE A COMPLEJOS FÉRRICOS DEPENDIENDO DEL LIGANDO. PARA EL Fe^{+2} SE REQUIEREN DE CAMPOS LIGANDOS BASTANTE FUERTES PARA PRODUCIR EL APAREAMIENTO DE LOS ESPINES. LOS LIGANDOS π COMO LAS FOSFINAS SUSTITUIDAS, ARSINAS, Y EN GENERAL MOLÉCULAS CON ORBITALES π DESLOCALIZADOS COMO LA PIRIDINA PUEDEN ESTABILIZAR LOS ESTADOS BAJOS DE OXIDACIÓN.

ESTA PROPIEDAD SE ASOCIA CON EL HECHO DE QUE ADEMÁS DE ELECTRONES NO COMPARTIDOS ESTAS MOLÉCULAS POSEEN ORBITALES π VACANTES, QUE ACEPTAN LA DENSIDAD ELECTRÓNICA PROVENIENTE DE LOS ORBITALES METÁLICOS LLENOS. BASÁNDONOS EN ESTO, SE PLANTEA LA UTILIZACIÓN DE Fe^{+2} COMO CENTRO METÁLICO, YA QUE EN UN AMPLIO RANGO LOS COMPLEJOS EN ESTE ESTADO DE OXIDACIÓN SON OCTAÉDRICOS Y DIAMAGNÉTICOS, CON CONFIGURACIÓN T_{2g}^6 , LO CUAL SIMPLIFICARÁ EL TRABAJO DE CARACTERIZACIÓN POR LAS TÉCNICAS CONVENCIONALES. UNA CARACTERÍSTICA IMPORTANTE DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE HIERRO SON SUS PROPIEDADES ESPECTRALES.

LA MAYOR PARTE DE LOS METALES DE TRANSICIÓN SON MUY COLOREADOS Y POR LO TANTO, POSEEN DISTINTOS ESPECTROS O DISTINTAS ABSORCIONES EN LA ZONA VISIBLE¹⁴. EL MOTIVO DE ESTO ES POR QUE ABSORBEN LONGITUDES DE ONDA DE LA LUZ VISIBLE Y TRASMITEN O REFLEJAN OTRAS. ABSORBEN

FRECUENCIAS DE LUZ VISIBLES DEBIDO A LA DIFERENCIA DE ENERGÍA QUE HAY ENTRE LOS DISTINTOS GRUPOS DE ORBITALES d ; LO QUE EN OTRAS PALABRAS SIGNIFICA QUE LA CLAVE DE LOS COLORES EN LOS COMPLEJOS METÁLICOS ES CONSECUENCIA A LA DIFERENCIA EN LOS NIVELES DE ENERGÍA QUE SE ASIGNAN A LOS DIVERSOS GRUPOS DE ORBITALES d DEGENERADOS PRESENTES EN LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN¹⁵.

LA ABSORCIÓN DE LUZ DE ESTOS COMPLEJOS OCASIONA TRANSICIONES ELECTRÓNICAS ENTRE LOS DISTINTOS ORBITALES d DEL METAL; TRANSICIONES PROPIAS DEL LIGANDO, LIGANDO-METAL Y/O METAL –LIGANDO. LA MAYORÍA DE LAS TRANSICIONES ELECTRÓNICAS QUE OCURRE EN LA ZONA DEL VISIBLE, Y QUE SON ESTUDIADOS POR LOS QUÍMICOS INORGÁNICOS PARA EVALUAR SITIOS DE COORDINACIÓN; SON DEL TIPO $d - d$ (O DE CAMPO LIGANDO); SIN EMBARGO, DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA APLICACIÓN EN MODELOS DE FOTOCONVERSIÓN DE ENERGÍA SOLAR EN ENERGÍA QUÍMICA, SON MÁS IMPORTANTES AQUELLOS QUE INCLUYEN TRANSICIONES DE TRANSFERENCIA DE CARGA.

EN ESTE ÚLTIMO TIPO DE TRANSICIONES, LA TRANSFERENCIA DE ELECTRONES SE DESPLAZA DE UN ORBITAL DE CARACTERÍSTICAS PRINCIPALMENTE DE LIGANDO, A OTRO DE CARÁCTER PRINCIPALMENTE DE METAL (TRANSFERENCIA DE CARGA LIGANDO-METAL, TCLM) O VICEVERSA (TRANSFERENCIA DE CARGA METAL-LIGANDO, TCML). LAS TRANSICIONES QUE INCLUYEN TRANSFERENCIA DE CARGA ESTÁN TOTALMENTE PERMITIDAS, A DIFERENCIA DE LAS TRANSICIONES $d - d$, Y, POR TANTO, DAN ORIGEN A BANDAS MUCHO MÁS INTENSAS. CUANDO ESTAS ABSORCIONES CAEN EN LA REGIÓN DEL VISIBLE, CON FRECUENCIA PRODUCEN LUMINISCENCIA (VÍA DE RELAJACIÓN DEL ESTADO EXCITADO AL ESTADO FUNDAMENTAL) Y EN ELLO RESIDE EL ORIGEN DE ESTUDIAR Y APLICAR EL PROCESO DE ESTE TIPO DE TRANSICIONES¹⁶.

ADICIONALMENTE, SE PUEDE INDICAR QUE OCURRIDA LA TRANSICIÓN DE TIPO TCML, ES POSIBLE INICIAR PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES EN LAS ZONAS MOLECULARES (INVOLUCRANDO LOS LIGANDOS) QUE FINALMENTE PUEDEN CONDUCIR A UN ESTADO DE SEPARACIÓN DE CARGAS¹⁷. EL PROCESO DE TCML, SE VE FAVORECIDA EN COMPLEJOS QUE TIENEN ORBITALES CENTRADOS EN EL METAL OCUPADOS Y ORBITALES LIGANDO VACÍOS DE MENOR ENERGÍA. ALGUNOS EJEMPLOS IMPORTANTES SON LOS COMPLEJOS EN LOS CUALES LOS LIGANDOS TIENEN ORBITALES DE ANTIENLACE π VACÍOS. LOS LIGANDOS QUE SE ENCUENTRAN

DENTRO DE ESTA CATEGORÍA INCLUYEN MONÓXIDO DE CARBONO, PIRIDINA, BIPIRIDINA, PIRAZINA Y O-FENANTROLINA.

I.2.2 QUÍMICA DEL RUTENIO

EL RUTENIO (DEL LATÍN RUTHENIA, QUE SIGNIFICA "RUSIA") FUE DESCUBIERTO POR KARL KLAUS EN 1844, QUIEN OBSERVÓ QUE EL ÓXIDO DE RUTENIO CONTENÍA UN NUEVO METAL Y OBTUVO SEIS GRAMOS DE RUTENIO DE LA PARTE DE PLATINO QUE ES INSOLUBLE EN AGUA REGIA¹⁸.

JÖNS BERZELIUS Y GOTTFRIED OSANN¹⁸ CASI LO DESCUBRIERON EN 1827. EXAMINARON LOS RESIDUOS QUE QUEDABAN AL DISOLVER UNA MUESTRA DE PLATINO PROCEDENTE DE LOS URALES CON AGUA REGIA. OSANN PENSÓ QUE HABÍA ENCONTRADO TRES NUEVOS METALES, A LOS QUE DIO NOMBRE, SIENDO UNO DE ELLOS EL RUTENIO.

EL RUTENIO ES UN METAL DE TRANSICIÓN, POCO ABUNDANTE, DEL GRUPO DEL HIERRO. SE ENCUENTRA NORMALMENTE EN MENAS DE PLATINO Y SE EMPLEA COMO CATALIZADOR EN ALGUNAS ALEACIONES DE PLATINO. ES UN METAL BLANCO DURO Y FRÁGIL; PRESENTA CUATRO FORMAS CRISTALINAS DIFERENTES. SE DISUELVE EN BASES FUNDIDAS, Y NO ES ATACADO POR ÁCIDOS A TEMPERATURA AMBIENTE. A ALTAS TEMPERATURAS REACCIONA CON HALÓGENOS Y CON HIDRÓXIDOS. SE PUEDE AUMENTAR LA DUREZA DEL PALADIO Y EL PLATINO CON PEQUEÑAS CANTIDADES DE RUTENIO. IGUALMENTE, LA ADICIÓN DE PEQUEÑAS CANTIDADES AUMENTA LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DEL TITANIO DE FORMA IMPORTANTE.

AL RUTENIO, SE LE CONOCEN AL MENOS DIEZ ESTADOS DE OXIDACIÓN, LOS MÁS FRECUENTES SON EL +2, +3 Y +4. ESTOS FORMAN COMPLEJOS CON NÚMERO DE COORDINACIÓN SEIS, TANTO EN LA FORMA CLÁSICA M-L COMO EN ORGANOMÉTALICOS M-C. ESTOS COMPLEJOS QUE SE CARACTERIZAN POR SER DIAMAGNÉTICOS O PARAMAGNÉTICOS (DEPENDIENDO DEL ESTADO DE OXIDACIÓN), POSEEN CONFIGURACIÓN DE BAJO ESPÍN. NUESTRO INTERÉS ESTARÁ ENFOCADO HACIA COMPLEJOS DONDE EL ESTADO DE OXIDACIÓN SEA +2, YA QUE ESTOS SON MÁS SENCILLOS DE CARACTERIZAR Y SON BASTANTE ESTABLES TÉRMICAMENTE.

LA ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DE RUTENIO SE DEBE A QUE ESTE ELEMENTO, EN LA CLASIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS Y BASES DUROS Y BLANDOS INTRODUCIDA POR PEARSON, ES UN ÁCIDO BLANDO, POR LO QUE PREFERE CENTROS BÁSICOS BLANDOS, COMO EL NITRÓGENO, ELEMENTO PRESENTE EN PIRIDINA, BIPRIDINA Y FENANTROLINA, ENTRE OTROS. UNA VEZ FORMADO UN COMPUESTO DE COORDINACIÓN CUYA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEPENDE DE FACTORES TALES COMO LA NATURALEZA DEL IÓN METÁLICO, DEL LIGANDO INVOLUCRADO Y DEL MEDIO SOLVENTE, ÉSTE PUEDE EXPERIMENTAR DIVERSAS REACCIONES, ENTRE ELLAS PODEMOS MENCIONAR: REACCIÓN DE SUSTITUCIÓN; REACCIÓN DE OXIDO-REDUCCIÓN O REDOX, REACCIONES DE ADICIÓN, RADICALES LIBRES Y REACCIONES DE INSERCIÓN. DE ÉSTAS ES IMPORTANTE DESTACAR LAS REACCIONES REDOX, EN LAS CUALES LA TRANSFERENCIA DE ELECTRONES PUEDE OCURRIR POR VÍA, INTERNA Y EXTERNA. EN LAS PRIMERAS PUEDE INTERVENIR UN LIGANDO PUENTE, PERMANENTE O TRANSITORIO, MEDIANTE EL CUAL SE TRASLADA LA DENSIDAD ELECTRÓNICA DESDE UN ÁTOMO METÁLICO A OTRO, EN CAMBIO EN LAS REACCIONES DE ESFERA EXTERNA HAY TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA DE UN REACTANTE A OTRO¹⁹.

OTRA CARACTERÍSTICA IMPORTANTE DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN SON SUS PROPIEDADES ESPECTRALES. LA MAYOR PARTE DE LOS METALES DE TRANSICIÓN SON MUY COLOREADOS Y POR LO TANTO, POSEEN DISTINTOS ESPECTROS O DISTINTAS ABSORCIONES EN LA ZONA VISIBLE¹⁶. LA RAZÓN POR LA CUAL ESTOS COMPUESTOS SON COLOREADOS, ES POR QUE ABSORBEN LONGITUDES DE ONDA DE LA LUZ VISIBLE Y TRANSMITEN O REFLEJAN OTRAS. ABSORBEN FRECUENCIAS DE LUZ VISIBLES DEBIDO A LA DIFERENCIA DE ENERGÍA QUE HAY ENTRE LOS DISTINTOS GRUPOS DE ORBITALES D CUANDO SE DA EL DESDOBLAMIENTO POR LA INTERACCIÓN CON LOS LIGANDOS; LO QUE EN OTRAS PALABRAS SIGNIFICA QUE LA CLAVE DE LOS COLORES EN LOS COMPLEJOS METÁLICOS ES QUE LOS NIVELES DE ENERGÍA SE ASIGNAN A LOS DIVERSOS GRUPOS DE ORBITALES D DEGENERADOS PRESENTES EN LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN²⁰. LA ABSORCIÓN DE LUZ EN ESTOS COMPLEJOS OCASIONA TRANSICIONES ELECTRÓNICAS ENTRE LOS DISTINTOS ORBITALES d, TRANSICIONES INTRALIGANDO O DE TRANSFERENCIA DE CARGA, LIGANDO-METAL Y/O METAL-LIGANDO. LA MAYORÍA DE LAS TRANSICIONES ELECTRÓNICAS QUE OCURRE EN LA ZONA DEL VISIBLE Y QUE SON ESTUDIADOS POR LOS QUÍMICOS INORGÁNICOS PARA EVALUAR SITIOS DE COORDINACIÓN, SON DEL TIPO D-D (O DE CAMPO LIGANDO). SIN EMBARGO, DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA APLICACIÓN EN MODELOS DE FOTOCONVERSIÓN

DE ENERGÍA SOLAR EN ENERGÍA QUÍMICA, SON EJEMPLOS MÁS IMPORTANTES AQUELLOS QUE INCLUYEN TRANSICIONES DE TRANSFERENCIA DE CARGA. EN ESTE ÚLTIMO TIPO DE TRANSICIONES, LA TRANSFERENCIA DE ELECTRONES SE DESPLAZA DE UN ORBITAL DE CARACTERÍSTICAS PRINCIPALMENTE DE LIGANDO, A OTRO DE CARÁCTER PRINCIPALMENTE DE METAL (TRANSFERENCIA DE CARGA LIGANDO-METAL, TCLM) O VICEVERSA (TRANSFERENCIA DE CARGA METAL-LIGANDO, TCML). LAS TRANSICIONES QUE INCLUYEN TRANSFERENCIA DE CARGA ESTÁN TOTALMENTE PERMITIDAS, A DIFERENCIA DE LAS TRANSICIONES d-d Y, POR TANTO, DAN ORIGEN A BANDAS MUCHO MÁS INTENSAS¹⁶ EN LA REGIÓN ULTRAVIOLETA. CUANDO ESTAS ABSORCIONES CAEN EN LA REGIÓN DEL VISIBLE, CON FRECUENCIA PRODUCEN LUMINISCENCIA (VÍA DE RELAJACIÓN DEL ESTADO EXCITADO AL ESTADO FUNDAMENTAL) Y EN ELLO RESIDE EL ORIGEN DE ESTUDIAR Y APLICAR EL PROCESO DE ESTE TIPO DE TRANSICIONES.

I.3 PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES (ONL) DE COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN

LA DIVERSIDAD DE TRABAJOS CON ESTE TIPO DE COMPUESTOS ES MUY GRANDE. POR EJEMPLO, EL USO DE METALES NO SE RESTRINGE A METALES RICOS EN ELECTRONES O DEFICIENTES EN LOS MISMO, YA QUE USANDO RICOS EN ELECTRONES SE OBTIENEN COMPUESTOS DADORES, MIENTRAS QUE USANDO LOS DEFICIENTES EN ELECTRONES SE OBTIENEN COMPLEJOS ACEPTORES Y AMBOS PUEDEN SER USADOS, YA QUE COMO SE MENCIONO ANTERIORMENTE LA BASE DE LOS COMPLEJOS ACTIVOS EN ONL ES DADOR-SISTEMA π -ACEPTOR Y EN UNO U OTRO CASO AMBOS PUEDEN FORMAR PARTE DE LA ESTRUCTURA FINAL. ENTRE LOS METALES UTILIZADOS PODEMOS ENCONTRAR ESTAÑO²¹, ZINC²², TITANIO²³, NÍQUEL²⁴, ERBIO²⁵, ZIRCONIO²⁴, RODIO²⁶, PALADIO²⁷, MERCURIO²⁸, COBRE²⁹, GADOLINIO³⁰, PLATINO³¹ RUTENIO, HIERRO, OSMIO, ORO³², MOLIBDENO³⁰ Y GERMANIO³³ ENTRE OTROS. SE CONSTATA QUE PRODUCEN MEJORES RESPUESTAS ÓPTICAS NO LINEALES, SON LOS DERIVADOS DE RUTENIO, HIERRO, OSMIO, MOLIBDENO Y PALADIO.

DEL ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO REALIZADO SE PUEDE INFERIR QUE EL INTERÉS EN LA UTILIZACIÓN DE COMPLEJOS DE COORDINACIÓN U ORGANOMETÁLICOS EN ÓPTICA NO LINEAL SE DEBE A QUE EL CENTRO METÁLICO A MENUDO RESULTA SER UN DADOR O ACEPTOR DE ELECTRONES SUMAMENTE FUERTE, GENERANDO BANDAS DE TRANSFERENCIA DE CARGA METAL – LIGANDO O LIGANDO – METAL EN LA REGIÓN UV-VISIBLE DEL ESPECTRO. EN LOS COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS Y DE COORDINACIÓN ES POSIBLE VARIAR LA NATURALEZA DEL METAL, EL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL MISMO, LA GEOMETRÍA DE COORDINACIÓN Y LOS LIGANDOS ALREDEDOR DEL METAL. ESTO PERMITE PONER A PUNTO LAS RESPUESTAS DE ONL DE MANERA INALCANZABLE PARA LAS MOLÉCULAS COMPLETAMENTE ORGÁNICAS. A LA FECHA, EXISTEN MUCHOS ESTUDIOS SOBRE CROMÓFOROS ORGANOMETÁLICOS QUE PERMITEN ESTABLECER RELACIONES SIGNIFICATIVAS ENTRE LA ESTRUCTURA MOLECULAR Y LAS PROPIEDADES DE ONL³⁴.

UNO DE LOS COMPUESTOS MÁS TRABAJADOS EN ESTA ÁREA ES EL FERROCENO, EL CUAL POSEE CARACTERÍSTICAS DADORAS MUY RELEVANTES, LOS COMPUESTOS DE FERROCENO UTILIZADOS EN ONL SE EXTIENDEN DESDE SUSTITUCIONES SOBRE ALGUNO DE LOS ANILLOS CICLOPENTADIENILOS^{35,36,37} SUSTITUCIÓN EN LOS DOS ANILLOS CICLOPENTADIENILOS³⁸, FERROCENILOGOSILANOS^{39,40} GENERACIÓN DE OLIGÓMEROS

QUE LO CONTENGAN TANTO COMO INTERMEDIARIO O COMO GRUPO TERMINAL⁴¹ Y FINALMENTE DENDRÍMEROS⁴². AUNQUE ESTOS COMPUESTOS HAN PERMITIDO DILUCIDAR MUCHAS DE LAS RELACIONES ENTRE LA ESTRUCTURA MOLECULAR Y LAS RESPUESTAS ÓPTICAS NO LINEALES, NO HAN SIDO LO SUFICIENTEMENTE BUENOS PARA SER DESARROLLADOS A OTRO NIVEL.

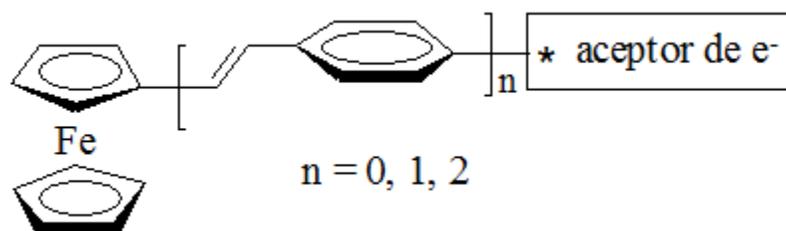


FIGURA 7 ESTRUCTURA GENERAL DE LOS OLIGÓMEROS DE FERROCENO

EN LA FIGURA 7 SE MUESTRA LA ESTRUCTURA GENERAL DE LOS OLIGÓMEROS ESTUDIADOS POR PERIS⁴³, EN LA TABLA 2 SE PRESENTAN UNA VARIEDAD DE COMPLEJOS CON SUS RESPECTIVAS RESPUESTAS ÓPTICAS NO LINEALES. SE OBSERVA QUE A MEDIDA QUE SE ALARGA LA CADENA CONJUGADA, LOS VALORES DE β AUMENTAN. ASÍ MISMO, AL INCLUIR COMO GRUPO DADOR MOLÉCULAS CARGADAS SE OBSERVAN MEJORES RESULTADOS. EN PRINCIPIO AL AUMENTAR LA LONGITUD DE LA CADENA CONJUGADA SE FAVORECE LA SEPARACIÓN DE CARGAS Y, COLOCANDO MOLÉCULAS CARGADAS EN EL EXTREMO DE LA CADENA CONJUGADA, SE GENERA UN DIPOLO PERMANENTE QUE AYUDA A MANTENER LOS MOMENTOS DIPOLARES, QUE CONTRIBUYEN AL AUMENTO DE LA HIPERPOLARIZACIÓN.

UN EJEMPLO DE OLIGÓMEROS DONDE LA UNIDAD QUE SE REPITE ES EL FERROCENO SE MUESTRA EN LA FIGURA 8, DONDE SE ESTABLECE EL SISTEMA CONJUGADO PROPIAMENTE CON EL COMPLEJO ORGANOMETÁLICO.

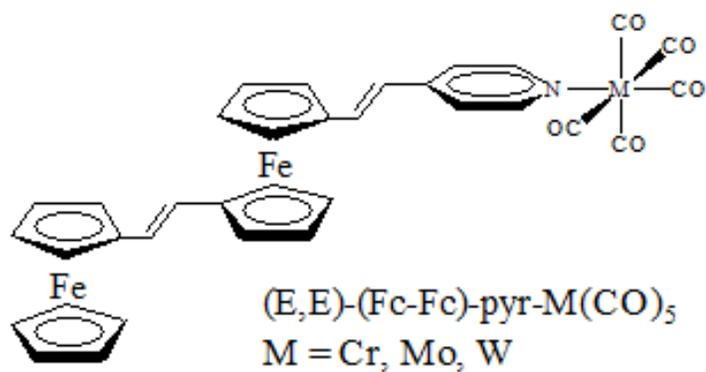


FIGURA 8 EJEMPLO DE OLIGÓMERO ORGANOMETÁLICO CON FERROCENO

POR ÚLTIMO, EN EL TRABAJO CON FERROCENOS SE HAN GENERADO DENDRÍMEROS QUE POSEEN COMO UNIDADES TERMINALES COMPLEJOS FERROCENIL, COMO SE ILUSTRA EN LA FIGURA 9, SIENDO LAS ESTRUCTURAS DE ESTE TIPO UNAS DE LAS QUE HAN ARROJADO MEJORES RESPUESTAS ÓPTICAS.

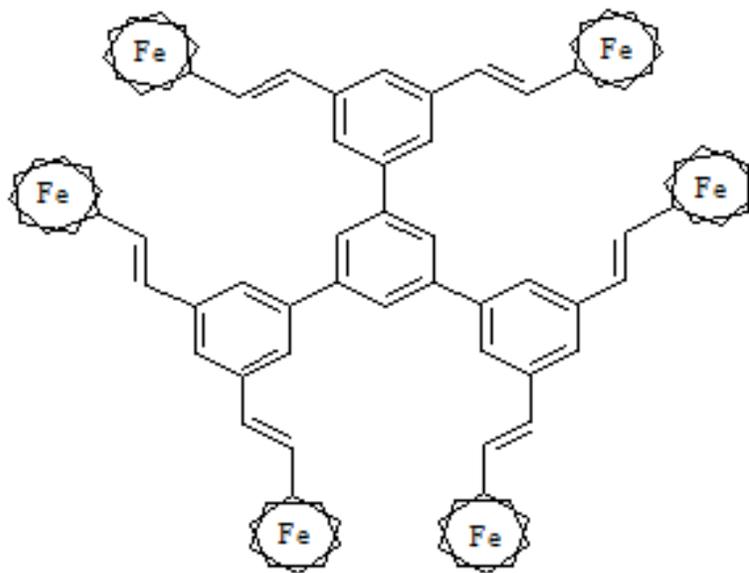
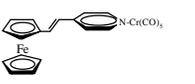
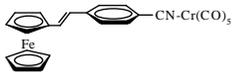
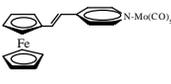
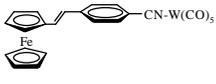
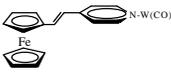
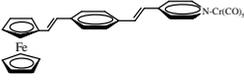
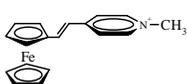
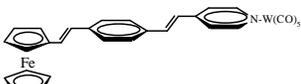
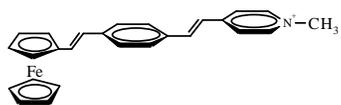
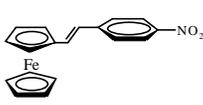
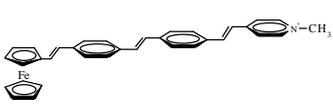
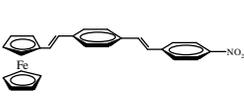
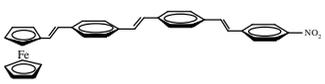
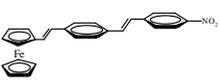


FIGURA 9 DENDRÍMERO DERIVADO DE FERROCENO

TABLA 2 HIPERPOLARIZABILIDAD DE SEGUNDO ORDEN PARA ALGUNOS OLIGÓMEROS DE FERROCENO.

COMPUESTO	β (10^{-30} ESU)	COMPUESTO	β (10^{-30} ESU)
	203		63
	271		95
	375		101
	21		369
	40		535
	197		31 (EFISH)
	458		122
	209		403

ADICIONALMENTE, ESTE TIPO DE COMPUESTOS MUESTRAN UN COMPORTAMIENTO REDOX SIMILAR AL DE ALGUNAS PROTEÍNAS.

EN ESTA MISMA LÍNEA, CANO Y COLABORADORES⁴⁴ REPORTAN LAS RESPUESTAS ONL DE COMPLEJOS DERIVADOS DE FERROCENO CONJUGADOS CON UN EXTREMO ACEPTOR QUE ES UN COMPLEJO TRISPIRAZOLILBORATO DE MOLIBDENO (FIGURA 10), DONDE SE PUEDE EVIDENCIAR LA UTILIZACIÓN DE COMPLEJOS DE COORDINACIÓN COMO GRUPOS ACEPTORES.

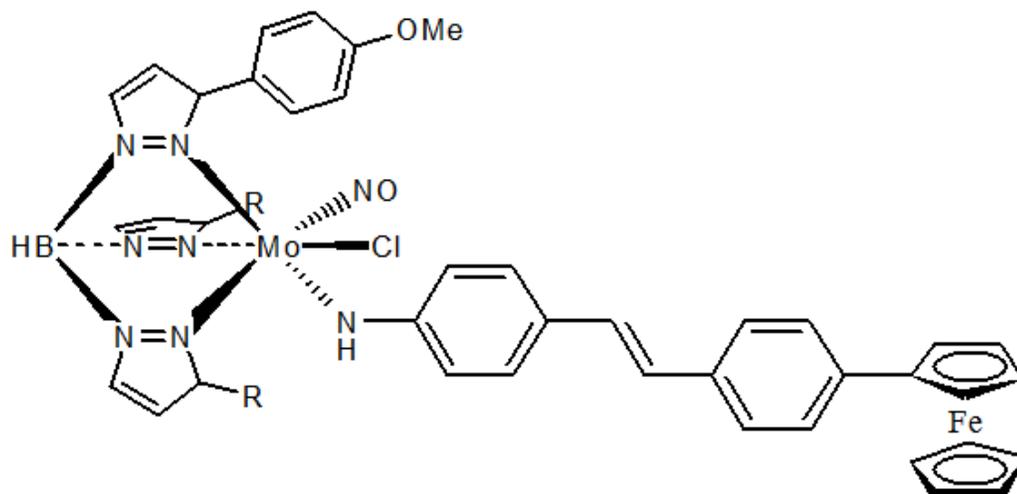


FIGURA 10 AGREGADOS BIMETÁLICOS EN ONL.

EL PRINCIPAL PROBLEMA CON ESTE TIPO DE MUESTRAS ES QUE SON POCO ESTABLES AL AMBIENTE POR LO QUE AL TRATAR DE REALIZAR LAS APLICACIONES SE PRESENTAN DIFICULTADES.

OTRO TIPO DE COMPUESTOS UTILIZADOS COMO GRUPOS DADORES SON LOS COMPLEJOS DE COORDINACIÓN CLÁSICOS. AQUÍ LA FUERZA DADORA ESTÁ RELACIONADA CON LOS LIGANDOS COORDINADOS AL SOBRE EL CENTRO METÁLICO, ENFOCANDO EL MEJORAMIENTO DE LA RESPUESTA ÓPTICA EN FUNCIÓN DE LA LONGITUD DE LA CADENA CONJUGADA EN EL SISTEMA π ^{45,46,47}.

EN LA FIGURA 11 SE MUESTRAN ALGUNOS EJEMPLOS DE ESTE TIPO DE COMPUESTOS.

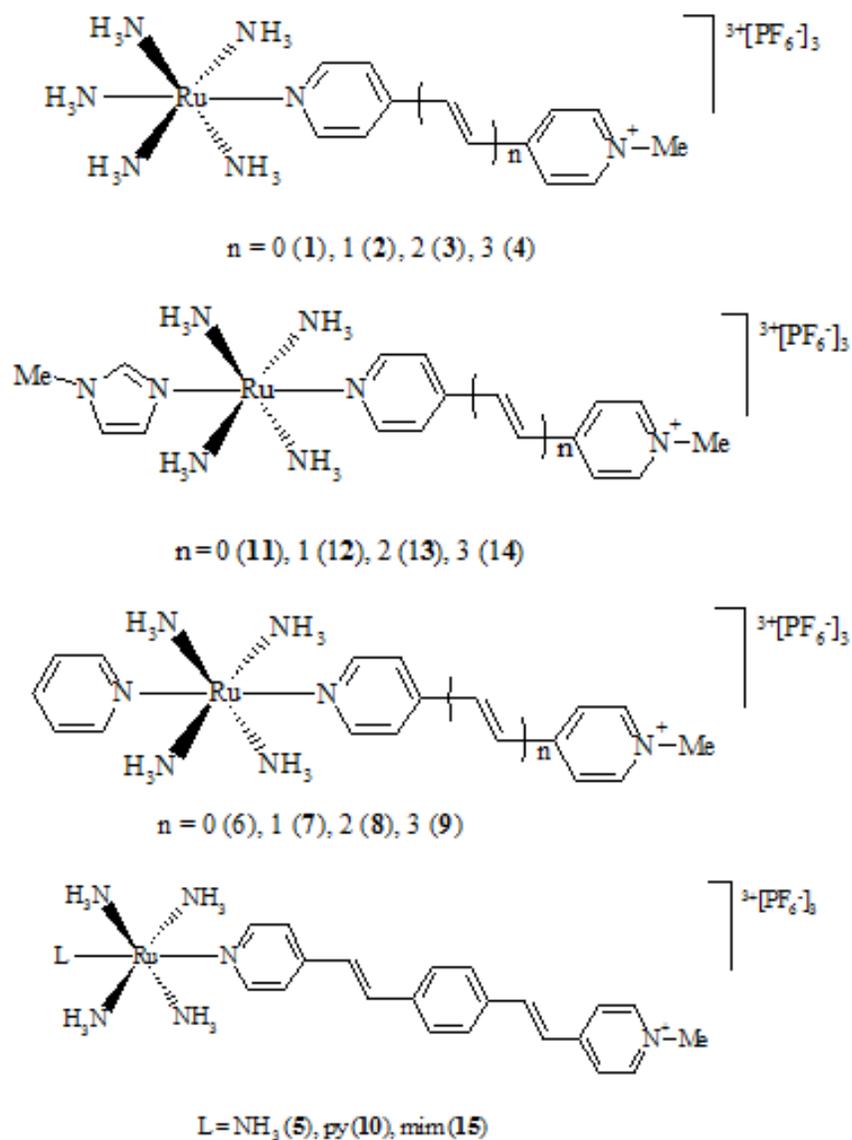


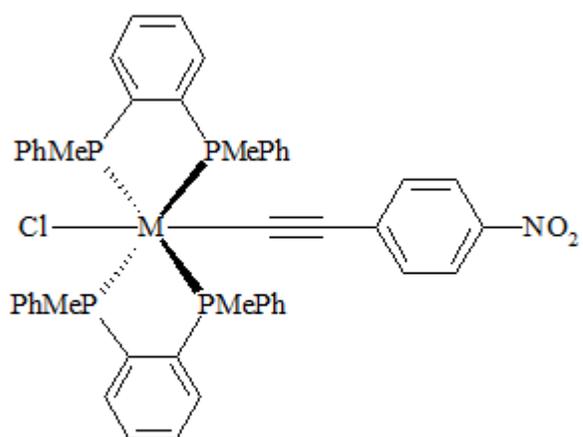
FIGURA 11 EJEMPLOS DE COMPLEJOS DE COORDINACIÓN CON RESPUESTA ONL

EN LA TABLA 3 SE PUEDE CORROBORAR EL MISMO COMPORTAMIENTO QUE EN EL CASO DE LOS FERROCENOS, ES DECIR, PARA SISTEMAS CONJUGADOS LARGOS Y CON EXTREMOS CARGADOS SE OBSERVA UN INCREMENTO EN LA RESPUESTA ONL.

TABLA 3 ABSORCIÓN DE TRANSFERENCIA DE CARGA M-L Y DATOS DE HRS PARA LAS SALES COMPLEJAS1-15

SAL	L ₀	N	λ _{MAX} (NM)	E _{MAX} (EV)	F _{DS}	μ ₁₂ (D)	ΔM ₁₂ (D)	ΔM _{AB} (D)	C ₀ ²	H _{AB} (CM ⁻¹)	β ₀ [S] (10 ⁻³⁰ EUS)	β ₁₀₆₄ (10 ⁻³⁰ EUS)	β ₀ [H] (10 ⁻³⁰ EUS)
1	NH ₃	0	645	1.92	0.20	5.2	13.8	17.3	0.10	4700	120	750	123
2	NH ₃	1	681	1.82	0.23	5.5	16.2	19.6	0.09	4100	175	828	142
3	NH ₃	2	675	1.84	0.43	7.9	22.4	27.4	0.09	4300	482	2593	372
4	NH ₃	3	669	1.85	0.36	7.2	27.1	30.6	0.06	3500	475	1308	131
5	NH ₃		610	2.03	0.36	6.8	28.3	31.4	0.05	3600	373	1116	19
6	PY	0	611	2.03	0.29	6.1	16.2	20.3	0.10	4900	171	899	85
7	PY	1	638	1.94	0.25	6.0	19.3	22.7	0.08	4100	218	904	78
8	PY	2	631	1.97	0.50	8.2	25.1	30.0	0.08	4300	514	1332	75
9	PY	3	625	1.98	0.36	7.0	28.6	31.8	0.05	3500	412	1519	43
10	PY		573	2.16	0.41	7.0	27.8	31.1	0.05	3900	343	1404	88
11	MIM	0	658	1.88	0.22	5.5	17.1	20.3	0.08	4100	170	523	100
12	MIM	1	687	1.80	0.26	6.3	18.0	22.0	0.09	4200	256	857	168
13	MIM	2	684	1.81	0.48	8.4	23.3	28.7	0.09	4300	586	1440	237
14	MIM	3	678	1.83	0.42	7.8	26.7	30.9	0.07	3700	563	1660	175
15	MIM		610	2.03	0.36	6.8	30.1	33.1	0.04	3400	397	1358	46

ASÍ MISMO, SE OBSERVA LA COMBINACIÓN DE AMBAS PROPIEDADES. CUANDO LOS COMPLEJOS DE COORDINACIÓN SE TRANSFORMAN ORGANOMETÁLICOS, AL HACER REACCIÓN EL COMPLEJO DE COORDINACIÓN A TRAVÉS DE LA CADENA CONJUGADA GENERANDO EL COMPUESTO ORGANOMETÁLICO, COMO ES EL CASO DE LOS DERIVADOS ACETILUROS^{48,49,50} (FIGURA 12 Y 13), CUYOS COMPUESTOS SON UNOS DE LOS QUE HAN ARROJADO LAS MAYORES RESPUESTAS ÓPTICAS NO LINEALES.



M = Fe, Ru, Os

FIGURA 12 ALGUNOS ACETILUROS METÁLICOS CON RESPUESTA ONL.

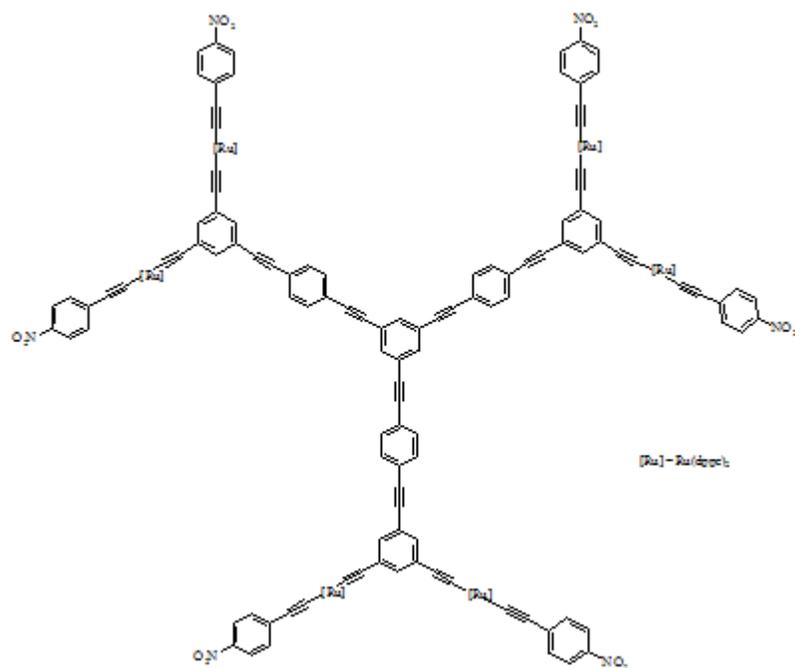


FIGURA 13 EJEMPLO DE DENDRÍMERO ORGANOMETÁLICO CON ACTIVIDAD ONL.

UN TIPO DE REACTIVIDAD MUY COMÚN EN LA QUÍMICA ORGANOMETÁLICA ES LA GENERACIÓN DE ESTRUCTURAS POLINUCLEARES, QUE CONSISTE EN LA UNIÓN DE DOS O MÁS UNIDADES MONONUCLEARES DEFICIENTES EN ELECTRONES Y COMPENSAN ESTAS DEFICIENCIAS FORMANDO ENLACES METAL – METAL O GENERANDO PUENTES DE LIGANDOS ENTRE LOS METALES, ESTE TIPO DE COMPUESTOS HA SIDO PROBADO EN ONL, DANDO RESPUESTA. PHILIP Y COLABORADORES⁵¹ DESARROLLARON AGREGADOS METÁLICOS CON RESPUESTA ONL, EN LA FIGURA 14 SE MUESTRA EL TIPO DE COMPLEJOS ESTUDIADO.

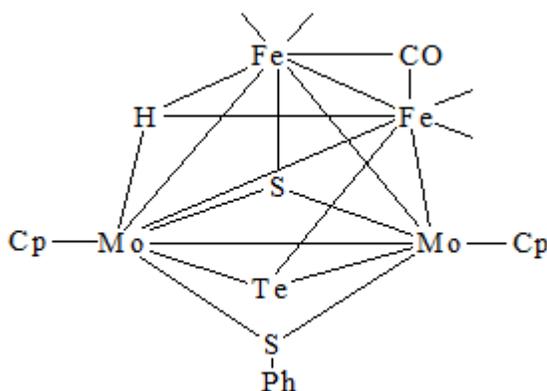


FIGURA 14 EJEMPLO DE AGREGADO METÁLICO CON ACTIVIDAD ONL.

ZHUANG Y COLABORADORES⁵² SINTETIZAN AGREGADOS METÁLICOS Y DESARROLLAN UN ESTUDIO EN FUNCIÓN DE DISTANCIAS Y ÁNGULOS DE ENLACE POR EL QUE SE ESTIMA LA ACTIVIDAD DEL COMPLEJO EN ONL, EN LA FIGURA 15 SE MUESTRA EL TIPO DE CLÚSTER QUE OBTIENEN:

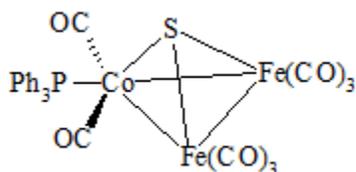


FIGURA 15 AGREGADOS METÁLICO PROPUESTO POR ZHUANG⁵² PARA ONL

ZHANG⁵³ POR SU PARTE OBTIENE CLÚSTER DE HIERRO Y DE MANGANESO CON ACTIVIDAD ONL DE TERCER ORDEN, UN EJEMPLO DE ESTE TIPO DE AGREGADOS SE MUESTRA EN LA FIGURA 16.

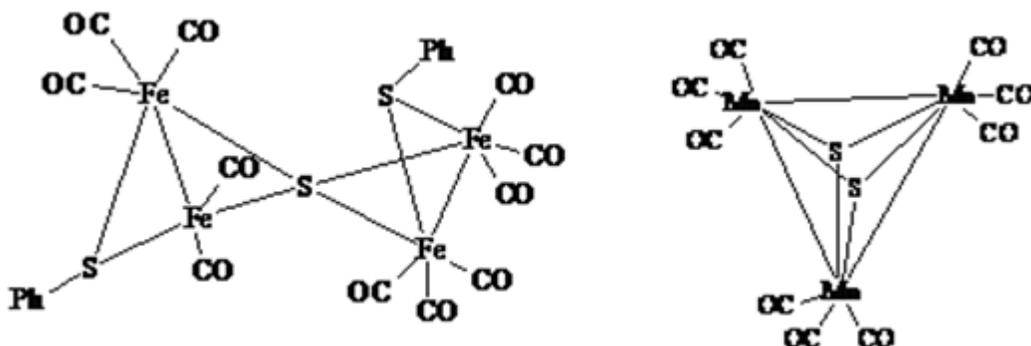


FIGURA 16 AGREGADOS METÁLICOS CARBONÍICOS EN ONL

LOS COMPLEJOS DINUCLEARES TAMBIÉN PRESENTAN RESPUESTAS INTERESANTES EN ONL, ESTOS HAN SIDO REPORTADOS POR GALLAGHER⁵⁴, FARELL⁵⁵ Y MANNING⁵⁶. EN ESTOS TRABAJOS SE PREPARAN COMPUESTOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA CON ANSA METALOCENOS COMO LOS QUE SE MUESTRA A CONTINUACIÓN:

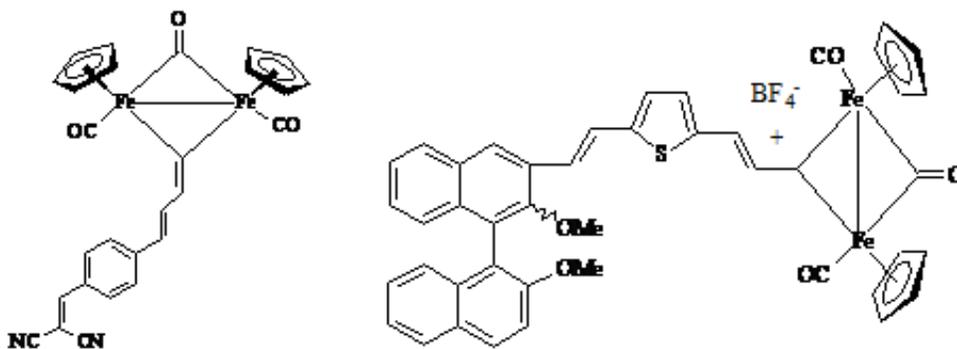


FIGURA 17 AGREGADOS BIMETÁLICOS EN ONL

BALZAMI Y COLABORADORES⁵⁷, ESTUDIARON LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES Y ENERGÍA FOTOINDUCIDA EN COMPLEJOS DE RUTENIO SUPRAMOLECULARES, DONDE EL PUENTE ESTÁ COMPUESTO POR UNA SERIE AROMÁTICA CONJUGADA Y LOS LIGANDOS DEL COMPLEJO SON BIPIRIDINAS (FIGURA 18), OBTENIENDO RESULTADOS INTERESANTES EN CUANTO A LAS PROPIEDADES FOTOQUÍMICAS

DE ESTOS COMPUESTOS, CABE DESTACAR QUE EN ESTOS COMPUESTOS SE DA LA TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA ENTRE DOS CENTROS METÁLICOS CON EL MISMO ESTADO DE OXIDACIÓN, LO QUE NOS PERMITE SUPONER QUE ESTRUCTURAS DINUCLEARES CON PUENTES PIRIDÍNICOS, COMO LAS OBTENIDAS EN ESTE TRABAJO PUEDAN MOSTRAR ACTIVIDAD ÓPTICA.

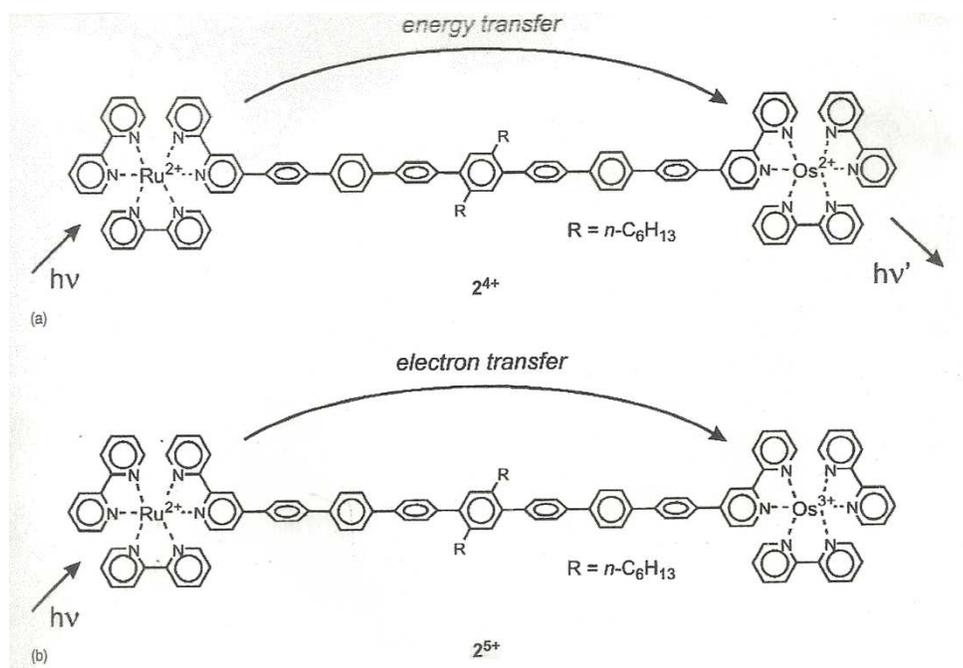


FIGURA 18 EJEMPLOS DE PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA FOTOINDUCIDA (A) Y PROCESO DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES (B) ENTRE MOLÉCULAS A LARGA DISTANCIA

I.4 ALGUNAS APLICACIONES DE COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN

LAS APLICACIONES DE ESTE TIPO DE COMPUESTOS NO SE LIMITAN SOLO AL CAMPO DE LA TECNOLOGÍA DE COMUNICACIÓN, TAMBIÉN SE ENCUENTRAN ACTUALMENTE EN DESARROLLO ESTUDIOS DE FOTÓNICA, LA CUAL PRECISA DE LOS PROCESOS DE ÓPTICA NO LINEAL (ONL) PARA REALIZAR LAS FUNCIONES CLAVE DE CONVERSIÓN DE FRECUENCIAS Y DE INTERRUPTOR.

LA EFICIENCIA DE DICHOS PROCESOS DEPENDE DE LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES EMPLEADOS, HASTA AHORA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ONL SE HA DIRIGIDO ESENCIALMENTE A IDENTIFICAR MOLÉCULAS CON UNA BUENA RESPUESTA ONL MEDIANTE TEORÍA (CÁLCULOS AB INITIO) O PRÁCTICA (LA TÉCNICA DE GENERACIÓN DE SEGUNDO ARMÓNICO INDUCIDA POR CAMPO ELÉCTRICO, O EFISH).

OTRO CAMPO EN DESARROLLO ACTUALMENTE ES LA BIOFOTÓNICA, CUYO OBJETIVO ES CREAR TERAPIAS FOTODINÁMICAS QUE PERMITAN EL DIAGNÓSTICO O TRATAMIENTO DE CIERTAS ENFERMEDADES, COMO POR EJEMPLO EL CÁNCER. ACTUALMENTE, YI LUO, HANS ÅGREN Y COLABORADORES⁵⁸, DESARROLLAN UN PROYECTO CUYA INTENCIÓN ES CREAR UNA ESTRATEGIA A NIVEL MOLECULAR PARA DISEÑAR Y OPTIMIZAR EL DESEMPEÑO DE DROGAS FOTOSENSIBLE QUE PUEDE USARSE EN LA TERAPIA FOTODINÁMICA (FIGURA 30) PARA EL CÁNCER.

EL PRINCIPIO DEL PROCESO ES USAR UNA DROGA FOTOSENSIBLE NO TÓXICA, TAMBIÉN LLAMADA FOTOSENSIBILIZADOR E INTRODUCIRLAS AL ORGANISMO; LUEGO CON EL USO DE FIBRAS ÓPTICAS DIRIGIR HACIA CUALQUIER SUPERFICIE ACCESIBLE DENTRO DEL CUERPO Y ACTIVAR EL FOTOSENSIBILIZADOR CON LA LUZ DE UN LÁSER, PROBABLEMENTE COMENZANDO POR LA NECROSIS DEL TUMOR A TRAVÉS DE LA FORMACIÓN DE OXÍGENO.

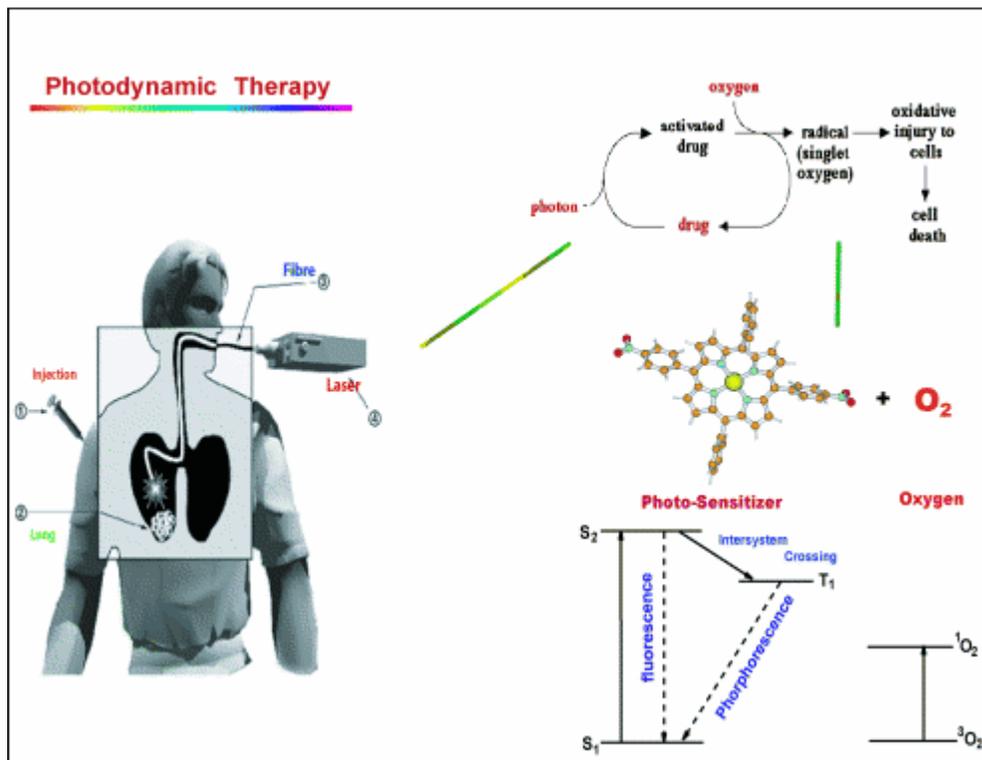


FIGURA 19 TERAPIA FOTODINÁMICA

EN ESTE CAMPO, SE HAN GENERADO OTRA APLICACIONES, COMO SON LA UTILIZACIÓN DE AMINOÁCIDOS COMO GRUPOS DADORES EN DERIVADOS ORGANOMETÁLICOS DE HIERRO, TAL COMO LO REPORTA EN EL 2002, MANNING Y COLABORADORES⁵⁹, QUIENES SINTETIZARON DERIVADOS ORGANOMETÁLICOS CON LA L-PROLINA MOSTRANDO RESPUESTAS ÓPTICAS NO LINEALES INTERESANTES. EN LA FIGURA 19 SE MUESTRA EL TIPO DE COMPLEJOS EN ESTUDIO Y SU APLICACIÓN EN TERAPIA FOTODINÁMICA.

UNO DE LOS BIOSENSORES MÁS IMPORTANTES ES EL CORRESPONDIENTE A LA GLUCOSA. NO SOLO POR SU UTILIZACIÓN EN PROCESOS BIOTECNOLÓGICOS COMO EL CONTROL DE LA FERMENTACIÓN, SINO TAMBIÉN EN EL CAMPO DE LA MEDICINA. ENTRE LAS APLICACIONES, SE PUEDE CITAR POR EJEMPLO, PARA LA DETERMINACIÓN DE LA GLUCOSA EN LA SANGRE, EN EL DIAGNOSTICO DEL ESTADO DE LA DIABETES Y DE LA HIPERGLICEMIA. LA OXIDACIÓN DE LA GLUCOSA POR LA ENZIMA GLUCOSA OXIDASA (GOD) PARA DAR GLUCONATO ES SENSIBLE Y ESPECIFICA, DE ESTE MODO ES APROPIADA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA

GLUCOSA CON SENSORES. EL RESULTADO DE LA REACCIÓN BIOQUÍMICA ENTRE LA ENZIMA Y LA GLUCOSA PUEDE SER EVALUADO A TRAVÉS DEL OXIGENO CONSUMIDO O DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO FORMADO. SIN EMBARGO, LA MEDIDA ELECTROQUÍMICA DIRECTA DEL PRODUCTO OXIDADO ESTÁ IMPEDIDA DEBIDO A QUE LA ENZIMA NO REACCIONA CON LA SUPERFICIE DEL ELECTRODO DIRECTAMENTE, SIN EMBARGO, TAMBIÉN ALLÍ PUEDE SER DISUELTO EL OXÍGENO DE LAS MUESTRAS. ASÍ PUES, SE PUEDE UTILIZAR UN MEDIADOR RÉDOX PARA FACILITAR LA OXIDACIÓN DE LA GLUCOSA EN CONDICIONES CATALÍTICAS. POR OXIDACIÓN DE LA FORMA REDUCIDA DE LA GOD PUEDE SABERSE LA CANTIDAD DE GLUCOSA TRANSFORMADA EN GLUCONATO. EL PAR FERROCENO/FERRICINIO PUEDE ACTUAR COMO MEDIADOR PERMITIENDO LA DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA GLUCOSA A TRAVÉS DE UNOS CICLOS ELECTROQUÍMICOS ENCADENADOS, COMO SE MUESTRA EN LA FIGURA 20 A CONTINUACIÓN.

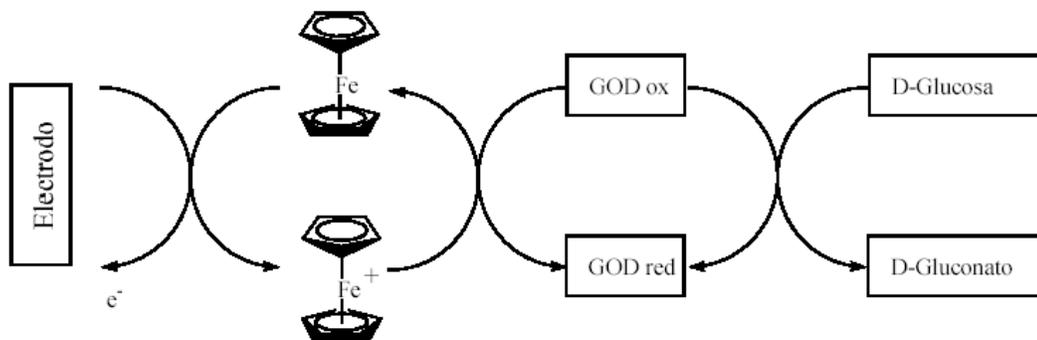


FIGURA 20 UTILIZACIÓN DEL FERROCENO COMO MEDIADOR DE LA DETERMINACIÓN DE LA GLUCOSA

I.5 OBJETIVOS

I.5.1 OBJETIVO GENERAL

EL OBJETIVO GENERAL DEL TRABAJO PRESENTADO CONSISTE EN EL DESARROLLO DE VÍAS DE SÍNTESIS RACIONALES DE NUEVOS COMPUESTOS MOLECULARES DERIVADOS DE METALES DEL GRUPO 8 CON APLICACIONES DE INTERÉS TECNOLÓGICO EN EL CAMPO DE LA ÓPTICA. SE PERSIGUE LA PREPARACIÓN DE NUEVOS TIPOS DE MATERIALES POTENCIALMENTE ÚTILES PARA DESARROLLAR LA COMPRESIÓN DE CÓMO LA ESTRUCTURA QUÍMICA PUEDE CONTROLAR LAS PROPIEDADES MOLECULARES.

I.5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- SÍNTESIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CONJUGADOS, PIRIDÍNICOS CON CARACTERÍSTICAS DE COMPUESTOS CON TRANSFERENCIA DE CARGA.
- SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN CLÁSICOS DEL GRUPO 8 CON CARACTERÍSTICAS DADORAS.
- OBTENCIÓN DE SISTEMAS MOLECULARES, PRODUCTO DEL ENSAMBLAJE DE COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS ACEPTORES Y COMPLEJOS DE COORDINACIÓN CLÁSICOS DADORES, DERIVADOS DE METALES DEL GRUPO 8, HOMO O HETEROMETÁLICOS A TRAVÉS DE SISTEMAS π CONJUGADOS, CON MIRAS A EVALUAR LA RESPUESTA EN ÓPTICA NO LINEAL.
- CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS Y COMPUESTOS OBTENIDOS, POR TÉCNICAS CONVENCIONALES, TALES COMO: ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (IR-TF), RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN ^1H , RMN ^{13}C Y RMN ^{31}P), DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTALES, ADEMÁS DE OTRAS TÉCNICAS QUE PUEDAN CONSIDERAR SE NECESARIAS.
- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS COMPONENTES DEL CROMÓFORO EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS: AUMENTO DE LA CADENA CONJUGADA Y UTILIZACIÓN DE VARIOS DADORES Y ACEPTORES DE DENSIDAD ELECTRÓNICA.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

EN ESTE CAPÍTULO SE REPORTAN LOS PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES SEGUIDOS DURANTE LA ELABORACIÓN DE ESTA TESIS. SE DESCRIBEN DETALLADAMENTE LAS SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS UTILIZADOS COMO SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS, ASÍ COMO TAMBIÉN SE DESCRIBEN LAS SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON DIFERENTES LIGANDOS POLIDENTADOS DERIVADOS DE FOSFORO Y NITRÓGENO Y EL PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN CON LAS PIRIDINAS CONJUGADAS.

II.1 GENERALIDADES

TODAS LAS REACCIONES FUERON REALIZADAS BAJO ATMÓSFERA INERTE (N_2 Ó AR), EMPLEANDO TÉCNICAS EXPERIMENTALES TIPO SCHLENK⁶⁰ PARA EL MANEJO DE COMPUESTOS SENSIBLES AL AIRE.

EL NITRÓGENO (N_2) Ó ARGÓN (AR) FUE SUMINISTRADO POR BOC-GASES C.A., FUE SECADO Y DESOXIGENADO HACIENDO PASAR EL GAS POR UNA COLUMNA RELLENA CON CATALIZADOR DEOXO DE LA BASF (A UNA TEMPERATURA ENTRE 150–180°C) Y LUEGO POR ÁCIDO SULFÚRICO, SULFATO DE CALCIO, HIDRÓXIDO DE SODIO, PENTÓXIDO DE FÓSFORO Y SULFATO DE MAGNESIO.

LOS PRODUCTOS OBTENIDOS FUERON SEPARADOS Y PURIFICADOS POR CROMATOGRAFÍA DE COLUMNA RÁPIDA, RELLENAS CON ALÚMINA Al_2O_3 (MERK 90 ACTIVO NEUTRO), DE 70 – 230 MESH ASTM, EN UNA COLUMNA DE DIEZ (10) cm DE ALTO Y TRES (3) cm DE ESPESOR.

LOS SOLVENTES UTILIZADOS COMO DIMETILSULFÓXIDO, TOLUENO, METANOL, ÉTER DIETÍLICO, CLOROFORMO, DICLOROMETANO, ENTRE OTROS, FUERON SECADOS POR MÉTODOS CONVENCIONALES⁶¹. LOS REACTIVOS UTILIZADOS COMO LAS FOSFINAS: BIS(2-DIFENILFOSFINOETIL)FENILFOSFINA (TRIPHOS-I), 1,1,1-TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL)ETANO (TRIPHOS-II), TRIS[2-DIFENILFOSFINO]ETIL]FOSFINA (TETRAPHOS), LA CORONA DE NITRÓGENO (TMTACN), LA SAL DE RUTENIO DE PARTIDA ($RuCl_3 \cdot 3H_2O$), EL LIGANDO TRANS-1,2-BIS(4-PIRIDIL)ETILENO, TRANS-1-(2-PIRIDIL)-2-(4-PIRIDIL)ETILENO (TPPE), 4-ETINIL-PIRIDINA, CLORURO DE COBRE(I), TETRAMETILETILENDIAMINA (TMEDA), HBR, FUERON ADQUIRIDOS COMERCIALMENTE POR ALDRICH CHEM. COM.

LA CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS SINTETIZADOS, ASÍ COMO DE LOS REACTIVOS UTILIZADOS SE LLEVO A CABO POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA, MOSSBAUER, RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTONES Y FÓSFORO Y, ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

LOS ESPECTROS DE INFRARROJO FUERON REALIZADOS EN CSI, UTILIZANDO UN ESPECTRÓMETRO CON TRANSFORMADAS DE FOURIER, MARCA THERMO NICOLET MODELO NEXUS 470 ESP (UCV), USANDO CELDAS PARA MUESTRAS SÓLIDAS. LAS FRECUENCIAS DE LAS BANDAS IR SE REPORTAN EN cm^{-1} , CLASIFICADAS COMO BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN (ν), SIMÉTRICA (S) O ASIMÉTRICA (AS) VIBRACIÓN DE DEFORMACIÓN (δ) Y ESQUELETALES (ρ) Y SUS INTENSIDADES SE INDICAN COMO DÉBIL (D), MUY DÉBIL (MD), MEDIA (M), FUERTE (F) Y MUY FUERTE (MF).

LOS ESPECTROS DE RMN ^1H Y ^{31}P FUERON REALIZADOS EN SOLUCIÓN DE CDCl_3 Ó CD_2Cl_2 , EN UN EQUIPO MARCA BRUKER MODELO AM300 (IVIC). LOS DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS PARA LOS COMPUESTOS SE REPORTAN EN PPM Y LAS MULTIPLICIDADES COMO (S) SINGLETE, (D) DOBLETE, (DD) DOBLETE DE DOBLETE, (T) TRIPLETE, (C) CUARTETO Y (M) MULTIPLETE.

LOS ESPECTROS DE MASA FUERON TOMADOS EN UNA MEZCLA DE CLOROFORMO Y METANOL AL 50%, BAJO LA TÉCNICA HESI (ELECTROSPRAY), EN UN EQUIPO MARCA TERMO SINNIGANS MODELO TSQ QUANTUN (IVIC), REPORTANDO LOS PICOS DE FRACCIONAMIENTO IDENTIFICADOS EN M/Z.

II.2 SÍNTESIS DE LIGANDOS PIRIDÍNICOS

II.2.1 SÍNTESIS DEL LIGANDO 1,4-BIS(4-PIRIDIL)BIS(ACETILENO) (BPBA)

PARA LA SÍNTESIS DEL 1,4-BIS(4-PIRIDIL)BIS(ACETILENO) (BPBA) FUE UTILIZADO EL MÉTODO REPORTADO POR ZIESSEL Y COLABORADORES⁶² MODIFICANDO EL SUSTRATO INICIAL, PARTIENDO DE LA 4-ETINIL-PIRIDINA SIGUIENDO LA REACCIÓN DE GLASER⁶³.

EN UN BALÓN DE 500 ML PROVISTO DE UNA ENTRADA DE GAS SE COLOCARON 2,5 G. DE 4-ETINILPIRIDINA EN 50 ML DE ACETONITRILO, POSTERIORMENTE SE AGREGARON 0,2 G DE CLORURO DE COBRE(I) Y 2 ML DE TETRAMETILETILENDIAMINA (TMEDA). LA MEZCLA SE COLOCO BAJO AGITACIÓN CONSTANTE MIENTRAS SE HACÍA BURBUJEAR OXIGENO MOLECULAR POR 45 MINUTOS A 40°C. UNA VEZ CULMINADO EL TIEMPO DE REACCIÓN SE AGREGARON 500 ML DE AGUA DESTILADA Y SE REMUEVE EL PRECIPITADO MARRÓN POR FILTRACIÓN; ÉSTE ES LAVADO CON 50 ML DE AGUA Y SECADO BAJO VACÍO.

EL SÓLIDO OBTENIDO FUE EXTRAÍDO CON HEXANO CALIENTE, LOS EXTRACTOS SE FILTRARON Y POSTERIORMENTE EL SOLVENTE SE EVAPORA A SEQUEDAD BAJO PRESIÓN REDUCIDA, OBTENIÉNDOSE CRISTALES TRANSPARENTES. EL PRODUCTO ES OBTENIDO CON UN 84 % DE RENDIMIENTO Y SE CARACTERIZÓ POR IRTF, RMN¹H.

II.2.2 SÍNTESIS DEL LIGANDO 1,2-BIS(4-PIRIDIL)ACETILENO (BPA)

PARA LA SÍNTESIS DEL 1,2-BIS(4-PIRIDIL)ACETILENO FUE UTILIZADA LA METODOLOGÍA REPORTADA POR LUDI Y COLABORADORES⁶⁴, DONDE SE PARTE DEL TRANS-1,2-BIS(4-PIRIDIL)ETILENO, EL CUAL FUE PURIFICADO PREVIAMENTE POR FILTRACIÓN EN CALIENTE DE UNA SOLUCIÓN DEL COMPUESTO EN HEXANO.

EN UN BALÓN DE 250 ML FUERON DISUELTOS 1,78 G DEL TRANS-1,2-BIS(4-PIRIDIL)ETILENO (TBPE) EN 40 ML DE HBR AL 48% A 0°C, LUEGO SE AGREGA BAJO AGITACIÓN 3 ML DE BR₂, FORMÁNDOSE

INMEDIATAMENTE UN PRECIPITADO DE COLOR NARANJA. DESPUÉS DE AGREGAR TODO EL BROMO, LA MEZCLA DE REACCIÓN SE CALIENTA A 120°C Y SE AGITA POR UNA (1) HORA, SEGUIDAMENTE LA MEZCLA DE REACCIÓN SE ENFRÍA A 0 °C Y SE AÍSLA EL SÓLIDO OBTENIDO POR FILTRACIÓN. ESTE SÓLIDO SE TRATA CON UNA SOLUCIÓN DE NaOH 2M, SE FILTRA Y SE SECA AL AIRE.

POSTERIORMENTE, UNA SUSPENSIÓN DE 5 GRAMOS DEL SÓLIDO OBTENIDO EN 20 ML DE TERBUTANOL CALIENTE FUE AGITADA Y LUEGO SE AGREGA UNA SOLUCIÓN DE TERBUTÓXIDO DE SODIO EN TERBUTANOL CALIENTE. LA MEZCLA FUE REFLUJADA POR UNA (1) HORA Y SE EVAPORA A LA MITAD DE SU VOLUMEN, EL EXCESO DE TERBUTÓXIDO FUE ELIMINADO CON UNA PEQUEÑA CANTIDAD DE AGUA, LUEGO SE COMPLETA LA EVAPORACIÓN DEL SOLVENTE BAJO VACÍO Y EL SÓLIDO BLANCO OBTENIDO SE EXTRAE CON ÉTER DIETÍLICO, EL CUAL ES NUEVAMENTE EVAPORADO OBTENIENDO EL COMPUESTO DESEADO CON UN 70% DE RENDIMIENTO. LA CARACTERIZACIÓN SE LLEVO A CABO POR IRTF Y RMN ¹H.

II.3 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE COORDINACIÓN DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO Y NITRÓGENO

II.3.1 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE COORDINACIÓN DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO

II.3.1.1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO

II.3.1.1.1 SÍNTESIS DEL COMPLEJO CLORURO DE DI{(BISDIFENILFOSFINO)FENILFOSFINO}-μ-TRICLORO DIRUTENIO(II) [RU₂(μ-CL)₃(TRIPHOS-I)₂]CL

LA SÍNTESIS DEL COMPLEJO FUE REALIZADA POR LA METODOLOGÍA REPORTADA POR FONTAL⁴⁴. UNA MEZCLA DE 1,4 G (0,00289 MOL) DE RUCL₂(DMSO)₄ Y 2,2 G (0,00411 MOL) DE TRIPHOS-I EN 50 ML DE TOLUENO FUE CALENTADA A REFLUJO Y BAJO AGITACIÓN CONSTANTE DURANTE 3 HORAS.

UNA VEZ CULMINADO EL TIEMPO DE REACCIÓN SE OBSERVÓ LA FORMACIÓN DE UN PRECIPITADO AMARILLO CLARO, EL CUAL FUE SEPARADO POR FILTRACIÓN A TRAVÉS DE UNA CÁNULA PLÁSTICA Y POSTERIORMENTE FUE LAVADO CON TOLUENO Y ÉTER, LUEGO SE REALIZÓ UNA CROMATOGRAFÍA DE COLUMNA DE AL₂O₃, UTILIZANDO METANOL COMO ELUYENTE; EL SÓLIDO AMARILLO OBTENIDO FUE SECADO BAJO VACÍO OBTENIENDO 2,1 G LO QUE REPRESENTA UN 92,68% DE RENDIMIENTO. LA IDENTIFICACIÓN SE SUSTENTÓ POR EL ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE IRTF, RMN ¹H, RMN ³¹P Y MASAS(M/Z)

II.3.1.1.2 SÍNTESIS DEL COMPLEJO CLORURO DE DI{(1,1,1-TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL)ETANO)-μ-TRICLORO DIRUTENIO(II) [RU₂(μ-CL)₃(TRIPHOS-II)₂]CL

LA PREPARACIÓN DEL COMPLEJO CLORURO DE DI{(1,1,1-TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL)ETANO)-μ-TRICLORO DIRUTENIO(II) FUE REALIZADA POR LA METODOLOGÍA REPORTADA POR FONTAL⁴⁴. ESTA REACCIÓN FUE LLEVADA A CABO MEZCLANDO 1,2 G (0,0026 MOL) DE RUCL₂(DMSO)₄ Y 1,5 G (0,0024 MOL) DE

TRIPHOS-II EN 50 ML DE TOLUENO. LA MEZCLA FUE DEJADA EN REFLUJO Y BAJO AGITACIÓN CONSTANTE POR 3 HORAS.

UNA VEZ CULMINADO EL TIEMPO DE REACCIÓN SE OBSERVÓ LA FORMACIÓN DE UN PRECIPITADO AMARILLO, EL CUAL FUE SEPARADO POR FILTRACIÓN A TRAVÉS DE UNA CÁNULA PLÁSTICA, LUEGO, ES LAVADO CON TOLUENO Y ÉTER Y, FINALMENTE SECADO BAJO VACÍO. EL SÓLIDO OBTENIDO SE PURIFICA POR CROMATOGRAFÍA DE COLUMNA CON UNA MEZCLA ELUYENTE 7,5:2,5 METANOL/CLOROFORMO. SE SEPARARON DOS BANDAS, UNA MAYORITARIA QUE CONSISTE DE UNA MEZCLA DE LOS ISÓMEROS DEL $[Ru_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-II)_2]Cl$ Y UN RESIDUO FIJADO EN LA PARTE SUPERIOR DE LA COLUMNA EL CUAL NO FUE IMPOSIBLE EXTRAER DE LA ALÚMINA. EL PRODUCTO FUE OBTENIDO CON UN 80,3% DE RENDIMIENTO. LA IDENTIFICACIÓN SE SUSTENTÓ POR EL ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE IRTF, RMN 1H , RMN ^{31}P Y MASAS (M/Z)

II.3.1.1.3 SÍNTESIS DEL COMPLEJO CLORURO DE CLORO(TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL)ETANO) DIMETILSULFÓXIDO RUTENIO(II) $[Ru(TETRAPHOS)(DMSO)Cl]Cl$

LA SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[Ru(TETRAPHOS)(DMSO)Cl]Cl$ FUE REALIZADA UTILIZANDO LA METODOLOGÍA REPORTADA POR FONTAL⁴⁴. EN UN BALÓN SE MEZCLARON 0,2335 G (0,0005 MOL) DE $RuCl_2(DMSO)_4$ Y 0,2349 G (0,00035 MOL) DE TETRAPHOS EN 50 ML DE TOLUENO. LA SOLUCIÓN SE DEJÓ EN REFLUJO BAJO AGITACIÓN POR 3 HORAS.

UNA VEZ CULMINADO EL TIEMPO DE REACCIÓN SE OBSERVÓ LA FORMACIÓN DE UN PEQUEÑO PRECIPITADO MARRÓN Y SOLUCIÓN AMARILLA INTENSA, LA CUAL FUE SEPARADA POR FILTRACIÓN A TRAVÉS DE UNA CÁNULA PLÁSTICA. EL SOLVENTE FUE EVAPORADO, EL SÓLIDO OBTENIDO FUE SECADO BAJO VACÍO.

EL PRODUCTO SÓLIDO OBTENIDO FUE PURIFICADO POR CROMATOGRAFÍA DE COLUMNA CON UNA MEZCLA ELUYENTE 6,5:3,5 METANOL/CLOROFORMO. OBTENIENDO UNA BANDA MAYORITARIA DE COLOR AMARILLO OCRE Y UN RESIDUO ADHERIDO A LA COLUMNA QUE FUE IMPOSIBLE EXTRAER. EL PRODUCTO DE COLOR OCRE

FUE OBTENIDO CON UN 86 % DE RENDIMIENTO. LA IDENTIFICACIÓN SE SUSTENTÓ POR EL ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE IRTF, RMN ^1H , RMN ^{31}P Y MASAS(M/Z)

II.3.2.1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE HIERRO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO

II.3.2.1.1 SÍNTESIS DEL COMPLEJO CLORURO DE DI{(BISDIFENILFOSFINO)FENILFOSFINO}- μ -TRICLORO DIHIERRO(II) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}$

LA METODOLOGÍA EMPLEADA EN EL CASO DE LA SÍNTESIS DEL COMPLEJO, AL IGUAL QUE PARA EL COMPLEJO TRIPHOS-I FUE LA REPORTADA POR DAHLEMBURG⁶⁵. EN UN BALÓN DE 100 ML SE DISOLVIERON 0,2417 G (0,00122 MOL) DE $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ EN 50 ML DE TOLUENO Y 10 ML DE ETANOL EN Y SE MEZCLARON CON 0,8953 G (0,00167 MOL) DE TRIPHOS-I, ESTA SOLUCIÓN FUE CALENTADA A TEMPERATURA DE REFLUJO Y BAJO AGITACIÓN CONSTANTE DURANTE 3 HORAS.

SE OBSERVÓ DE INMEDIATO QUE LA SOLUCIÓN INICIALMENTE DE COLOR AMARILLO TENUE PASO A VERDE INTENSO CON LA ADICIÓN DE LA FOSFINA, SEGUIDA A LOS POCOS MINUTOS DE LA FORMACIÓN DE UN SÓLIDO COLOR CREMA. CONCLUIDO EL TIEMPO DE REACCIÓN ESTE ÚLTIMO FUE SEPARADO POR FILTRACIÓN A TRAVÉS DE UNA CÁNULA PLÁSTICA Y POSTERIORMENTE FUE LAVADO CON TOLUENO Y ÉTER, UNA VEZ SECO EL SÓLIDO SE TORNÓ DE COLOR VERDE CLARO Y SE OBTUVO CON UN RENDIMIENTO DEL 90,3%. LA IDENTIFICACIÓN SE LLEVÓ A CABO AL EVALUAR LOS ESPECTROS DE IRTF Y MASAS (M/Z)

II.3.2.1.2 SÍNTESIS DEL COMPLEJO CLORURO DE DI{(1,1,1-TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL) ETANO)}- μ -TRICLORO DIHIERRO(II) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$

LA SÍNTESIS DEL COMPLEJO FUE REALIZADA POR LA METODOLOGÍA REPORTADA POR DAHLEMBURG⁶⁵. 0,2584 G (0,00129 MOL) DE $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Y 0,8398 G (0,00134 MOL) DE TRIPHOS-II SE MEZCLARON EN 50 ML

DE TOLUENO Y 10 ML DE ETANOL, UNA VEZ DISUELTOS, LA MEZCLA FUE CALENTADA A REFLUJO Y BAJO AGITACIÓN CONSTANTE DURANTE 3 HORAS.

AL CULMINAR EL TIEMPO DE REACCIÓN SE OBSERVÓ LA FORMACIÓN DE UN PRECIPITADO VERDE CLARO, EL CUAL FUE SEPARADO POR FILTRACIÓN A TRAVÉS DE UNA CÁNULA PLÁSTICA Y POSTERIORMENTE FUE LAVADO CON TOLUENO Y ÉTER, FUE SECADO BAJO VACÍO OBTENIENDO UN SÓLIDO VERDE INTENSO CON UN 85,7% DE RENDIMIENTO. LA IDENTIFICACIÓN SE LLEVÓ A CABO AL EVALUAR LOS ESPECTROS DE IRTF Y MASAS (M/Z)

II.3.2.1.3 SÍNTESIS DEL COMPLEJO CLORURO DE DI{1,1,1-(TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL)ETANO) DE HIERRO(II) [Fe₂(TETRAPHOS)₂Cl₃]Cl

PARA LA SÍNTESIS DEL [Fe₂(TETRAPHOS)₂Cl₃]Cl FUE UTILIZADO EL MÉTODO REPORTADO POR DAHLEMBURG Y COLABORADORES⁶⁵ MODIFICANDO EL LIGANDO.

AL MEZCLAR DE 0,1006 G (0,0005 MOL) DE FeCl₂·4H₂O Y 0,3115 G (0,00046 MOL) DE TETRAPHOS EN 50 ML DE TOLUENO Y 10 ML DE ETANOL SE OBSERVA CASI INMEDIATAMENTE LA SOLUCIÓN SE TORNA DE UN COLOR VIOLETA INTENSO, POSTERIORMENTE ES CALENTADA DURANTE 3 HORAS BAJO AGITACIÓN CONSTANTE Y EN REFLUJO.

UNA VEZ CULMINADO EL TIEMPO DE REACCIÓN SE OBSERVÓ LA FORMACIÓN DE UN PRECIPITADO VIOLETA, EL CUAL FUE SEPARADO POR FILTRACIÓN A TRAVÉS DE UNA CÁNULA PLÁSTICA Y POSTERIORMENTE FUE LAVADO CON TOLUENO Y ÉTER, EL SÓLIDO VIOLETA OBTENIDO FUE SECADO BAJO VACÍO OBTENIENDO 92,68% DE RENDIMIENTO. LA IDENTIFICACIÓN SE LLEVÓ A CABO AL EVALUAR LOS ESPECTROS DE IRTF Y MASAS (M/Z)

II.3.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE COORDINACIÓN DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS CORONA DE NITRÓGENO

II.3.2.1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE RUTENIO CON LIGANDOS CORONA DE NITRÓGENO

II.3.2.1.1 Síntesis del complejo dicloro(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano) HIERRO(II) $\text{Fe}(\text{ME}_3\text{TACN})\text{Cl}_2$

LA SÍNTESIS DEL COMPLEJO $\text{Fe}(\text{ME}_3\text{TACN})\text{Cl}_2$ SE LLEVO A CABO BAJO LA METODOLOGÍA DE SHELDRIK Y LANDGRAFE⁶⁶ REPORTADA EN 1994. UNA MEZCLA DE 0,1203 G (0,00061 MOL) DE $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Y 100 MG (0,00056 MOL) DE ME_3TACN EN 50 ML DE CLOROFORMO, OBTENIÉNDOSE UNA SOLUCIÓN AMARILLA INTENSA, LA CUAL SE DEJÓ EN REFLUJO BAJO AGITACIÓN POR 3 HORAS. UNA VEZ CULMINADO EL TIEMPO DE REACCIÓN SE EVAPORO EL SOLVENTE BAJO VACÍO HASTA OBTENER APROXIMADAMENTE 20 ML DE SOLUCIÓN, POR LA ADICIÓN DE ÉTER ETÍLICO SE OBTUVO UN PRECIPITADO EL CUAL SE FILTRO A TRAVÉS DE UN CÁNULA PLÁSTICA, SEPARANDO EL COMPUESTO DE COLOR AMARILLO CON UN 90% DE RENDIMIENTO. LA IDENTIFICACIÓN SE SUSTENTÓ POR EL ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE IRTF, RMN ¹H Y MASAS(M/Z)

II.3.2.1.2 SÍNTESIS DEL COMPLEJO DICLORO(1,4,7-TRIMETIL-1,4,7-TRIAZACILONONANO) DIMETIL SULFÓXIDO RUTENIO(II) $\text{Ru}(\text{ME}_3\text{TACN})(\text{DMSO})\text{Cl}_2$

LA SÍNTESIS DEL COMPLEJO $\text{Ru}(\text{ME}_3\text{TACN})(\text{DMSO})\text{Cl}_2$ SE LLEVO A CABO BAJO LA METODOLOGÍA DE SHELDRIK Y LANDGRAFE⁶⁶ REPORTADA EN 1994. UNA MEZCLA DE 0,2216 G (0,0005 MOL) DE $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ Y 100 MG (0,00056 MOL) DE ME_3TACN EN 50 ML DE CLOROFORMO, OBTENIÉNDOSE UNA SOLUCIÓN AMARILLA INTENSA, LA CUAL SE DEJÓ EN REFLUJO BAJO AGITACIÓN POR 2 HORAS. UNA VEZ CULMINADO EL TIEMPO DE REACCIÓN SE OBSERVÓ UNA SOLUCIÓN COLOR NARANJA INTENSA. EL SOLVENTE FUE EVAPORADO BAJO VACÍO HASTA OBTENER APROXIMADAMENTE 20 ML DE SOLUCIÓN Y POSTERIORMENTE ESTA SOLUCIÓN FUE CROMATOGRAFIADA CON UNA MEZCLA ELUYENTE 8:2 METANOL/DICLOROMETANO, SEPARANDO EL COMPUESTO DESEADO DE COLOR AMARILLO CON UN 88% DE RENDIMIENTO. LA IDENTIFICACIÓN SE SUSTENTÓ POR EL ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE IRTF, RMN ¹H Y MASAS(M/Z)

II.4 ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO FRENTE A SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS

PARA LA SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CON LOS SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS SE UTILIZÓ LA METODOLOGÍA REPORTADA POR WILKINSON Y COLABORADORES⁶⁷ PARA LA SÍNTESIS DE PIRIDINAS SENCILLAS MODIFICANDO EL SUSTRATO INICIAL Y CAMBIANDO A DIFERENTES PIRIDINAS.

II.4.1 DERIVADOS DE RUTENIO

II.4.1.1 REACCIÓN DEL COMPLEJO $[Ru_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-I)_2]Cl$ CON TBPE

PARA LA SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CON LOS SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS SE UTILIZÓ LA METODOLOGÍA REPORTADA POR FONTAL Y COLABORADORES⁶⁸ CON LIGERAS MODIFICACIONES. EN UN BALÓN DE 100 ML CON ENTRADA DE GAS Y PROVISTO DE UN AGITADOR MAGNÉTICO SE MEZCLARON 0,4222 G (0,00054 MOL) DE $[Ru_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-I)_2]Cl$ Y 0,0867 G (0,00068 MOL) DE TBPE EN 50 ML DE TOLUENO OBTENIENDO UNA SOLUCIÓN DE COLOR NARANJA, LA CUAL SE DEJÓ EN REFLUJO Y BAJO AGITACIÓN DURANTE 3 HORAS.

TRANSCURRIDO ESTE TIEMPO DE REACCIÓN SE OBSERVÓ LA FORMACIÓN DE UN PRECIPITADO NARANJA, EL CUAL FUE SEPARADO POR FILTRACIÓN A TRAVÉS DE UNA CÁNULA PLÁSTICA. POSTERIORMENTE, EL SÓLIDO FUE PURIFICADO POR CROMATOGRAFÍA DE COLUMNA UTILIZANDO METANOL COMO ELUYENTE, EL COMPUESTO MAYORITARIO ES SEPARADO COMO LA SEGUNDA FRACCIÓN, OBTENIENDO AL EVAPORAR BAJO VACÍO UN SÓLIDO NARANJA CON UN 76 % DE RENDIMIENTO. LA IDENTIFICACIÓN SE SUSTENTÓ POR EL ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE IRTEF, RMN ¹H, RMN ³¹P Y MASAS (M/Z)

II.4.1.2 REACCIÓN DEL COMPLEJO $[Ru_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-I)_2]Cl$ CON BPBA

EN UN BALÓN DE 100 ML CON ENTRADA DE GAS Y PROVISTO DE UN AGITADOR MAGNÉTICO SE MEZCLARON 0,0031 G (0,000004 MOL) DE $[Ru_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-I)_2]Cl$ Y 0,0066 G (0,000032 MOL) DE BPBA EN 50 ML DE TOLUENO. LA MEZCLA DE REACCIÓN SE DEJÓ EN REFLUJO BAJO AGITACIÓN POR 3 HORAS Y UNA VEZ CULMINADO EL TIEMPO DE REACCIÓN SE OBSERVÓ UNA SOLUCIÓN DE COLOR AMARILLO, EL SOLVENTE FUE EVAPORADO BAJO VACÍO Y EL PRECIPITADO SE PURIFICÓ POR CROMATOGRAFÍA DE COLUMNA CON METANOL COMO ELUYENTE, SEPARANDO EL COMPUESTO DESEADO. EL RENDIMIENTO DEL SÓLIDO DE COLOR AMARILLO NARANJA INTENSO FUE DE 88 % DE RENDIMIENTO. LA IDENTIFICACIÓN SE SUSTENTÓ POR EL ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE IRTF, RMN 1H , RMN ^{31}P Y MASAS (M/Z)

II.4.1.3 REACCIÓN DEL COMPLEJO $[Ru_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-II)_2]Cl$ CON BPA

PARA LLEVAR A CABO ESTA REACCIÓN, SE COMBINARON EN UN BALÓN DE 100 ML CON ENTRADA DE GAS 0,1408 G (0,00016 MOL) DE $[Ru_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-II)_2]Cl$ Y 0,0954 G (0,00047 MOL) DE BPA EN 50 ML DE DICLOROMETANO. LA SOLUCIÓN DE COLOR AMARILLO SE DEJO BAJO AGITACIÓN POR 24 HORAS.

AL FINALIZAR EL TIEMPO DE REACCIÓN SE OBSERVÓ QUE LA SOLUCIÓN ERA DE COLOR ROJO SANGRE. EL SOLVENTE FUE EVAPORADO BAJO VACÍO, EL PRODUCTO FUE PURIFICADO POR CROMATOGRAFÍA DE COLUMNA UTILIZANDO UNA MEZCLA METANOL/CLOROFORMA 6:4 COMO ELUYENTE, OBTENIENDO UN PRECIPITADO VINO TINTO CON UN 54 % DE RENDIMIENTO. LA IDENTIFICACIÓN SE SUSTENTÓ POR EL ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE IRTF, RMN 1H , RMN ^{31}P Y MASAS (M/Z)

II.4.1.4 REACCIÓN DEL COMPLEJO RU(TETRAPHOS)(DMSO)CL₂ CON TBPE

EN UN BALÓN DE 100 ML CON ENTRADA DE GAS Y PROVISTO DE UN AGITADOR MAGNÉTICO SE MEZCLARON 0,0748 G (0,00008 MOL) DE RU(TETRAPHOS)(DMSO)CL₂ Y 0,0416 G (0,00023 MOL) DE TBPE EN 50 ML DE TOLUENO Y SE OBSERVÓ QUE LA SOLUCIÓN FORMADA ERA DE COLOR AMARILLO, SE DEJÓ BAJO AGITACIÓN POR 24 HORAS.

UNA VEZ CULMINADO EL TIEMPO DE REACCIÓN LA SOLUCIÓN SE TORNA DE COLOR VINO TINTO. EL SOLVENTE FUE EVAPORADO BAJO VACÍO Y EL PRECIPITADO VIOLETA SE PURIFICÓ POR CROMATOGRFÍA DE COLUMNA UTILIZANDO METANOL COMO ELUYENTE, PARA SEPARAR EL COMPUESTO DESEADO. SE OBTUVO UN SÓLIDO CRISTALINO DE COLOR VIOLETA CON UN 79 % DE RENDIMIENTO. LA IDENTIFICACIÓN SE SUSTENTÓ POR EL ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE IRTF, RMN ¹H, RMN ³¹P Y MASAS (M/Z)

II.4.2 DERIVADOS DE HIERRO

II.4.2.1 REACCIÓN DEL COMPLEJO [Fe₂(μ-Cl)₃(TRIPHOS-I)₂]Cl CON BPA

EN ESTE CASO, SE MEZCLARON 0,1222 G (0,000092 MOL) DE [Fe₂(μ-Cl)₃(TRIPHOS-I)₂]Cl PREVIAMENTE DISUELTOS EN 50 ML DE DICLOROMETANO Y 0,0366 G (0,00020 MOL) DE BPA Y FUE OBSERVADA LA FORMACIÓN DE UNA SOLUCIÓN DE COLOR ROJO LADRILLO, A MEDIDA QUE SE AÑADÍA EL LIGANDO, ESTA SE DEJÓ EN REFLUJO Y BAJO AGITACIÓN POR 3 HORAS.

CULMINADO EL TIEMPO DE REACCIÓN SE OBSERVÓ QUE LA FORMACIÓN DE UN SÓLIDO COLOR ROSADO INTENSO QUE FUE FILTRADO Y SECADO BAJO VACÍO, OBTENIENDO UN SÓLIDO FUCSIA CON UN RENDIMIENTO DE 90%. LA IDENTIFICACIÓN SE SUSTENTÓ POR EL ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE IRTF Y MASAS (M/Z)

II.4.2.2 REACCIÓN DEL COMPLEJO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$ CON BPA

EN 50ML DE TETRAHIDROFURANO SE DISOLVIERON 0,0640 G (0,000036 MOL) DEL COMPLEJO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$ Y 0,0066 G (0,000032 MOL) DEL LIGANDO BPA Y LA SOLUCIÓN INICIALMENTE AMARILLO PÁLIDO SE TORNÓ DE COLOR ROJO INTENSO, LA CUAL SE DEJÓ EN REFLUJO Y BAJO AGITACIÓN POR 3 HORAS. POSTERIORMENTE SE OBSERVA LA FORMACIÓN DE UN PRECIPITADO DE COLOR FUCSIA QUE FUE FILTRADO Y EVAPORADO BAJO VACÍO. EL SÓLIDO FUCSIA INTENSO SE OBTUVO CON UN 89% DE RENDIMIENTO. LA IDENTIFICACIÓN SE SUSTENTÓ POR EL ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE IRTF Y MASAS (M/Z).

II.5 ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS CORONA DE NITRÓGENO FRENTE A SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS

II.5.1 REACCIÓN DEL COMPLEJO $\text{Ru}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{DMSO})\text{Cl}_2$ CON TBPE

EN UN BALÓN DE 100 ML CON ENTRADA DE GAS Y PROVISTO DE UN AGITADOR MAGNÉTICO SE MEZCLARON 0,0028 G ($6.52 \cdot 10^{-6}$ MOL) DE $\text{Ru}(\text{Me}_3\text{TACN})\text{Cl}_2(\text{DMSO})$ Y 0,0064 G ($3,51 \cdot 10^{-5}$ MOL) DE TBPE EN 50 ML DE CLOROFORMO. LA MEZCLA DE REACCIÓN SE DEJÓ EN REFLUJO BAJO AGITACIÓN POR 3 HORAS.

FINALIZADO EL TIEMPO DE REACCIÓN LA SOLUCIÓN ERA DE COLOR NARANJA INTENSA. EL SOLVENTE FUE EVAPORADO BAJO VACÍO Y EL PRECIPITADO FUE PURIFICADO POR CROMATOGRAFÍA COLUMNA UTILIZANDO METANOL COMO ELUYENTE, OBTENIÉNDOSE UN SÓLIDO DE COLOR AZUL OSCURO CON UN 70 % DE RENDIMIENTO. LA IDENTIFICACIÓN SE SUSTENTÓ POR EL ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE IRTF, RMN ^1H , Y MASAS (M/z)

II.5.2 REACCIÓN DEL COMPLEJO $\text{Fe}(\text{Me}_3\text{TACN})\text{Cl}_2$ CON TBPE

EN UN BALÓN DE 100 ML SE MEZCLARON 0,0521 G ($1,7 \cdot 10^{-4}$ MOL) DE $\text{Fe}(\text{Me}_3\text{TACN})\text{Cl}_2$ Y 0,0064 G ($2,89 \cdot 10^{-4}$ MOL) DE TBPE EN 50 ML DE CLOROFORMO. LA MEZCLA DE REACCIÓN SE DEJÓ EN REFLUJO BAJO AGITACIÓN POR 3 HORAS. FINALIZADO EL TIEMPO DE REACCIÓN LA SOLUCIÓN ERA DE COLOR VERDE INTENSA. LA SOLUCIÓN RESULTANTE FUE FILTRADA Y EVAPORADA BAJO VACÍO, OBTENIENDO UN PRECIPITADO VERDE, QUE FUE PURIFICADO POR LAVADOS SUCESIVOS DE CLOROFORMO OBTENIÉNDOSE UN SÓLIDO DE COLOR VERDE OSCURO CON UN 80 % DE RENDIMIENTO.

CAPÍTULO III

CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS

EN ESTE CAPÍTULO SE REPORTAN LOS ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS DE RMN ^1H , RMN ^{31}P , IRTF Y MASAS, REALIZADOS A TODOS LOS LIGANDOS UTILIZADOS, CON LA FINALIDAD DE COMPROBAR SU PUREZA Y ESTABLECER LOS CRITERIOS PARA ESTUDIAR EL AVANCE DE LA REACCIÓN EN LOS ESTUDIOS DE REACTIVIDAD POSTERIORES. ASÍ COMO TAMBIÉN, SE DESCRIBEN LOS ANÁLISIS REALIZADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS SINTETIZADOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LOS DIFERENTES LIGANDOS POLIDENTADOS, TANTO CON LOS ORGANOSFOSFORADOS, COMO CON LA CORONA DE NITRÓGENO.

III.1 CARACTERIZACIÓN DE LIGANDOS

III.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO 1,2-BIS(4-PIRIDIL)ACETILENO (BPA)

LA REACCIÓN DE FORMACIÓN DEL LIGANDO BPA, MOSTRADO EN LA FIGURA 21, OCURRE POR UN MECANISMO DE DESHIDROHALOGENACIÓN DEL COMPUESTO TRANS-1,2-BIS(4-PIRIDIL)ETILENO (TBPE), EL MECANISMO DE REACCIÓN SE MUESTRA EN EL ESQUEMA 1.

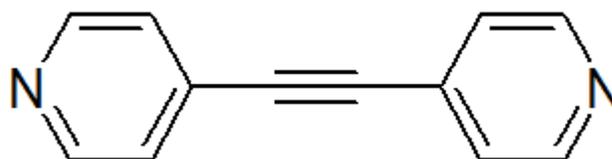
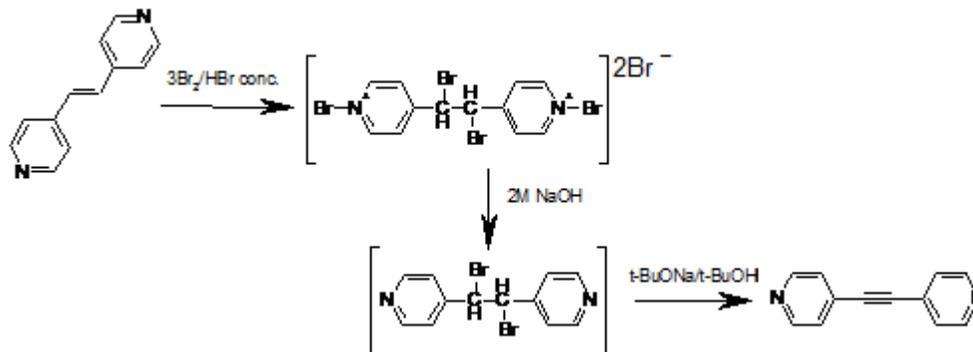


FIGURA 21 LIGANDO 1,2-BIS(4-PIRIDIL)ACETILENO (BPA)



ESQUEMA 1 SÍNTESIS DEL 1,2-BIS(4-PIRIDIL)ACETILENO (BPA)

EL LIGANDO BPA PRODUCIDO FUE CARACTERIZADO POR ESPECTROSCOPÍA IRTF (FIGURA 22) Y RMN ^1H (FIGURA 23), MOSTRANDO UNA BUENA CORRESPONDENCIA ENTRE LOS VALORES REPORTADOS EN LA LITERATURA Y LOS OBTENIDOS CON EL PRODUCTO SINTETIZADO.

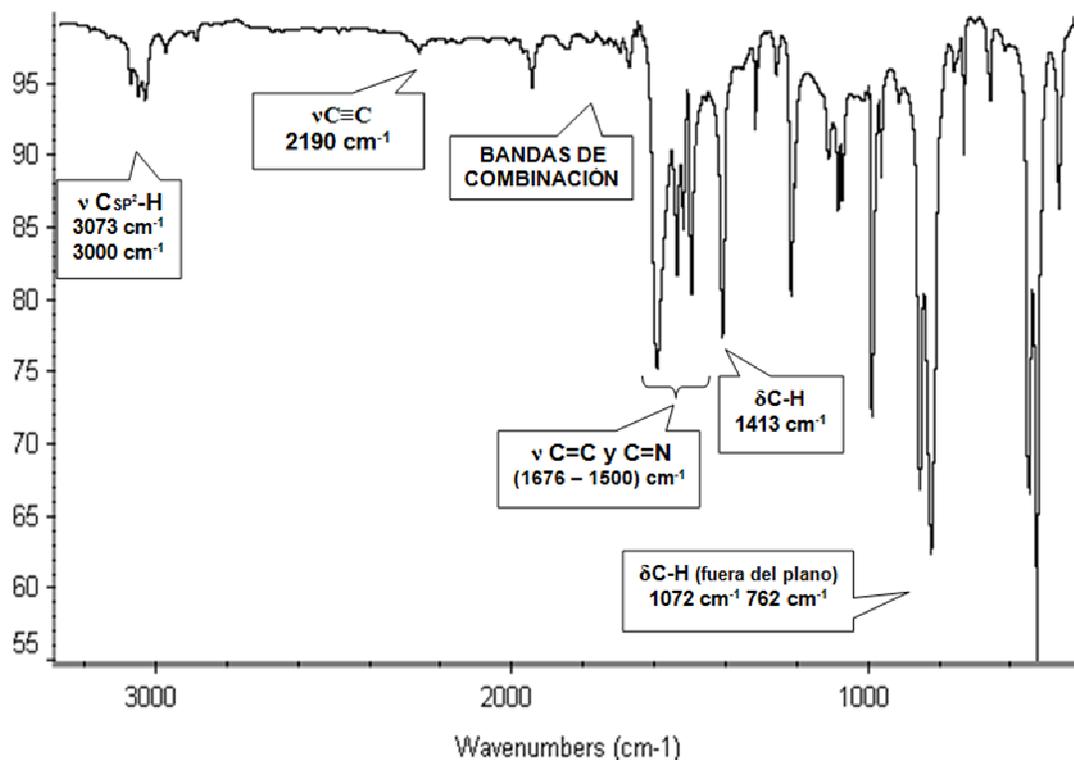


FIGURA 22 ESPECTRO DE IR-TF DEL LIGANDO BPA

EL ESPECTRO INFRARROJO DEL BPA (FIGURA 22) MUESTRA LAS BANDAS ENTRE (3073 Y 3000) cm^{-1} DEBIDAS A LAS $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}}$ DE LOS ANILLOS PIRIDÍNICOS. EN 1947 cm^{-1} SE DESTACA LA $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ EN (1853 Y 1710) cm^{-1} LAS BANDAS DE COMBINACIÓN (DÉBILES) DEBIDAS A LA SUSTITUCIÓN DE LOS HETEROCICLOS. EN EL INTERVALO COMPRENDIDO ENTRE (1676 Y 1500) cm^{-1} SE DISTINGUEN VARIAS BANDAS AGUDAS DE MEDIANA INTENSIDAD ASIGNABLES A $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ Y $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ DE LOS ANILLOS PIRIDÍNICOS. EN 1413 cm^{-1} APARECEN LAS $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ EN EL PLANO Y ENTRE (1077 Y 762) cm^{-1} LAS CORRESPONDIENTES $\delta_{\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}}$ FUERA DEL PLANO.

EL ESPECTRO DE RMN ^1H DEL LIGANDO 1,2-BIS-(4-PIRIDIL)ETILENO (TBPE) (FIGURA 23) MUESTRA UN PATRÓN SIMPLE DE SEÑALES DONDE LAS RELACIONES DE ÁREA 1:1 EVIDENCIAN LA PRESENCIA DE UN EJE DE SIMETRÍA C_2 PERPENDICULAR AL ENLACE ACETILÉNICO LO QUE HACE QUE LOS PROTONES PIRIDÍNICOS SEAN QUÍMICAMENTE EQUIVALENTES.

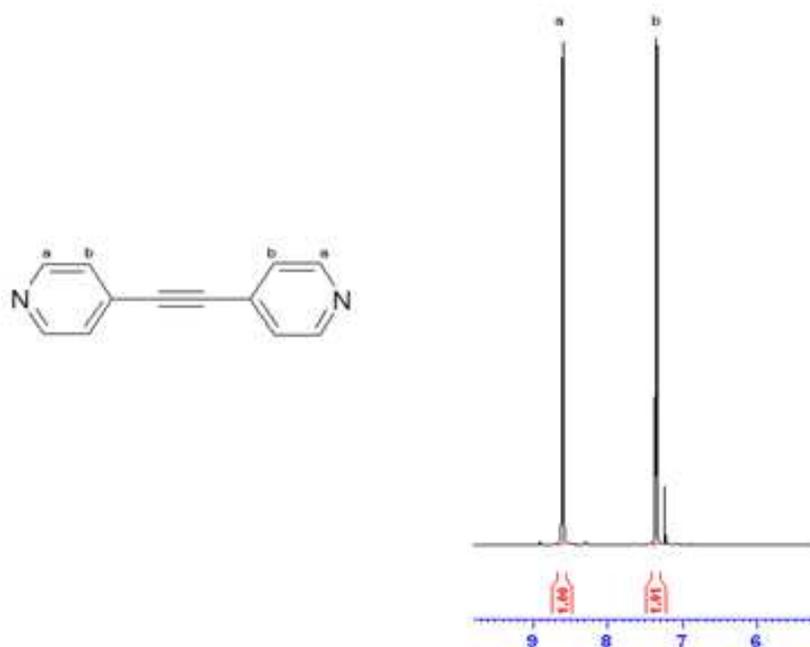


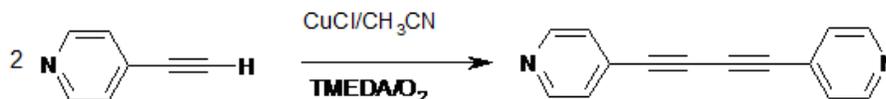
FIGURA 23 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL LIGANDO BPA

LA SEÑAL DEL PROTÓN ORTO AL NITRÓGENO (H_a) QUE APARECE A 8.6 PPM, INTEGRA PARA UN PROTÓN (1 H), MOSTRANDO UN DESDOBLAMIENTO TÍPICO DE UN SISTEMA DE SEGUNDO ORDEN $\text{AA}'\text{BB}'$ (DOBLETE DISTORSIONADO), LO MISMO QUE EL PATRÓN META AL NITRÓGENO (H_b) QUE APARECE A 7.35 PPM, INTEGRA PARA UN PROTÓN (1 H) Y EXHIBE EL MISMO PATRÓN DE DESDOBLAMIENTO DE SEGUNDO ORDEN. EN TAL SENTIDO, SI MULTIPLICAMOS POR 4 LAS ÁREAS REPRESENTADAS EN EL ESPECTRO, CONSIDERANDO LA SIMETRÍA, SE APRECIA QUE LA PROPORCIÓN ES 4:4.

EN CONCLUSIÓN, SE EVIDENCIA LA DESAPARICIÓN DE LA SEÑAL CORRESPONDIENTE A LOS PROTONES OLEFÍNICOS DEL COMPUESTO DE PARTIDA EN EL ESPECTRO DE RMN ^1H Y LA APARICIÓN DE LA BANDA DE FRECUENCIA $\nu\text{C}=\text{C}$ EN EL ESPECTRO DE IRTF, LO QUE NOS PERMITE CONCLUIR LA OBTENCIÓN DEL LIGANDO DESEADO.

III.1.2 CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO 1,4-BIS(4-PIRIDIL)BIS(ACETILENO) (BPBA)

EL LIGANDO BPBA, FUE OBTENIDO COMO CRISTALES BLANCOS TRANSPARENTES, LA REACCIÓN DE OBTENCIÓN SE MUESTRA EN LA ECUACIÓN 1.



ECUACIÓN 1 SÍNTESIS DEL 1,4-BIS(4-PIRIDIL)BUTA-1,3-DI-INO (BPA)

EL ESPECTRO INFRARROJO DEL BPBA (FIGURA 24) ES MUY SIMILAR AL DEL COMPUESTO BPA. ENTRE (3073 Y 2026) cm^{-1} APARECEN LAS BANDAS $\nu\text{CSP}^2\text{-H}$ DE LOS ANILLOS PIRIDÍNICOS. EN 2160 cm^{-1} SE DESTACA LA $\nu\text{C}\equiv\text{C}$, CON UNA MAYOR INTENSIDAD QUE EN EL ESPECTRO DE IRTF DEL LIGANDO ANÁLOGO CON UN SOLO TRIPLE ENLACE.

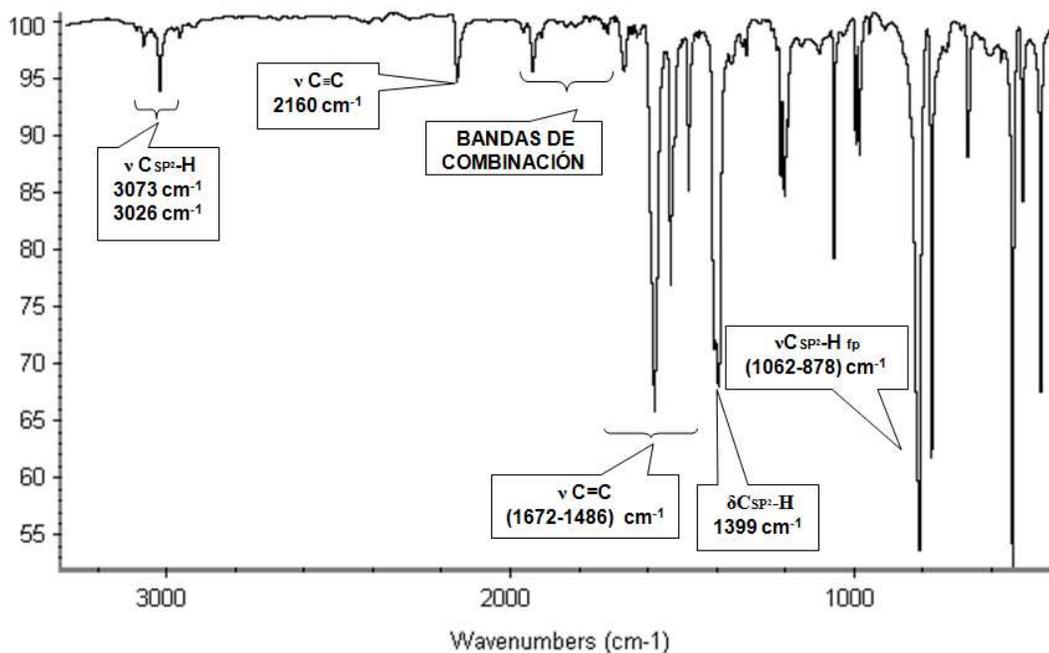


FIGURA 24 ESPECTRO DE IR-TF DEL LIGANDO BPBA

EN (1940 Y 1720) cm^{-1} LAS BANDAS DE COMBINACIÓN DEBIDAS A LA SUSTITUCIÓN DE LOS HETEROCICLOS. EN EL INTERVALO COMPRENDIDO ENTRE (1672 Y 1486) cm^{-1} SE DISTINGUEN VARIAS BANDAS AGUDAS DE MEDIANA INTENSIDAD ASIGNABLES A $\nu\text{C}=\text{C}$ Y $\nu\text{C}=\text{N}$ DE LOS ANILLOS PIRIDÍNICOS. EN 1399 cm^{-1} APARECEN LAS $\delta\text{Csp}^2\text{-H}$ EN EL PLANO Y ENTRE (1062 Y 778) cm^{-1} LAS CORRESPONDIENTES $\delta\text{Csp}^2\text{-H}$ FUERA DEL PLANO.

EL ESPECTRO DE RMN ^1H (FIGURA 25), REALIZADO EN CDCl_3 , MOSTRO UN PATRÓN CARACTERÍSTICO DE SISTEMAS PARA SUSTITUIDOS Y AL IGUAL QUE EL TBPE DEBIDO A LA SIMETRÍA C_2 DEL COMPUESTO, OBSERVANDO DOS SEÑALES DE SEGUNDO ORDEN CORRESPONDIENTES A LOS PROTONES H_a , H_a' Y H_b , H_b' DE LOS ANILLOS PIRIDÍNICOS, ENCONTRÁNDOSE LOS HIDRÓGENOS aa' ENTRE (8,58 Y 8,68) PPM INTEGRANDO PARA 2 PROTONES Y ENTRE (7,3 Y 7,45) PPM LOS PROTONES bb' , RESPECTIVAMENTE.

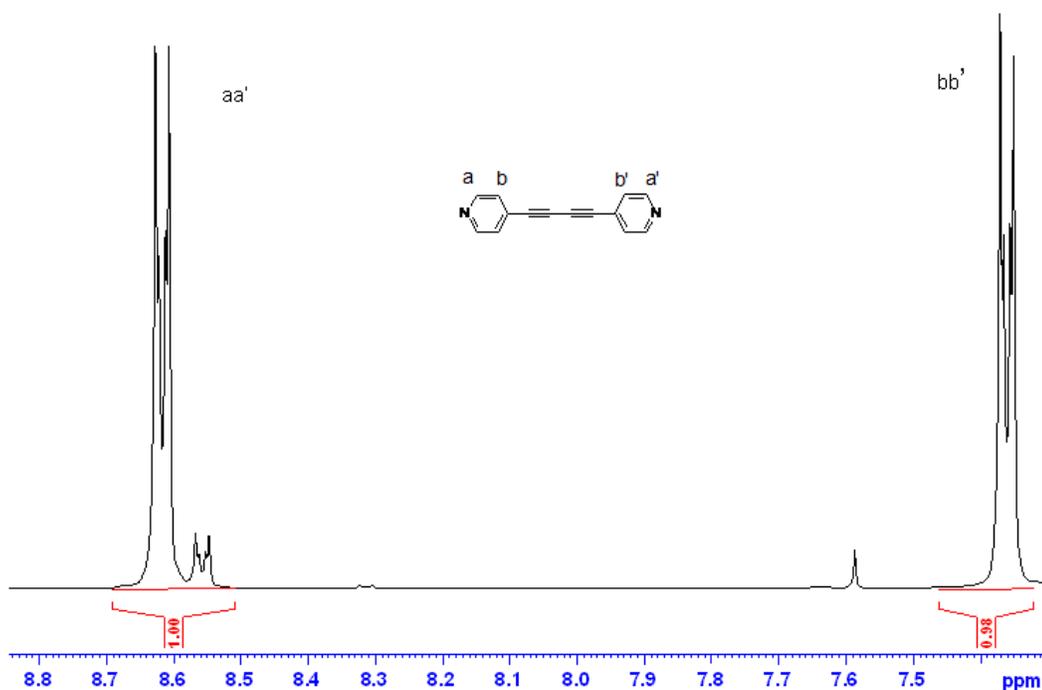


FIGURA 25 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL LIGANDO BPBA

III.1.3 CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO TRANS-1,2-BIS(4-PIRIDIL)ETILENO (TBPE)

EL LIGANDO TRANS-1,2-BIS(4-PIRIDIL)ETILENO (TBPE) (FIGURA 26) FUE SUMINISTRADO COMERCIALMENTE POR ALDRICH, CON EL OBJETO DE VERIFICAR SU PUREZA Y DE ESTABLECER CRITERIOS PARA EVALUAR LA EVOLUCIÓN DE LA REACCIÓN, SE ESTUDIARON LAS PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE IRTF Y RMN DE PROTONES PARA ESTE COMPUESTO.

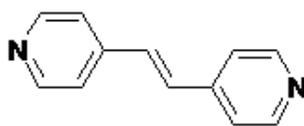


FIGURA 26 LIGANDO 1,2-BIS-(4-PIRIDIL)ETILENO (TBPE).

A. EL ESPECTRO DE INFRARROJO DE ESTE COMPUESTO (FIGURA 27) EN CSl, PRESENTA SEÑALES DÉBILES EN LA REGIÓN ENTRE $(3100 \text{ Y } 3000) \text{ cm}^{-1}$. EN LA REGIÓN ENTRE $(1948 \text{ Y } 1854) \text{ cm}^{-1}$ SE ENCUENTRAN BANDAS DE COMBINACIÓN DE ANILLOS AROMÁTICOS SUSTITUIDOS.

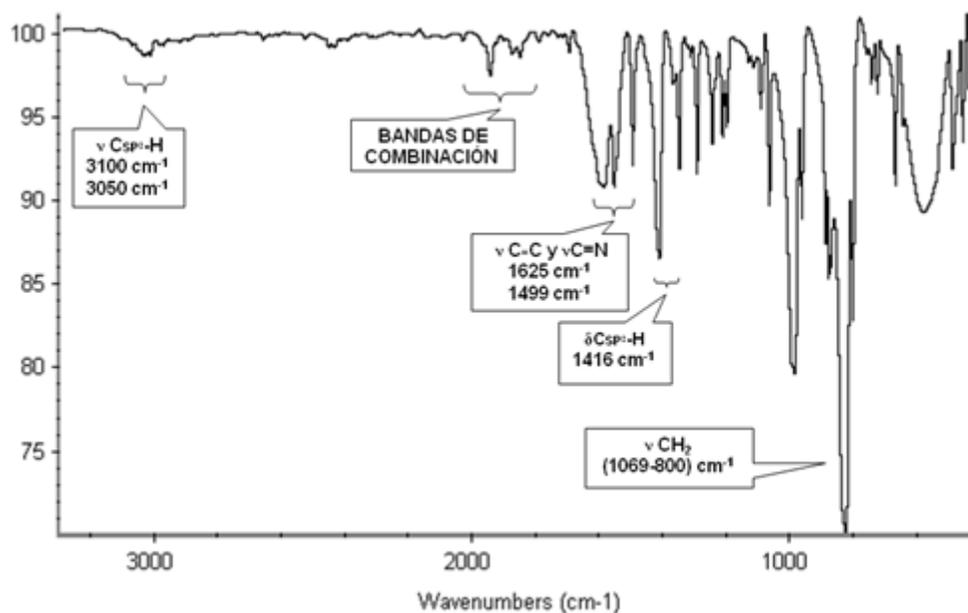


FIGURA 27 ESPECTRO DE IR-TF DEL LIGANDO TBPE

ENTRE (1625 Y 1499) cm^{-1} SE ENCUENTRAN LAS FRECUENCIAS DE ESTIRAMIENTO $\text{VC}=\text{N}$ Y $\text{VC}=\text{C}$ DEL HETEROCICLO Y DEL FRAGMENTO OLEFÍNICO. EN 1416 cm^{-1} SE OBSERVA LA $\delta\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ EN EL PLANO Y ENTRE (1069 Y 800) cm^{-1} LAS CORRESPONDIENTES A LAS FRECUENCIAS $\text{VC}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ DE FLEXIÓN FUERA DEL PLANO.

B. LA ELUCIDACIÓN DEL ESPECTRO DE RMN ^1H DEL LIGANDO 1,2-BIS-(4-PIRIDIL)ETILENO (TBPE) (FIGURA 28) MUESTRA UN PATRÓN SIMPLE DONDE LAS RELACIONES DE ÁREA 1:1:0,5 EVIDENCIAN LA PRESENCIA DE UN EJE DE SIMETRÍA C_2 PERPENDICULAR AL ENLACE OLEFÍNICO LO QUE HACE QUE TANTO LOS PROTONES DEL ALQUENO COMO LOS PROTONES PIRIDÍNICOS SEAN QUÍMICAMENTE EQUIVALENTES.

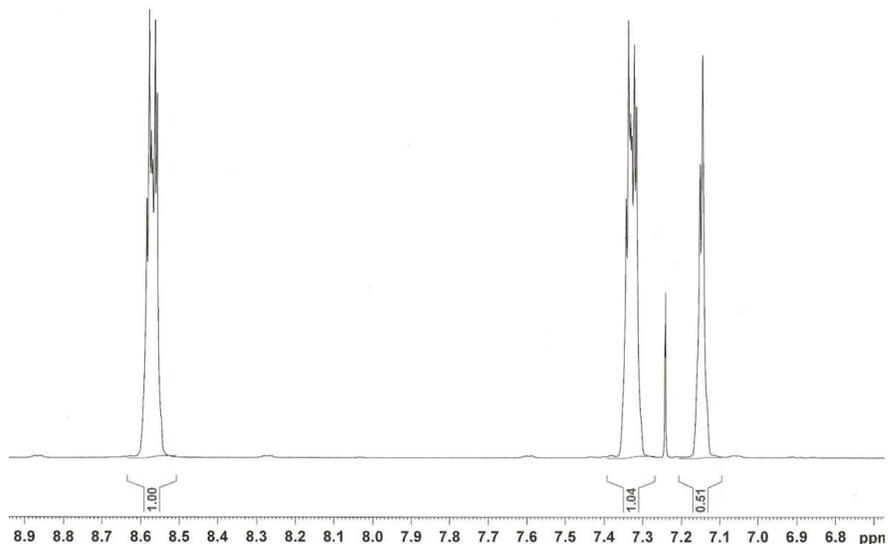


FIGURA 28 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL LIGANDO TBPE (CDCl_3)

LA SEÑAL DEL PROTÓN ORTO AL NITRÓGENO (H_a) QUE APARECE A 8.5 PPM, INTEGRA PARA UN PROTÓN (1 H), MOSTRANDO UN DESDOBLAMIENTO TÍPICO DE UN SISTEMA DE SEGUNDO ORDEN $\text{AA}'\text{BB}'$ (DOBLETE DISTORSIONADO), LO MISMO QUE EL PATRÓN META AL NITRÓGENO (H_b) QUE APARECE A 7.33 PPM, INTEGRA PARA UN PROTÓN (1 H) Y EXHIBE EL MISMO PATRÓN DE DESDOBLAMIENTO DE SEGUNDO ORDEN. LOS PROTONES OLEFÍNICOS (H_c), A 7.15 PPM INTEGRAN PARA 0,5 PROTONES Y APARECEN COMO UN SINGLETE DEBIDO A SU EQUIVALENCIA QUÍMICA. EN TAL SENTIDO, SI MULTIPLICAMOS POR 4 LAS ÁREAS REPRESENTADAS EN EL ESPECTRO, CONSIDERANDO LA SIMETRÍA, SE APRECIA QUE LA PROPORCIÓN ES 4:4:2.

III.1.4 CARACTERIZACIÓN DEL BIS(2-DIFENILFOSFINOETIL)FENILFOSFINA (TRIPHOS-I)

CON LA FINALIDAD DE COMPROBAR LA PUREZA DEL COMPUESTO BIS(2-DIFENILFOSFINOETIL)FENILFOSFINA (TRIPHOS-I) (FIGURA 29) COMERCIALMENTE ADQUIRIDO, ASÍ COMO ESTABLECER CRITERIOS PARA ESTUDIAR EL AVANCE DE LA REACCIÓN, SE EVALUARON LAS PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE IRTF, RMN ^{31}P Y RMN ^1H , CUYOS RESULTADOS DISCUTIREMOS A CONTINUACIÓN:

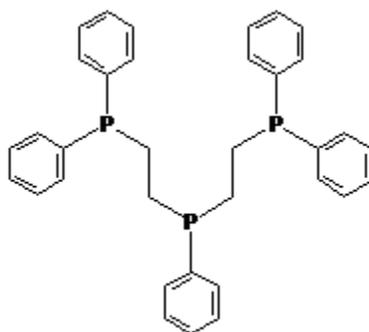


FIGURA 29 LIGANDO BIS(2-DIFENILFOSFINOETIL)FENIL FOSFINA (TRIPHOS-I)

- A. EL ESPECTRO DE INFRARROJO (FIGURA 30), TOMADO EN UNA PASTILLA DE CSl , DEL LIGANDO TRIPHOS-I MUESTRA EN LA REGIÓN COMPRENDIDA ENTRE $(3068 \text{ Y } 3000) \text{ cm}^{-1}$ LAS BANDAS CARACTERÍSTICAS DE LA $\text{v}_{\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}}$ DE LOS ANILLOS FENILOS. ENTRE $(2925 \text{ Y } 2800) \text{ cm}^{-1}$ SE OBSERVAN LAS BANDAS, DE MEDIANA INTENSIDAD ASIGNABLES A LA FRECUENCIA DE ESTIRAMIENTO $\text{v}_{\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}}$ DE LOS GRUPOS METILENO. EN LA REGIÓN COMPRENDIDA ENTRE $(1953 \text{ Y } 1700) \text{ cm}^{-1}$ APROXIMADAMENTE, SE DISTINGUEN LAS CUATRO BANDAS DE SOBRETONO Y COMBINACIÓN CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS MONOSUSTITUIDOS. ENTRE $(1650 \text{ Y } 1584) \text{ cm}^{-1}$ SE DISTINGUEN LAS SEÑALES DEBIDAS A LAS VIBRACIONES ESQUELÉTICAS $\text{v}_{\text{C}=\text{C}}$ DE LOS ANILLOS AROMÁTICOS.

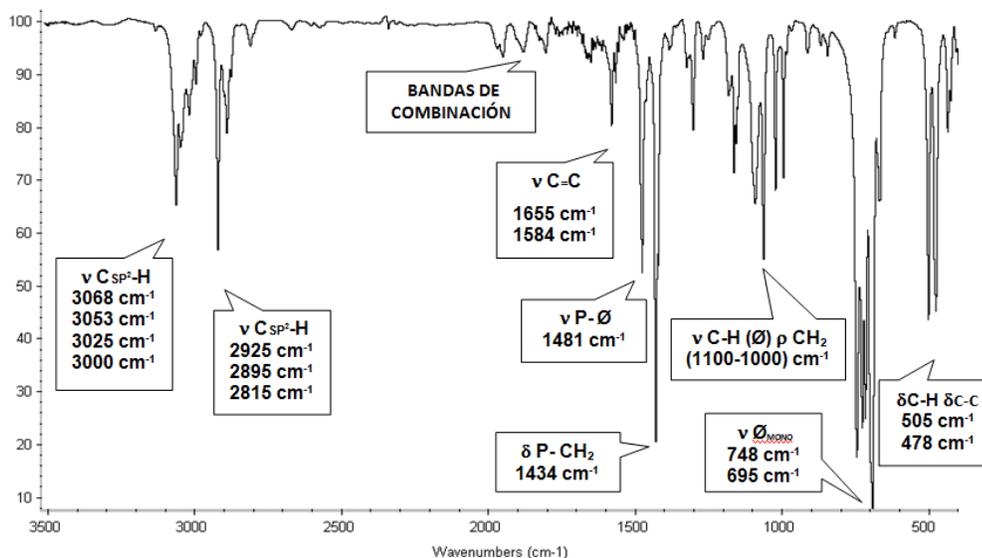


FIGURA 30 ESPECTRO DE IR-TF DEL LIGANDO BIS(2-DIFENILFOSFINOETIL)FENILFOSFINA (TRIPHOS-I)

DE IGUAL MANERA APARECEN COMO BANDAS AGUDAS DE INTENSIDAD MEDIANA Y FUERTE LAS CORRESPONDIENTES AL TIJERETEJO ALFA AL FOSFORO EN 1434 cm^{-1} LA BANDA $\delta\text{P-CH}_2$ Y LA FRECUENCIA $\nu\text{P-}\Phi$ EN 1481 cm^{-1} . EN LA REGIÓN COMPRENDIDA ENTRE $(1100\text{ Y }1000)\text{ cm}^{-1}$, SE ENCUENTRAN VARIAS BANDAS DE MEDIANA INTENSIDAD QUE SE ASIGNAN A LA FLEXIÓN C-H EN EL PLANO DE LOS ANILLOS AROMÁTICOS, ASÍ COMO A LAS BANDAS DE OSCILACIÓN PCH_2 DE LOS GRUPOS METILENO. LAS BANDAS DE MUY FUERTE INTENSIDAD ENTRE $(748\text{ Y }695)\text{ cm}^{-1}$, DERIVAN DEL PATRÓN DE MONOSUSTITUCIÓN SOBRE LOS GRUPOS FENILO Y SON SEÑALES TÍPICAS DE TRIFENIL Y ALQUIL-DIFENILFOSFINAS. LAS DOS BANDAS AGUDAS, DE INTENSIDAD MEDIA A $(505\text{ Y }478)\text{ cm}^{-1}$, SE ATRIBUYEN A LA FLEXIÓN C-C FUERA DEL PLANO Y A LA FLEXIÓN $\delta\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ FUERA DEL PLANO DE LOS ANILLOS FENILO^{69,70}.

- B. EN EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{31}P , TOMADO EN CDCl_3 PARA EL TRIPHOS-I (FIGURA 31) DEBERÍA PRESENTAR DOS SEÑALES, COMO CONSECUENCIA DE QUE LOS FÓSFOROS PRESENTES EN LA MOLÉCULA NO MUESTRAN EL MISMO ENTORNO QUÍMICO, PUDIENDO DISTINGUIRSE

LOS FÓSFOROS TERMINALES, LOS CUALES TIENEN DOS FENILOS ASOCIADOS CON EL FOSFORO CENTRAL QUE POSEE UN GRUPO FENILO Y DOS CADENAS ALIFÁTICAS EQUIVALENTES.

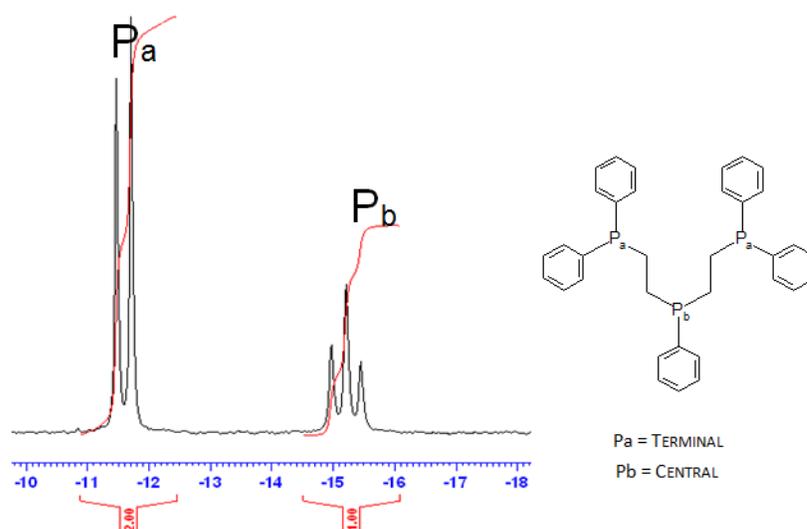


FIGURA 31 ESPECTRO DE RMN ^{31}P DEL LIGANDO BIS(2-DIFENILFOSFINOETIL)FENILFOSFINA (TRIPHOS-I)

EN EFECTO, SE OBSERVAN DOS SEÑALES A DISTINTOS DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS, QUE MUESTRAN ADEMÁS MULTIPLICIDADES CARACTERÍSTICAS, LA PRIMERA ES UN DOBLETE QUE SE ENCUENTRA CENTRADO A UN δ DE -11,60 PPM Y UNA CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO $J = 29,6$ HERTZ, ESTA SEÑAL INTEGRA PARA DOS FÓSFOROS, LO QUE PODRÍA SER ASIGNADO A LOS FÓSFOROS TERMINALES, POR OTRA PARTE, A CAMPO MÁS ALTO SE OBSERVA UN TRIPLETE QUE TIENE UN DESPLAZAMIENTO QUÍMICO DE -15,30 PPM Y UNA CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO DE 29,2 HERTZ, LA CUAL PUDIERA ASIGNARSE AL FÓSFORO CENTRAL, QUE INTEGRA PARA UN FÓSFORO .

CON BASE A LA PREMISA ESTABLECIDA Y EN FUNCIÓN DE LA PROPORCIÓN DE LAS DOS SEÑALES SE PODRÍA ESTABLECER LA PRESENCIA DEL COMPUESTO CUYA ESTRUCTURA SE MUESTRA EN LA FIGURA 29 LIBRE DE IMPUREZAS.

C. EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H DEL TRIPHOS-I (FIGURA 32), TOMADO EN CDCl_3 , RESULTA SER MÁS COMPLEJO QUE EL OBSERVADO EN EL CASO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^{31}P , SIN EMBARGO, SE PUEDE APRECIAR TRES GRUPOS DE SEÑALES COMPLEJAS PERO BIEN DIFERENCIADAS, CON INTEGRACIÓN RELATIVA 25:4:4, CENTRADAS A DIFERENTES DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS. EL GRUPO DE SEÑALES QUE INTEGRA PARA 25 PROTONES SE ENCUENTRA ENTRE (7,26 Y 7,36) PPM, COMO YA SE DIJO ES UN MULTIPLETE COMPLEJO Y PUEDE SER ATRIBUIDA A LOS PROTONES DE LOS ANILLOS AROMÁTICOS (Ar-H). EN LA REGIÓN ALIFÁTICA, SE ENCUENTRAN DOS GRUPOS DE SEÑALES TAMBIÉN COMPLEJAS, COMPRENDIDAS ENTRE (1,83 Y 2,06) PPM Y LA OTRA ENTRE (1,76 Y 1,54) PPM, EN AMBOS CASOS INTEGRA PARA 4 PROTONES Y LA DIFERENCIA EN CUANTO AL DESPLAZAMIENTO QUÍMICO PUEDE SER EXPLICADO POR LA DIFERENCIA DE ELECTRONEGATIVIDAD PRESENTES EN LOS FÓSFOROS A Y B, EN TAL SENTIDO, LA SEÑAL ENTRE (1,76 Y 1,54) PPM, PUEDE SER ASIGNADA AL GRUPO METILENO ALFA AL FOSFORO CENTRAL (P_b), MIENTRAS QUE LA OTRA SEÑAL COMPRENDIDA ENTRE (1,86 Y 2,06) PPM, PUEDE SER ASIGNADA AL GRUPO METILENO ALFA AL FOSFORO TERMINAL (P_a), LA COMPLEJIDAD EN LA MULTIPLICIDAD DE ESTAS SEÑALES PUEDE SER EXPLICADA COMO CONSECUENCIA, TANTO DE LOS ACOPLAMIENTOS DE LOS GRUPOS METILÉNICOS ENTRE SÍ, COMO DEL ACOPLAMIENTO DE ESTOS GRUPOS METILÉNICOS CON EL FÓSFORO.

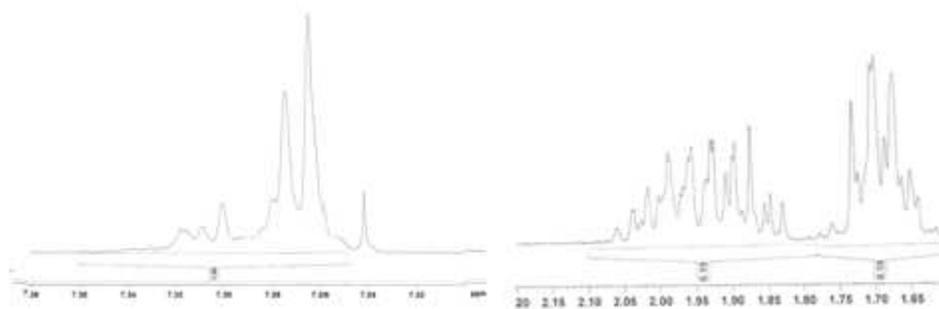


FIGURA 32 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL LIGANDO BIS(2-DIFENILFOSFINOETIL)FENILFOSFINA (TRIPHOS-I)

III.1.5 CARACTERIZACIÓN DEL 1,1,1-TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL)ETANO (TRIPHOS-II)

CON EL OBJETO DE VERIFICAR LA PUREZA DEL COMPUESTO 1,1,1-TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL)ETANO (TRIPHOS-II) (FIGURA 33) COMERCIALMENTE ADQUIRIDO, ASÍ COMO ESTABLECER CRITERIOS PARA EVALUAR EL AVANCE DE LA REACCIÓN, SE ESTUDIARON LAS PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE IRTF, RMN ^{31}P Y RMN ^1H , CUYOS RESULTADOS DISCUTIREMOS A CONTINUACIÓN:

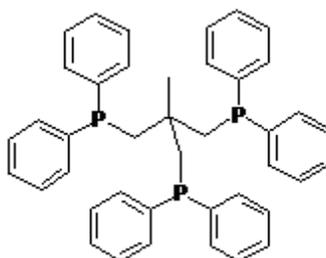


FIGURA 33 LIGANDO 1,1,1-TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL)ETANO

- A. EL ESPECTRO DE INFRARROJO, EN PASTILLA DE CsI (FIGURA 34), PRESENTA ENTRE (3067 Y 3000) cm^{-1} LAS FRECUENCIAS DE ESTIRAMIENTO $\nu\text{Csp}^2\text{-H}$ DE DÉBIL INTENSIDAD DEBIDAS A LOS GRUPOS FENILO, EN TANTO QUE AQUELLAS DEBIDAS AL ESTIRAMIENTO $\nu\text{Csp}^3\text{-H}$, TAMBIÉN DÉBILES, SE OBSERVAN ENTRE (2953 Y 2896) cm^{-1} . EN LA REGIÓN COMPRENDIDA ENTRE (1955 Y 1758) cm^{-1} LAS CUATRO BANDAS DE SOBRETONO DÉBILES CARACTERÍSTICAS DE ANILLOS DE BENCENO MONOSUSTITUIDOS. ENTRE (1665 Y 1571) cm^{-1} SE DISTINGUEN VARIAS BANDAS AGUDAS DE INTENSIDAD DÉBIL CORRESPONDIENTES A LAS $\nu\text{C}=\text{C}$. A (1479 Y 1433) cm^{-1} SE ENCUENTRAN LAS BANDAS $\nu\text{P}-\Phi$ Y $\delta\text{P}-\text{CH}_2$ RESPECTIVAMENTE.

ENTRE (1370 Y 900) cm^{-1} SE OBSERVAN VARIAS BANDAS CORRESPONDIENTES A LA FLEXIÓN C-H EN EL PLANO DE LOS ANILLOS AROMÁTICOS, ASÍ COMO A LAS BANDAS DE OSCILACIÓN PCH_2 DE LOS GRUPOS METILENO. LAS FRECUENCIAS INTENSAS ENTRE (729 Y 691) cm^{-1} SE ASIGNAN AL PATRÓN DE MONOSUSTITUCIÓN SOBRE LOS GRUPOS FENILO Y SON SEÑALES TÍPICAS DE TRIFENIL Y ALQUIL-DIFENILFOSFINAS. EN TANTO AQUELLAS TAMBIÉN INTENSAS A (526 Y 475) cm^{-1} SON ATRIBUIDAS A LA FLEXIÓN C-C FUERA DEL PLANO Y A LA FLEXIÓN $\delta\text{C}_{\text{sp}}^2\text{-H}$ FUERA DEL PLANO DE LOS ANILLOS FENILO.

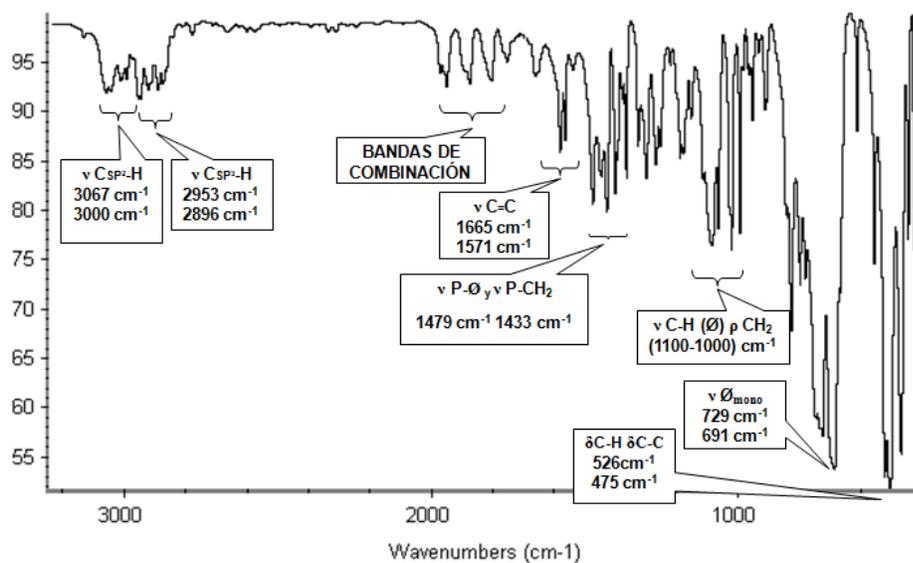


FIGURA 34 ESPECTRO DE IR-TF DEL LIGANDO TRIPHOS-II

EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{31}P (FIGURA 35) TOMADO EN CDCl_3 , SOLO MUESTRA UNA SEÑAL SINGLETE A -24.70 PPM, ESTO PUEDE SER EXPLICADO COMO CONSECUENCIA DE LA EQUIVALENCIA QUÍMICA EN EL AMBIENTE DE LOS TRES (3) FÓSFOROS.

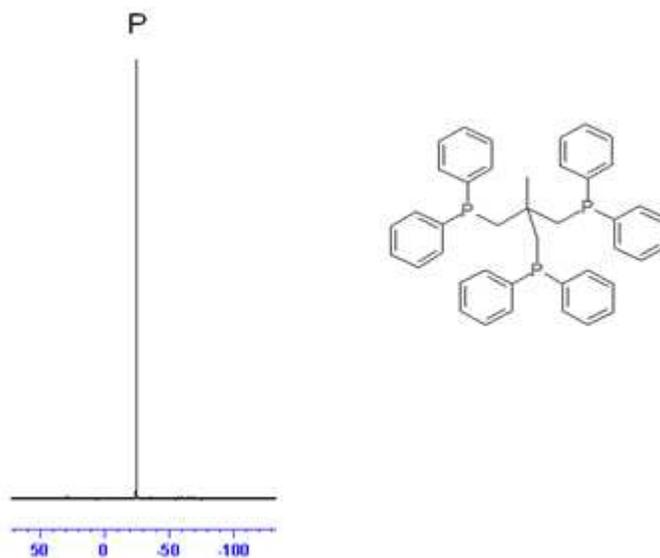


FIGURA 35 ESPECTRO DE RMN ^{31}P DEL LIGANDO TRIPHOS-II

B. EN EL ESPECTRO DE RMN ^1H TOMADO EN CDCl_3 (FIGURA 36), AL IGUAL QUE EN EL CASO DE TRIPHOS-I SE DISTINGUEN TRES GRUPOS DE SEÑALES EN UNA PROPORCIÓN 10:2:1, SIN EMBARGO, SOLO LAS SEÑALES A CAMPO ALTO QUE INTEGRAN PARA 10 PROTONES MUESTRAN COMPLEJIDAD EN SU MULTIPLICIDAD, NO OBSTANTE, EL RANGO DE LA SEÑAL QUE VARÍA ENTRE (7.24 Y 7.40) PPM COINCIDIENDO CON EL REPORTADO PARA EL TRIPHOS-I. EN LA REGIÓN ALIFÁTICA PARA ESTE CASO LAS SEÑALES MUESTRAN UNA MAYOR SIMPLIFICACIÓN, SE PUEDE OBSERVAR EN 2,45 PPM UN DOBLETE BIEN DEFINIDO QUE INTEGRA PARA DOS PROTONES Y PUEDE SER ASIGNADO A LOS GRUPOS METILENO Y EN 0,93 PPM SE DISTINGUE UN SINGLETE QUE INTEGRA PARA UN PROTÓN QUE PUEDE SER ASIGNADA LOS PROTONES DEL GRUPO METIDO, EN TAL SENTIDO, SI MULTIPLICAMOS POR TRES LAS ÁREAS REPRESENTADAS EN EL ESPECTRO SE APRECIA QUE LA PROPORCIÓN ES 30:6:3.

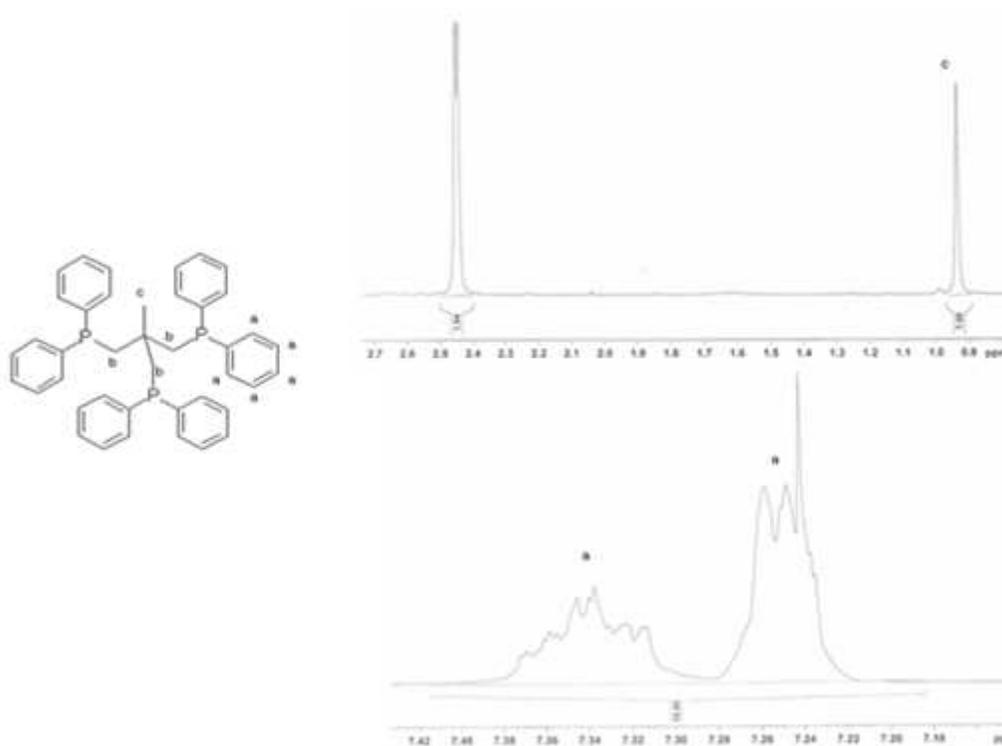


FIGURA 36 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL LIGANDO TRIPHOS-II

III.1.6 CARACTERIZACIÓN DEL TRIS[2-DIFENILFOSFINO)ETIL]FOSFINA (TETRAPHOS)

CON EL OBJETIVO DE VERIFICAR LA PUREZA DEL COMPUESTO TRIS[2-DIFENILFOSFINO)ETIL]FOSFINA (TRIPHOS-II) (FIGURA 37) ADQUIRIDO COMERCIALMENTE EN ALDRICH, ASÍ COMO ESTABLECER LOS CRITERIOS PARA ESTUDIAR EL AVANCE DE LA REACCIÓN, SE EVALUARON LAS PROPIEDADES ESPETROSCÓPICAS DE IRTF, RMN ^{31}P Y RMN ^1H , CUYOS RESULTADOS DISCUTIREMOS A CONTINUACIÓN:

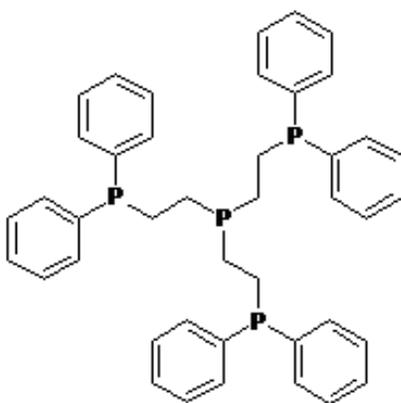


FIGURA 37 LIGANDO TRIS[2-DIFENILFOSFINO)ETIL]FOSFINA (TETRAPHOS)

- A. EL LIGANDO TETRAPHOS MUESTRA EN EL ESPECTRO INFRARROJO (FIGURA 38) SEÑALES AGUDAS DE MEDIANA INTENSIDAD A (3065, 3050, 3022 Y 2999) cm^{-1} , QUE CORRESPONDEN A LA $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}}$ DE LOS ANILLOS FENILO. ENTRE (2926 Y 2810) cm^{-1} SE APRECIAN TRES BANDAS ASIGNABLES A $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}}$ DE LOS GRUPOS CH_2 . EN LA REGIÓN COMPRENDIDA ENTRE (1953 Y 1700) cm^{-1} , APROXIMADAMENTE, SE DISTINGUEN LAS CUATRO BANDAS CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS (BANDAS DE SOBRETONO Y COMBINACIÓN) MONOSUSTITUIDOS. EN (1655 Y 1586) cm^{-1} SE OBSERVAN LAS BANDAS DEBIDAS A LAS VIBRACIONES ESQUELÉTICAS, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, DE LOS ANILLOS AROMÁTICOS. LAS $\nu_{\text{P}-\Phi}$ APARECEN COMO UNA BANDA AGUDA Y DE INTENSIDAD MEDIA EN 1487 cm^{-1} Y LA DEL TIJERETE $\delta_{\text{P}-\text{CH}_2}$ A 1431 cm^{-1} . LAS BANDAS FUERTES A 738 cm^{-1} Y 694 cm^{-1} DERIVAN DEL PATRÓN DE MONOSUSTITUCIÓN SOBRE LOS GRUPOS FENILO Y SON CARACTERÍSTICAS DE TRIFENIL Y ALQUIL-DIFENILFOSFINA.

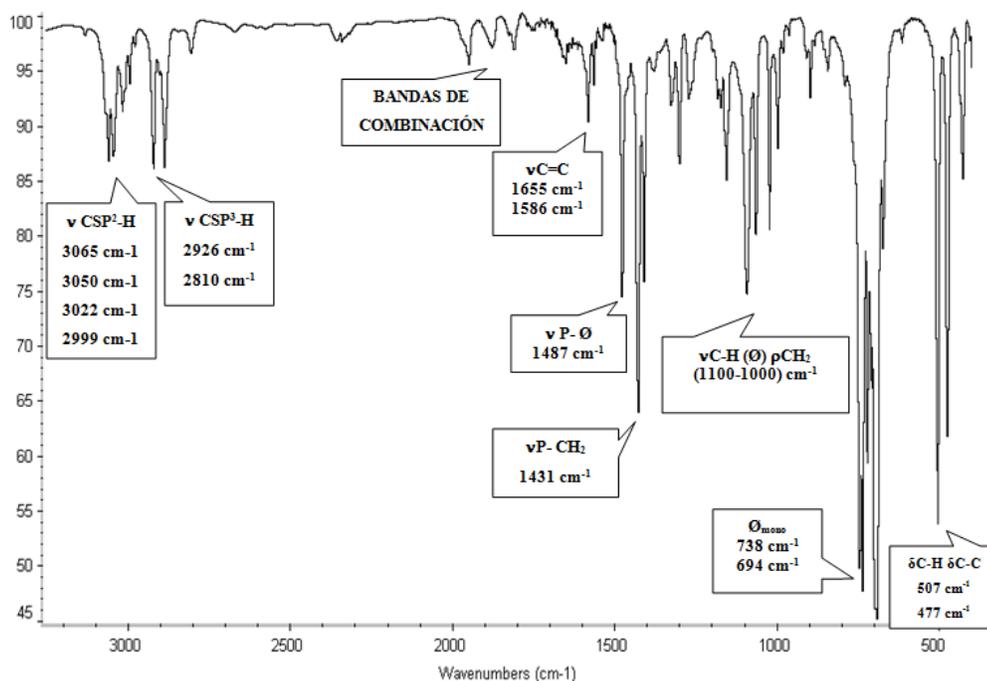


FIGURA 38 ESPECTRO DE IR-TF DEL LIGANDO TETRAPHOS

EN LA REGIÓN COMPRENDIDA ENTRE $(1100 \text{ Y } 1000) \text{ cm}^{-1}$ QUE PUEDEN ASIGNARSE UNA BANDA DE FLEXIÓN $\delta\text{C-H}$ EN EL PLANO DE LOS ANILLOS AROMÁTICOS, ASÍ COMO LAS BANDAS DE OSCILACIÓN PCH_2 DE LOS GRUPO METILENO. LAS BANDAS A $(507 \text{ Y } 477) \text{ cm}^{-1}$ SE ATRIBUYEN A LA FLEXIÓN $\delta\text{C-C}$ FUERA DEL PLANO Y LA FLEXIÓN $\delta\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ FUERA DEL PLANO DE LOS ANILLOS FENILO.

- B. EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^{31}P (FIGURA 39), PRESENTA DOS SEÑALES: UN DOBLETE CENTRADO A -11.7 PPM CON UNA INTEGRACIÓN DE 3 P ASIGNADA A LOS FÓSFOROS TERMINALES Y UNA SEÑAL ANCHA (MULTILETE) A -14.50 PPM CON INTEGRACIÓN PARA 1 P ATRIBUIDA AL FÓSFORO CENTRAL.

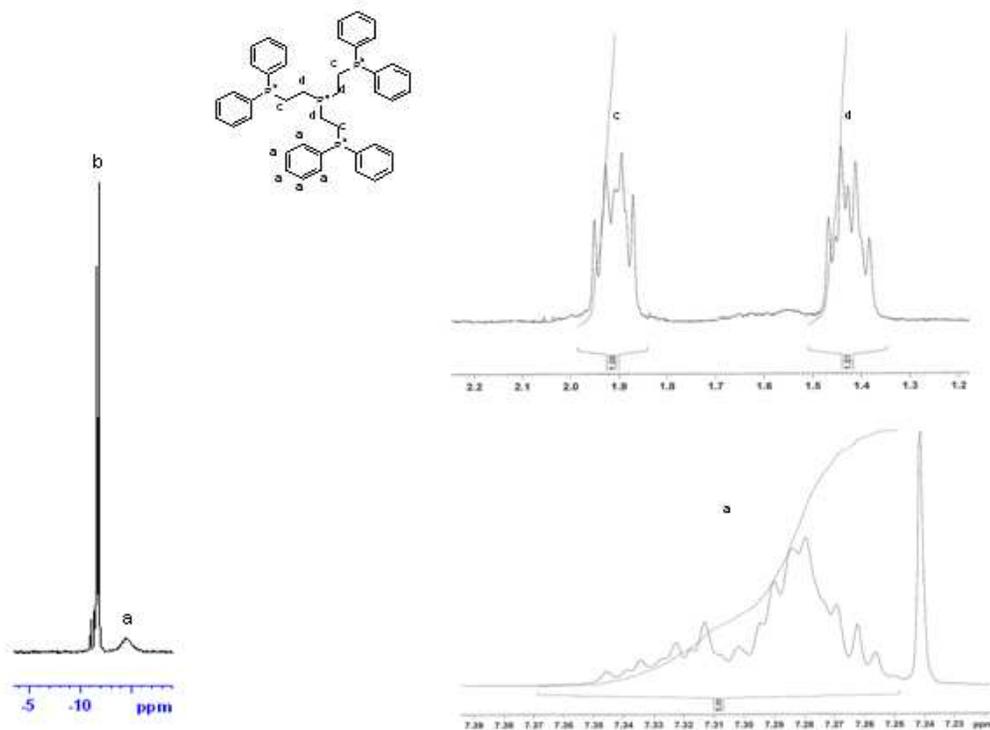


FIGURA 39 ESPECTRO DE RMN ^{31}P Y DE RMN ^1H DEL LIGANDO TETRAPHOS

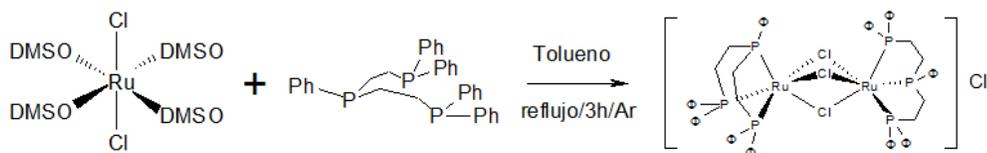
- C. EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTONES DEL TETRAPHOS TOMADO EN CDCl_3 (FIGURA 39), MUESTRA TRES SEÑALES. UNA SEÑAL MULTILETE QUE CUBRE EL INTERVALO COMPRENDIDO ENTRE (7.36 Y 7.25) PPM, QUE INTEGRA 5 PROTONES, ATRIBUIDOS A LOS PROTONES DE LOS ANILLOS AROMÁTICOS, CUYO PATRÓN ES ANÁLOGO AL OBSERVADO EN LOS COMPUESTOS TRIPHOS-I Y TRIPHOS-II. EN LA REGIÓN ALIFÁTICA, AL IGUAL QUE EN EL TRIPHOS-I SE OBSERVAN DOS MULTILETES CUYA MULTIPLICIDAD ES DIFÍCIL ESTABLECER, UNA SEÑAL QUE APARECE ENTRE (1,8 Y 2,0) PPM, QUE INTEGRA PARA UN PROTÓN Y OTRA SEÑAL QUE APARECE ENTRE (1,35 Y 1,5) PPM QUE CORRESPONDE A LOS 3 GRUPOS METILENOS ALFA A LOS FÓSFOROS TERMINALES. EN TAL SENTIDO, SI MULTIPLICAMOS POR SEIS LAS ÁREAS REPRESENTADAS EN EL ESPECTRO SE APRECIA QUE LA PROPORCIÓN ES 30:6:6.

III.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE COORDINACIÓN DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE NITRÓGENO Y FÓSFORO.

III.2.1 CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO.

III.2.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO CLORURO DE DI{(BISDIFENILFOSFINO) FENILFOSFINO}- μ -TRICLORO DIRUTENIO(II) $[Ru_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-I)_2]Cl$.

EL COMPLEJO $[Ru_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-I)_2]Cl$ FUE OBTENIDO COMO UN SÓLIDO AMARILLO CLARO, LA REACCIÓN DE OBTENCIÓN SE MUESTRA EN LA ECUACIÓN 2.



ECUACIÓN 2 SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[Ru_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-I)_2]Cl$.

EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE 1H DEL COMPLEJO $[Ru_2(\mu-Cl)_3(TRIPHOS-I)_2]Cl$ (FIGURAS 40 Y 41), TOMADO EN CD_2Cl_2 , SE DISTINGUEN DOS GRUPOS DE SEÑALES EN UNA PROPORCIÓN 12,5:1:1:1:1, EL GRUPO DE SEÑALES EN EL INTERVALO (7,5 Y 6,7) PPM CORRESPONDE A LOS HIDRÓGENOS DE LOS ANILLOS AROMÁTICOS, EN ESTA SEÑAL SE OBSERVAN UNA SERIE DE MULTIPLITES CUYA MULTIPLICIDAD ES DIFÍCIL DE ESTABLECER, ESTO PUEDE SER ATRIBUIDO A LA NO EQUIVALENCIA DE LOS FENILOS EN EL COMPLEJO, ENTRE (3,2 Y 2,5) PPM APARECEN DOS MULTIPLITES POCO DEFINIDOS CORRESPONDIENTES A LOS METILENOS ALFA A LOS FÓSFOROS TERMINALES Y EN EL INTERVALO (2,4 Y 1,4) PPM SE OBSERVAN NUEVAMENTE DOS MULTIPLITES DE POCA DEFINICIÓN CORRESPONDIENTES A LOS METILENOS ALFA AL FÓSFORO CENTRAL. EN TAL SENTIDO, SI MULTIPLICAMOS POR 4 LAS ÁREAS REPRESENTADAS EN EL ESPECTRO SE APRECIA QUE LA PROPORCIÓN ES 50:4:4:4:4.

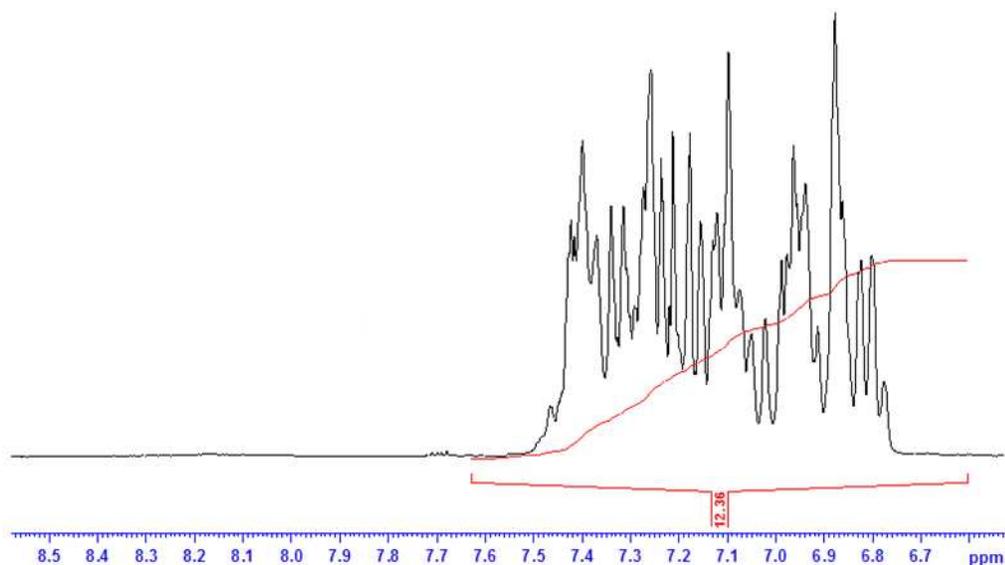


FIGURA 40 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}$ REGIÓN AROMÁTICA

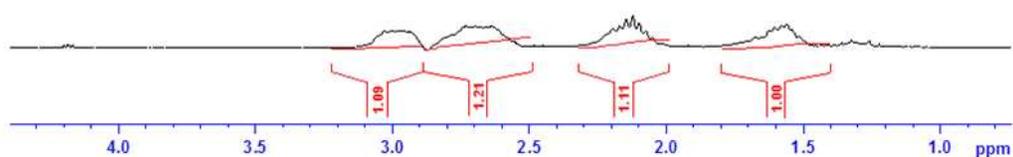


FIGURA 41 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}$ LA REGIÓN ALIFÁTICA

ES DE HACER NOTAR QUE LA DIFERENCIACIÓN DE LOS METILENOS EN EL LIGANDO ES UNA EVIDENCIA DE LA NO EQUIVALENCIA QUÍMICA EN LOS MISMOS, LO CUAL PERMITE ASUMIR QUE LOS LIGANDOS EN LA MOLÉCULA NO SE ENCUENTRAN DE MANERA ECLIPSADA ECLIPSADOS, ADICIONALMENTE, LA POCA RESOLUCIÓN DE ESTAS SEÑALES PUEDE EXPLICARSE COMO CONSECUENCIA DE LA SUPERPOSICIÓN DE ELLAS Y EL POSIBLE ACOPLAMIENTO AL LOS FÓSFOROS COORDINADOS CON EL HIDROGENO, ESTA ULTIMA SUPOSICIÓN PUEDE SER SUSTENTADA EN EL ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE RMN ^{31}P , EL CUAL DISCUTIREMOS A CONTINUACIÓN.

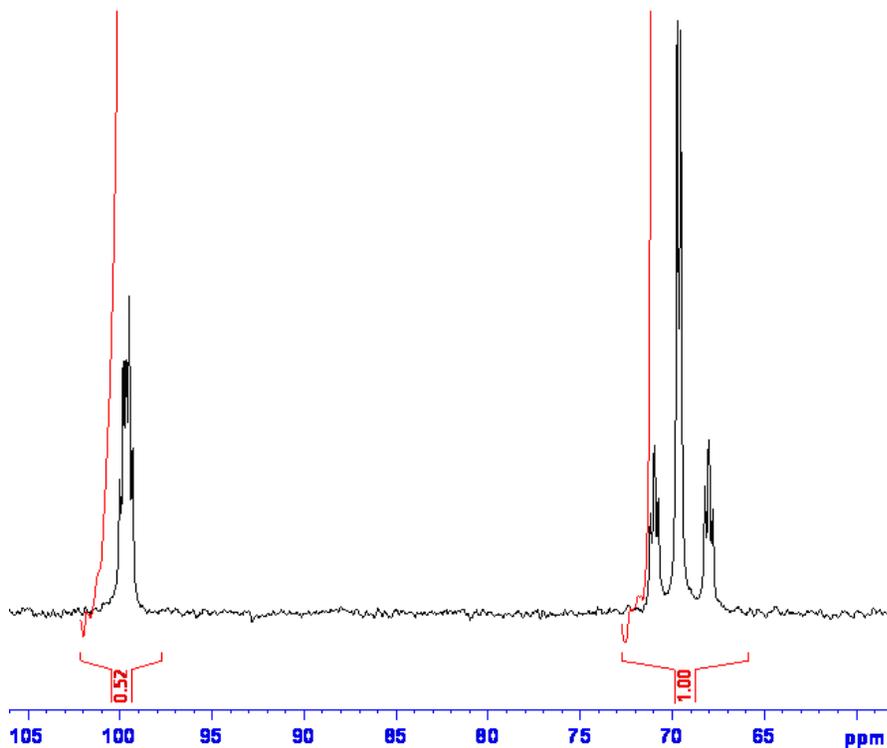


FIGURA 42 ESPECTRO DE RMN ^{31}P DEL DÍMERO $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}$

EL ESPECTRO DE RMN ^{31}P EN SOLUCIÓN DE CD_2Cl_2 , PARA EL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}$ SE MUESTRA EN LA FIGURA 42, AL COMPARARLO CON EL ESPECTRO DEL LIGANDO LIBRE (FIGURA 31) SE PUEDE DIFERENCIAR SIN AMBIGÜEDAD DOS TIPOS DE FÓSFORO EN UNA PROPORCIÓN 1:2. EL PATRÓN OBSERVADO MUESTRA UN DESPLAZAMIENTO QUÍMICO DE LAS SEÑALES A CAMPO ALTO, DIFERENCIÁNDOSE LOS FÓSFOROS TERMINALES (P_a) DEL FÓSFORO CENTRAL (P_b), EL FÓSFORO TERMINAL PASA DE -11,6 PPM A 69 PPM, MIENTRAS QUE EL FOSFORO CENTRAL PASA DE -15,30 PPM A 99 PPM, ESTOS RESULTADOS SON UNA EVIDENCIA INEQUÍVOCA DE LA COORDINACIÓN DEL LIGANDO AL CENTRO METÁLICO, POR OTRA PARTE, LA MODIFICACIÓN DEL DOBLETE OBSERVADO EN EL LIGANDO LIBRE A UN MULTIPLETE EN EL LIGANDO COORDINADO Y, DEL TRIPLETE DEL LIGANDO LIBRE A UN TRIPLETE DE TRIPLETES EN EL LIGANDO COORDINADO, PUEDE SER JUSTIFICADO COMO CONSECUENCIA DE TANTO DEL ACOPLAMIENTO FÓSFORO-FÓSFORO COMO DEL ACOPLAMIENTO FÓSFORO-HIDRÓGENO DE LOS CARBONOS METILÉNICOS ALFA AL FÓSFORO.

CON EL OBJETO DE ESTABLECER MAYORES EVIDENCIAS QUE PERMITAN AVALAR LA COORDINACIÓN DE LIGANDO TRIPHOS-I AL CENTRO METÁLICO, SE ANALIZÓ EL ESPECTRO DE INFRARROJO PARA EL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}$, MOSTRADO EN LA FIGURA 43, EN LA REGIÓN COMPRENDIDA ENTRE (2500 Y 600) cm^{-1} , RESALTANDO LAS SIGUIENTES BANDAS, $\nu\text{C}=\text{C}$ A 1638 cm^{-1} , $\nu\text{P}-\Phi$ A 1487 cm^{-1} , LA $\nu\text{P}-\text{CH}_2$ A 1435 cm^{-1} Y $\rho\text{P}-\text{CH}_2$ EN 1103 Y 693 cm^{-1} , QUE AL COMPARARLO CON LAS BANDAS OBSERVADAS PARA EL ESPECTRO DEL LIGANDO LIBRE (FIGURA 30) SE PUEDE APRECIAR QUE SOLO LAS BANDAS CORRESPONDIENTES A $\nu\text{C}=\text{C}$ Y $\nu\text{P}-\Phi$ MUESTRAN VARIACIONES EN LOS VALORES DE LAS FRECUENCIA, PASANDO DE 1655 cm^{-1} A 1638 cm^{-1} EN EL CASO DE LA FRECUENCIA $\text{C}=\text{C}$ Y DE 1481 cm^{-1} A 1487 cm^{-1} EN LA FRECUENCIA FOSFORO FENILO, COMPROBÁNDOSE QUE EN EFECTO EL LIGANDO TRIPHOS-I SE COORDINO AL COMPLEJO DE RUTENIO.

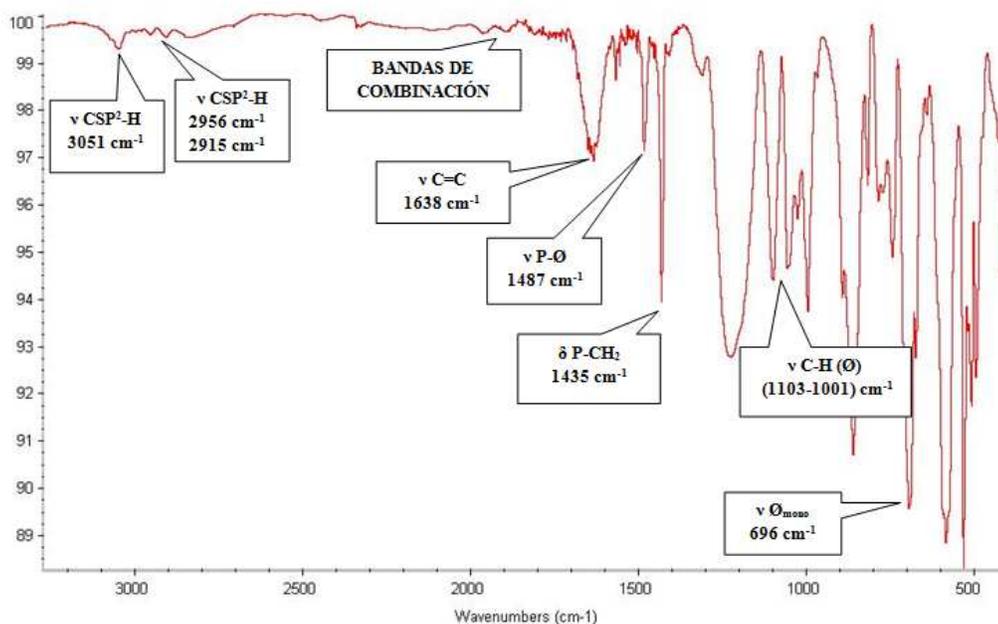


FIGURA 43 ESPECTRO DE IRTF DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}$

FINALMENTE, EL ESPECTRO DE MASAS (FIGURA 44) MUESTRA PICOS CON M/Z SUPERIORES A LOS ESPERADOS PARA UNA ESTRUCTURA MONONUCLEAR ($M/Z = 769,7$ UMA), EL PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO PARA ESTA MOLÉCULA SE DESCRIBE EN LA TABLA 4, DONDE SE APRECIA UN PICO CUYA M/Z ES 1414 UMA, LO CUAL PERMITE PROPONER UN SISTEMA DINUCLEAR CON PUENTES DE CLORO.

ES DE RESALTAR, QUE EN 1972, KING⁷¹ PROPONEN UNA ESTRUCTURA DINUCLEAR AL PRODUCTO OBTENIDO DE LA REACCIÓN DIRECTA DEL $\text{RuCl}_3\text{NH}_2\text{O}$ Y EL TRIPHOS-I EN PRESENCIA DE ACIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}$, SIN EMBARGO, EN 1993 VENANZI⁷² PROPONEN BASADO EN ESPECTROS DE IR Y RMN UN SISTEMA MONONUCLEAR CUYA COMPOSICIÓN ES $\text{RuCl}_2(\text{TRIPHOS-I})$, EN 1995, SUAREZ Y FONTAL⁷³ EVALÚAN LA REACCIÓN DE $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ CON EL TRIPHOS-I EN REFLUJO DE TOLUENO REPORTANDO UN PRODUCTO AMARILLO.

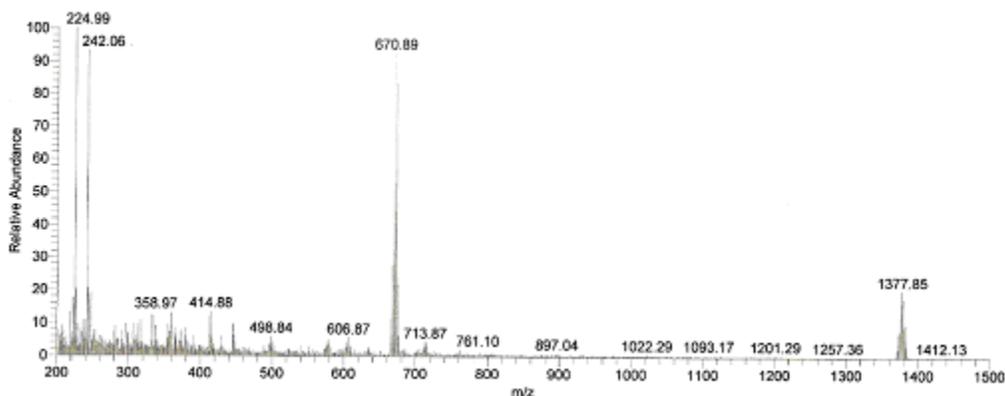


FIGURA 44 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}$

TABLA 4 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO DEL ESPECTRO DE MASAS DE LA ESPECIE $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}$

MASAS (m/z)		
<p style="text-align: center;">(M⁺)</p>	$[\text{Ru}_2(\text{M-Cl})_2((\phi\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_2)_2)]^{\text{N}+}$	1413,2
	$\text{M}^+ - \text{Cl}$	1377
	$\text{M}^+ - \text{Cl} - \phi - \text{P} - \text{CH}_2$	1257
	$\text{M}^+ - \phi - \text{Cl} - \text{P} - 2\text{CH}_2$	1201
	$\text{M}^+ - 3\phi - 2\text{Cl} - \text{CH}_2$	1093
	$\text{M}^+ - 4\phi - \text{P} - 2\text{Cl} - \text{CH}_2$	1022
	$\text{M}^+ - 5\phi - 2\text{Cl} - \text{P} - 2\text{CH}_2$	897
	$\text{M}^+ - 8\phi - \text{Cl}$	761
	$\text{M}^+ - 8\phi - \text{P} - \text{Cl} - \text{CH}_2$	713
	$\text{M}^+ - \phi\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_2 - 3\text{Cl} - \text{Ru}$	670
	$\text{M}^+ - \phi\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_2 - \text{P} - 4\text{Cl} - \text{Ru}$	606
	$\text{M}^+ - \phi\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_2 - 4\text{Cl} - \text{Ru} - \phi - \text{P} - 2\text{CH}_2$	498
	$\phi\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_2 - \phi - \text{P} - \text{CH}_2$	414

LA CARACTERIZACIÓN POR IR-TF, RMN ^{31}P , RMN ^1H , MASAS, CONDUCTANCIA MOLAR Y DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL. EL ESPECTRO DE RMN ^{31}P EN CDCl_3 , ARROJO UN COMPUESTO CUYA FÓRMULA ES $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}$ MUESTRA Y PROPONE DOS ESPECIES ISOMÉRICAS, QUE SON CONSECUENCIA DE LAS POSICIONES RELATIVAS DE LOS LIGANDOS TRIPHOS-I EN EL COMPLEJO CATIONICO DINUCLEAR, DONDE LOS ÁTOMOS DE FÓSFORO UBICADOS EN LA POSICIÓN CENTRAL PUEDEN ESTAR ECLIPSADOS (FORMA ECU) O EN POSICIÓN ESCALONADA (FORMA ESC).

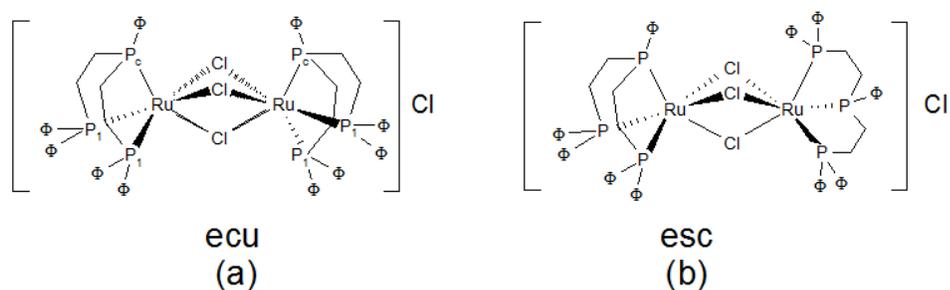


FIGURA 45 ESTRUCTURA DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}$

A FALTA DE UNA ESTRUCTURA DE RAYOS X Y POR COMPARACIÓN DE LOS ESPECTROS DE IRTF, RMN ^1H , RMN ^{31}P Y MASAS REPORTADOS POR SUAREZ Y FONTAL, SE PROPONE UN COMPLEJO DINUCLEAR DE FORMA (b) EN LA FIGURA 45.

III.2.1.2 CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO CLORURO DE DI(BISDIFENILFOSFINO)FENILFOSFINO- μ -TRICLORO DIRUTENIO(II) $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$.

EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^1H DEL COMPLEJO $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$ (FIGURAS 46 Y 47), TOMADO EN CD_2Cl_2 , SE DISTINGUEN TRES GRUPOS DE SEÑALES EN UNA PROPORCIÓN 10:2:1, EL GRUPO DE SEÑALES EN EL INTERVALO (7,6 Y 6,7) PPM CORRESPONDE A LOS HIDRÓGENOS DE LOS ANILLOS AROMÁTICOS, EN ESTA SEÑAL SE OBSERVAN TRES MULTIPLETES, DONDE LA PRIMERA SEÑAL MUESTRA UNA MULTIPLICIDAD ES DIFÍCIL DE ESTABLECER Y LA SEGUNDA Y TERCERA SEÑAL SON QUINTUPLETES BIEN DEFINIDOS, ESTE PATRÓN DE SEÑALES ES TÍPICO DE FENILOS MONOSUSTITUIDOS Y POR LA SIMPLICIDAD MOSTRADA SE PUEDE PRESUMIR LA EQUIVALENCIA QUÍMICA EN TODOS LOS FENILOS EN EL COMPLEJO.

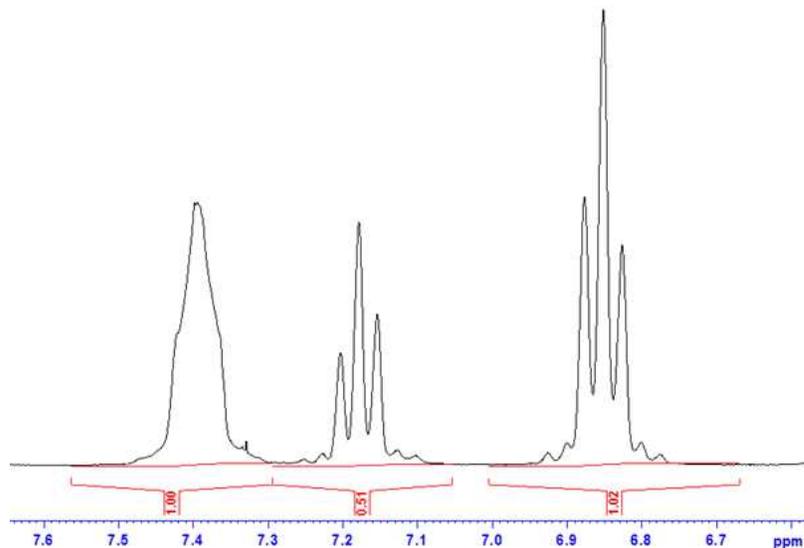


FIGURA 46 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$ REGIÓN AROMÁTICA

ENTRE (2,6 Y 1,4) PPM APARECEN DOS SINGLETES, CORRESPONDIENTES A LA PARTE ALIFÁTICA DEL LIGANDO TRIPHOS-II, LA SEÑAL QUE APARECE EN 2,43 PPM PUEDE SER ASIGNADA A LOS METILENOS ALFA A LOS FÓSFOROS TERMINALES Y EN 1,58 PPM SE OBSERVA EL METILO, AMBAS SEÑALES APARECEN COMO SINGLETES DEBIDO A QUE EN NINGUNO DE LOS CASOS HAY HIDRÓGENOS ADYACENTES QUE AUMENTEN LA MULTIPLICIDAD. DE ESTA MANERA, SI MULTIPLICAMOS POR 6 LAS ÁREAS REPRESENTADAS EN EL ESPECTRO SE APRECIA QUE LA PROPORCIÓN ES 60:12:6.

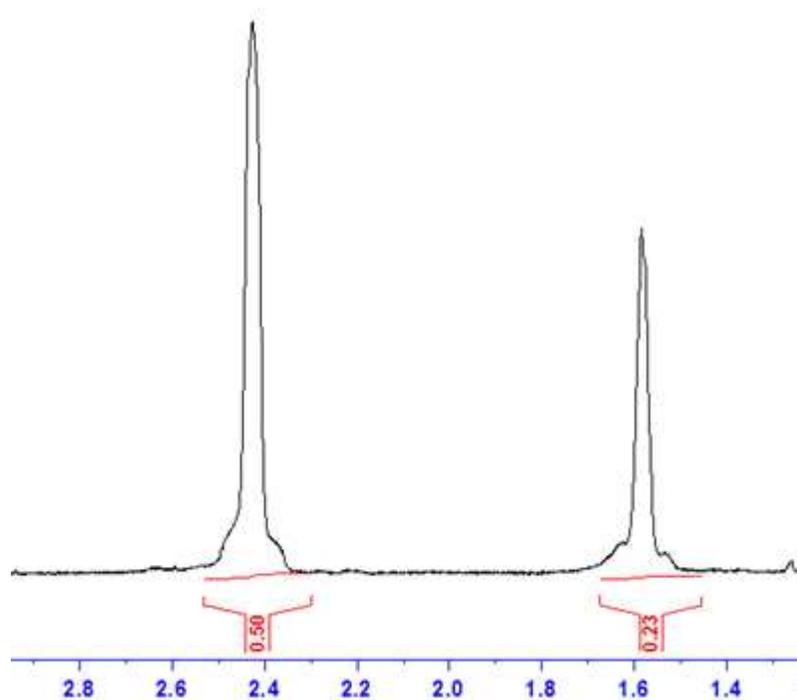


FIGURA 47 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$ REGIÓN ALIFÁTICA.

EL ESPECTRO DE RMN ^{31}P TOMADO EN CD_2Cl_2 (FIGURA 48), PRESENTA UNA SOLA SEÑAL EN 37.36 PPM, DEBIDA A LOS TRES ÁTOMOS DE FÓSFORO, SIMILAR AL COMPORTAMIENTO MOSTRADO EN EL LIGANDO LIBRE, AL COMPARAR ESTOS ESPECTROS SE OBSERVA UN DESPLAZAMIENTO DE LA SEÑAL A CAMPO ALTO, DESDE -24,70 PPM A 37,36 PPM, LO CUAL CONSTITUYE UN CLARO INDICIO DE COORDINACIÓN DEL LIGANDO TRIPHOS-II AL CENTRO METÁLICO, ADICIONALMENTE, EL HECHO DE QUE LOS FÓSFOROS NO SE DIFERENCIEN ES EVIDENCIA DE QUE TODOS LOS FÓSFOROS SON QUÍMICAMENTE EQUIVALENTES.

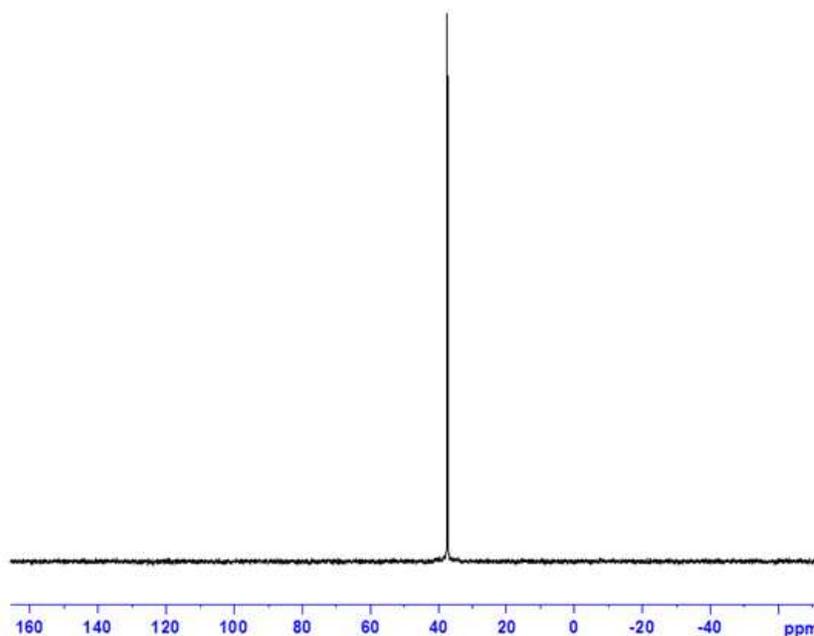


FIGURA 48 ESPECTRO DE RMN ^{31}P DEL COMPLEJO $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$

EL ESPECTRO DE IR-TF DEL COMPLEJO $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$ (FIGURA 49), PRESENTA UN CONJUNTO DE BANDAS MUY SIMILAR AL DEL LIGANDO LIBRE, CON ALGUNAS VARIACIONES EN LAS INTENSIDADES DE LAS MISMAS, Y, AL IGUAL QUE EN EL COMPLEJO ANÁLOGO CON EL LIGANDO TRIPHOS-I, SE HIZO ESPECIAL ÉNFASIS EN ESTUDIAR BANDAS COMPRENDIDAS ENTRE $(2500 \text{ Y } 600) \text{ cm}^{-1}$, TENIENDO COMO BANDAS DE MAYOR INTERÉS LAS FRECUENCIAS $\text{VC}=\text{C}$ A 1622 cm^{-1} , $\text{VP}-\Phi$ A 1485 cm^{-1} , LA $\text{VP}-\text{CH}_2$ A 1434 cm^{-1} Y $\rho\text{P}-\text{CH}_2$ EN $(1093 \text{ Y } 696) \text{ cm}^{-1}$, DONDE LAS FRECUENCIAS $\text{VC}=\text{C}$ Y $\text{VP}-\Phi$, MUESTRAN DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS EN LOS VALORES DE LAS FRECUENCIA RESPECTO AL LIGANDO LIBRE, PASANDO DESDE 1655 cm^{-1} A 1622 cm^{-1} EN EL CASO DE LA FRECUENCIA $\text{C}=\text{C}$ Y DE 1481 cm^{-1} A 1485 cm^{-1} EN LA FRECUENCIA FOSFORO FENILO, EVIDENCIÁNDOSE ASÍ QUE EL LIGANDO TRIPHOS-II SE COORDINO AL COMPLEJO DE RUTENIO.

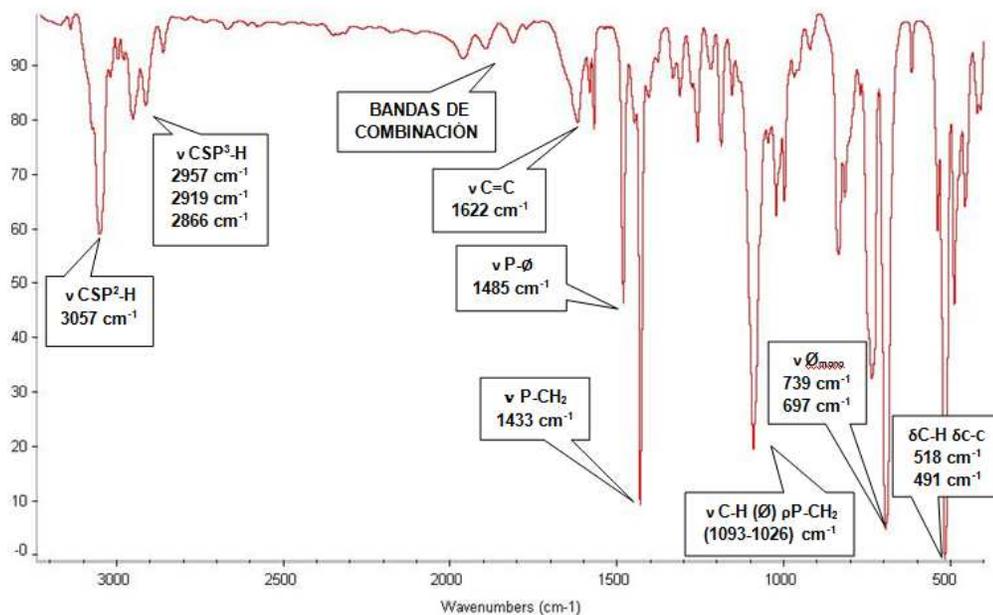


FIGURA 49 ESPECTRO DE IR-TF DEL COMPLEJO $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$

EL ESPECTRO DE MASAS MOSTRADO EN LA FIGURA 50, AL IGUAL QUE EN EL COMPLEJO ANÁLOGO CON EL LIGANDO TRIPHOS-I MUESTRA PICOS CON M/Z SUPERIORES A LOS ESPERADOS PARA UNA ESTRUCTURA MONONUCLEAR, CORRESPONDIENTE A $M/Z = 798,7$ UMA, LO QUE NOS CONDUCE NUEVAMENTE A PENSAR EN UNA ESTRUCTURA DINUCLEAR, EN ESTE CASO CON $M/Z = 1593,4$ UMA, CUYO PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO SE MUESTRA EN LA TABLA 5, EN DONDE SE PUEDEN DESTACAR PICOS IMPORTANTES COMO 1485 UMA, QUE REPRESENTA LA PÉRDIDA DE DOS CLOROS EN LA MOLÉCULA Y 760 UMA, QUE REPRESENTA EL FRAGMENTO $\text{Ru}(\text{TRIPHOS-II})\text{Cl}$ QUE CONFIRMAN LA COORDINACIÓN DEL LIGANDO TRIPHOS-II AL COMPLEJO DE RUTENIO.

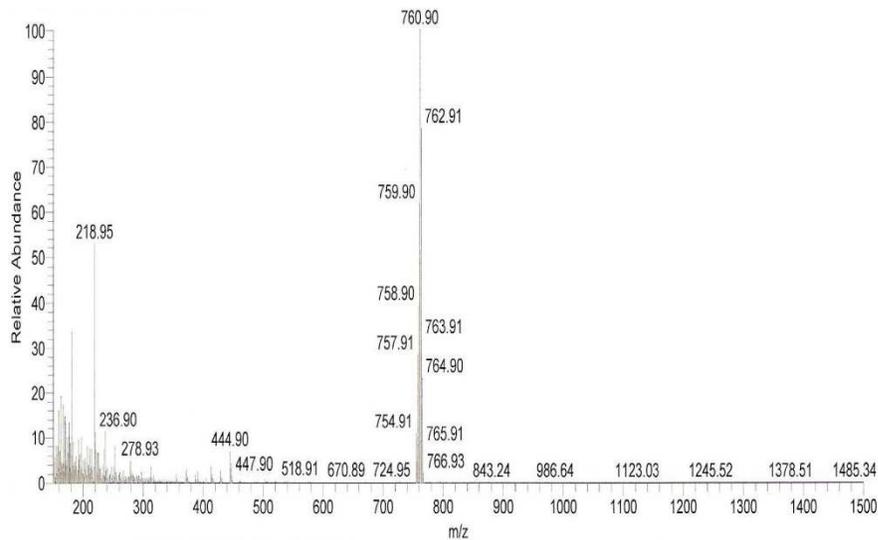
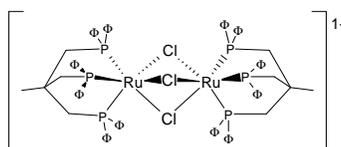


FIGURA 50 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$

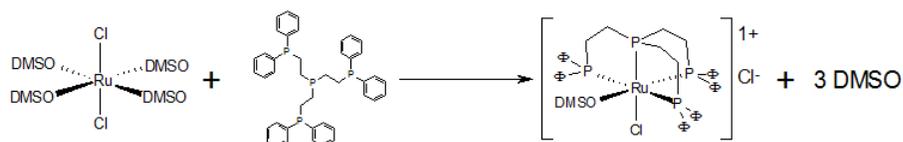
LOS DATOS ESPECTROSCÓPICOS IR-TF, RMN ^{31}P , RMN ^1H Y MASAS, COINCIDEN CON LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR VENANZI Y COLABORADORES⁷², QUIENES DETERMINARON LA ESTRUCTURA DE RAYOS X PARA EL ANÁLOGO $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2][\text{BPH}_4]$.

TABLA 5 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO OBTENIDO PARA $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$

MASAS (m/z)		
 <p>(M⁺)</p>	$[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2((\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_3)_2)]^{1+}$	1557,9 NO OBSERVADO
	M ⁺ - 2Cl	1485
	M ⁺ - 2Cl - φ - 2CH ₃	1378
	M ⁺ - 4φ	1245
	M ⁺ - 5φ - Cl - CH ₃	1123
	M ⁺ - 7φ - 2CH ₃	986
	M ⁺ - 8φ - 2P - 2CH ₃	843
	M ⁺ - CH ₃ C(CH ₂ Pφ ₂) ₃ - 2Cl - Ru	760
	M ⁺ - CH ₃ C(CH ₂ Pφ ₂) ₃ - 3Cl - Ru	724
	M ⁺ - φP(CH ₂ CH ₂ Pφ ₂) ₂ - 3Cl - Ru - φ - CH ₃	670

III.2.1.3 CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO CLORURO DE CLORO(TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL)ETANO)DIMETILSULFÓXIDO RUTENIO(II) [Ru(TETRAPHOS)(DMSO)Cl]Cl.

LOS ANÁLISIS DE IRTF, RMN ^1H Y ^{31}P Y MASAS CONDUCE A PENSAR QUE SE PUEDE ESTAR EN PRESENCIA DEL COMPLEJO [Ru(TETRAPHOS){(CH₃)₂SO}Cl]Cl, OBTENIDO DE ACUERDO A LA ECUACIÓN 3.



ECUACIÓN 3 SÍNTESIS DEL COMPLEJO DE RUTENIO CON FOSFINAS TETRADENTADAS DESCRITA POR FONTAL

EL ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO [Ru(TETRAPHOS)(DMSO)Cl]Cl, TOMADO EN CD₂Cl₂, MOSTRADO EN LAS FIGURAS 51 Y 52, PERMITE DISTINGUIR TRES GRUPOS DE SEÑALES EN UNA PROPORCIÓN 5:1:2, EN EL INTERVALO ENTRE (7,5 Y 6,6) PPM SE DISTINGUEN UNA SERIE DE MULTIPLITES CORRESPONDIENTES A LOS HIDRÓGENOS AROMÁTICOS DE LOS FENILOS EN LA FOSFINA, ENTRE (3,5 Y 3,2) PPM APARECEN GRUPOS DE SEÑALES MULTILETE QUE CORRESPONDEN A LOS HIDRÓGENOS DE LOS METILENOS ALFA A LOS FÓSFOROS TERMINALES Y EN LA REGIÓN COMPRENDIDA ENTRE (2,7 Y 1,9) PPM SE ENCUENTRA OTRO GRUPO DE SEÑALES MULTILETE QUE CORRESPONDEN A LOS METILENOS ALFA AL FOSFORO CENTRAL, ENTRE ESTAS SE DISTINGUE UN SINGLETE QUE PUEDE SER ATRIBUIDO A LOS METILOS EN EL DIMETILSULFÓXIDO.

EN TODOS LOS CASOS LAS SEÑALES PRESENTAN UNA MULTIPLICIDAD DIFÍCIL DE ESTABLECER, LO QUE PERMITIRÍA SUPONER QUE NO EXISTE SIMETRÍA EN LA MOLÉCULA Y POR LO TANTO TODOS LOS HIDRÓGENOS SE HACEN DIFERENTES, GENERANDO UNA COMPLEJIDAD SIGNIFICATIVA EN LAS SEÑALES OBSERVADAS, SIN EMBARGO, AL MULTIPLICAR POR 6 LAS REGIONES DE INTEGRACIÓN SE OBSERVA UNA PROPORCIÓN 30:6:12.

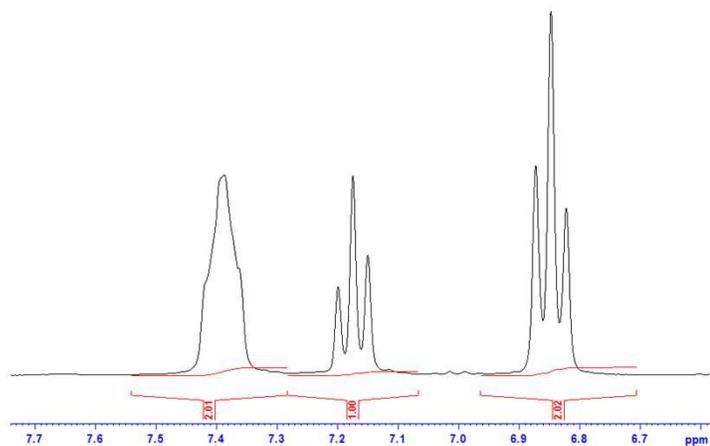


Figura 51 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $[\text{Ru}(\text{TETRAPHOS})(\text{DMSO})\text{Cl}]\text{Cl}$ REGIÓN AROMÁTICA

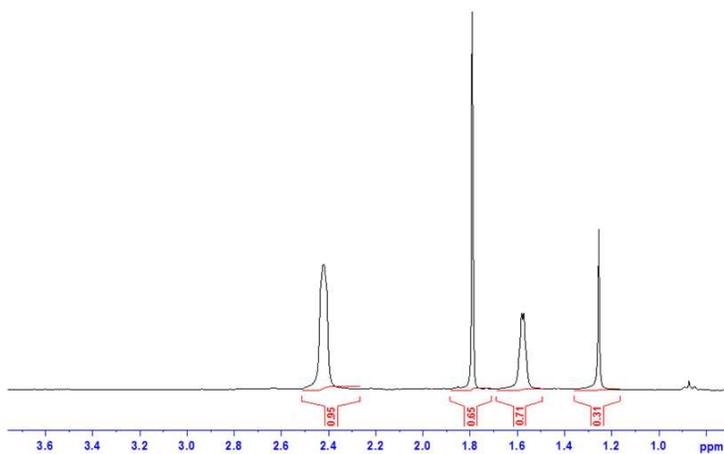


Figura 52 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $[\text{Ru}(\text{TETRAPHOS})(\text{DMSO})\text{Cl}]\text{Cl}$ REGIÓN ALIFÁTICA

EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{31}P (FIGURA 53) TOMADO EN CD_2Cl_2 , MUESTRA TRES GRUPOS DE SEÑALES EN PROPORCIÓN 1:1:2, AL EVALUAR EL PATRÓN DE SEÑALES EN EL LIGANDO LIBRE (FIGURA 39) Y COMPARARLOS, SE OBSERVA UNA EVIDENTE DIFERENCIA TANTO EN EL CORRIMIENTO COMO EN EL PATRÓN DE SEÑALES, EN EL LIGANDO LIBRE APARECEN SOLO DOS SEÑALES, LAS DE LOS FÓSFOROS TERMINALES COMO UN DOBLETE CENTRADO EN $-11,7$ Y LA DEL FOSFORO CENTRAL COMO UNA SEÑAL ANCHA A $-14,50$ PPM.

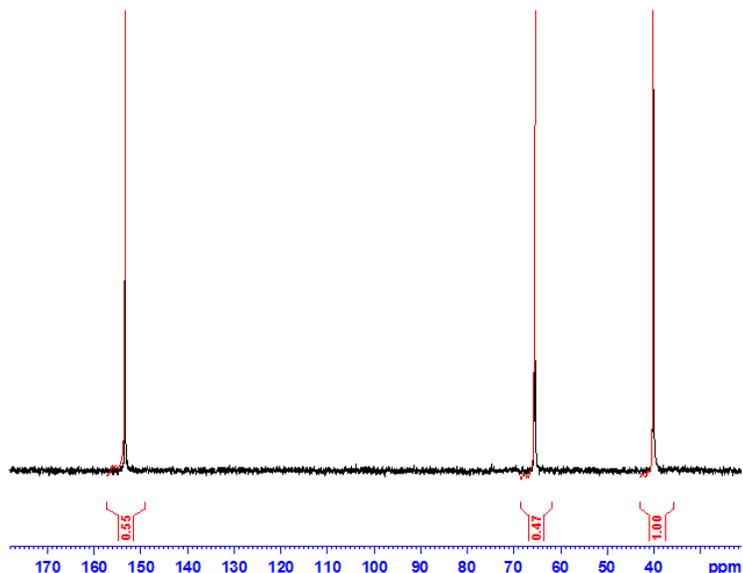


Figura 53 Espectro de RMN ^{31}P del complejo $[\text{Ru}(\text{TETRAPHOS})\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}\text{Cl}]\text{Cl}$

EN EL ESPECTRO DEL COMPLEJO APARECE DIFERENCIADO UNO DE LOS FÓSFOROS TERMINALES DE LOS DEMÁS, ADICIONALMENTE SE OBSERVA MULTIPLICIDAD EN LAS SEÑALES, ENCONTRANDO UN DOBLETE DE DOBLETES CENTRADO EN 153 PPM, UN TRIPLETE DE DOBLETES CENTRADO EN 65 PPM Y UN DOBLETE DE DOBLETES CENTRADO EN 40 PPM, ESTAS MULTIPLICIDADES SE PUEDEN EXPLICAR POR LOS ACOPLAMIENTOS FOSFORO-FOSFORO Y FOSFORO HIDROGENO.

EL ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE INFRARROJO (FIGURA 54) DEL COMPLEJO $[\text{Ru}(\text{TETRAPHOS})(\text{DMSO})\text{Cl}]\text{Cl}$ SERÁ RESTRINGIDO A LA REGIÓN COMPRENDIDA ENTRE 2500 Y 600 cm^{-1} , ENFOCANDO NUESTRA ATENCIÓN EN LAS BANDAS DE LAS FRECUENCIAS $\nu\text{C}=\text{C}$ A 1637 cm^{-1} , $\nu\text{P}-\Phi$ A 1485 cm^{-1} , LA $\nu\text{P}-\text{CH}_2$ A 1434 cm^{-1} $\nu\text{S}=\text{O}$ EN 1028 cm^{-1} Y $\rho\text{P}-\text{CH}_2$ EN 1099 Y 697 cm^{-1} , ENTRE ÉSTAS, LAS FRECUENCIAS $\nu\text{C}=\text{C}$ Y $\nu\text{P}-\Phi$, MUESTRAN LA MAYOR VARIABILIDAD DE LAS FRECUENCIA RESPECTO AL LIGANDO LIBRE, PASANDO DESDE 1655 cm^{-1} A 1637 cm^{-1} EN EL CASO DE LA FRECUENCIA $\text{C}=\text{C}$ Y DE 1481 cm^{-1} A 1485 cm^{-1} EN LA FRECUENCIA FOSFORO FENILO, ESTOS CAMBIOS PERMITEN AVALAR LA COORDINACIÓN DEL LIGANDO AL CENTRO METÁLICO.

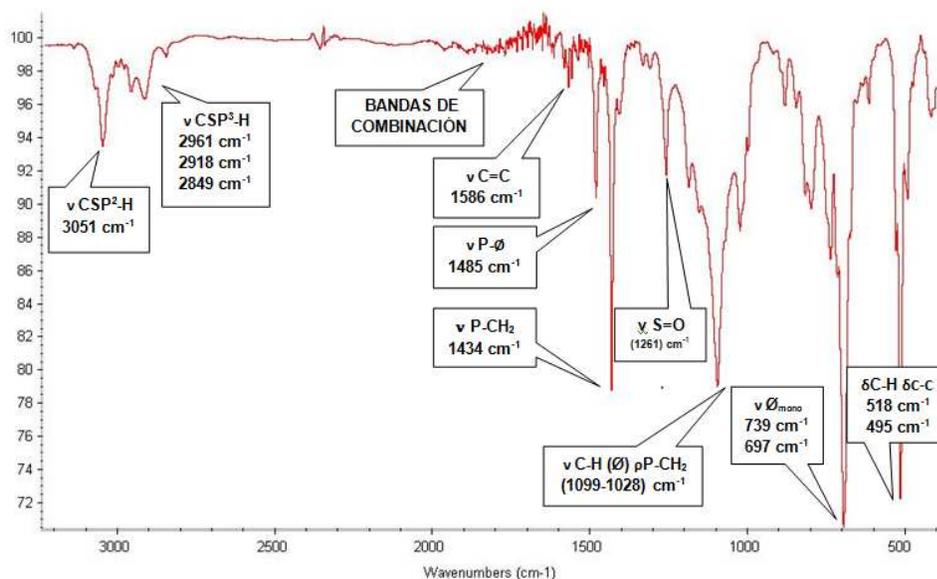


Figura 54 Espectro de IRTF del complejo $[\text{Ru}(\text{TETRAPHOS})\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}\text{Cl}]\text{Cl}$

EL ESPECTRO DE MASAS (FIGURA 55) AUNQUE NO MUESTRA EL PICO CORRESPONDIENTE AL PESO MOLECULAR ($m/z = 920$ UMA) SE OBSERVAN SERIES DE PICOS QUE CONCUERDAN CON LOS DIFERENTES FRACCIONAMIENTOS DE LA MOLÉCULA $[\text{Ru}(\text{TETRAPHOS})\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}\text{Cl}]\text{Cl}$, ESTOS FRACCIONAMIENTOS SE DESCRIBEN EN LA TABLA 15, ENTRE ELLOS SE PUEDEN RESALTAR LOS PICOS (831, 807 Y 771) UMA, QUE REPRESENTAN LA PERDIDA DE DMSO Y CLOROS.

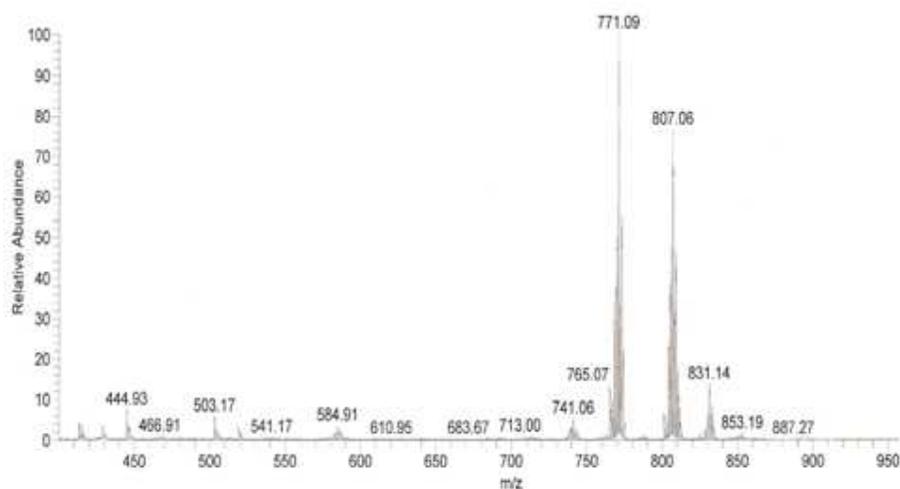
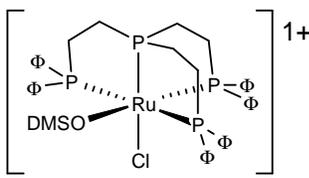


Figura 55 Espectro de Masas del complejo $[\text{Ru}(\text{TETRAPHOS})\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}\text{Cl}]\text{Cl}$

TABLA 6 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO PARA EL COMPLEJO [Ru(TETRAPHOS){(CH₃)₂SO}Cl]Cl

MASAS (m/z)		
 <p>(M⁺)</p>	[RuCl(P(CH ₂ CH ₂ Pφ ₂) ₃)DMSO] ¹⁺	887
	M ⁺ - Cl	853
	M ⁺ - Cl - CH ₃	831
	M ⁺ - DMSO	807
	M ⁺ - Cl - DMSO	771
	M ⁺ - DMSO - P - Cl	741
	M ⁺ - DMSO - P - Cl - 2CH ₂	713
	M ⁺ - DMSO - P - Cl - 4CH ₂	683
	M ⁺ - Cl - P - 2φ - 4CH ₂	610
	M ⁺ - DMSO - Cl - P - φ	584
	M ⁺ - Cl - 4φ	541
	M ⁺ - DMSO - Cl - 4φ	466

III.2.2. CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE HIERRO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO.

A DIFERENCIA DE LO OBSERVADO PARA LOS COMPLEJOS DE RUTENIO, LOS COMPLEJOS DE HIERRO NO PUDIERON CARACTERIZARSE POR ESPECTROSCOPÍA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NI DE ^1H NI DE ^{31}P , EN EL CASO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTONES, TODOS LOS ESPECTROS MOSTRARON SEÑALES ENSANCHADAS Y FUE NECESARIO AUMENTAR EL RANGO DEL ESPECTRO DESDE (-10 HASTA +20) PPM, DEBIDO A QUE LAS SEÑALES ESTABAN FUERA DE LOS LÍMITES NORMALES DE UN ESPECTRO, (VER ANEXO 2).

ESTO CONDUJO A QUE SE ASUMIERA QUE SE ESTABA EN PRESENCIA DE UN SISTEMA PARAMAGNÉTICO, EL CUAL PUEDE DEBERSE EN EL CASO DE UN SISTEMA MONONUCLEAR A QUE EL HIERRO SE ENCUENTRE EN ESTADO DE OXIDACIÓN +3 Y SI FUESE UN SISTEMA DINUCLEAR QUE POR LO MENOS UNO DE LOS CENTROS METÁLICOS TUVIESE EL ESTADO DE OXIDACIÓN MAS 3, LO QUE NOS PERMITIRÍA SUPONER UN SISTEMA DE VALENCIA MIXTA, EN TAL SENTIDO, LA CARACTERIZACIÓN DE ESTOS COMPLEJOS SE SUSTENTO, BASADO EN EL ESPECTRO IRTF Y LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

EN EL ANÁLISIS DEL ESPECTRO IRTF SE EVALUARA UNA COMPARACIÓN CON LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS DISTINTOS COMPLEJOS DE RUTENIO ANTES DISCUTIDOS Y SE ASUMIRÁ DE ACUERDO A LOS VALORES OBTENIDOS LAS SUPOSICIONES PERTINENTES QUE PERMITAN ESTABLECER LAS ESTRUCTURAS PROBABLES DE LOS SISTEMAS BAJO ESTUDIO.

III.2.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO CLORURO DE DI{(BISDIFENILFOSFINO)FENIL FOSFINO}- μ -TRICLORO DIHIERRO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$.

EN LA LITERATURA DAVIES⁷⁴ SE HA REPORTADO LA SÍNTESIS DE UN COMPUESTO TIPO $[(\text{TRIPHOS-I})\text{FeCl}_2]$, SIN EMBARGO, LOS AUTORES NO HAN PODIDO CARACTERIZARLO POR NINGUNA DE LAS TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS CONVENCIONALES. EN ESTE TRABAJO, SIGUIENDO UNA METODOLOGÍA REPORTADA POR DAHLENBURG⁶⁵ SE OBTUVO UN COMPLEJO DE COLOR VERDE CLARO, INSOLUBLE EN LA MAYORÍA DE LOS SOLVENTES CONVENCIONALES Y SENSIBLE AL AIRE, CUYO ESPECTRO DE IRTF SE MUESTRA EN LA FIGURA 44, DONDE CABE DESTACAR LOS CORRIMIENTOS DE LAS FRECUENCIAS DE LAS BANDAS DE ALARGAMIENTO DE LOS ENLACES C=C, QUE SE DESPLAZA DE 1655 cm^{-1} A FRECUENCIAS MENORES DE 1632 cm^{-1} , SIN EMBARGO, LA BANDA CORRESPONDIENTE A LA $\nu\text{P}-\Phi$ SE DESPLAZA A FRECUENCIAS MAYORES DE $(1481\text{ A }1489)\text{ cm}^{-1}$, DE IGUAL MANERA LAS FLEXIONES C-C FUERA DEL PLANO Y LA FLEXIÓN $\delta\text{CSP}^2\text{-H}$ FUERA DEL PLANO DE LOS ANILLOS FENILO MUESTRAN UN CORRIMIENTO A FRECUENCIAS MAYORES PASANDO DE $(505\text{ A }512)\text{ cm}^{-1}$ Y DE $(478\text{ A }482)\text{ cm}^{-1}$ EN EL COMPLEJO.

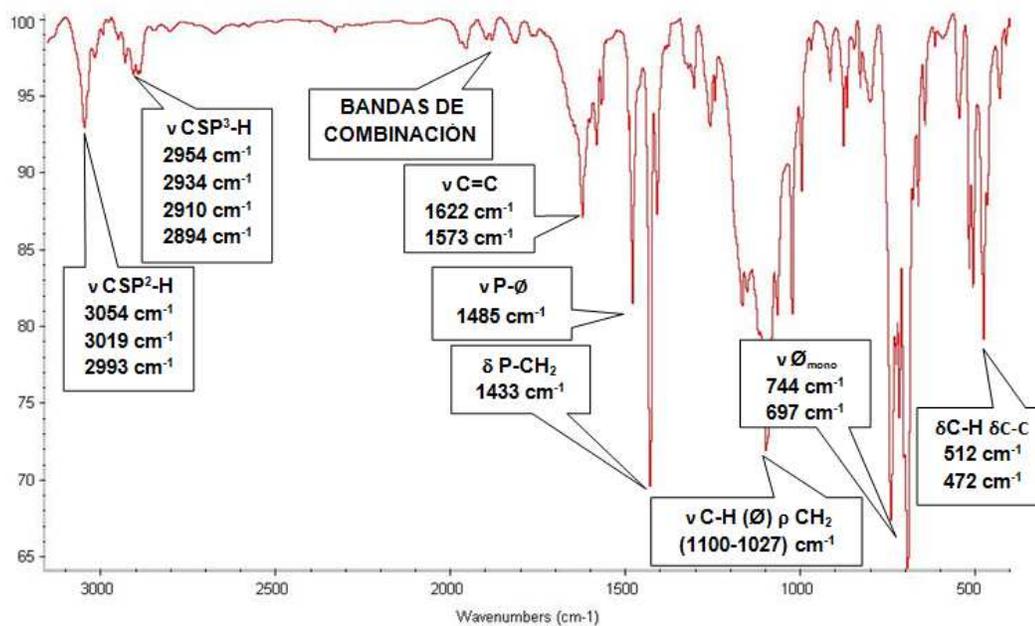


FIGURA 56 ESPECTRO DE IRTF DEL COMPLEJO $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_2$

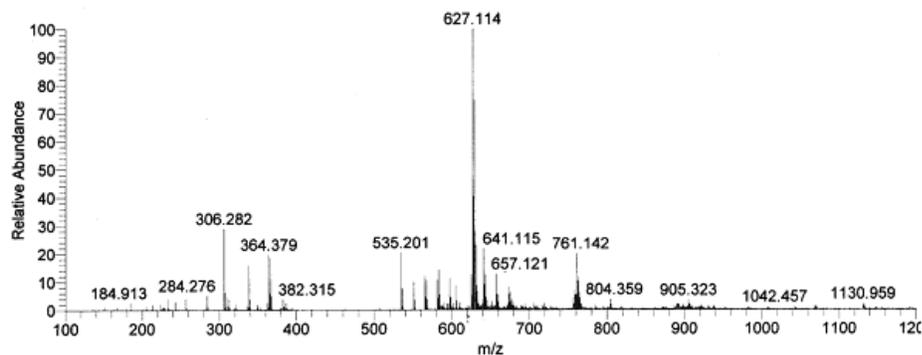


FIGURA 57 ESPECTRO DE MASAS DEL $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_2$

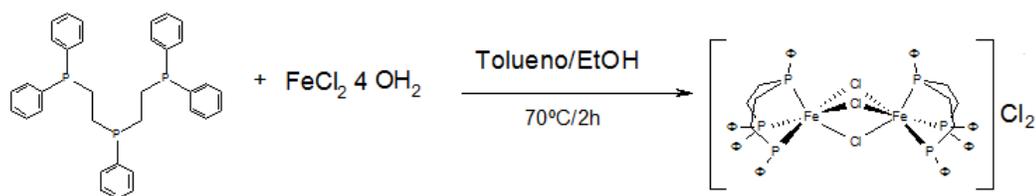
EL ESPECTRO DE MASAS TOMADO EN UNA MEZCLA METANOL-CLOROFORMO 1:1 (FIGURA 57) MUESTRA PICOS CORRESPONDIENTES A RELACIONES M/Z CON VALORES SUPERIORES AL QUE SE ESPERARÍA PARA EL CASO DE UN COMPLEJO MONONUCLEAR ($M/Z = 661,4$ UMA), POR LO QUE ES DE SUPONER QUE LA ESPECIE OBTENIDA TENGA MÁS DE UN NÚCLEO METÁLICO.

TABLA 7 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO DEL COMPLEJO $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_2$

MASAS (m/z)		
<p>(M⁺)</p>	$[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\phi\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_2)_2]^{n+}$	1287,2 No observado
	$M^+ - 2\phi$	1130
	$M^+ - 3\phi - \text{CH}_2$	1042
	$M^+ - 4\phi - \text{P}(\text{CH}_2)_3$	905
	$M^+ - 5\phi - \text{P}_2(\text{CH}_2)_2$	804
	$M^+ - \text{Cl} - 5\phi - \text{P}_2(\text{CH}_2)_3$	761
	$M^+ - \text{Fe} - \text{Cl} - (\phi\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_2)$	657
	$M^+ - \text{Cl} - \phi - (\phi\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_2)$	641
	$M^+ - \text{Fe} - 2\text{Cl} - (\phi\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_2)$	627
	$M^+ - \text{Fe} - 2\text{Cl} - \phi - (\phi\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_2)$	535
	$\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2) (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi)$	382
	$\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_2$	306
$\text{P}\phi_2$	184	

EN ESTE CASO EL PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO OBTENIDO (MOSTRADO EN LA TABLA 7) SE PUEDE ATRIBUIR A UNA ESPECIE DINUCLEAR, EN ANALOGÍA AL COMPUESTO DE RUTENIO $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}$ REPORTADOS EN ESTE ESTUDIO CON RU Y SOPORTADO POR LOS ESTUDIOS DE POR VENANZI Y COLABORADORES⁷⁵, DONDE DEBIDO A LA IMPRECIÓN DE LOS ESPECTROS DE RMN ^1H ES DE SUPONER PARAMAGNETISMO, LO QUE NOS LLEVA A PENSAR QUE PODEMOS ESTAR EN PRESENCIA DE UN COMPLEJO DE VALENCIA MIXTA (+2, +3), EN EL ESPECTRO ES DE RESALTAR EL PICO 627 UMA QUE PUEDE SER EXPLICADO COMO LA RUPTURA DEL PUENTE CLORO EN EL SISTEMA DINUCLEAR.

BASADO EN LOS DATOS ESPECTROSCÓPICOS AQUÍ REPORTADOS Y A FALTA DE UNA ESTRUCTURA DE RAYOS X SE PUEDE SUPONER QUE, EL PRODUCTO DE LA REACCIÓN DEL COMPLEJO DE HIERRO CON EL TRIPHOS I PUEDE SER RESUMIDO EN LA ECUACIÓN 4, DONDE SE OBTIENE UN COMPLEJO $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_2$.



ECUACIÓN 4 SÍNTESIS DEL COMPLEJO $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_2$

III.2.2.2 CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO CLORURO DE DI{(1,1,1-TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL) ETANO)}- μ -TRICLORO DIHIERRO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$.

EL COMPLEJO SE CARACTERIZO MEDIANTE LA TÉCNICA DE IRFT Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS. EL ESPECTRO DE IRFT TOMADO EN PASTILLA DE Csl (FIGURA 58) SE PUEDE APRECIAR DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS ENTRE EL ESPECTRO DEL LIGANDO LIBRE Y EL DEL COMPLEJO, TANTO EN LA POSICIÓN DE LAS BANDAS, COMO SUS INTENSIDADES RELATIVAS.

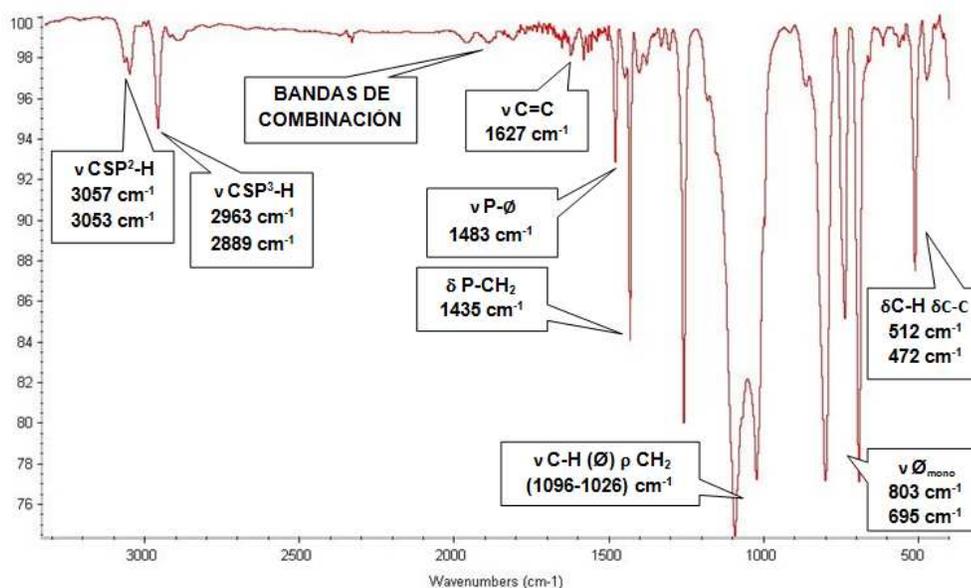


FIGURA 58 ESPECTRO DE IRFT DEL COMPLEJO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$

EN 3057 cm^{-1} SE OBSERVA UNA BANDA DE INTENSIDAD MEDIA ASIGNABLE A LA FRECUENCIA DE ALARGAMIENTO DE LOS ENLACES $\nu\text{ C-H SP}^2$, EN 2962 cm^{-1} SE ENCUENTRAN LAS BANDAS DÉBILES CORRESPONDIENTES A LA VIBRACIÓN DE LOS ENLACES C-H SP^3 , MIENTRAS QUE EL PATRÓN DE SUSTITUCIÓN O BANDAS DE COMBINACIÓN APARECE ENTRE $(1965\text{-}1800)\text{ cm}^{-1}$.

LA FRECUENCIA DE ALARGAMIENTO DE LOS ENLACES $\text{C}=\text{C}$ APARECE COMO UNA BANDA DÉBILES DE INTENSIDAD MEDIA A 1622 cm^{-1} , SIN EMBARGO, AL IGUAL QUE PARA EL CASO ANTERIOR MUESTRA UN CORRIMIENTO A FRECUENCIAS MENORES SI SE COMPARA CON LA FRECUENCIA $\text{C}=\text{C}$ DEL LIGANDO LIBRE QUE

APARECE A 1665 cm^{-1} . POR OTRA PARTE LA FRECUENCIA $\nu_{\text{P-Cl}}$ APARECE CON INTENSIDAD FUERTE A 1494 cm^{-1} Y MUESTRA UN CORRIMIENTO A FRECUENCIAS MAYORES, AL COMPARARLA CON LA MISMA SEÑAL EN EL LIGANDO LIBRE, LA CUAL APARECE A 1479 cm^{-1} .

ES DE HACER NOTAR, QUE LAS BANDAS DE DEFORMACIÓN $\nu_{\text{P-CH}_2}$ NO PRESENTA VARIACIONES CON RESPECTO A LA MOSTRADA EN EL LIGANDO DE PARTIDA, APARECIENDO EN LOS ALREDORES DE 1433 cm^{-1} . EN 1093 cm^{-1} Y 1026 cm^{-1} SE APRECIAN DOS BANDAS MUY FUERTE QUE PUEDEN SER IDENTIFICADAS COMO CONSECUENCIA DE LA FRECUENCIA DE OSCILACIÓN DE LOS ENLACES $\delta(\text{C-H})$ Y $\rho\text{ CH}_2$. EL PATRÓN DE MONO SUSTITUCIÓN SE EVIDENCIA POR LA PRESENCIA DE DOS BANDAS MUY INTENSAS UBICADAS EN 740 cm^{-1} Y 695 cm^{-1} LAS CUALES SON TÍPICAS EN SISTEMAS TRIFENIL Y ALQUIL-DIFENILFOSFINAS. POR ÚLTIMO, SE PUEDE IDENTIFICAR UNA BANDA AGUDA DE INTENSIDAD FUERTE A 513 cm^{-1} CORRESPONDIENTE A LA FLEXIÓN C-C FUERA DEL PLANO Y A LA FLEXIÓN $\delta\text{Csp}^2\text{-H}$ FUERA DEL PLANO DE LOS ANILLOS FENILO.

AL IGUAL QUE EN EL CASO DEL COMPLEJO DE HIERRO ANTERIOR $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_2$, EL ESPECTRO DE MASAS (FIGURA 59) DEL COMPLEJO SINTETIZADO CON EL LIGANDO TRIPHOS-II MUESTRA PICOS CON MASAS SUPERIORES A LOS ESPERADOS PARA UNA ESPECIE MONONUCLEAR, QUE SERÍAN 751 UMA, PARA EL COMPLEJO $\text{Fe}(\text{TRIPHOS-II})\text{Cl}_2$ Ó 786,5 UMA PARA EL CASO $\text{Fe}(\text{TRIPHOS-II})\text{Cl}_3$, EN TAL SENTIDO, NUEVAMENTE SE ASUME UNA ESTRUCTURA DINUCLEAR CON PUENTES DE CLORO, AVALADO POR LA PRESENCIA DE LOS PICOS (148, 655 Y 848) UMA. EL ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE RMN ^1H PRESENTA SEÑALES POCO DEFINIDAS, PROPIAS DE COMPLEJOS CON CARACTERÍSTICAS PARAMAGNÉTICAS, LO QUE NOS LLEVA A PENSAR QUE EL COMPLEJO OBTENIDO PUEDE SER DE VALENCIA MIXTA (+2, +3).

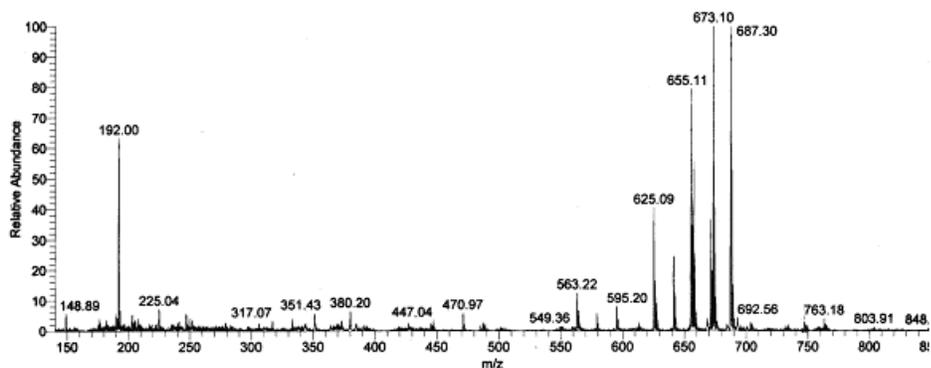
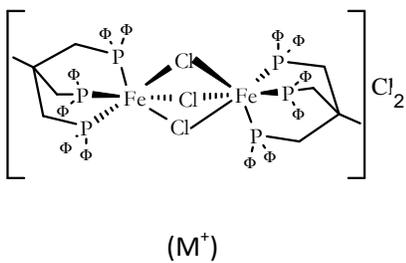


FIGURA 59 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$

TABLA 8 PATRÓN FRAGMENTACIÓN DEL COMPLEJO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$

MASAS		
 <p style="text-align: center;">(M^+)</p>	$[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_3)_2]^{n+}$	1467,5 No observado
	$M^+ - 8\phi$	848
	$M^+ - 6\phi - \text{P}\phi_2 - \text{CH}_3$	803
	$M^+ - 6\phi - \text{P}\phi_2 - \text{CH}_3\text{CCH}_2$	763
	$M^+ - 6\phi - \text{P}\phi_2 - \text{CH}_3\text{CCH}_2 - 2\text{Cl}$	692
	$M^+ - \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_3 - 2\phi$	687
	$M^+ - \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_3 - 2\phi - \text{CH}_3$	673
	$M^+ - \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_3 - \text{P}\phi_2$	655
	$M^+ - \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_3 - \text{CH}_2\text{P}\phi_2 - \text{CH}_3$	625
	$M^+ - \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_3 - 3\phi - \text{CH}_3$	595
	$M^+ - \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_3 - \text{P} - 3\phi - \text{CH}_3$	563
	$M^+ - \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_3 - \text{CH}_2\text{P}\phi_2 - 2\phi - \text{CH}_3$	470
	$\text{C}(\text{CH}_2\text{P}\phi)_3$	380
	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}\phi)_2 (\text{CH}_2\text{P})$	317
	$\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{P}\phi_2$	225
$\text{CH}_2\text{P}\phi_2$	192	
$\text{C}(\text{CH}_2)\text{P}\phi$	148	

SI SE COMPARA LOS ESPECTROS IRTF DEL COMPLEJO DE HIERRO CON EL DE RUTENIO REPORTADO EN ESTE TRABAJO SE ENCUENTRA QUE EXISTE UNA CORRESPONDENCIA TANTO EN EL CORRIMIENTO DE LAS SEÑALES, COMO EN LAS INTENSIDADES RELATIVAS, COMO SE RESUME EN LA TABLA 9.

TABLA 9 COMPARACIÓN DE BANDAS DE IRTF PARA DERIVADOS DEL LIGANDO TRIPHOS-II

COMPUESTO	$\nu(\text{P-CH}_2)$ (cm^{-1})	$\nu(\text{P-CH}_2)$ (cm^{-1})	$\rho(\text{P-CH}_2)$ (cm^{-1})	$\nu(\text{P-}\phi)$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C=C})$ (cm^{-1})
TRIPHOS-II	691	1100	1433	1479	1665
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$	695	1096	1435	1483	1627
$[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$	696	1093	1434	1485	1622

EN TAL SENTIDO, SE PROPONE UN COMPLEJO DINUCLEAR CON PUENTE DE CLORO, QUE POR POSEER PROPIEDADES MAGNÉTICAS SE ASUME DE VALENCIA MIXTA.

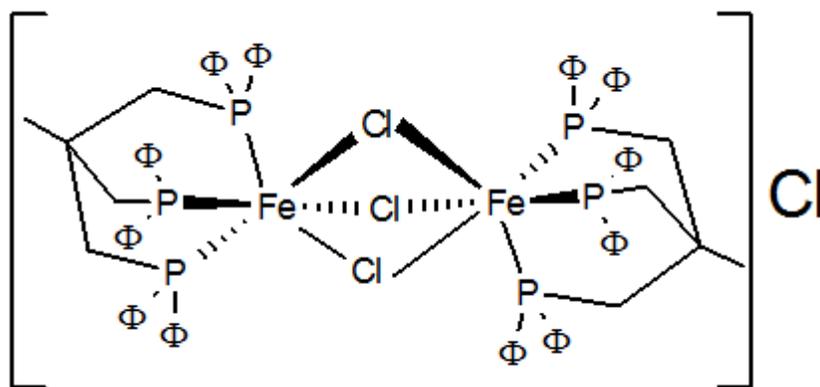


FIGURA 60 ESTRUCTURA PROPUESTA POR HUTTNER PARA EL $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}^{39}$

EN LA LITERATURA SE CONSIGUEN REFERENCIAS, DONDE REPORTAN ESTUDIOS DE REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO ANÁLOGOS A LOS PRESENTADOS EN ESTE TRABAJO, SIN EMBARGO, EN NINGÚN CASO REPORTAN SU CARACTERIZACIÓN. LA SUPOSICIÓN REALIZADA PUEDE SER SUSTENTADA BAJO LOS MISMOS CRITERIOS ESTABLECIDOS POR HUTTNER⁷⁶, QUIEN CONSIDERA LA TENDENCIA DEL HIERRO A FORMAR COMPLEJOS POLINUCLEARES CON PUENTES DE CLORO EN PRESENCIA DE LIGANDOS POLIDENTADOS, PROPONE UNA ESTRUCTURA ANÁLOGA AL COMPLEJO DINUCLEAR DE RUTENIO REPORTADO POR VENANZI Y COLABORADORES⁷².

III.2.2.3 CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO CLORURO DE DI{(TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL) ETANO)- μ -TRICLORO DIHIERRO [Fe₂(μ -Cl)₃(TETRAPHOS)₂]Cl₂.

EL ESPECTRO DE IRFT (FIGURA 61) MUESTRA BANDAS DE MEDIANA INTENSIDAD CORRESPONDIENTE AL ν_{CSP^2-H} EN 3063 cm^{-1} Y LAS FRECUENCIAS DE ALARGAMIENTO SIMÉTRICAS Y ASIMÉTRICAS DE LOS ENLACES $C SP^3-H$ CORRESPONDEN A LAS BANDAS (2950 Y 2910) cm^{-1} , AL IGUAL QUE EN LOS CASOS ANTERIORES SE OBSERVA UN DESPLAZAMIENTO DE LA BANDA CORRESPONDIENTE A LA $\nu_{C=C}$ EN 1623 cm^{-1} QUE EN EL LIGANDO LIBRE APARECE EN 1655 cm^{-1} . TAMBIÉN SE DISTINGUEN DOS BANDAS AGUDAS EN 1498 cm^{-1} Y 1434 cm^{-1} ASIGNABLES LA FLEXIÓN DE LOS ENLACES $P-\Phi$ Y AL TIJERETEO DE LOS HIDRÓGENOS METILÉNICOS ENLAZADOS AL FOSFORO RESPECTIVAMENTE. LAS BANDAS INTENSAS ENTRE 741 cm^{-1} Y 698 cm^{-1} SE ATRIBUYEN DEL PATRÓN DE MONOSUSTITUCIÓN SOBRE LOS GRUPOS FENILO Y SON SEÑALES TÍPICAS DE TRIFENIL Y ALQUIL- DIFENILFOSFINAS. LAS DOS BANDAS AGUDAS, DE GRAN INTENSIDAD ENTRE 516 cm^{-1} Y 490 cm^{-1} , SE ATRIBUYEN A LA FLEXIÓN $C-C$ FUERA DEL PLANO Y A LA FLEXIÓN δ_{CSP^2-H} FUERA DEL PLANO DE LOS ANILLOS FENILO.

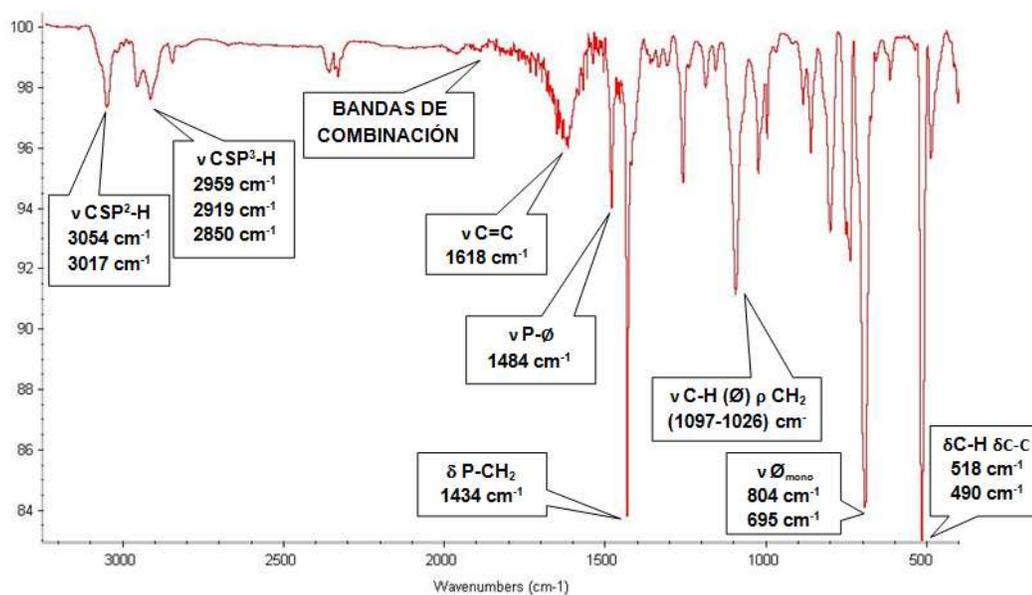


FIGURA 61 ESPECTRO DE IRFT DEL COMPLEJO [Fe₂(μ -Cl)₃(TETRAPHOS)₂]Cl₂

EL ESPECTRO DE MASAS DEL COMPUESTO VIOLETA (FIGURA 62) MUESTRA UN PICO DE $m/z = 1556,92$ UMA, QUE REPRESENTA EL ION MOLECULAR DEL CATION (TABLA 12), ASÍ COMO, LOS PICOS $m/z = 761,17$ UMA ($M^+ - (P(CH_2CH_2P\phi_2)_3 - Cl)$) Y $485,58$ UMA ($P(CH_2CH_2P\phi_2)_2(CH_2CH_2)$), DE TAL MANERA, QUE AL IGUAL QUE EN LOS CASOS ANTERIORES SE PUEDE ASUMIR QUE ESTAMOS EN PRESENCIA DE UN SISTEMA DINUCLEAR CON PUENTES DE CLORO. AUNQUE EL ESPECTRO DE MASAS OBTENIDO PARA EL SÓLIDO SINTETIZADO EN ESTE TRABAJO SUGIERE UNA ESPECIE DINUCLEAR COMO LA SEÑALADA ANTERIORMENTE, NO SE DISPONE DE UNA ESTRUCTURA DE RAYOS X QUE LO CONFIRME.

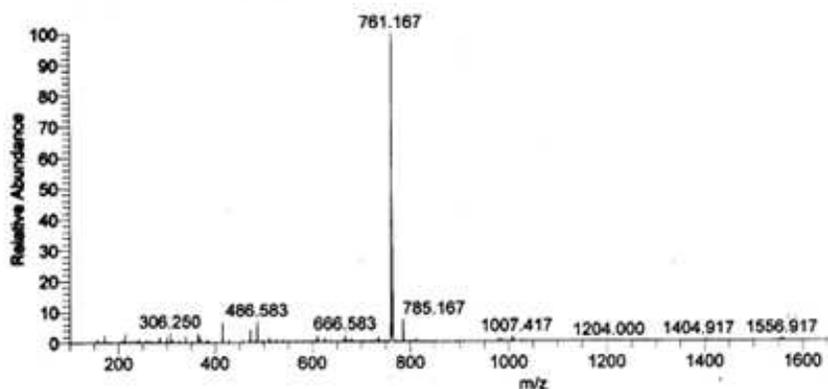


FIGURA 62 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $[Fe_2(\mu-Cl)_3(TETRAPHOS)_2]Cl_2$

TABLA 10 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO DEL COMPLEJO $[Fe_2(\mu-Cl)_3(P(CH_2CH_2P\phi_2)_3)_2]Cl_2$

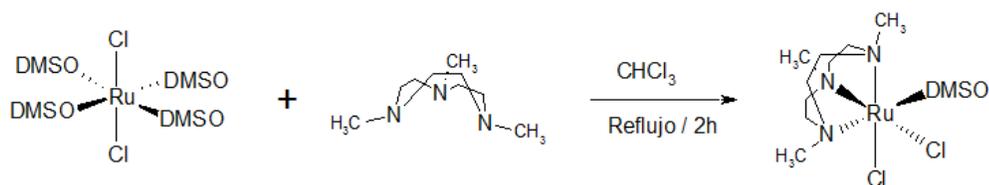
MASAS (m/z)		
<p style="text-align: center;">(M^+)</p>	$[Fe_2(\mu-Cl)_3(P(CH_2CH_2P\phi_2)_3)_2]^{2+} = M^+$	1556
	$M^+ - 2\phi$	1404
	$M^+ - 4\phi - PCH_2$	1204
	$M^+ - 6\phi - 2PCH_2$	1007
	$M^+ - 6\phi - 2PCH_2 - P(CH_2CH_2P\phi)(CH_2CH_2P)$	785
	$M^+ - (P(CH_2CH_2P\phi_2)_3 - Cl)$	761
	$M^+ - (P(CH_2CH_2P\phi_2)_3 - 2\phi - P(CH_2CH_2P)_2)$	666
	$(P(CH_2CH_2P\phi_2)_2(CH_2CH_2))$	486
	$(P(CH_2CH_2P\phi_2)(CH_2CH_2)_2)$	306

III.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON EL LIGANDO CORONA DE NITRÓGENO.

III.3.1 CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE RUTENIO CON EL LIGANDO CORONA DE NITRÓGENO.

III.3.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO DICLORO(1,4,7-TRIMETIL-1,4,7-TRIAZACICLONONANO) DIMETILSULFÓXIDO RUTENIO(II) $\text{Ru}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{DMSO})\text{Cl}_2$.

LA SÍNTESIS DEL COMPLEJO SE RESUME EN LA ECUACIÓN 5.



ECUACIÓN 5 SÍNTESIS DEL COMPLEJO $\text{Ru}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{DMSO})\text{Cl}_2$.

EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H DEL COMPLEJO $\text{Ru}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{DMSO})\text{Cl}_2$, MOSTRADO EN LA FIGURA 64, TOMADO EN CD_2Cl_2 , MUESTRA UN GRUPO DE SEÑALES ENTRE (4 y 2) PPM EN UNA PROPORCIÓN 2:1,33:2,66:2:1, EN 3,43 PPM SE DISTINGUE UN SINGLETE QUE CORRESPONDE A LOS METILOS DEL DIMETILSULFÓXIDO, CENTRADO EN 3,33 PPM SE APRECIA UN MULTIPLETE CORRESPONDIENTE A 4 HIDRÓGENOS METÁLICOS, ALREDEDOR DE 2,99 PPM APARECE OTRO MULTIPLETE QUE CORRESPONDE A 8 HIDRÓGENOS METÁLICOS Y FINALMENTE, APARECEN DOS METILOS EN 2,55 PPM Y UN METILO EN 2,34 PPM.

EL HECHO DE QUE TANTO LOS METILOS Y LOS METILENOS APAREZCAN DIFERENCIADOS EN EL ESPECTRO, PERMITE INFERIR QUE NO SON EQUIVALENTES QUÍMICAMENTE, LO QUE ES EVIDENCIA DE COORDINACIÓN DEL LIGANDO AL CENTRO METÁLICO, YA QUE EN EL LIGANDO LIBRE AMBOS GRUPOS APARECEN QUÍMICAMENTE EQUIVALENTES.

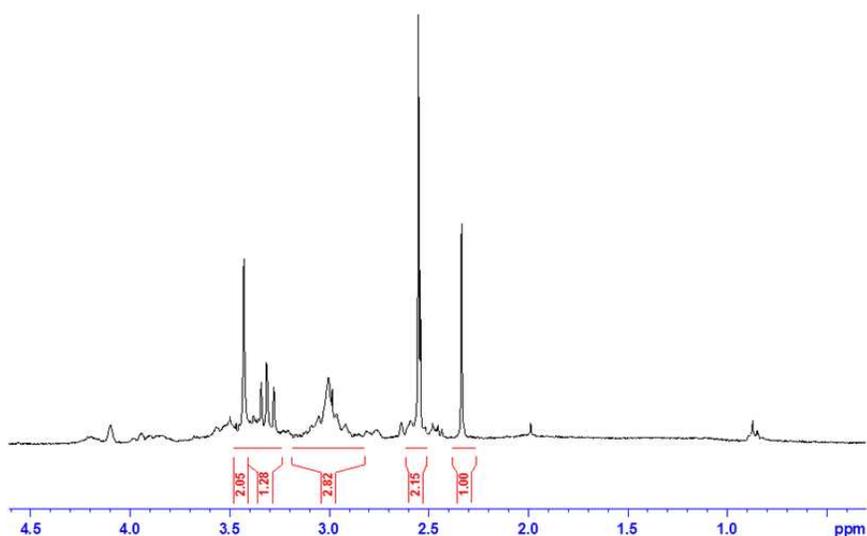


FIGURA 64 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $\text{Ru}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{Me}_2\text{SO})\text{Cl}_2$

EL ESPECTRO DE IRTF POR SU PARTE MUESTRA CARACTERÍSTICAS SIMILARES AL LIGANDO LIBRE, ENCONTRANDO ALREDEDOR DE 2900 cm^{-1} LAS BANDAS CARACTERÍSTICAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE LOS GRUPOS METILOS Y METÍLICOS, EN $(1606, 1509 \text{ Y } 1418)\text{ cm}^{-1}$ SE OBSERVAN LAS BANDAS DE VIBRACIÓN DE DEFORMACIÓN DE GRUPOS ALIFÁTICOS, EN $(1098 \text{ Y } 1015)\text{ cm}^{-1}$ SE DISTINGUEN LAS BANDAS DE VIBRACIÓN DE ρCH_2 , EN 1261 cm^{-1} , LA FRECUENCIA DE VIBRACIÓN DEL GRUPO SULFÓXIDO Y FINALMENTE, ENTRE $(1200 \text{ Y } 600)\text{ cm}^{-1}$ SE OBSERVAN LAS BANDAS DE VIBRACIÓN ESQUELETALES DE GRUPOS ALIFÁTICOS, ES DE HACER NOTAR QUE EN EL LIGANDO LIBRE LAS VIBRACIONES DE ALARGAMIENTO C-N APARECEN POR DEBAJO DE 1000 cm^{-1} , MIENTRAS QUE EN EL COMPLEJO ESTAS BANDAS SE DESPLAZAN A FRECUENCIAS MAYORES POR ENCIMA DE 1000 cm^{-1} , LO CUAL AVALA LA COORDINACIÓN DEL LIGANDO AL CENTRO METÁLICO.

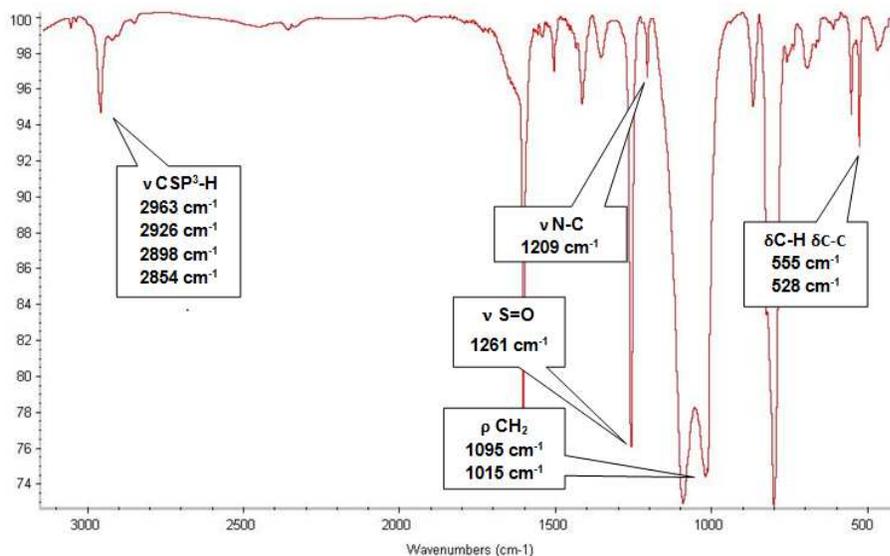


FIGURA 65 ESPECTRO DE IRTF DEL COMPLEJO Ru(Me₃TACN)(Me₂SO)Cl₂

EL ESPECTRO DE MASAS, FIGURA 66, MUESTRA RELACIONES M/Z MENORES A 500 UNA, LO QUE NOS PERMITE INFERIR UN SISTEMA MONONUCLEAR, ENCONTRANDO LA APARICIÓN DE UN PICO CON M/Z = 369 UNA QUE REPRESENTA EL ION MOLECULAR, EN LA TABLA 11, SE MUESTRA EL PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO ENCONTRADO PARA ESTA MOLÉCULA, DONDE PICOS COMO 333, 308 Y 172 MUESTRAN LA PÉRDIDA DE UN GRUPO DIMETILSULFÓXIDO, UN CLORO Y EL LIGANDO CORONA, RESPECTIVAMENTE.

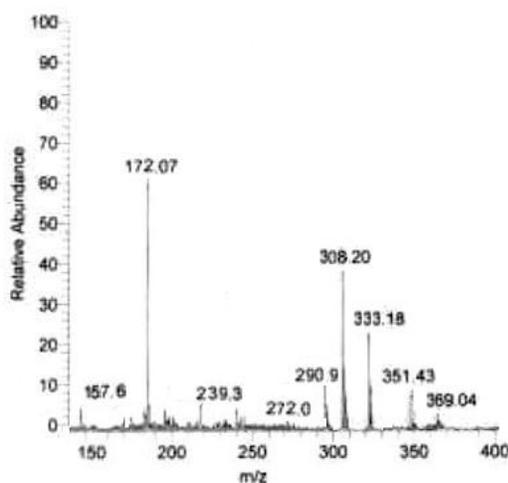
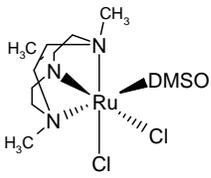


FIGURA 66 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO Ru(Me₃TACN)(Me₂SO)Cl₂

TABLA 11 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO PARA EL COMPLEJO $\text{Ru}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{Me}_2\text{SO})\text{Cl}_2$

MASAS (m/z)		
 <p>(M⁺)</p>	$[\text{RuCl}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_3)\text{DMSO}]^{1+}$	369,93
	$\text{M}^+ - \text{CH}_3$	351
	$\text{M}^+ - \text{Cl}$	333
	$\text{M}^+ - \text{DMSO}$	308
	$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{DMSO}$	291
	$\text{M}^+ - \text{DMSO} - \text{Cl}$	272
	$\text{M}^+ - \text{DMSO} - 2 \text{Cl}$	239
	Me_3TACN	172
	Me_2TACN	158

III.3.2 CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE HIERRO CON EL LIGANDO CORONA DE NITRÓGENO.

III.3.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO DICLORO(1,4,7-TRIMETIL-1,4,7-TRIAZACICLO NONANO)- μ -TRICLORO DIHIERRO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2$.

REACCIONES SIMILARES ENTRE SALES O ADUCTOS DE HIERRO(II) CON EL MACROCICLO 1,4,7-TRIMETIL-1,4,7-TRIAZACICLONONANO (Me_3TACN), HAN SIDO REPORTADAS EN LA LITERATURA. POR EJEMPLO WIEGHARDT Y COLABORADORES⁷⁸ SINTETIZARON Y CARACTERIZARON ESTRUCTURALMENTE POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE CRISTALES EL DÍMERO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{Me}_3(\text{TACN}))_2]\text{BPh}_4$ OBTENIDO A PARTIR DEL ADUCTO $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ CON LA (TMTTACN) EN SOLUCIÓN DE ACETONITRILLO A TEMPERATURA AMBIENTE, LUEGO DE LA ADICIÓN DE NaBPh_4 EL COMPLEJO PRECIPITÓ COMO UN SÓLIDO AMARILLO PÁLIDO. EL COMPLEJO ES CONDUCTOR Y PARAMAGNÉTICO.

POR SU PARTE RAUCHFUSS¹⁰⁴ Y COLABORADORES REPORTARON UN COMPUESTO DE FÓRMULA $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TMTTACN})_2] [(\text{TMTACN})\text{FeCl}_3]$ (1) EL CUAL CONTIENE SUBUNIDADES AISLADAS DE $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TMTTACN})_2]^+$ Y $[(\text{TMTACN})\text{FeCl}_3]^-$. ESTE COMPLEJO DE COLOR AMARILLO FUE OBTENIDO A PARTIR DE DEL FeCl_2 ANHIDRO Y LA TMTACN EN ACETONITRILLO A TEMPERATURA AMBIENTE. EL TRATAMIENTO DE (1) CON NaBPh_4 CONDUJO AL COMPLEJO YA CARACTERIZADO POR WIEGHARDT⁷¹. EL COMPLEJO (1) SIRVE COMO MATERIAL DE PARTIDA PARA LA SÍNTESIS DE OTROS COMPLEJOS CONTENIENDO EL FRAGMENTO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{Me}_3(\text{TMTACN}))]$.

EN ESTE TRABAJO SE UTILIZÓ LA METODOLOGÍA EMPLEADA SHELDRICK Y LANDGRAFE¹⁰⁷ PARTIENDO DE $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ EN REFLUJO DE UNA MEZCLA CLOROFORMO-ETANOL. EN EL ESPECTRO DE IRFT (FIGURA 67) DEL LIGANDO LIBRE (TOMADO DE LA PÁGINA WEB DE SIGMA ALDRICH⁷⁹), SE OBSERVAN LAS BANDAS $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ (S Y AS) EN LA REGIÓN ENTRE 3000 Y 2700 cm^{-1} ; A 1450 Y 1280 cm^{-1} (APROXIMADAMENTE) SE ENCUENTRA LA FRECUENCIA DE FLEXIÓN (TIJERA) $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$ Y δCH_3 . LAS BANDAS DE ABSORCIÓN A 1000 cm^{-1} PUEDEN SER ATRIBUIDAS A LAS VIBRACIONES DE ALARGAMIENTO $\nu_{\text{C-N}}$ CARACTERÍSTICAS DE AMINAS TERCIARIAS ALIFÁTICAS.

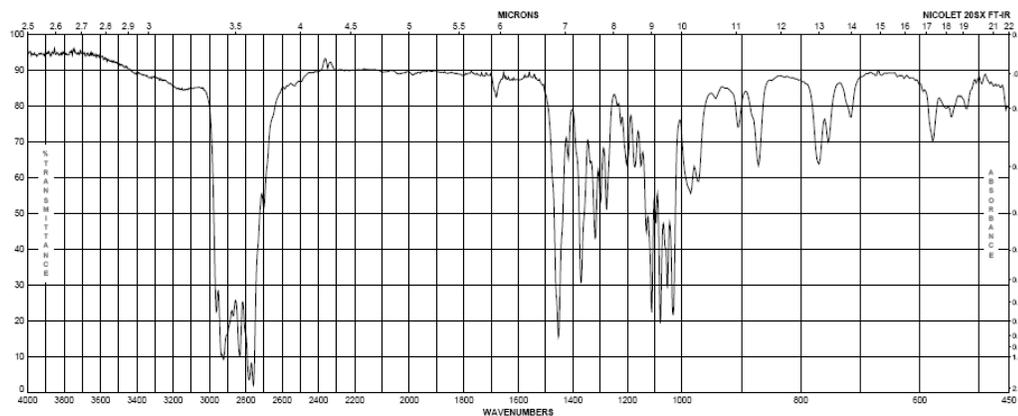


FIGURA 67 ESPECTRO DE IRFT DEL LIGANDO TMTACN LIBRE⁷²

EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTONES (EN CDCl_3) TOMADO DE LA PÁGINA WEB DE SIGMA ALDRICH⁸⁰ (FIGURA 68) MUESTRA DOS SINGLETES, UNO A 2.70 PPM Y 2.30 PPM, CORRESPONDIENTES A LOS PROTONES DE LOS GRUPOS METILENO Y METILO, RESPECTIVAMENTE, UNIDOS AL ÁTOMO DE NITRÓGENO, CON RELACIÓN DE INTEGRALES 12:9.

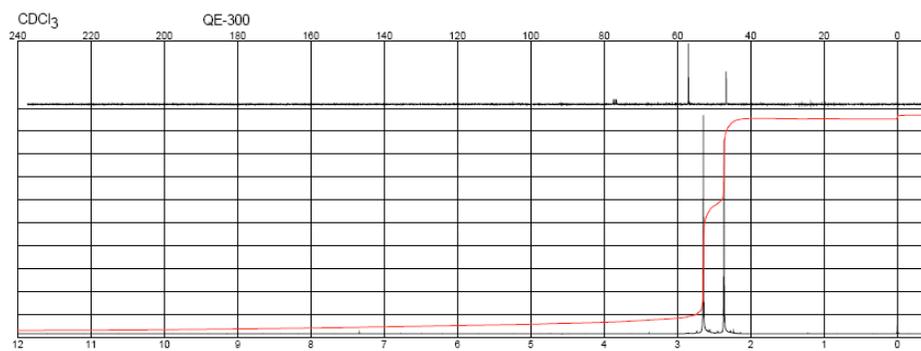


FIGURA 68 ESPECTRO DE RMN ¹H DEL LIGANDO Me₃TACN LIBRE⁷²

EL ESPECTRO DE IRFT DEL COMPUESTO SINTETIZADO (FIGURA 69) CONFIRMA LA COORDINACIÓN DE LA CORONA AL HIERRO, AL COMPARARLO CON EL ESPECTRO SUMINISTRADO POR LA ALDRICH COMPANY, YA QUE AL OBSERVAR LAS BANDAS CARACTERÍSTICAS DE $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ DE 2900 cm^{-1} ES EVIDENTE QUE DISMINUYEN SU INTENSIDAD RELATIVA AL COORDINARSE AL CENTRO METÁLICO. LAS BANDAS UBICADAS ENTRE 1450 cm^{-1} Y 500 cm^{-1} AUMENTAN SU INTENSIDAD RELATIVA.

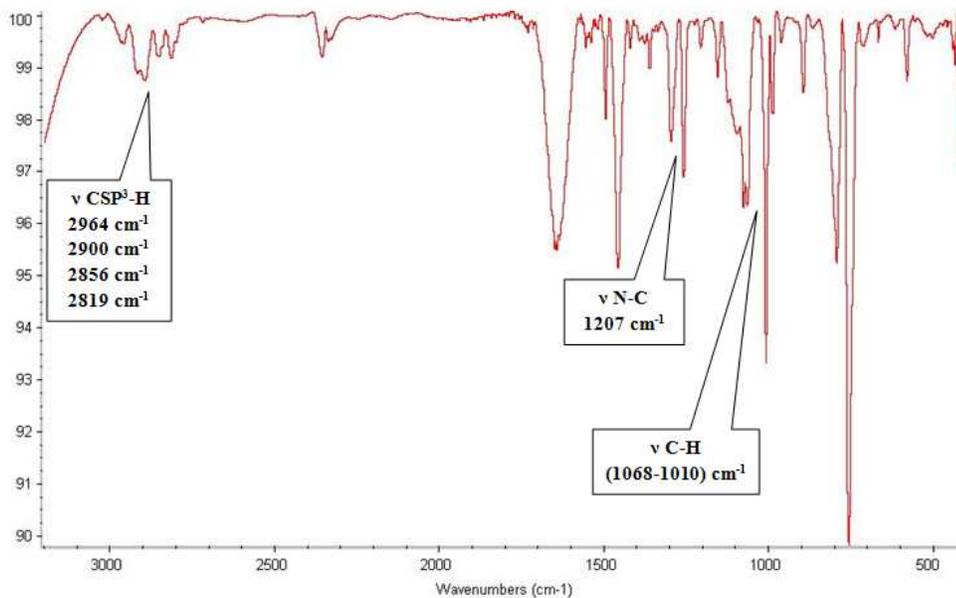


FIGURA 69 ESPECTRO DE IRFT DEL COMPLEJO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2$

EL ESPECTRO DE MASAS, FIGURA 70, MUESTRA RELACIONES M/Z MAYORES A LOS ESPERADOS PARA UNA ESTRUCTURA MONONUCLEAR, COMO EN EL CASO DEL COMPLEJO ANÁLOGO DE RUTENIO, LO QUE NOS PERMITE INFERIR UN SISTEMA DINUCLEAR, ENCONTRANDO LA APARICIÓN DE UN PICO CON $M/Z = 558$ UMA, QUE REPRESENTA EL ION MOLECULAR, EN LA TABLA 15, SE MUESTRA EL PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO ENCONTRADO PARA ESTA MOLÉCULA, DONDE PICOS COMO 515 Y 486 UMA, REPRESENTAN LA PÉRDIDA DE 3 Y 5 METILOS, RESPECTIVAMENTE, 390 UMA, QUE IMPLICA LA PÉRDIDA DE UN LIGANDO CORONA Y 263 UMA, QUE MUESTRA EN FRAGMENTO $\text{Fe}(\text{Me}_3\text{TACN})\text{Cl}$.

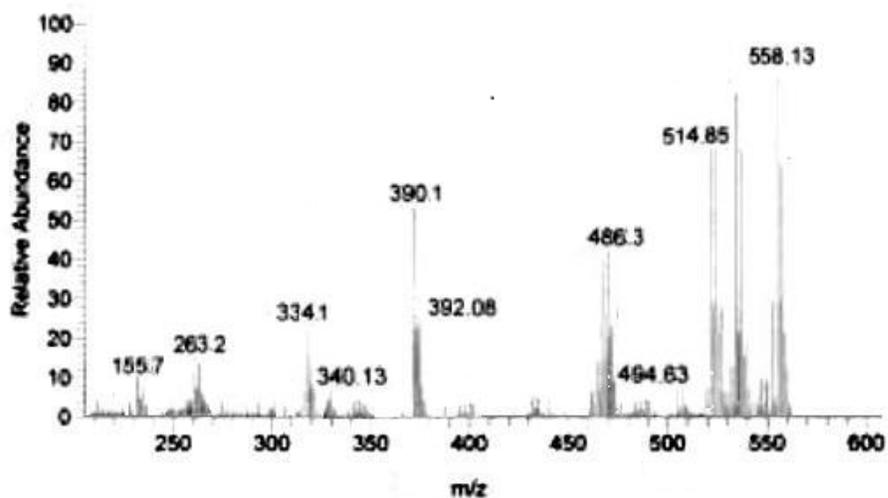


FIGURA 70 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2$

TABLA 12 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO PARA EL COMPLEJO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2$

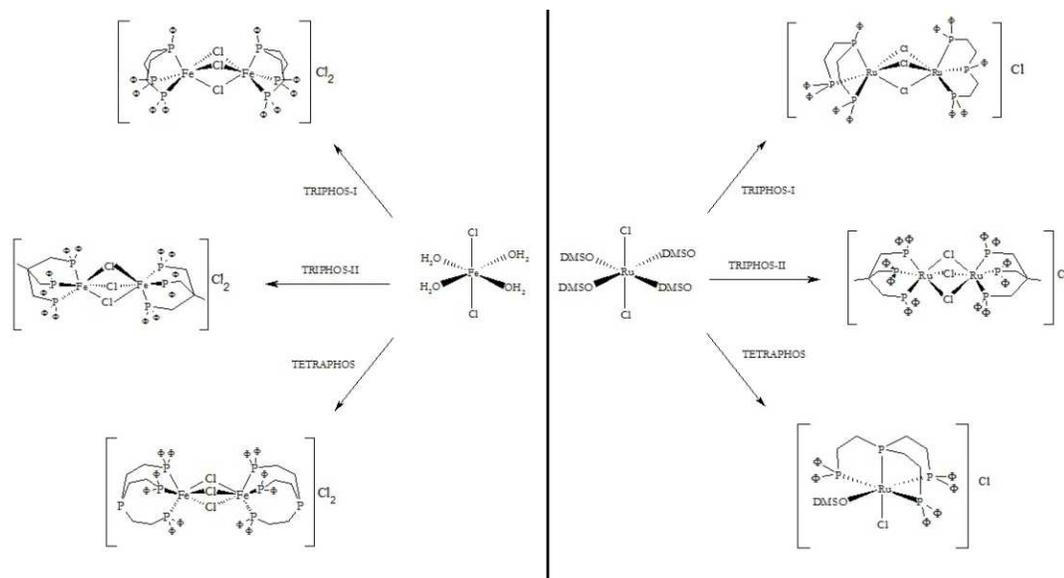
MASAS (m/z)		
<p style="text-align: center;">(M^+)</p>	$[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$	560,6
	$\text{M}^+ - 3\text{CH}_3$	515
	$\text{M}^+ - 5\text{CH}_3$	486
	$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{TACN}$	390
	$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{TACN} - \text{Fe}$	334
	$\text{Fe}(\text{Me}_3\text{TACN})\text{Cl}$	263
	Me_2TACN	156

EN BASE A LOS DATOS ESPECTROSCÓPICOS ANALIZADOS, Y A FALTA DE UNA ESTRUCTURA DE RAYOS X QUE PERMITA DETERMINAR CON MAYOR PRECISIÓN LA ESTRUCTURA MOLECULAR, SE PROPONE UNA ESTRUCTURA DINUCLEAR CON PUENTE DE CLORO, COMO LA MOSTRADA EN LA TABLA 12.

III.4 DISCUSIONES.

III.4.1 REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO FRENTE A FOSFINAS POLIDENTADAS.

COMO UN PASO INICIAL PARA LA OBTENCIÓN DE SISTEMAS MOLECULARES POTENCIALMENTE ACTIVOS EN ONL SE SINTETIZARON COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO Y NITRÓGENO, EN EL CASO DE LAS FOSFINAS, LOS COMPLEJOS OBTENIDOS UTILIZANDO HIERRO COMO CENTRO METÁLICO, RESULTARON EN TODOS LOS CASOS DINUCLEARES, MIENTRAS QUE EN LOS COMPUESTOS OBTENIDOS CON RUTENIO SOLO AQUELLOS CON FOSFINAS TRIDENTADAS RESULTARON DINUCLEARES, EN LOS QUE SE UTILIZÓ LA FOSFINA TETRADENTADA EL COMPLEJO OBTENIDO FUE MONONUCLEAR, COMO SE PUEDE APRECIAR EN EL ESQUEMA 2.



ESQUEMA 2 COMPARACIÓN DE REACTIVIDAD DE HIERRO Y RUTENIO FRENTE A FOSFINAS POLIDENTADAS

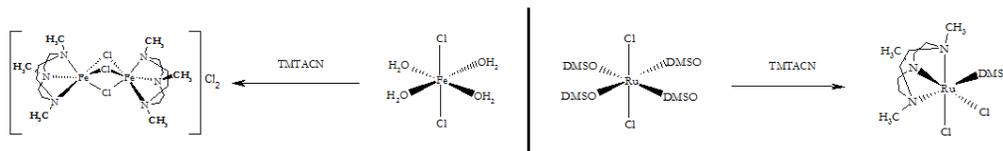
PARA ANALIZAR ESTE COMPORTAMIENTO DEBEMOS CONSIDERAR DOS ASPECTOS, EN PRIMER LUGAR LA NATURALEZA DEL CENTRO METÁLICO Y EN SEGUNDO LUGAR EL TIPO DE LIGANDO. EL HIERRO Y RUTENIO DIFIEREN EN TAMAÑO, LO QUE REPERCUTE EN UNA MEJOR INTERACCIÓN CON LOS ORBITALES DEL LIGANDO POR PARTE DEL RUTENIO FRENTE AL HIERRO.

LA REACTIVIDAD FRENTE A FOSFINAS TRIDENTADAS RESULTA EN ESPECIES DINUCLEARES, ESTO PUEDE SER DEBIDO A QUE AL COORDINARSE UNA FOSFINA, SE GENERA UNA ESPECIE DE 16 ELECTRONES, COORDINATIVAMENTE INSATURADA, SI SUMAMOS A ESTO, EL HECHO DE QUE TODAS LAS FOSFINAS UTILIZADAS FUERON AROMÁTICAS, LO QUE TRAE CONSIGO UN EFECTO ATRACTOR POR RESONANCIA DEL PAR ELECTRÓNICO DISPONIBLE EN EL FÓSFORO, PARA FORMAR EL ENLACE METAL-LIGANDO, ENCONTRAREMOS QUE EN EL INTERMEDIARIO MONONUCLEAR LA DEFICIENCIA ELECTRÓNICA EN EL CENTRO METÁLICO NO GENERA ESTABILIDAD, MIENTRAS QUE AL FORMAR LOS PUENTES DE CLORO, CADA CENTRO METÁLICO EN LA ESTRUCTURA QUEDA TANTO COORDINATIVAMENTE SATURADO COMO ELECTRÓNICAMENTE SATURADO, GENERANDO ESPECIES TERMODINÁMICAMENTE MÁS ESTABLES.

EN EL CASO DE LA FOSFINA TETRADENTADA EL COMPLEJO DE HIERRO RESULTA DINUCLEAR, MIENTRAS QUE EL COMPLEJO DE RUTENIO OBTENIDO ES MONONUCLEAR, LA FOSFINA TETRADENTADA TIENE UN MAYOR EFECTO QUELATO QUE LAS FOSFINAS TRIDENTADAS, LO QUE GENERA UNA MEJOR INTERACCIÓN PARA LA COORDINACIÓN DEL LIGANDO CON EL CENTRO METÁLICO, SIN EMBARGO, EL PEQUEÑO TAMAÑO DEL HIERRO EN COMPARACIÓN CON EL RUTENIO, PUEDE HACER QUE ESTA PROPIEDAD DEL LIGANDO SE VEA DISMINUIDA, LO CUAL SUMADO A QUE EN LA FOSFINA TETRADENTADA SE EXPERIMENTA UN MAYOR EFECTO ESTÉRICO, GENERA UNA INTERACCIÓN MENOR EN EL CASO DE HIERRO, SI SE COMPARA CON EL RUTENIO, ES POR ELLO QUE EN LA PROPUESTA ESTRUCTURAL DE LA MOLÉCULA DE HIERRO SE CONSIDERA A LA FOSFINA TETRADENTADA COMO TRIDENTADA, QUEDANDO EL FÓSFORO CENTRAL SIN COORDINAR, ESTO DA PIE A LA FORMACIÓN DE LA MOLÉCULA DINUCLEAR.

III.4.2 REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO FRENTE A CORONA DE NITRÓGENO.

AL HACER REACCIONAR LOS COMPLEJOS DE PARTIDA DE HIERRO Y RUTENIO CON EL LIGANDO CORONA DE NITRÓGENO (1,4,7-TRIMETIL-1,4,7-TRIAZACICLONONANO) SE OBSERVA UN COMPORTAMIENTO DIFERENTE PARA CADA METAL, EN EL CASO DEL HIERRO LA MOLÉCULA RESULTA DINUCLEAR, MIENTRAS QUE CON RUTENIO SE OBTIENE UNA MOLÉCULA MONONUCLEAR, COMO SE APRECIA EN EL ESQUEMA 3.



ESQUEMA 3 COMPARACIÓN DE REACTIVIDAD DE HIERRO Y RUTENIO FRENTE A LA CORONA DE NITRÓGENO.

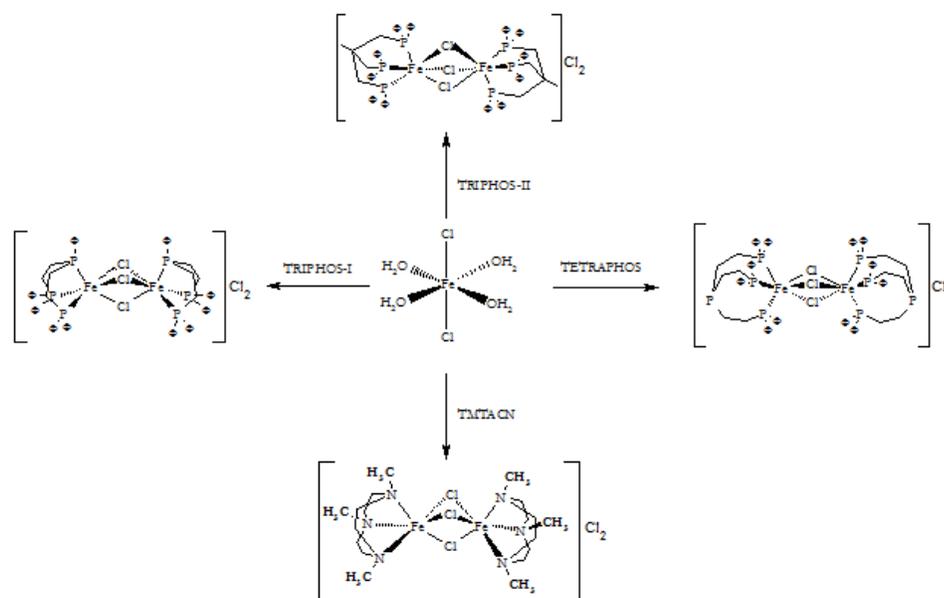
EN ESTE CASO, EL LIGANDO POLIDENTADO ES EL MISMO PARA AMBOS METALES, LO QUE IMPLICA, QUE LA VARIACIÓN EN EL COMPORTAMIENTO PODRÍA ESTAR GOBERNADA POR LA NATURALEZA DEL CENTRO METÁLICO, COMO SE DISCUTIÓ ANTERIORMENTE, EL HIERRO PRESENTA UN MENOR TAMAÑO QUE EL RUTENIO, SIN EMBARGO, EN ESTE CASO HAY OTRO PARÁMETRO QUE ENTRA EN JUEGO, Y ES LA NATURALEZA DEL COMPLEJO DE PARTIDA.

EN EL CASO DEL HIERRO SE PARTE DE UN COMPLEJO TETRAACUO, MIENTRAS QUE EN EL CASO DEL RUTENIO SE PARTE DE UN COMPLEJO TETRADIMETILSULFÓXIDO, SI COMPARAMOS AL AGUA Y AL DIMETILSULFÓXIDO COMO LIGANDO COORDINANTES ENCONTRAREMOS QUE EL DIMETILSULFÓXIDO ES MEJOR LIGANDO COORDINANTE QUE EL AGUA, PUESTO QUE EL DIMETILSULFÓXIDO SE PUEDE COORDINAR POR EL OXIGENO O POR EL AZUFRE, ESTO HACE QUE EN EL CASO DEL HIERRO, CUANDO SE FORMA EL INTERMEDIARIO MONONUCLEAR DONDE SE COORDINA EL LIGANDO CORONA DE NITRÓGENO, EL COMPLEJO RESULTE COORDINATIVAMENTE Y ELECTRÓNICAMENTE INSATURADO, LO QUE CONLLEVA A FORMAR LA ESTRUCTURA DINUCLEAR CON PUENTES DE CLORO, POR OTRA PARTE, EN EL COMPLEJO DE RUTENIO ESTÁ PRESENTE EL LIGANDO LÁBIL DIMETILSULFÓXIDO, EL CUAL OCUPA UNA VACANTE DE COORDINACIÓN LO QUE PODRÍA ESTABILIZAR LA ESPECIE MONONUCLEAR.

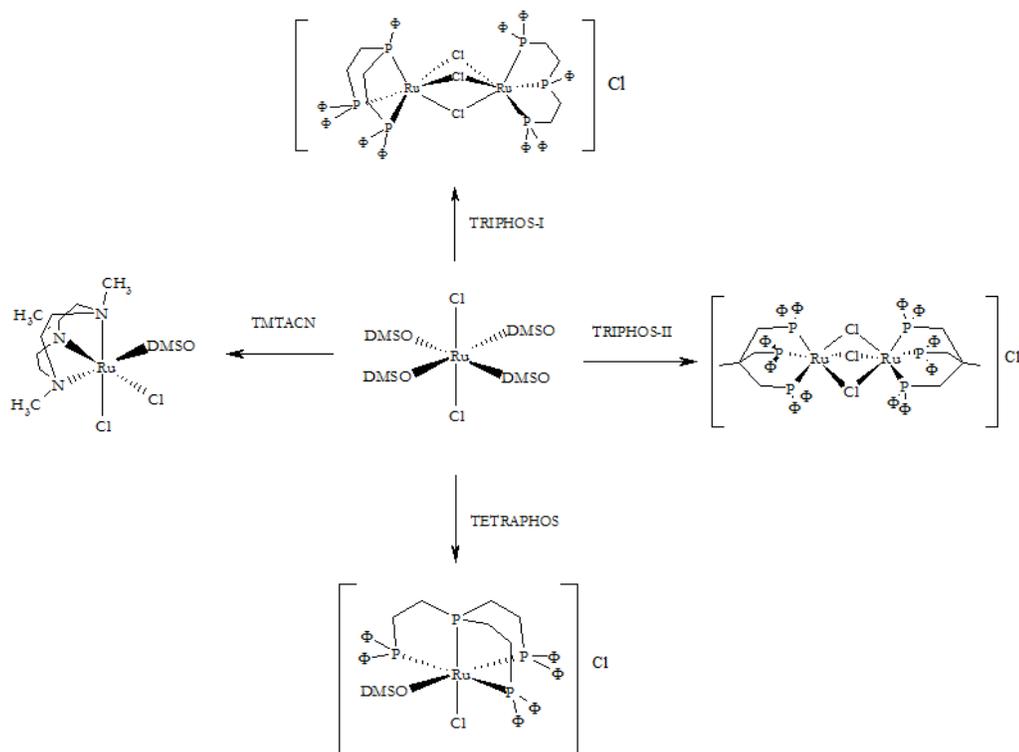
PARA EL CASO DEL HIERRO SE INTENTO POR VARIOS MÉTODOS SINTETIZAR EL COMPLEJO CON DIMETILSULFÓXIDO, SIN EMBARGO A PESAR DE QUE SE OBSERVÓ UN EVIDENTE CAMBIO DE COLOR, PASANDO DE UNA SOLUCIÓN VERDE CLARO A ROSADO, EL SÓLIDO ROSADO OBTENIDO RESULTO ALTAMENTE HIGROSCÓPICO Y MUY REACTIVO AL AIRE (VER ANEXO 3), LO QUE DIFICULTO SU MANIPULACIÓN, POR ESTE MOTIVO, TODAS LAS SÍNTESIS DE HIERRO PARTIERON DEL COMPLEJO TETRAACUO.

III.4.3 COMPARACIÓN DE REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS FOSFINAS POLIDENTADOS Y LIGANDOS CORONA DE NITRÓGENO.

PARA EVALUAR EL COMPORTAMIENTO EN LA REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS DE PARTIDA DE HIERRO Y RUTENIO FRENTE A LOS LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO Y NITRÓGENO, ES PRECISO ESTABLECER LAS DIFERENCIAS Y SEMEJANZAS ENTRE LOS LIGANDOS, AL ESTUDIAR LA NATURALEZA DE ESTOS LIGANDOS, ENCONTRAMOS QUE AL EVALUAR LA BASICIDAD DE LOS LIGANDOS EN ESTUDIO, ENCONTRAMOS EL SIGUIENTE ORDEN $ME_3TACN > TETRAPHOS > TRIPHOS-I > TRIPHOS-II$, ESTE ORDEN SE ESTABLECE POR LA DISPONIBILIDAD DE LOS PARES ELECTRÓNICOS EN CADA LIGANDO, EN EL CASO DEL LIGANDO TIPO CORONA NO HAY POSIBILIDAD DE DESLOCALIZACIÓN DE LOS PARES ELECTRÓNICOS, MIENTRAS QUE EN TODOS LOS LIGANDOS FOSFINAS SI HAY POSIBILIDAD DE DESLOCALIZACIÓN, COMO CONSECUENCIA DE LA PRESENCIA DE ANILLOS AROMÁTICOS UNIDOS A LOS FÓSFOROS COORDINANTES, POR ESTE MOTIVO EL LIGANDO MÁS BÁSICO ES EL ME_3TACN , ENTRE LAS FOSFINAS ES DE CONSIDERAR EL NUMERO DE PARES ELECTRÓNICOS Y LA CONFORMACIÓN ESPACIAL QUE TIENEN, ESTOS PARÁMETROS SERÁN DETERMINANTES A LA HORA DE EVALUAR LA REACTIVIDAD DE ESTOS LIGANDOS FRENTE AL HIERRO Y RUTENIO. EN LOS ESQUEMAS 4 Y 5, SE PUEDE OBSERVAR EL COMPORTAMIENTO DE AMBOS METALES CON LOS LIGANDOS ESTUDIADOS.



ESQUEMA 4 COMPLEJOS DE HIERRO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO Y NITRÓGENO



ESQUEMA 5 COMPLEJOS DE RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO Y NITRÓGENO

AL ESTUDIAR LOS LIGANDOS, ENCONTRAMOS COMO SEMEJANZAS QUE TODOS SON LIGANDOS POLIDENTADOS Y OFRECEN UN CIERTO GRADO DE EFECTO QUELATO, LO QUE GENERA CONDICIONES IDÓNEAS PARA LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE COORDINACIÓN, COMO DIFERENCIAS ENCONTRAMOS SU BASICIDAD, ANTERIORMENTE DISCUTIDA, Y EL EFECTO ESTÉRICO QUE PUEDEN GENERAR, A PESAR DE QUE ESTOS PARÁMETROS PUEDEN MODIFICAR LA REACTIVIDAD, AL EXAMINAR LOS ESQUEMAS 4 Y 5, SE INFIERE QUE LA NATURALEZA DEL CENTRO METÁLICO ES DETERMINANTE EN ESTE ESTUDIO.

III.5 CONCLUSIONES.

LA SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS 1,2-BIS(4-PIRIDIL)ACETILENO (BPA) Y 1,4-BIS(4-PIRIDIL)BIS(ACETILENO) (BPBA), SE LLEVARON A CABO SATISFACTORIAMENTE, OBTENIENDO LOS PRODUCTOS DESEADOS CON ALTA PUREZA Y BUENOS RENDIMIENTOS.

LA REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO FRENTE A FOSFINAS POLIDENTADAS GENERÓ ESPECIES DINUCLEARES CON PUENTES DE CLORO, $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$ Y $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TETRAPHOS})_2]\text{Cl}_2$, MIENTRAS QUE EN EL CASO DE LOS COMPLEJOS DE RUTENIO SE OBTIENE UNA ESPECIE MONONUCLEAR, $[\text{Ru}(\text{TETRAPHOS})(\text{DMSO})\text{Cl}]\text{Cl}$ Y DOS DINUCLEARES CON PUENTES DE CLORO, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}$ Y $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$, ESTO SE DEBE A LA DIFERENCIA DE TAMAÑO DE LOS CENTROS METÁLICOS Y LOS IMPEDIMENTOS ESTÉRICOS QUE PUEDAN MOSTRAR LOS LIGANDOS.

LA REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS DE HIERRO FRENTE AL LIGANDO CORONA DE NITRÓGENO (1,4,7-TRIMETIL-1,4,7-TRIAZACICLONONANO) GENERA UNA ESPECIE DINUCLEAR, $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{ME}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2$, MIENTRAS QUE EL COMPLEJO DE RUTENIO GENERA UNA ESPECIE MONONUCLEAR, $\text{Ru}(\text{ME}_3\text{TACN})(\text{DMSO})\text{Cl}_2$, ESTA DIFERENCIA DE REACTIVIDAD FUE CAUSADA POR LA NATURALEZA DE LOS COMPUESTOS DE PARTIDA USADOS EN CADA REACCIÓN.

EN EL CASO DE LOS COMPLEJOS OBTENIDOS CON LOS LIGANDOS TRIDENTADOS DE FÓSFORO SE OBSERVA DIFERENCIA EN LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL EN LA ESPECIES DINUCLEARES, ENCONTRANDO QUE EL LIGANDO TRIPHOS I (DE CADENA ABIERTA) GENERÓ ESPECIES CON LOS FÓSFOROS ALTERNADOS, MIENTRAS QUE EL TRIPHOS-II (CADENAS RAMIFICADA) GENERÓ ESPECIES CON LOS FÓSFOROS ECLIPSADOS, ESTO SE DEBE A LA LIBERTAD DE MOVILIDAD QUE TIENE EL LIGANDO DE CADENA ABIERTA FRENTE AL DE CADENA RAMIFICADA.

CAPÍTULO IV

ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO FRENTE A SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS

EL EJE CENTRAL DE ESTE TRABAJO, ES LA OBTENCIÓN DE SISTEMAS MOLECULARES ESTRUCTURADOS QUE PRESENTEN PROPIEDADES QUE LOS HAGAN MATERIALES POTENCIALMENTE ACTIVOS EN ÓPTICA NO LINEAL, PARA LOGRAR ESTO, DICHS SISTEMAS MOLECULARES DEBEN ESTAR CONSTITUIDOS POR UN EXTREMO DADOR DE DENSIDAD ELECTRÓNICA, UN SISTEMA CONJUGADO QUE SIRVA DE PUENTE Y OTRO EXTREMO ACEPTOR DE DENSIDAD ELECTRÓNICA, EN RESUMEN, DEBE HABER TRANSFERENCIA DE CARGA EN DICHA MOLÉCULA.

EN ESTE CAPÍTULO SE REPORTA EL ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO, QUE PUEDEN MOSTRAR CARACTERÍSTICAS ACEPTORAS O DADORAS DE DENSIDAD ELECTRÓNICA, DEPENDIENDO DEL AMBIENTE EN EL QUE SE ENCUENTREN, FRENTE A LOS SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS TBPE, BPA Y BPBA, QUE PUEDEN ACTUAR COMO PUENTE DE DENSIDAD ELECTRÓNICA, ESTABLECIENDO ALGUNAS RELACIONES QUE PERMITEN PROPONER LA EXISTENCIA DE ALGUNOS SISTEMAS MOLECULARES QUE PUEDEN SER POTENCIALMENTE ACTIVOS EN ÓPTICO NO LINEAL.

IV.1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.

IV.1.1. COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO

EL ESTUDIO DE LAS FOSFINAS COMO LIGANDOS HA TENIDO VARIAS ETAPAS; EN UN PRINCIPIO SE TRABAJABAN FOSFINAS TERCIARIAS COMO LIGANDOS, SIN EMBARGO, CON LA INTRODUCCIÓN DEL EFECTO QUELATO, SU ESTUDIO SE HA ORIENTADO A LA UTILIZACIÓN DE OLIGOFOSFINAS, ES DECIR, FOSFINAS POLIDENTADAS. UNA AMPLIA VARIEDAD DE TRABAJOS DE FOSFINAS CON COMPLEJOS DE COORDINACIÓN HAN SIDO REALIZADOS POR SACCONI Y MANI⁸¹ EN 1982, QUIENES SINTETIZAN UNA SERIE DE COMPLEJOS CON DIFERENTES FOSFINAS ALQUÍLICAS Y AROMÁTICAS.

UNO DE LOS PRIMEROS TRABAJOS SIGNIFICATIVOS DE LIGANDOS FOSFINAS APARECEN REPORTADOS EN UNA SERIE DE ARTÍCULOS REALIZADOS POR MEEK Y COLABORADORES EN LOS AÑOS 70⁸², EN ESTOS TRABAJOS SE DESCRIBE LA SÍNTESIS DE UNA SERIE DE OLIGOFOSFINAS, LAS CUALES TIENEN LA PROPIEDAD DE SER FLEXIBLES Y BUENOS AGENTES QUELANTES.

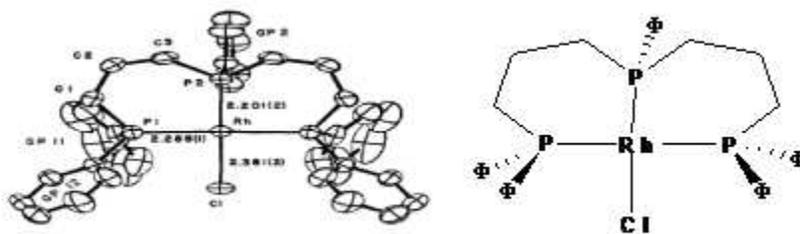


FIGURA 71 COMPUESTO $[Rh(Bis(2-DIFENILFOSFINOPROPIL)FENILFOSFINA)Cl]^{75}$

RATHKE Y MUETTERTIES^{83,84} TRABAJARON CON FOSFITAS Y FOSFINAS DE HIERRO EN SUS ESTADOS DE OXIDACIÓN (0) Y (II), Y ESTABLECIERON EL PRIMER EJEMPLO DE ADICIÓN OXIDATIVA DE UN ENLACE C-H EN UN COMPLEJO METÁLICO CON LIGANDO TRIALQUILFOSFÍNICO, EN ESTE SE EVIDENCIABA UN LEVE EQUILIBRIO ENTRE LAS FORMAS ESTRUCTURALES DE LOS ESTADOS DE OXIDACIÓN.

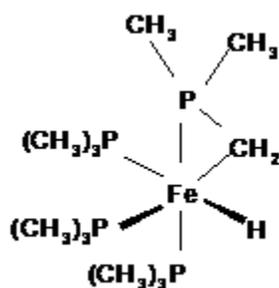


FIGURA 72 COMPUESTO OBTENIDO POR MUETERTTIES EN LA ADICIÓN OXIDATIVA DEL ENLACE C-H^{76,77}

POR OTRA PARTE MOROHOSHI, ONAYA Y SATO⁸⁵ ESTUDIARON LA REACTIVIDAD DE COMPLEJOS FERROSOS EN LOS CUALES EL DIANIÓN (P) ES MESOTETRAFENILPORFIRINA (TPP) O FTALOCIANINA (PC), FRENTE A GRUPOS L, DONDE L PUEDE SER UNA TRIALQUIL FOSFINA (PR₃) O UNA TRIALQUIL FOSFITA (P(OR₃)), DE BAJO ESPÍN. EL ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE ESTA CLASE DE COMPLEJOS DE FORMA Fe(P)L₂, CON LIGANDOS DIVERSOS POSEEDORES DE DISTINTOS ENLACES σ Y π CARACTERÍSTICOS APOYARON LA EXISTENCIA DE LA DENOMINADA CAPACIDAD “ELECTRÓN SINK”⁸⁶ DE LIGANDOS MACROCÍCLICOS, Y QUE ES RESPONSABLE DEL COMPORTAMIENTO DE ESTOS COMPUESTOS EN LOS SISTEMAS BIOLÓGICOS.

EN 1985 ANTBERG Y DALHLENBURG⁸⁷ REPORTARON LA SÍNTESIS DE HALUROS DE HIERRO (II) CON LA FOSFINA TERCIARIA P(CH₂CH₂PME₂)₃ TAMBIÉN PREPARADA POR ELLOS⁸⁸, OBTENIENDO COMPLEJOS DIAMAGNÉTICOS DE HAXACOORDINADOS A Y OCTAÉDRICOS.

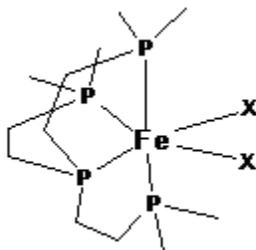


FIGURA 73 COMPLEJOS SINTETIZADOS POR ANTBERG EN 1985⁸⁰

EN GENERAL LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN DE ESTE TIPO DE LIGANDOS HA TENIDO UN REPUNTE EN LOS ÚLTIMOS AÑOS DEBIDO AL CRECIENTE DESARROLLO DEL DISEÑO ESTRUCTURAL DE NUEVOS COMPLEJOS Y SU APLICACIÓN EN REACCIONES DE CATÁLISIS HETEROGÉNEA. TAMBIÉN SE HAN USADO POLIFOSFINAS TRIPODALES A FIN DE ESTABLECER UN CONTROL SELECTIVO DE CIERTAS REACCIONES ORGANOMETÁLICAS.

EN 1993, VENANZI Y COLABORADORES⁷² ESTUDIARON LA REACTIVIDAD DE DIFERENTES FOSFINAS TRIDENTADAS Y OBTUVIERON COMPLEJOS DINUCLEARES Y MONONUCLEARES COMO LOS QUE SE MUESTRAN A CONTINUACIÓN:

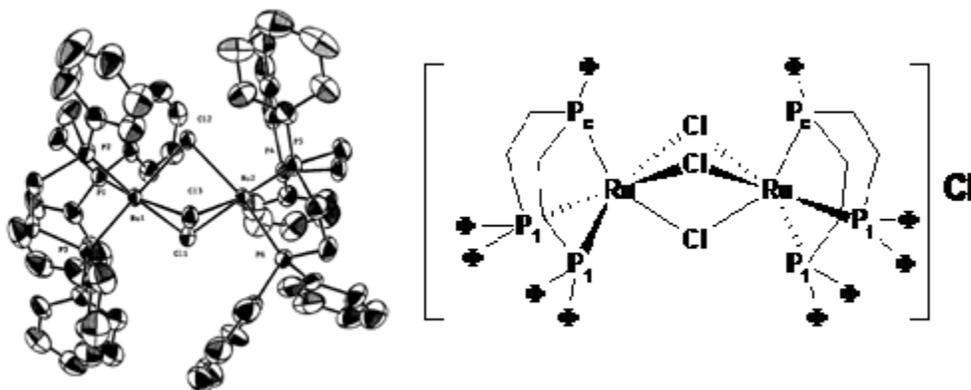


FIGURA 74 COMPUESTO $[Ru_2(BIS(2-DIFENILFOSFINOETIL)FENILFOSFINA)_2(\mu-Cl)_3]Cl$ ⁷²

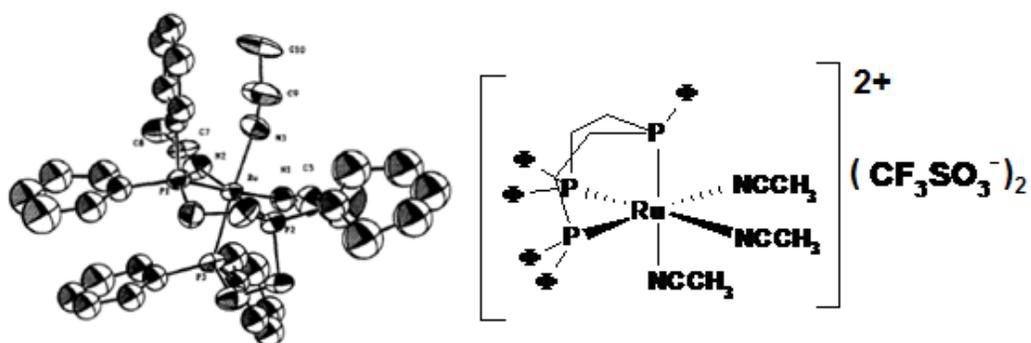


FIGURA 75 COMPUESTO $[\text{Ru}(\text{Bis}(2\text{-Difenilfosfinoetil})\text{Fenilfosfina})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{Cl}_2$ ⁷²

UNA REVISIÓN MÁS EXTENSA DE COMPLEJOS CON LIGANDOS FOSFÍNICOS POLIDENTADOS SE PUEDE VER EN EL REVIEW PUBLICADO POR HIERSO Y COLABORADORES⁸⁹ EN EL 2003, DONDE SE MUESTRA UNA GRAN VARIEDAD DE COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN DEL GRUPO SEIS (6) AL DIEZ (10) DE LA TABLA PERIÓDICA, CON FOSFINAS TRIDENTADAS Y TETRADENTADAS.

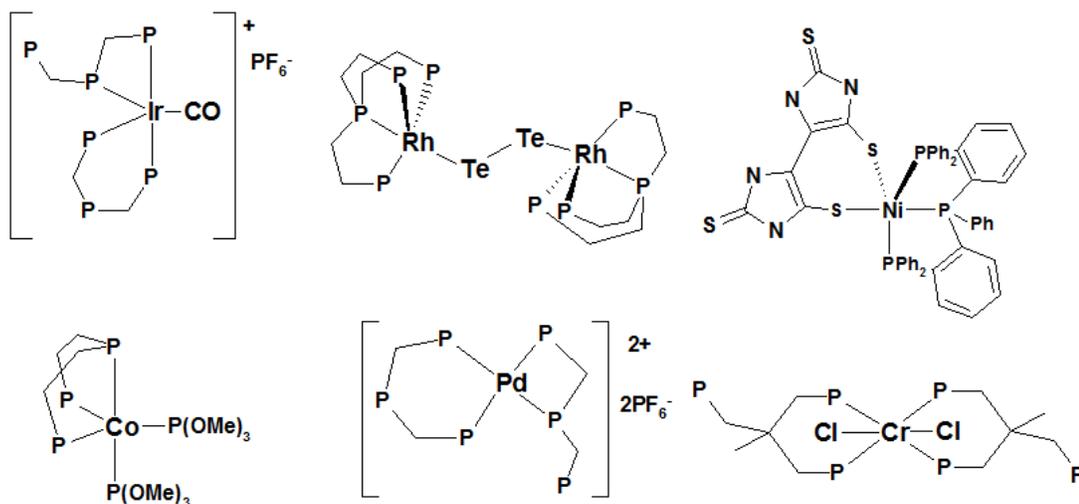


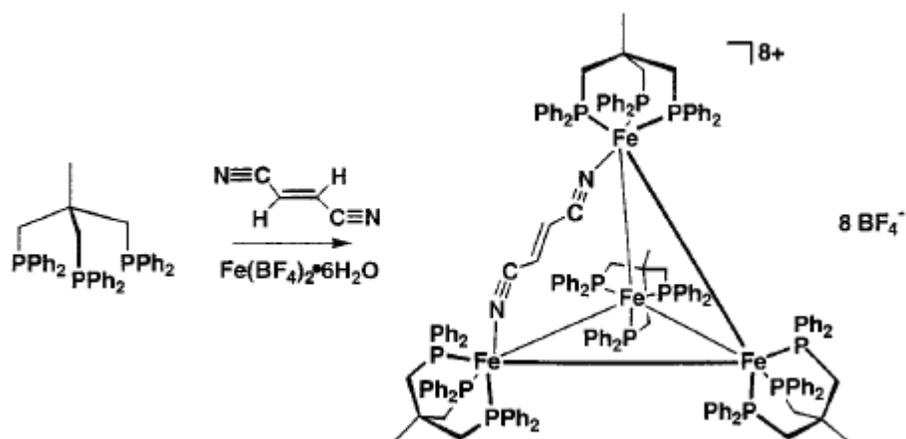
FIGURA 76 COMPLEJOS DERIVADOS DE FOSFINAS TRIDENTADAS Y TETRADENTADAS SINTETIZADOS POR HIERSO⁸⁹

FINALMENTE, ES DE HACER NOTAR, QUE EL TRABAJO CON LIGANDOS FOSFINAS MONODENTADAS HA SIDO DEJADO DE LADO, INCLINÁNDOSE ACTUALMENTE HACIA LA UTILIZACIÓN DE FOSFINAS BIDENTADAS, TRIDENTADAS O TETRADENTADAS EN SU MAYORÍA, COMO SE PUEDE OBSERVAR EN LOS EJEMPLOS CITADOS ANTERIORMENTE Y LA AMPLIA GAMA DE COMPLEJOS OBTENIDOS HA SIDO UTILIZADA TANTO EN EL ÁMBITO BIOLÓGICO COMO CATALÍTICO.

IV.1.2. COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN CON LIGANDOS FOSFINA Y SISTEMAS PIRIDÍNICOS

ENTRE LOS METALES DEL GRUPO 8, EL HIERRO, HA SIDO UNO DE LOS CENTROS METÁLICOS MÁS CONTROVERSIALES, YA QUE DESDE EL DESCUBRIMIENTO A PRINCIPIOS DE LOS AÑOS 50 DEL DICICLOPENTADIENILHIERRO (FERROCENO)^{90,91} SE MARCO EL INICIO DE UNA REVOLUCIÓN EN LA QUÍMICA ORGANOMETÁLICA. LA IMPORTANCIA DEL FERROCENO Y SUS DERIVADOS EN EL CAMPO DE LA QUÍMICA, SE DEBE A SUS PROPIEDADES, ESTABILIDAD Y GRAN NÚMERO DE APLICACIONES. SIN EMBARGO, ESTE NO ES EL ÚNICO TIPO DE COMPUESTOS DE HIERRO QUE MUESTRA ESTAS PROPIEDADES, COMPLEJOS CON OTRO TIPO DE LIGANDOS, MUESTRAN ESTABILIDADES Y REACTIVIDADES SIMILARES, COMO ES EL CASO DE LOS COMPLEJOS DERIVADOS DE LIGANDOS FOSFÍNICOS Y NITROGENADOS CONJUGADOS, QUE OCUPARAN NUESTRA ATENCIÓN POR SER EL EJE CENTRAL DEL PRESENTE PROYECTO DE INVESTIGACIÓN.

EN 1998 HUTTNER⁷⁶ Y COLABORADORES UTILIZARON UN COMPLEJO DE HIERRO (II) CON LA FOSFINA TRIDENTADA $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)_3$, ESTA UNIDAD TRIDENTADA BLOQUEÓ TRES SITIOS DE COORDINACIÓN, LO CUAL PERMITIÓ AL COMPLEJO SER USADO EN LA CONSTRUCCIÓN DE UN TETRAEDRO SUPRAMOLECULAR, LA PREPARACIÓN DEL ENSAMBLAJE SE MUESTRA EN EL ESQUEMA. EL PRODUCTO AISLADO FUE CARACTERIZADO POR LA ESPECTROSCOPIA RMN ASÍ COMO LA CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X.



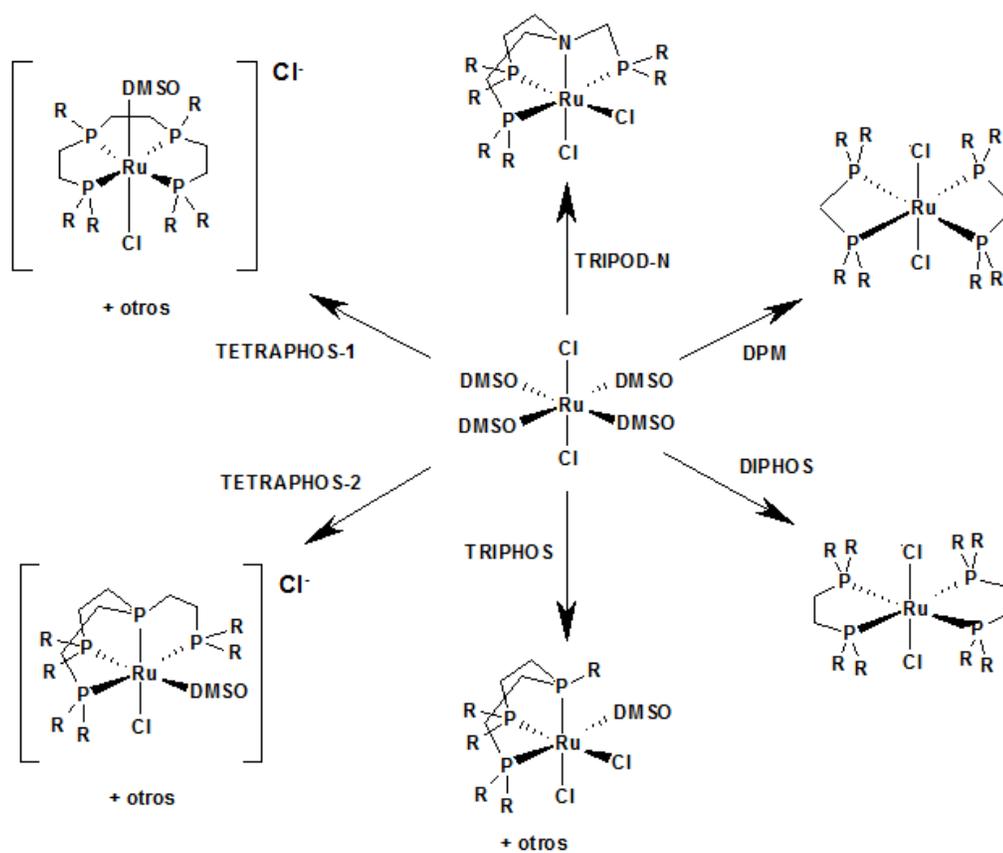
ESQUEMA 6 COMPUESTO REPORTADO POR HUTTNER Y COLABORADORES⁷⁶

DE LA BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA SE PUEDE OBSERVAR QUE EN SU MAYORÍA, LOS ARTÍCULOS PRESENTAN COMPLEJOS DONDE EL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL RUTENIO ES +2 O +3, SIENDO EL MÁS PREDOMINANTE EL RUTENIO +3; A PESAR DE ESTO, NUESTRO INTERÉS ESTARÁ ENFOCADO HACIA COMPLEJOS DONDE EL ESTADO DE OXIDACIÓN SEA +2, YA QUE ESTOS SON MÁS SENCILLOS DE CARACTERIZAR Y SON BASTANTE ESTABLES TÉRMICAMENTE. ESTE ESTADO DE OXIDACIÓN, POR LO GENERAL, ES ESTABILIZADO CON LIGANDOS DE CAMPO FUERTE, TALES COMO FOSFINAS, PIRIDINAS CONJUGADAS Y CARBONILOS, CONOCIÉNDOSE UNA GRAN VARIEDAD DE COMPLEJOS ESTABLES DE LIGANDOS FOSFINAS Y SISTEMAS PIRIDÍNICOS.

LOS ESTUDIOS CON FOSFINAS POLIDENTADAS SE HACEN CADA DÍA MÁS IMPORTANTES^{71,92}. LOS PRIMEROS COMPLEJOS DE RUTENIO CON FOSFINAS BIDENTADAS FUERON LOS COMPUESTOS $RuX_2(L-L)_2$ [$L-L = CH_2CH_2(PR_2)_2$, $R = ME, ET, PH$ (DIPHOS); $CH_2(PPh_2)_2$, (DPM); $O-C_6H_4$ (PET)₂; $X = HALURO, SCN^-$] QUE PODÍAN ADQUIRIR CONFIGURACIÓN CIS O TRANS⁹³.

CON FOSFINAS POLIDENTADAS VARIOS COMPLEJOS DE RUTENIO HAN SIDO REPORTADOS. KING Y KAPOOR⁹⁴ SINTETIZARON MUCHOS COMPLEJOS METÁLICOS CON TRIPHOS ($PHP(CH_2CH_2PPh_2)_2$), INCLUYENDO PARA RUTENIO (II) QUE FUE POSTULADO COMO UN DÍMERO.

COMPLEJOS DE RUTENIO CON FOSFINAS POLIDENTADAS APARECEN REPORTADOS EN EL TRABAJO REALIZADO POR FONTAL Y COLABORADORES⁶⁸ EN 1982, FUERON PREPARADAS POR REEMPLAZO DE GRUPOS PIRIDINAS CON LA FOSFINA APROPIADA EN LOS COMPLEJOS CIS Y TRANS $\text{Ru}(\text{Pyr})_4\text{Cl}$ O GRUPOS DMSO EN $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$.



ESQUEMA 7 ESQUEMA DE LOS COMPLEJOS DE RUTENIO SINTETIZADOS POR FONTAL⁶⁸

CONTINUANDO CON LA INVESTIGACIÓN, EN 1985 FONTAL Y COLABORADORES⁷³ REPORTAN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL TRANS-DICLORO (HEXAFENIL-1,4,7-TETRAFOSDECANO) RUTENIO(II) EL CUAL ES MONOCLÍNICO, LA ESTRUCTURA CONSISTE DE MOLÉCULAS DISCRETAS MONOMÉRICAS. EL ÁTOMO METÁLICO CENTRAL ES DE COORDINACIÓN OCTAÉDRICA CON LOS CUATRO ÁTOMOS DE FÓSFORO DE EL LIGANDO EN EL PLANO ECUATORIAL Y CON DOS ÁTOMOS DE CLORO EN LA POSICIÓN AXIAL.

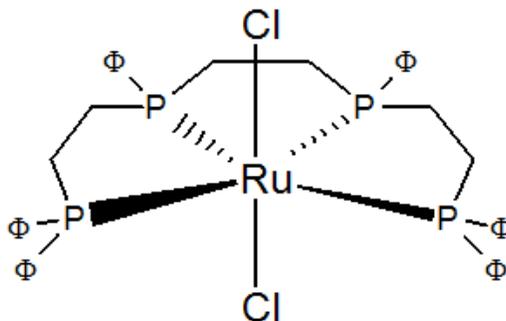


FIGURA 77 COMPLEJO SINTETIZADO POR FONTAL $\text{RuCl}_2(\text{TETRAPOS})$ ⁷³

EN 1995, FONTAL Y COLABORADORES⁹⁵ REPORTAN LA ESTRUCTURA DEL COMPLEJO MONOCLÍNICO $\text{RuCl}_2(\text{TRIPHOS-I})(\text{DMSO})$, EL ÁTOMO DE RUTENIO ES HEXACOORDINADO.

ORBITALES DEL ANILLO PIRIDÍNICO MÁS ENERGÉTICOS, AL CONTRARIO DE LOS SUSTITUYENTES ATRACTORES DE CARGA¹⁰³. LOS ESTUDIOS CALORIMÉTRICOS INDICAN QUE ESTOS COMPLEJOS SUFREN TRANSICIONES DE FASE DEL TIPO EXOTÉRMICO. LOS ESTUDIOS CATALÍTICOS EN LA HIDROGENACIÓN EN FASE HOMOGÉNEA DE CICLOHEXENO, MUESTRAN QUE LA LEY DE VELOCIDAD ES DIRECTAMENTE PROPORCIONAL A LA CONCENTRACIÓN DEL CATALIZADOR Y DE LA PRESIÓN DE HIDRÓGENO, LO QUE CORRESPONDE A UN MECANISMO QUE INVOLUCRA UNA RÁPIDA COORDINACIÓN DE CICLOHEXENO A LA ESPECIE INTERMEDIARIA ACTIVA, SEGUIDA DE UNA ADICIÓN OXIDATIVA DE HIDRÓGENO, QUE ES EL PASO DETERMINANTE DE LA VELOCIDAD¹⁰⁴.

IV.2. RESULTADOS.

IV.2.1. DERIVADOS DE RUTENIO

IV.2.1.1 OBTENCIÓN DEL COMPLEJO TETRACLORO DI{(BISDIFENILFOSFINO)FENILFOSFINO}- μ - (TRANS-1,2-BIS-(4-PIRIDIL)ETILENO) DIRUTENIO(II) $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$

EL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$ SE OBTUVO COMO UN SÓLIDO COLOR NARANJA, EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H , MOSTRADO EN LA FIGURAS 79 Y 80, TOMADO EN CD_2Cl_2 , SE APRECIA DOS GRUPOS DE SEÑALES, EN UNA PROPORCIÓN 30:8, EL PRIMER GRUPO PRESENTA UN DESPLAZAMIENTO QUÍMICO QUE VA DESDE DELTA 6,5 PPM HASTA 8,5 PPM Y CORRESPONDEN A LOS HIDRÓGENOS AROMÁTICOS.

ES DE RESALTAR, QUE SE DISTINGUEN UNA SERIE DE SEÑALES CON MULTIPLICIDADES VARIABLES, CUYAS CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO SON DIFÍCILES DE ESTABLECER, SIN EMBARGO, AL COMPARARLO CON EL COMPLEJO DE PARTIDA (FIGURA 40) ESTE GRUPO DE SEÑALES PODRÍAN SUBDIVIDIR EN DOS SUBGRUPOS, AQUELLAS SEÑALES QUE CORRESPONDEN AL RANGO ENTRE 6,5 Y 7,5 PPM QUE PUEDEN ASOCIARSE A HIDRÓGENOS AROMÁTICOS DEL LIGANDO TRIPHOS-I Y LAS NUEVAS SEÑALES QUE SE ENCUENTRAN ENTRE 7,6 Y 8,5 PPM, CORRESPONDIENTES A LOS HIDRÓGENOS AROMÁTICOS DE LA PIRIDINA CONJUGADA.

LA NO EQUIVALENCIA DE ESTOS HIDRÓGENOS ES UN INDICATIVO DE QUE LA COORDINACIÓN DE LA PIRIDINA A LOS CENTROS METÁLICOS NO PRESENTEN EL MISMO AMBIENTE QUÍMICO, EN TAL SENTIDO SE ASUME QUE EL COMPLEJO CON EL LIGANDO PIRIDINA CONJUGADO MANTIENE LA ESTRUCTURA NO ECLIPSADA DEL COMPLEJO DE PARTIDA (ESC).

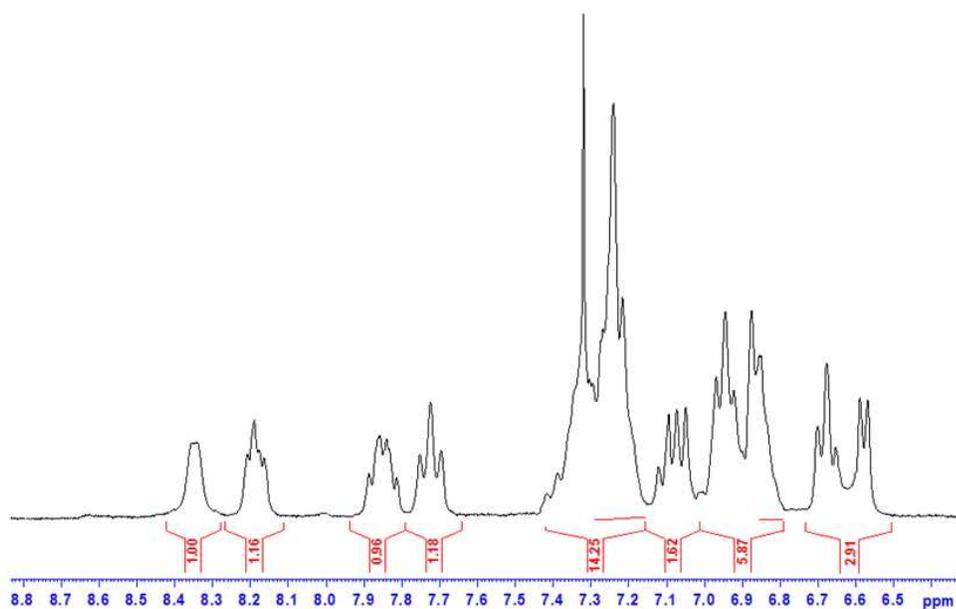


FIGURA 79 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$ REGIÓN AROMÁTICA

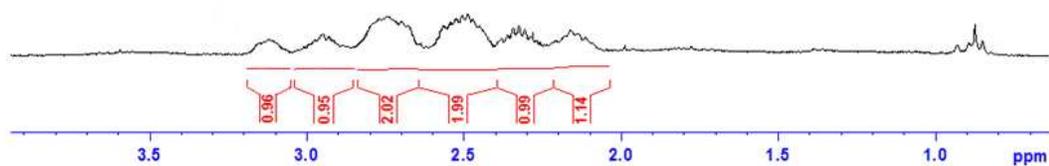


FIGURA 80 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$ REGIÓN ALIFÁTICA

EL OTRO GRUPO DE SEÑALES SE ENCUENTRA ENTRE 2 Y 3,8 PPM, LOS CUALES CORRESPONDEN A LOS HIDRÓGENOS ALIFÁTICOS DE LIGANDO FOSFINA, EN ESTE CASO NO SE OBSERVA UNA MULTIPLICIDAD DEFINIDA EN EL ESPECTRO, LO CUAL PUEDE EXPLICARSE POR LA CAPACIDAD DE ACOPLAMIENTO DEL HIDROGENO ALFA AL FOSFORO CON EL ÁTOMO DE FOSFORO COORDINADO, Y EL HECHO QUE SE APRECIEN SEIS SEÑALES ES INDICATIVO DE LA NO EQUIVALENCIA DE ESOS HIDRÓGENOS LO CUAL AVALA LA SUPOSICIÓN INICIAL DE UN COMPLEJO DE RUTENIO BIMETÁLICO, DONDE LOS LIGANDOS FOSFINA SE ENCUENTRAN DE MANERA NO ECLIPSADA.

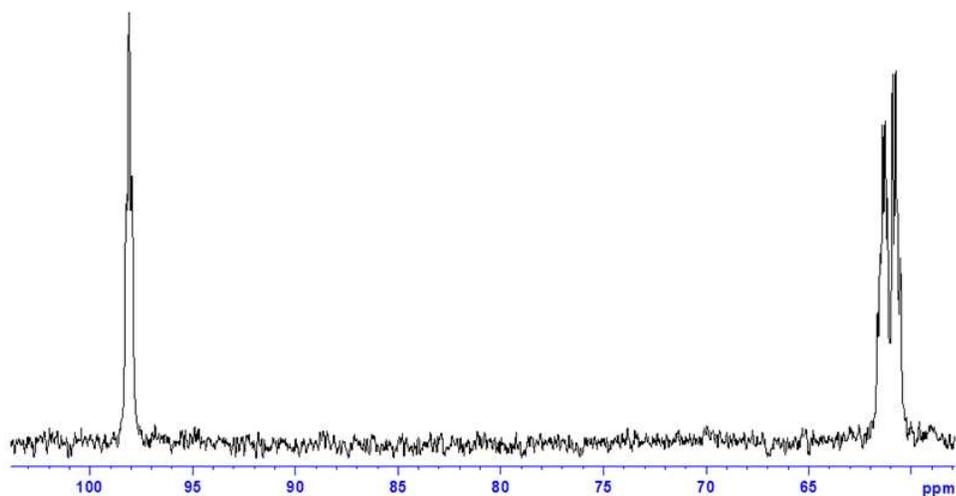


FIGURA 81 ESPECTRO DE RMN ^{31}P DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$ REGIÓN AROMÁTICA

EL ESPECTRO DE RMN ^{31}P EN SOLUCIÓN DE CD_2Cl_2 , PARA EL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$ (FIGURA 81), MUESTRA DOS GRUPOS DE SEÑALES EN UNA PROPORCIÓN 1:2, DONDE SE PUEDE DIFERENCIAR DE ACUERDO A SUS ÁREAS DE INTEGRACIÓN EN DOS TIPOS DE FÓSFORO, QUE AL IGUAL QUE EN EL COMPLEJO DE PARTIDA LOS DEFINIMOS COMO LOS FÓSFOROS TERMINALES Y EL FÓSFORO CENTRAL, SI BIEN, SE APRECIA UN CORRIMIENTO DE LA SEÑAL CON RESPECTO AL COMPLEJO DE PARTIDA, ESTE NO ES TAN MARCADO COMO EL QUE SE APRECIA AL COMPARARLO CON EL DEL LIGANDO LIBRE, SIN EMBARGO, LA MULTIPLICIDAD MUESTRA UNA VARIACIÓN SIGNIFICATIVA, PASANDO DE UN TRIPLETE DE TRIPLETE A UN DOBLETE DE CUADRUPLITES, ESTO PUEDE SER CONSECUENCIA TANTO DEL ACOPLAMIENTO P-P Y P-H, COMO DEL EFECTO DE LA COORDINACIÓN DE LA PIRIDINA QUE PERMITA LA DISTINCIÓN ENTRE LOS FÓSFOROS.

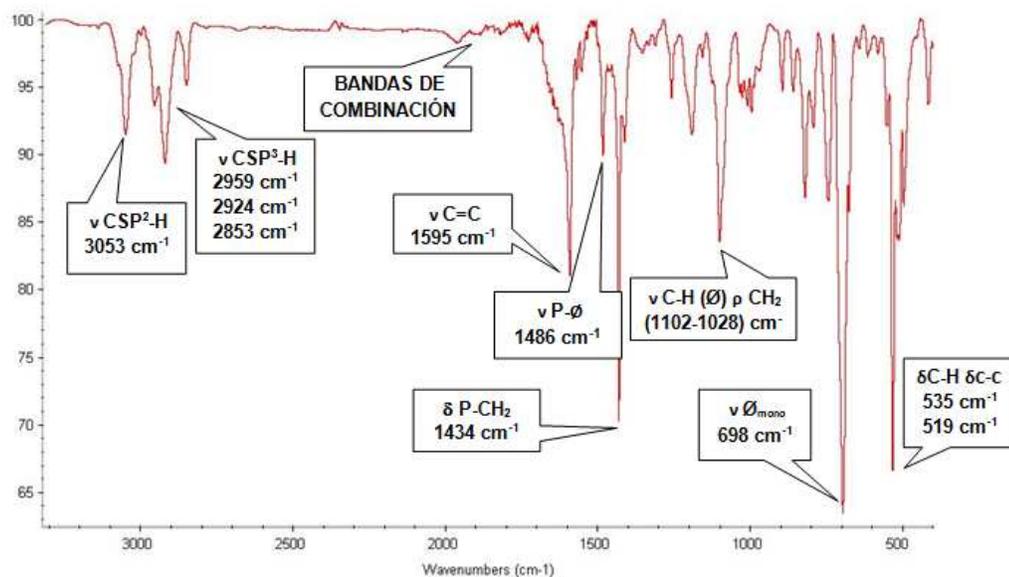


FIGURA 82 ESPECTRO DE IR-TF DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$

EL ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE IRTF, MOSTRADO EN LA FIGURA 82, TOMADO EN UNA PASTILLA DE CSI, AL IGUAL QUE LOS CASOS ANTERIORES SE CONSIDERÓ EL RANGO COMPRENDIDO ENTRE $(2500 \text{ Y } 600) \text{ cm}^{-1}$, ESTE CRITERIO SE SUSTENTA EN QUE EN ESTE RANGO SE DISTINGUE UNA VARIACIÓN IMPORTANTE EN LAS FRECUENCIAS $\nu\text{C}=\text{C}$, $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{P}-\Phi$, CUANDO SE COMPARAN CON LAS DEL LOS LIGANDOS LIBRES. AL COMPARAR LAS BANDAS CORRESPONDIENTES DEL LIGANDO FOSFINA CON LAS DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$ SE APRECIA UN CORRIMIENTO A FRECUENCIAS MENORES EN LA FRECUENCIA $\nu\text{C}=\text{C}$ DE $(1655 \text{ A } 1596) \text{ cm}^{-1}$ Y LA FRECUENCIA $\nu\text{P}-\Phi$ MUESTRA UN CORRIMIENTO A FRECUENCIAS MAYORES, POR OTRA PARTE AL COMPARAR LA BANDA $\nu\text{C}=\text{N}$ DE LA PIRIDINA CONJUGADA CON LA DEL COMPLEJO SE OBSERVA UN CORRIMIENTO A FRECUENCIAS MAYORES DE 1499 cm^{-1} CORRESPONDIENTE AL LIGANDO LIBRE A 1556 cm^{-1} DEL LIGANDO COORDINADO, ESTOS RESULTADOS AVALAN LA SUPOSICIÓN INICIAL ESTABLECIDA DE ACUERDO A RMN DE ^1H Y ^{31}P EN DONDE SE ESTABLECE QUE AMBOS LIGANDOS ESTÁN PRESENTES EN EL COMPLEJO METÁLICO.

EL ESPECTRO DE MASAS, FIGURA 83, MUESTRA LA MULTIPLICIDAD CARACTERÍSTICA DE SISTEMAS ASOCIADOS A CENTROS METÁLICOS, ADICIONALMENTE LA RELACIÓN M/Z PRESENTA VALORES SUPERIORES A LOS ESPERADOS PARA UNA ESPECIE MONONUCLEAR, POR LO QUE SE PROPONE UN SISTEMA DINUCLEAR CON PUENTE PIRIDÍNICO CONJUGADO, CON $M/Z = 1597,2$ UMA. EN LA TABLA 16, SE RESUME EL PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO ENCONTRADO PARA ESTA MOLÉCULA, SI BIEN, NO APARECE EL PICO DEL ION MOLECULAR, SE DISTINGUE EL PICO A 1456 UMA, EL CUAL PUEDE SER EXPLICADO COMO LA PERDIDA DE TODOS LOS CLOROS, EN LA MOLÉCULA, EL PICO A 1377 UMA, PUEDE SER JUSTIFICADO POR LA PÉRDIDA DE LOS CUATRO CLOROS Y UN FENILO, Y DE ESTA MANERA SE SIGUE FRAGMENTANDO LA MOLÉCULA PERDIENDO PARTES DE LOS LIGANDOS FOSFINA, ES DE RESALTAR, QUE LOS PICOS DE MAYOR INTENSIDAD CORRESPONDEN A (182, 770 Y 806) UMA, DONDE EL PICO A 182 UMA, PUEDE ASOCIARSE A LA PIRIDINA CONJUGADA.

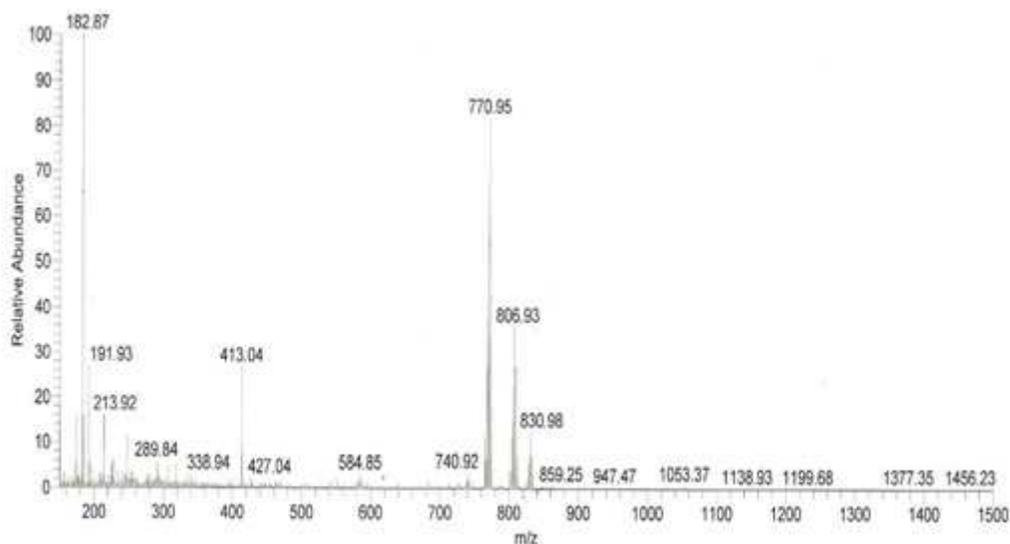


FIGURA 83 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-TBPE)(TRIPHOS-I)_2Cl_4$

AL COMPARAR LOS RESULTADOS ESPECTROSCÓPICOS DE RMN ^{31}P REPORTADOS POR VENANZI Y COLABORADORES⁹⁴ PARA EL COMPLEJO MONONUCLEAR $[Ru(TRIPHOS-I)Cl_2Py]$, CUYA ESTRUCTURA SE PRESENTA A CONTINUACIÓN (FIGURA 84) SE APRECIA QUE EXISTE UNA CORRESPONDENCIA, YA QUE LOS AUTORES REPORTAN TRES SEÑALES, UNA A 96,4 PPM COMO UN DOBLETE DE DOBLETE ASOCIADO AL FÓSFORO EN PUENTE Y DOS DOBLETES DE DOBLETES A DEL DE 60,1 PPM Y 59,6 PPM, ASOCIADO A LOS FÓSFOROS TERMINALES COORDINADOS, LOS AUTORES JUSTIFICAN ESTA DIFERENCIACIÓN ASUMIENDO QUE LA PIRIDINA

ESTÁ COORDINADA EN POSICIÓN TRANS A UN FOSFORO TERMINAL, ADICIONALMENTE REPORTAN QUE EN SUS RESULTADOS DE RMN ^1H Y ^{31}P NO EXISTE EVIDENCIA DE UN ISÓMERO DONDE LA PIRIDINA SE ENCUENTRE EN POSICIÓN TRANS AL FOSFORO CENTRAL, BASADO EN LO REPORTADO EN LA LITERATURA Y DE ACUERDO A LOS DATOS ESPECTROSCÓPICOS REPORTADOS Y QUE SON RESUMIDOS EN LA TABLA 14 Y A FALTA DE UNA ESTRUCTURA DE RAYOS X QUE SOPORTE LOS RESULTADOS ANTERIORES DE MANERA INEQUÍVOCA SE PROPONE UN COMPLEJO DINUCLEAR CON PUENTE PIRIDÍNICO CONJUGADO, DONDE LAS PIRIDINAS SE COORDINAN TRANS A LOS FÓSFOROS TERMINALES.

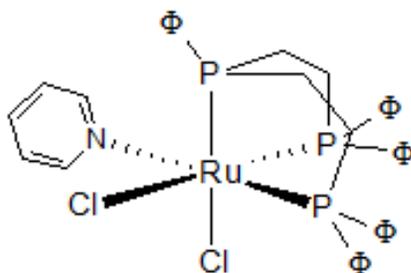


FIGURA 84 ESTRUCTURA DEL COMPLEJO $[\text{Ru}(\text{TRIPHOS-I})\text{Cl}_2\text{py}]$ REPORTADOS POR VENANZI⁹⁴

ESTE COMPLEJO FUE OBTENIDO A PARTIR DEL DÍMERO $[(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3]\text{Cl}$ Y PIRIDINA EN SOLUCIÓN DE DICLOROMETANO A TEMPERATURA AMBIENTE DURANTE TRES DÍAS DE REACCIÓN. EL ESPECTRO DE RMN ^{31}P MUESTRA TRES SEÑALES A 96.4 PPM (DD; P_c), 60.1 PPM (DD; P_T^1) Y 59.6 PPM (DD; P_T^2). PROPONEN QUE LA PIRIDINA ESTÁ COORDINADA EN POSICIÓN TRANS A UN FÓSFORO TERMINAL Y NO OBSERVAN SEÑALES EN EL ESPECTRO DE RMN ^{31}P QUE INDIQUE LA PRESENCIA DE UN ISÓMERO DONDE LA PIRIDINA ESTÉ EN POSICIÓN CIS AL ÁTOMO DE FÓSFORO CENTRAL.

EL ESPECTRO DE MASA MUESTRA UN FRACCIONAMIENTO (TABLA 13) QUE PERMITE SUPONER LA FORMACIÓN DE UN COMPLEJO DINUCLEAR CON PUENTE TBPE.

TABLA 13 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$

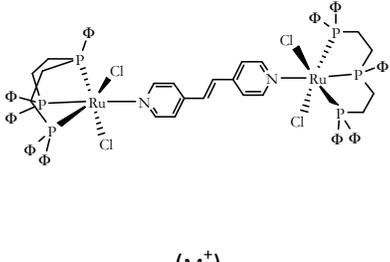
MASAS (M/Z)		
 <p>(M⁺)</p>	$[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\phi\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_2)_2]^{1+}$	1595,3 NO OBSERVADO
	M ⁺ - 4CL	1456
	M ⁺ - 4CL - φ	1377
	M ⁺ - 3φ - P - 3CL - 2CH ₂	1199
	M ⁺ - 2CL - 5φ	1138
	M ⁺ - 4φ - 2P - 4CL - 4CH ₂	1053
	M ⁺ - 6φ - P - 4CL - CH ₂	947
	M ⁺ - 7φ - 2P - 2CL - 2CH ₂	859
	M ⁺ - 7φ - 2P - 2CL - 4CH ₂	830
	M ⁺ - 7φ - 3P - 4CL - CH ₂	806
	M ⁺ - 7φ - 4P - 3CL - 4CH ₂	770
	M ⁺ - 8φ - 2P - 3CL - 5CH ₂	740
	M ⁺ - 6φ - 4P - 2CL - 5CH ₂ - TBPE	584
	(φP(CH ₂ CH ₂ Pφ ₂) ₂) - φ - 2CH ₂	427
	(φP(CH ₂ CH ₂ Pφ ₂) ₂) - φ - 3CH ₂	413
	(φP(CH ₂ CH ₂ Pφ ₂) ₂) - 3φ - CH ₂	289
	(φP(CH ₂ CH ₂ Pφ ₂) ₂) - 3φ - 2P - 2CH ₂	213
(φP(CH ₂ CH ₂ Pφ ₂) ₂) - 4φ - P	191	
TBPE	182	

TABLA 14 DATOS ESPECTROSCÓPICOS DEL COMPLEJO OBTENIDO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$

COMPUESTO	IRTF (N CM ⁻¹)	RMN ¹ H (δ PPM)	RMN ³¹ P (δ PPM)
	v(CSP ² -H) : 3053 (M)		
	v(CSP ³ -H) : 2962-2850 (M)		
	COMBINACIÓN : 1960 -1818 (D)		
	v(C=C) : 1630 (F)		
	v(C=N) : 1593 (F)	CD ₂ Cl ₂	CD ₂ Cl ₂
	v(P-CH ₂) : 1490 (M)	2.00-3.25 (M; 8H; 4CH ₂)	59.6 (DD; 1Pφ ₂)
	v(P-φ) : 1433 (M)	8.4-8.5 (M; 35H)	60.1 (DD; 1Pφ ₂)
	v(C-P) : 1100 (F)	(5PH, 2PY, 1(-HC=CH-))	96.4 (DD; 1Pφ)
	v(C-P) : 693 (F)		
	δ(CSP ² -H) : 1044-862 (D)		
	ρ(CSP ² -H) : 819-670 (M)		
	δ(C-C) : 538-478 (F)		

EN BASE A LOS DATOS ESPECTROSCÓPICOS Y LA REFERENCIA MENCIONADA PARA EL ANÁLOGO DE PIRIDINA, PROPONEMOS LA SIGUIENTE ESTRUCTURA PARA EL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$.

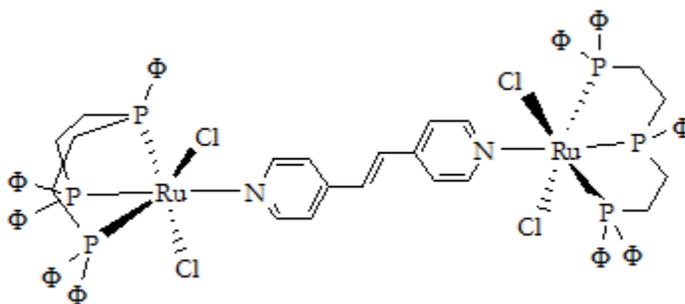
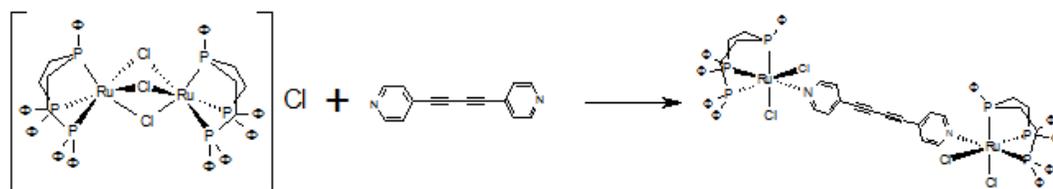


FIGURA 85 ESTRUCTURA DEL COMPLEJO DE RUTENIO CON TRIPHOS-I Y TBPE.

IV.2.1.2 OBTENCIÓN DEL COMPLEJO (TETRACLORODI{(BISDIFENILFOSFINO)FENILFOSFINO}-μ-1,4-BIS(4-PIRIDIL)BUTA-1,3-DI-INO) DIRUTENIO(II) $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPBA})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$

LA SÍNTESIS DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPBA})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$ SE REALIZÓ SIGUIENDO LA METODOLOGÍA REPORTADA POR SUAREZ Y FONTAL⁶⁸, DE ACUERDO A LA ECUACIÓN 6, OBTENIENDO UN SÓLIDO DE COLOR NARANJA CLARO.



ECUACIÓN 6 SÍNTESIS DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPBA})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$.

EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^1H DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPBA})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$, MOSTRADO EN LAS FIGURAS 86 Y 87, TOMADO EN CD_2Cl_2 , MUESTRA DOS GRUPOS DE SEÑALES, EN UNA PROPORCIÓN 29:8, EN LA REGIÓN AROMÁTICA SE DISTINGUEN UNA SERIE DE SEÑALES ENTRE (8,5 Y 6,8) PPM, CORRESPONDIENTES A LOS HIDRÓGENOS AROMÁTICOS, AL COMPARARLO CON EL COMPLEJO DE PARTIDA (FIGURA 40) SE OBSERVA LA APARICIÓN DE CUATRO SEÑALES CON MULTIPLICIDADES VARIABLES, ENTRE (8,5 Y 7,6) PPM, LAS CUALES PUEDEN SER ATRIBUIDAS A LOS HIDRÓGENOS AROMÁTICOS DE LA PIRIDINA CONJUGADA, POSTERIORMENTE APARECE UN CONJUNTO DE MULTIPILETES ENTRE (6,7 Y 7,6) PPM ASIGNADOS A LOS HIDRÓGENOS AROMÁTICOS DEL LIGANDO TRIPHOS-I COORDINADO, ES DE HACER NOTAR, QUE LA DIFERENCIACIÓN DE LAS SEÑALES EN LOS HIDRÓGENOS AROMÁTICOS DE LA PIRIDINA, PERMITE ESTABLECER QUE NO SON EQUIVALENTES, LO CUAL EVIDENCIA DE COORDINACIÓN AL CENTRO METÁLICO.

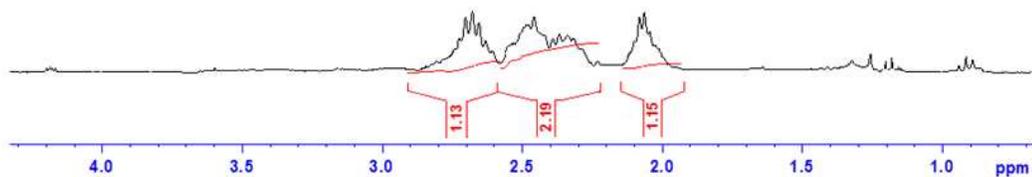


FIGURA 86 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_2(\text{BPBA})$ REGIÓN ALIFÁTICA

EN LA REGIÓN ALIFÁTICA APARECEN LOS HIDRÓGENOS METILÉNICOS DEL LIGANDO TRIPHOS-I COORDINADO ENTRE (2,9 Y 1,6) PPM, COMO CUATRO MULTIPLITES DONDE ES DIFÍCIL ESTABLECER LAS CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO, AL COMPARARLO CON EL COMPLEJO DE PARTIDA SE OBSERVA UN LIGERO DESPLAZAMIENTO EN LAS SEÑALES Y SE MANTIENE LA DIFERENCIACIÓN, LO QUE NOS PERMITE PROPONER AL IGUAL QUE EN EL CASO ANTERIOR, SE MANTIENE LA CONFIGURACIÓN NO ECLIPSADA DE LOS LIGANDOS FOSFINA EN LA MOLÉCULA (FORMA ESC).

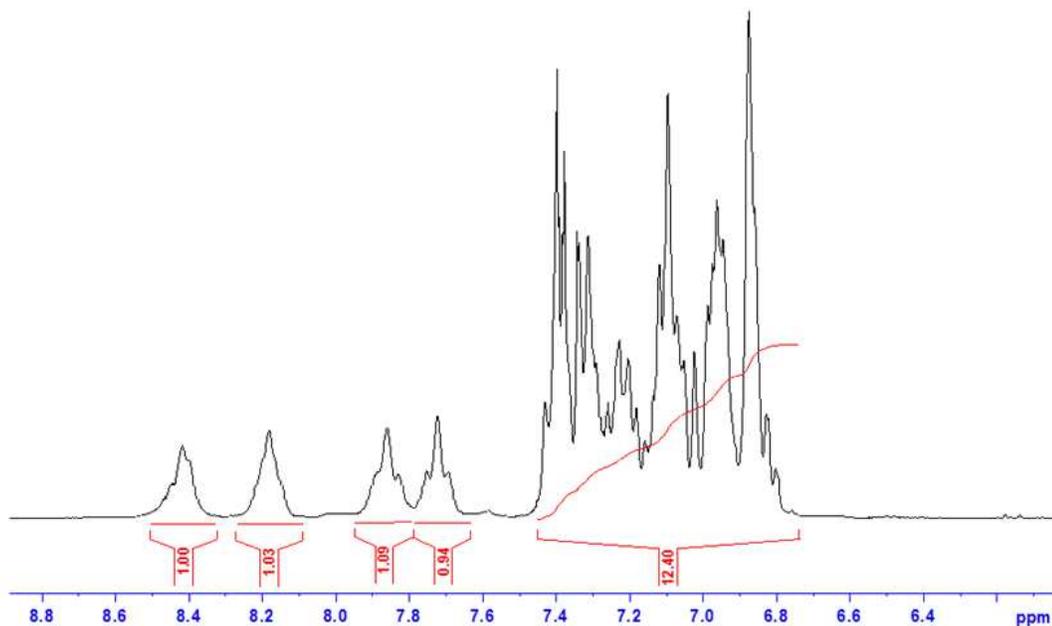


FIGURA 87 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPBA})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$ REGIÓN AROMÁTICA.

EL ESPECTRO DE RMN ^{31}P EN SOLUCIÓN DE CD_2Cl_2 , PARA EL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPBA})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$ (FIGURA 88), PERMITE DISTINGUIR DOS GRUPOS DE SEÑALES EN UNA PROPORCIÓN 1:2, DIFERENCIÁNDOSE LOS FÓSFOROS TERMINALES DEL FÓSFORO CENTRAL, ENCONTRANDO QUE LA SEÑAL DE LOS FÓSFOROS TERMINALES PASA DE (69 A 61) PPM Y LA SEÑAL DEL FÓSFORO CENTRAL PASA DE (100 A 61) PPM, ESTE DESPLAZAMIENTO Y CAMBIO EN LAS SEÑALES, ESTABLECE OTRA EVIDENCIA QUE AVALA LA COORDINACIÓN DE LA PIRIDINA CONJUGADA AL CENTRO METÁLICO.

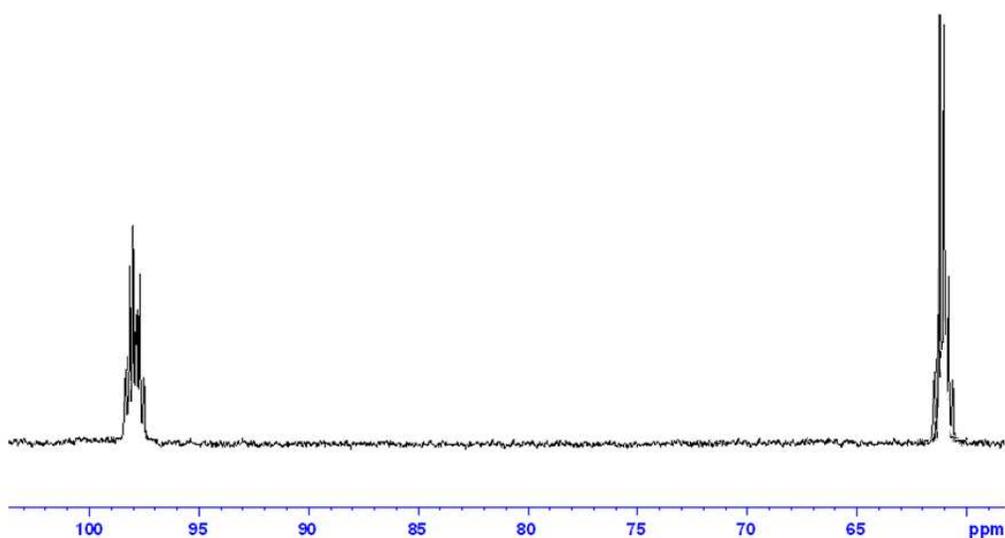


FIGURA 88 ESPECTRO DE RMN ^{31}P DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPBA})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$

EL ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE IRTF, MOSTRADO EN LA FIGURA 89, TOMADO EN UNA PASTILLA DE CSi , TAL COMO EN LOS CASOS ANTERIORES, EL ANÁLISIS FUE RESTRINGIDO A LA REGIÓN COMPRENDIDA ENTRE (2500 Y 600) cm^{-1} , LAS FRECUENCIA $\nu\text{C}=\text{C}$ PASA DE 1655 cm^{-1} A 1585 cm^{-1} Y LA FRECUENCIA $\nu\text{P}=\text{O}$ PASA DE 1481 cm^{-1} A 1486 cm^{-1} , ESTOS CAMBIOS, AUNADO A LA APARICIÓN DE LA BANDA $\nu\text{C}=\text{N}$, LA CUAL APARECE EN 1538 cm^{-1} , MIENTRAS QUE EN EL LIGANDO LIBRE DICHA SEÑAL APARECE EN 1520 cm^{-1} , ADICIONALMENTE, APARECE UNA SEÑAL EN 2230 cm^{-1} CORRESPONDIENTE A LA FRECUENCIA $\nu\text{C}\equiv\text{C}$, LA CUAL EN EL LIGANDO PIRIDÍNICO LIBRE APARECE 2160 cm^{-1} , ESTOS RESULTADOS CONFIRMAN LA COORDINACIÓN DEL LIGANDO PIRIDÍNICO CONJUGADO AL COMPLEJO METÁLICO ORGANOFOSFORADO.

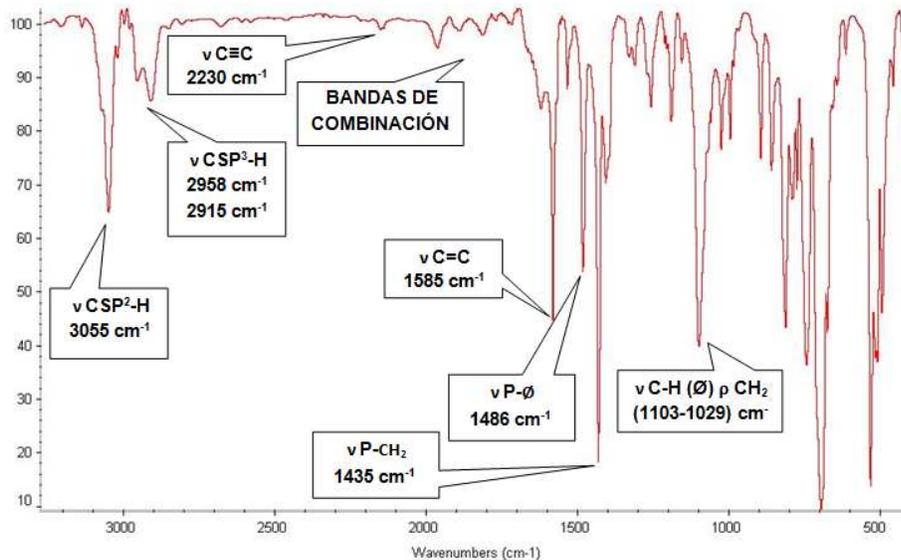


FIGURA 89 ESPECTRO DE IRTF DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPBA})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$

EL ESPECTRO DE MASAS PARA EL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPBA})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$, MOSTRADO EN LA FIGURA 90, TOMADO EN UNA MEZCLA CLOROFORMO-METANOL EN UN 50%, MUESTRA PICOS CON MULTIPLICIDAD CARACTERÍSTICA DE COMPUESTOS METÁLICOS, EN EL MISMO SE OBSERVAN PICOS CON M/Z SUPERIORES A LOS CORRESPONDIENTES PARA UN COMPUESTO MONONUCLEAR, ES POR ELLO QUE SE PROPONE UNA ESTRUCTURA DINUCLEAR CON PUENTE PIRIDÍNICO CONJUGADO, SIMILAR AL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$ DISCUTIDO ANTERIORMENTE.

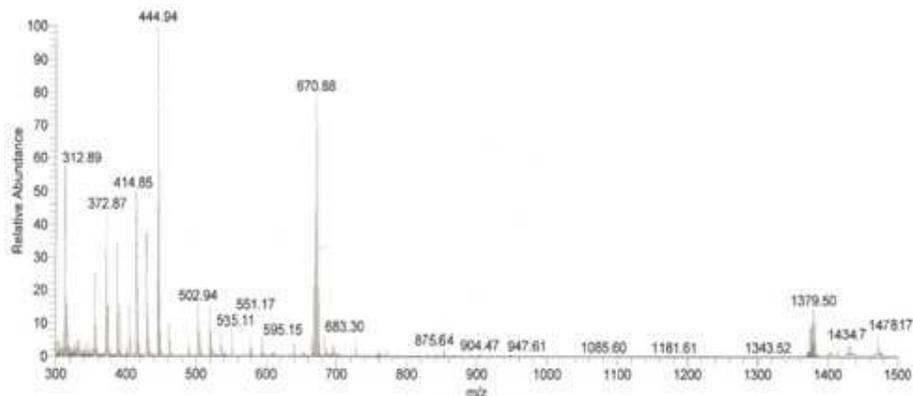
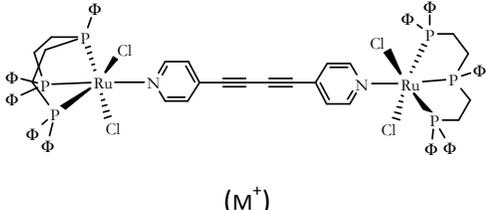


FIGURA 90 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPBA})(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_4$

EL PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO SE MUESTRA EN LA TABLA 18, EN EL ESPECTRO NO SE OBSERVA EL ION MOLECULAR, SIN EMBARGO, SE EVIDENCIA LA PRESENCIA DE PICOS QUE PERMITEN AVALAR LA MOLÉCULA PROPUESTA, COMO POR EJEMPLO 1478 UMA, QUE REPRESENTA LA PÉRDIDA DE TODOS LOS CLOROS, 1434 UMA, DONDE SE PIERDEN TRES CLOROS Y UN FENILO, 1379 UMA, EQUIVALENTE A OK A PÉRDIDA DE CUATRO CLOROS Y UN FENILO, 1086 UMA CORRESPONDIENTE A LA PÉRDIDA DE UN LIGANDO TRIPHOS-I Y FINALMENTE 535 UMA QUE CORRESPONDE A UN LIGANDO TRIPHOS-I.

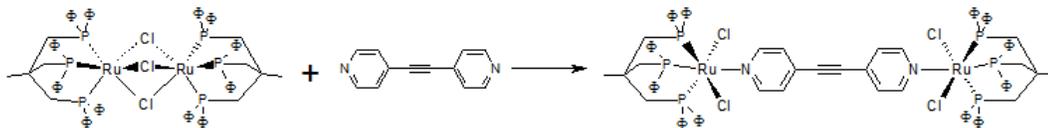
TABLA 15 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO PARA EL COMPLEJO $Ru_2(\mu-BPBA)(TRIPHOS-I)_2Cl_4$

MASAS (M/z)		
 <p style="text-align: center;">(M⁺)</p>	$[Ru_2Cl_4(\phi P(CH_2CH_2P\phi_2)_2)_2BPBA]^{1+}$	1617,34 NO OBSERVADO
	M ⁺ - 4Cl	1478
	M ⁺ - 3Cl - ϕ	1434
	M ⁺ - 4Cl - ϕ	1379
	M ⁺ - 3 ϕ - P - 3Cl - 2CH ₂	1343
	M ⁺ - 2Cl - 5 ϕ	1181
	M ⁺ - 4 ϕ - 2P - 4Cl - 4CH ₂	1080
	M ⁺ - 6 ϕ - P - 4Cl - CH ₂	947
	M ⁺ - 7 ϕ - 2P - 2Cl - 2CH ₂	904
	M ⁺ - 7 ϕ - 2P - 2Cl - 4CH ₂	815
	M ⁺ - 7 ϕ - 3P - 4Cl - CH ₂	683
	M ⁺ - 7 ϕ - 4P - 3Cl - 4CH ₂	670
	M ⁺ - 8 ϕ - 2P - 3Cl - 5CH ₂	595
	M ⁺ - 6 ϕ - 4P - 2Cl - 5CH ₂ - TBPE	551
	$\phi P(CH_2CH_2P\phi_2)_2$	535
	$(\phi P(CH_2CH_2P\phi_2)_2) - \phi - 2CH_2$	502
$(\phi P(CH_2CH_2P\phi_2)_2) - \phi - 3CH_2$	444	
$(\phi P(CH_2CH_2P\phi_2)_2) - 3\phi - CH_2$	414	
$(\phi P(CH_2CH_2P\phi_2)_2) - 3\phi - 2P - 2CH_2$	372	
$(\phi P(CH_2CH_2P\phi_2)_2) - 4\phi - P$	312	

EN BASE A LA INFORMACIÓN RECOPIADA DEL ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DE RMN ¹H, RMN ³¹P, IRTF Y MASAS, SE PROPONE UNA ESTRUCTURA PARA LA MOLÉCULA $Ru_2(\mu-BPBA)(TRIPHOS-I)_2Cl_4$ COMO LA QUE SE MUESTRA EN LA TABLA 15.

IV.2.1.3 OBTENCIÓN DEL COMPLEJO (TETRACLORODI{(1,1,1-TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL)ETANO)}(1,2-BIS(4-PIRIDIL)ACETILENO) RUTENIO(II) $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPA})(\text{TRIPHOS-II})_2\text{Cl}_4$

LA REACCIÓN DEL DÍMERO $[\text{Ru}_2(\text{TRIPHOS-II})_2(\mu\text{-Cl})_3]\text{Cl}$ (AMARILLO CLARO) CON BPA (INCOLORO), SE OBTIENE UN PRECIPITADO CRISTALINO COLOR VINO TINTO INTENSO, DE ACUERDO A LA ECUACIÓN 7.



ECUACIÓN 7 SÍNTESIS DE COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPA})(\text{TRIPHOS-II})_2\text{Cl}_4$

EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPA})(\text{TRIPHOS-II})_2\text{Cl}_4$, MOSTRADO EN LAS FIGURAS 91 Y 92, TOMADO EN CD_2Cl_2 , MUESTRA DOS GRUPOS DE SEÑALES, EN UNA PROPORCIÓN 17:4,5, EN LA REGIÓN AROMÁTICA SE DISTINGUEN UNA SERIE DE SEÑALES ENTRE (8,3 Y 6,5) PPM, CORRESPONDIENTES A LOS HIDRÓGENOS AROMÁTICOS, AL COMPARARLO CON EL COMPLEJO DE PARTIDA (FIGURAS 46 Y 47) SE OBSERVA LA APARICIÓN DE DOS SEÑALES CON MULTIPLICIDADES VARIABLES, ENTRE (8,3 Y 7,5) PPM, LAS CUALES PUEDEN SER ATRIBUIDAS A LOS HIDRÓGENOS AROMÁTICOS DE LA PIRIDINA CONJUGADA, POSTERIORMENTE APARECE UN CONJUNTO DE MULTIPLETES ENTRE (7,4 Y 6,6) PPM ASIGNADOS A LOS HIDRÓGENOS AROMÁTICOS DEL LIGANDO TRIPHOS-II COORDINADO.

ES DE HACER NOTAR, QUE LA DIFERENCIACIÓN DE LAS SEÑALES EN LOS HIDRÓGENOS AROMÁTICOS DE LA PIRIDINA EN ESTE CASO NO ES TAN MARCADA COMO EN LOS CASOS ANTERIORES, LOS MULTIPLETES CORRESPONDIENTES A ESTAS SEÑALES SON EVIDENTEMENTE SEÑALES SUPERPUESTAS, LO QUE PERMITE INFERIR QUE EN ESTE CASO EL ENTORNO QUÍMICO DE ESTAS HIDRÓGENOS ES EL MISMO, PRESENTADO MAYOR SIMETRÍA LA MOLÉCULA.

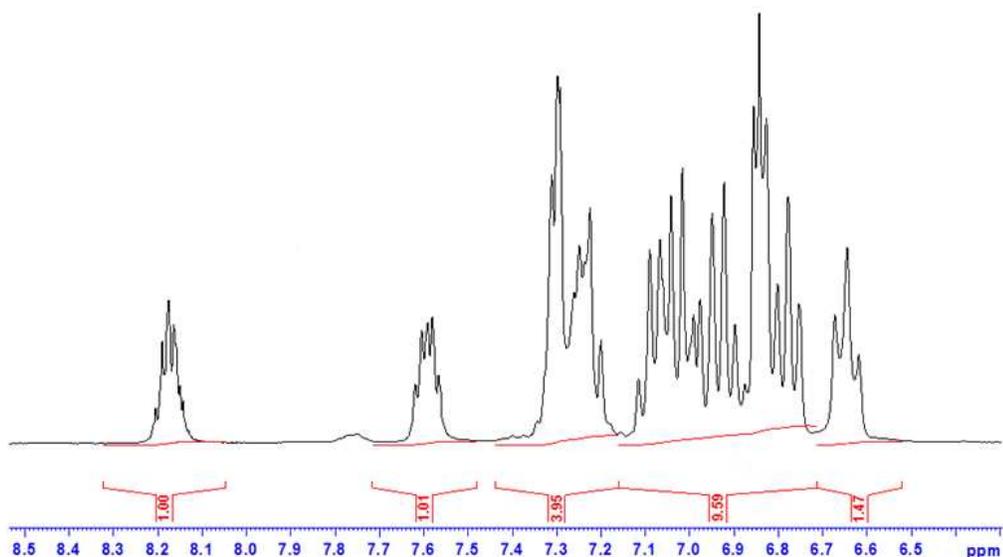


FIGURA 91 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPA})(\text{TRIPHOS-II})_2\text{Cl}_4$ REGIÓN AROMÁTICA.

EN LA REGIÓN ALIFÁTICA APARECEN LOS HIDRÓGENOS METILÉNICOS DEL LIGANDO TRIPHOS-II COORDINADO, ENCONTRANDO UN SINGLETE EN 2,68 PPM, CORRESPONDIENTE A TODOS LOS CH_2 EN EL LIGANDO FOSFINA, POR ÚLTIMO, SE OBSERVA UN SINGLETE UBICADO EN 1,61 PPM, EL CUAL PUEDE SER ASIGNADO A LOS METILOS DEL LIGANDO FOSFINA, ES DE HACER NOTAR, QUE AL COMPARAR ESTE ESPECTRO CON EL COMPLEJO DE PARTIDA SE OBSERVA UN DESPLAZAMIENTO EN LAS SEÑALES DE LOS PROTONES ALIFÁTICOS.

ESTE RESULTADO SUMADO CON EL COMPORTAMIENTO DE LAS SEÑALES DE LOS HIDRÓGENOS PIRIDÍNICOS DESPLAZADOS RESPECTO A LA PIRIDINA LIBRE, AVALAN LA COORDINACIÓN DE LA PIRIDINA AL COMPLEJO ORGANOFOSFORADO DE PARTIDA, ADICIONALMENTE, AL NO HABER DIFERENCIACIÓN DE LAS SEÑALES SE PRESUME MUCHA SIMETRÍA EN LA MOLÉCULA, EN FUNCIÓN DE ESTOS DATOS Y CONSIDERANDO LAS ÁREAS DE INTEGRACIÓN SE PUEDE PROPONER UNA ESTRUCTURA SIMILAR A LA ENCONTRADAS CON EL LIGANDO TRIPHOS-I, DONDE LAS PIRIDINA CONJUGADA ESTE EN PUENTE, PERO CON LA DIFERENCIA DE QUE LOS LIGANDOS TRIPHOS-II ESTÁN ECLIPSADOS EN ESTE CASO.

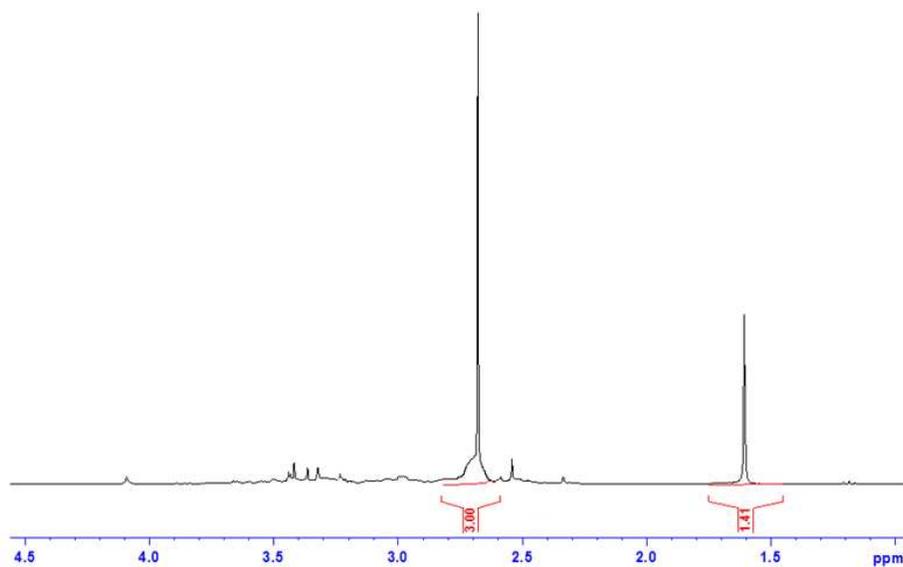


FIGURA 92 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPA})(\text{TRIPHOS-II})_2\text{Cl}_4$ REGIÓN ALIFÁTICA

EL ESPECTRO DE RMN ^{31}P EN SOLUCIÓN DE CD_2Cl_2 , PARA EL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPA})(\text{TRIPHOS-II})_2\text{Cl}_4$ (FIGURA 93), RESULTA MUCHO MÁS SENCILLO EL DE TODOS LOS COMPLEJOS ANTERIORES, APARECIENDO UNA SOLA SEÑAL TRIPLETE CENTRADA EN 38,7 PPM PARA TODOS LOS FÓSFOROS, ESTO CORROBORA LA HIPÓTESIS DE LOS LIGANDOS ECLIPSADOS EN LA MOLÉCULA Y DEL ALTO GRADO DE SIMETRÍA.

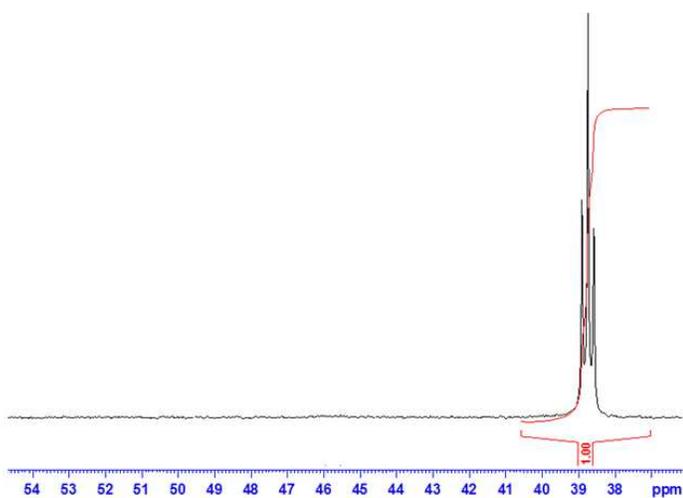


FIGURA 93 ESPECTRO DE RMN ^{31}P DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPA})(\text{TRIPHOS-II})_2\text{Cl}_4$

EL ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE IRTF, MOSTRADO EN LA FIGURA 94, TOMADO EN UNA PASTILLA DE CSI, TAL COMO EN LOS CASOS ANTERIORES, EL ANÁLISIS FUE RESTRINGIDO A LA REGIÓN COMPRENDIDA ENTRE (2500 Y 600) cm^{-1} , LAS FRECUENCIA $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ PASA DE 1622 cm^{-1} A 1597 cm^{-1} Y LA FRECUENCIA $\nu_{\text{P}-\text{O}}$ PASA DE 1485 cm^{-1} A 1500 cm^{-1} , RESPECTO AL COMPLEJO DE PARTIDA, ADICIONALMENTE, SE OBSERVA LA APARICIÓN DE DOS NUEVAS BANDAS, LA FRECUENCIA $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, QUE APARECE EN 1542 cm^{-1} , MIENTRAS QUE EN EL LIGANDO LIBRE APARECE EN 1500 cm^{-1} Y LA FRECUENCIA $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ EN 2224 cm^{-1} , QUE EN EL LIGANDO APARECE EN 2160 cm^{-1} , ESTOS DESPLAZAMIENTOS Y APARICIÓN DE BANDAS CONFIRMAN LOS RESULTADOS ANTERIORMENTE DESCRITOS EN RMN DE ^1H Y ^{31}P , CONFIRMANDO LA COORDINACIÓN DEL LIGANDO PIRIDÍNICO AL COMPLEJO METÁLICO CON EL LIGANDO FOSFINA.

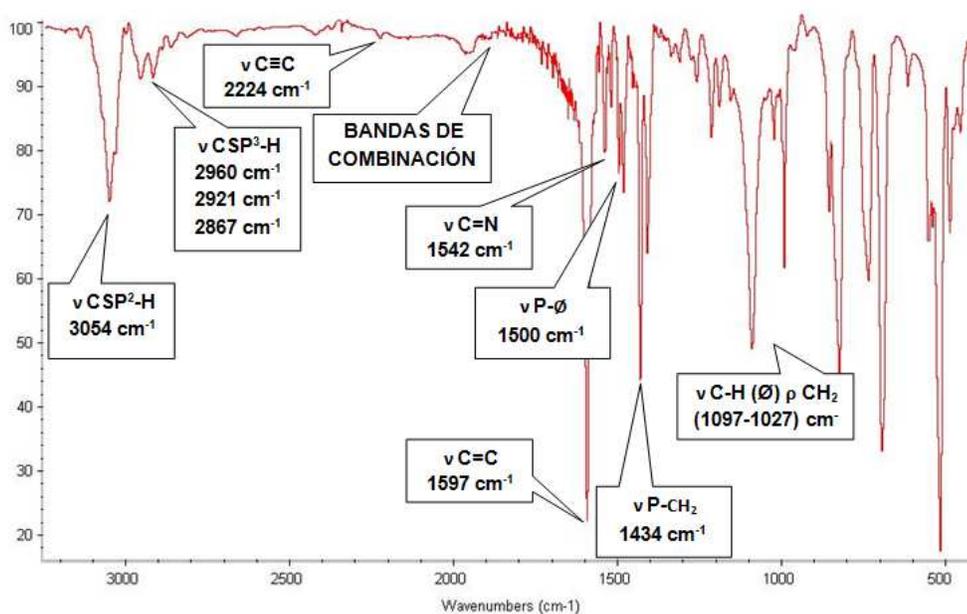


FIGURA 94 ESPECTRO DE IRTF DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPA})(\text{TRIPHOS-II})_2\text{Cl}_4$

EL ESPECTRO DE MASAS PARA EL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPA})(\text{TRIPHOS-II})_2\text{Cl}_4$, TOMADO EN UNA MEZCLA CLOROFORMO-METANOL EN UN 50%, MUESTRA PICOS CON MULTIPLICIDAD CARACTERÍSTICA DE COMPUESTOS METÁLICOS, EN EL MISMO SE OBSERVAN PICOS CON M/Z SUPERIORES A LOS CORRESPONDIENTES PARA UN COMPUESTO MONONUCLEAR, $M/Z = 979 \text{ UMA}$, ES POR ELLO QUE SE PROPONE

UNA ESTRUCTURA DINUCLEAR CON PUENTE PIRIDÍNICO CONJUGADO, SIMILAR A LA ENCONTRADA EN LOS COMPLEJOS DERIVADOS DE LIGANDO TRIPHOS-I, EL PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO SE DESCRIBE EN LA TABLA 19, A PESAR DE NO OBSERVARSE EL PICO CORRESPONDIENTE AL ION MOLECULAR, $M/Z = 1773$ UMA, SE PUEDEN ENCONTRAR ALGUNOS PICOS QUE EVIDENCIAN LA PRESENCIA DE LA ESTRUCTURA PROPUESTA, COMO ES EL CASO DEL PICO CON $M/Z = 1483$ UMA QUE CORRESPONDE A LA PÉRDIDA DE TRES CLOROS EN LA MOLÉCULA, LOS DOS METILOS Y DOS FENILOS, O EL PICO A $M/Z = 1151$ UMA, QUE EVIDENCIA LA PÉRDIDA DE UN LIGANDO TRIPHOS-II, EL CUAL APARECE LUEGO EN $M/Z = 626$ UMA.

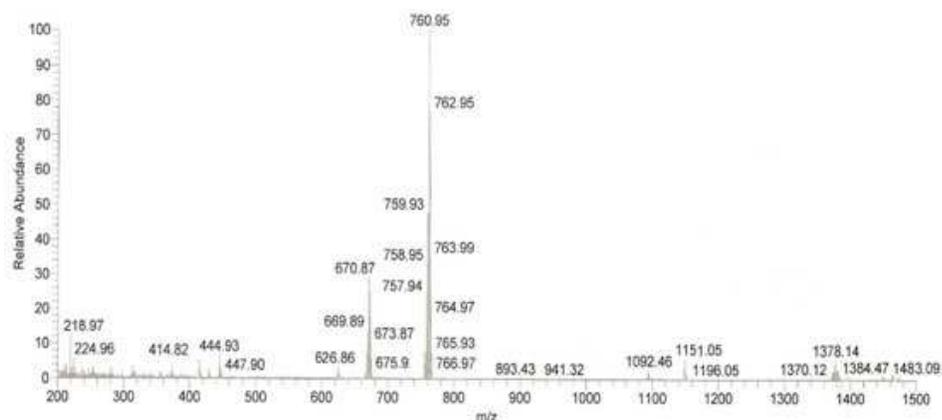
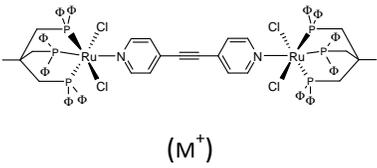


FIGURA 95 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-BPA)(TRIPHOS-II)_2Cl_4$

TABLA 16 ESTRUCTURAS DE LOS FRACCIONAMIENTOS DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-BPA)(TRIPHOS-II)_2Cl_4$

MASAS (M/Z)		
 <p>(M⁺)</p>	$Ru_2(\mu-BPA)(TRIPHOS-II)_2Cl_4$	1773,6 No observado
	$M^+ - 2\phi - 3Cl - 2CH_3$	1483
	$M^+ - 4\phi - Cl - 2CH_3 - CH_2$	1384
	$M^+ - 4\phi - 2Cl - CH_3$	1378
	$M^+ - 4\phi - 2Cl - 2CH_3$	1370
	$M^+ - 5\phi - 3Cl - CH_3 - C - P - 2CH_2$	1196
	$M^+ - TRIPHOS-II$	1151
	$M^+ - 7\phi - 4Cl$	1092
	$M^+ - 7\phi - 4Cl - 2CH_3 - 3P - C - CH_2$	941
	$M^+ - 9\phi - 4Cl - P$	893
	$M^+ - TRIPHOS-II - Ru - 3Cl - BPA$	760
	TRIPHOS-II	626

EN BASE A LA INFORMACIÓN RECOGIDA DEL ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DE RMN ^1H , RMN ^{31}P , IRTF Y MASAS, SE PROPONE UNA ESTRUCTURA PARA LA MOLÉCULA $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPA})(\text{TRIPHOS-II})_2\text{Cl}_4$ COMO LA QUE SE MUESTRA EN LA FIGURA 96.

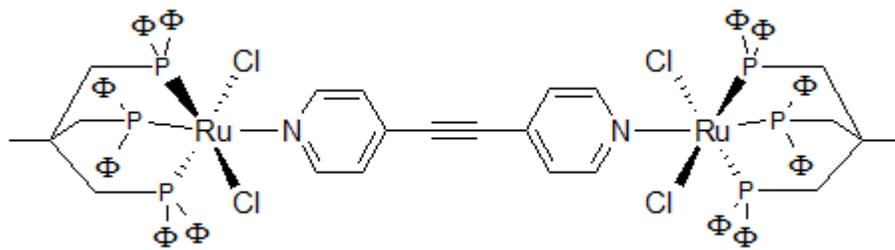
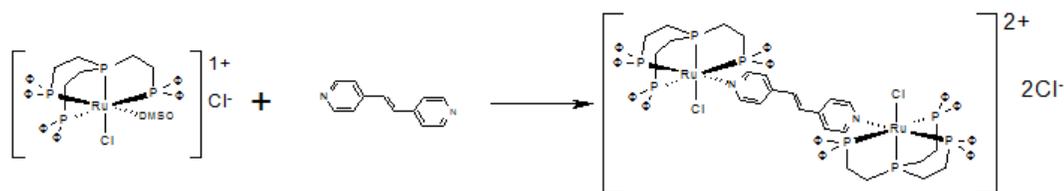


FIGURA 96 ESTRUCTURA PROPUESTA DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-BPA})(\text{TRIPHOS-II})_2\text{Cl}_4$.

IV.2.1.4 OBTENCIÓN DEL COMPLEJO DICLORO DI{TRIS(DIFENILFOSFINO)ETIL FOSFINA}}{μ-TRANS-1,2-BIS(4-PIRIDIL)ETILENO} RUTENIO(II) $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TETRAPHOS})_2\text{Cl}_2$

LA REACCIÓN DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TETRAPHOS})_2\text{Cl}_2$ CON EL TRANS-1,2-BIS(4-PIRIDIL)ETILENO (INCOLORO), SE OBTIENE UN SÓLIDO DE COLOR VIOLETA INTENSO, DE ACUERDO A LA ECUACIÓN 8.



ECUACIÓN 8 SÍNTESIS DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TETRAPHOS})_2\text{Cl}_2$

EL ESPECTRO DE RMN ^1H (FIGURA 97 Y 98) TOMADO EN CD_2Cl_2 , SE DISTINGUEN DOS GRUPOS DE SEÑALES EN UNA PROPORCIÓN 35:12, EN LA ZONA AROMÁTICA SE DISTINGUEN LAS SEÑALES CORRESPONDIENTES A LOS PROTONES DE LOS GRUPOS FENILOS DE LA FOSFINA COORDINADA Y LAS SEÑALES CORRESPONDIENTE A LA PIRIDINA CONJUGADA.

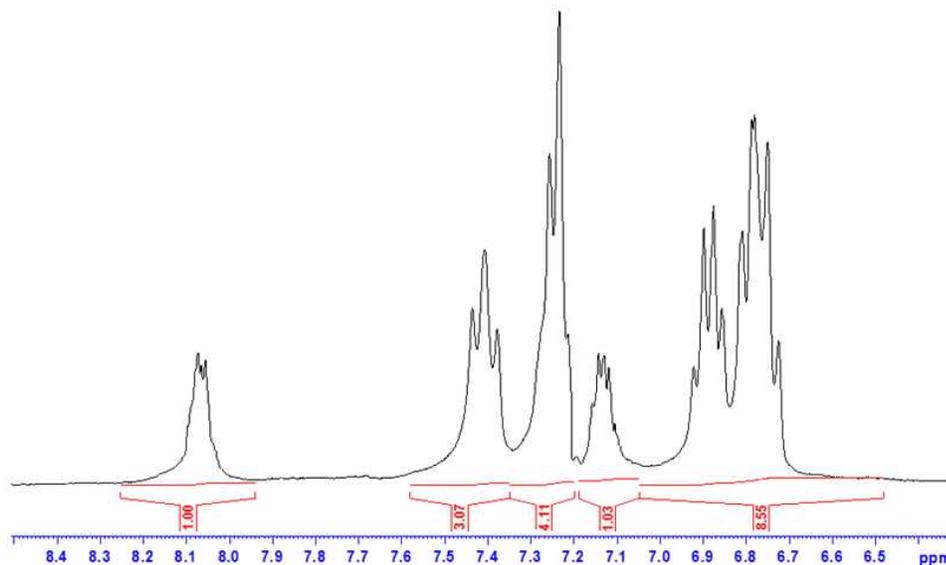


FIGURA 97 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TETRAPHOS})_2\text{Cl}_2$ REGIÓN AROMÁTICA

ES DE HACER NOTAR, QUE AL COORDINARSE AL CENTRO METÁLICO, EL TBPE PIERDE SU SIMETRÍA Y SE DEBE ESPERAR SEIS SEÑALES DIFERENTES EN LA ZONA AROMÁTICA, LAS CUALES SE PUEDEN IDENTIFICAR EN EL ESPECTRO (FIGURA 97). EN LA REGIÓN ALIFÁTICA, ENTRE 3,28 PPM, 2,58 PPM Y 1,97 PPM APARECEN LAS SEÑALES CORRESPONDIENTES A LOS PROTONES METILÉNICOS (FIGURA 98), DISTINGUIDAS POR LA NO EQUIVALENCIA QUÍMICA DE UNA DE LAS RAMIFICACIONES DEL LIGANDO FOSFINA COORDINADO, EN VIRTUD DE LA DISTRIBUCIÓN DE SEÑALES EN EL ESPECTRO SE PODRÍA PROPONER QUE EXISTE UN PLANO DE SIMETRÍA EN LA MOLÉCULA Y POR LO TANTO EL PATRÓN DE SEÑALES OBSERVADO.

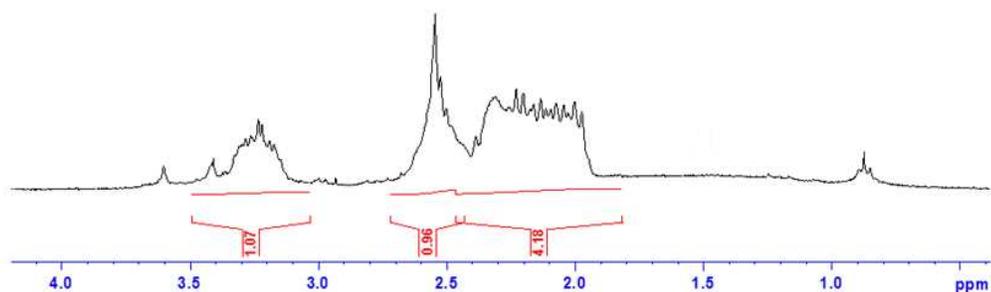


FIGURA 98 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TETRAPHOS})_2\text{Cl}_2$ REGIÓN ALIFÁTICA

EL ESPECTRO DE RMN ^{31}P (FIGURA 99) TOMADO EN CD_2Cl_2 , PRESENTA TRES SEÑALES SINGLETES UBICADAS A 153,4 PPM, 65,6 PPM Y 40,20 PPM, CON UNA INTEGRACIÓN 1:1:2, RESPECTIVAMENTE. ESTOS DATOS ESTÁN DE ACUERDO CON UNA ESTRUCTURA DONDE EXISTEN DOS ÁTOMOS DE FÓSFORO CON ENTORNOS QUÍMICOS EQUIVALENTES Y OTROS DOS ÁTOMOS DE FÓSFORO CON AMBIENTES QUÍMICOS DIFERENTES ENTRE SÍ Y, DIFERENTES A LOS DOS FÓSFOROS MENCIONADOS ANTERIORMENTE.

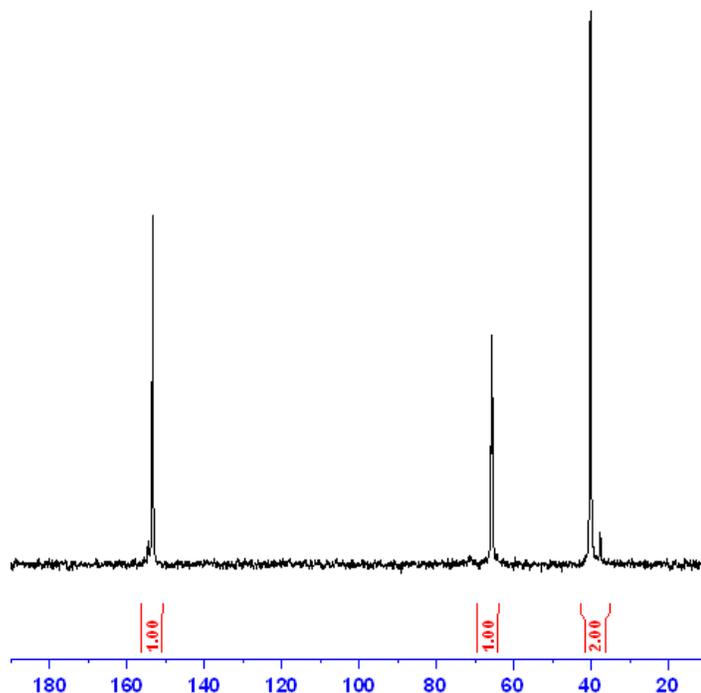


FIGURA 99 ESPECTRO DE RMN ^{31}P DEL COMPLEJO $[\text{Ru}_2(\text{TETRAPOS})_2(\text{TBPE})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

EL ESPECTRO DE IRTF, MOSTRADO EN LA FIGURA 100, TOMADO EN UNA PASTILLA DE CSi , DEL MISMO MODO QUE EN LOS CASOS ANTERIORES, EL ANÁLISIS FUE LIMITADO A LA REGIÓN COMPRENDIDA ENTRE (2500 Y 600) cm^{-1} , LAS FRECUENCIA $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ PASA DE 1622 cm^{-1} A 1597 cm^{-1} Y LA FRECUENCIA $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ PASA DE 1485 cm^{-1} A 1499 cm^{-1} , RESPECTO AL COMPLEJO DE PARTIDA, ADICIONALMENTE, SE OBSERVA LA APARICIÓN DE DOS NUEVAS BANDAS, LA FRECUENCIA $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, QUE APARECE EN 1553 cm^{-1} , MIENTRAS QUE EN EL LIGANDO LIBRE APARECE EN 1500 cm^{-1} , ESTOS DESPLAZAMIENTOS Y APARICIÓN DE BANDAS CONFIRMAN LOS RESULTADOS ANTERIORMENTE DESCRITOS EN RMN DE ^1H Y ^{31}P , CONFIRMANDO LA COORDINACIÓN DEL LIGANDO PIRIDÍNICO AL COMPLEJO ORGANOFOSFORADO DE RUTENIO.

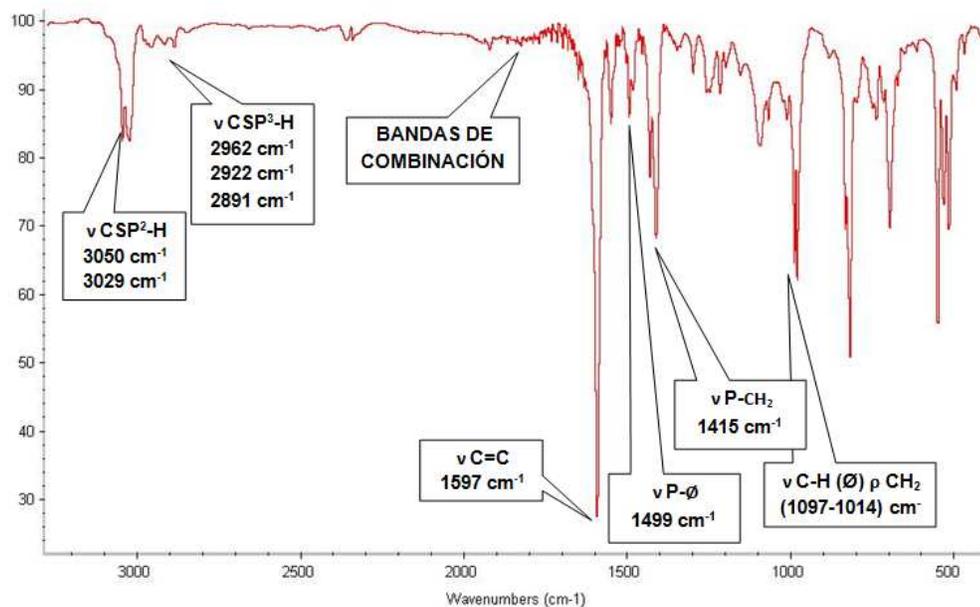


FIGURA 100 ESPECTRO DE IR-TF $[Ru_2(TETRAPHOS)_2(TBPE)Cl_2]Cl$

EL ESPECTRO DE MASAS (FIGURA 118) NO PRESENTA EL PICO CORRESPONDIENTE AL IÓN MOLECULAR ($M/Z=1022$ UMA) QUE PUEDE ASIGNARSE A UNA ESTRUCTURA MONONUCLEAR; OBSERVÁNDOSE MÁS BIEN, PICOS CON RELACIÓN MASAS/CARGA CON MAGNITUDES SUPERIORES, ESTO NOS PERMITE PENSAR NUEVAMENTE EN UNA ESTRUCTURA DINUCLEAR PARA ESTE COMPUESTO, EL PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO PARA ESTA MOLÉCULA SE MUESTRA EN LA TABLA 20, EN ÉSTE SE DESTACAN ALGUNOS PICOS QUE CORRESPONDEN A FRAGMENTOS QUE INDICAN LA PRESENCIA DEL COMPUESTO DINUCLEAR, TAL COMO SE PLANTEA, POR EJEMPLO, EL PICO CON $M/Z = 1125$ UMA, CORRESPONDE A LA PÉRDIDA DE UN LIGANDO TETRAPHOS, EL PICO DE MASA/CARGA DE 1053 UMA CORRESPONDE A LA PERDIDA DE TETRAPHOS Y UN CLORO, DE ESTE MODO SE OBSERVAN VARIOS FRACCIONAMIENTOS QUE PERMITEN CORROBORAR LA HIPÓTESIS DE UNA ESTRUCTURA DINUCLEAR.

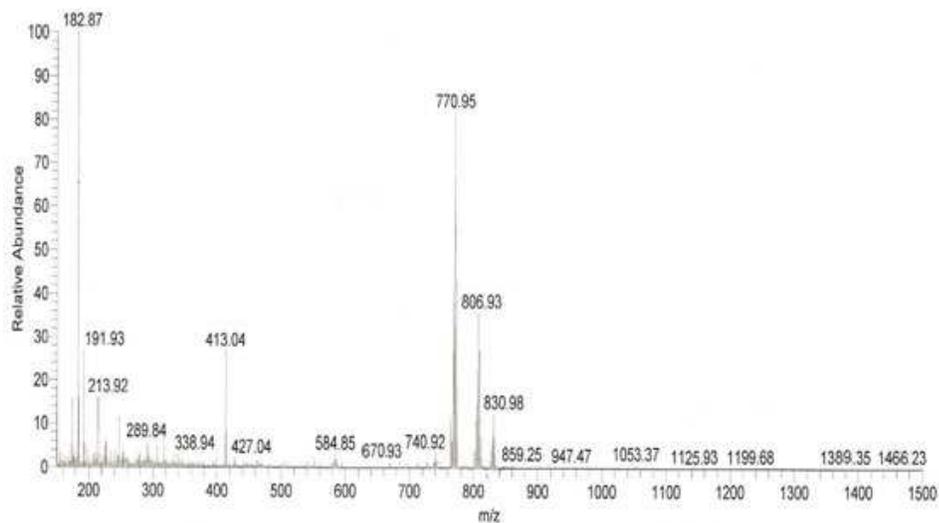
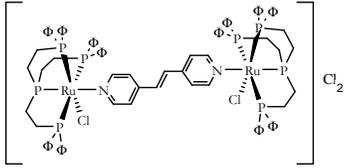


FIGURA 101 ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-TBPE)(TETRAPHOS)_2Cl_2$

TABLA 17 PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO DEL COMPLEJO OBTENIDO $Ru_2(\mu-TBPE)(TETRAPHOS)_2Cl_2$

MASAS (M/Z)		
 <p>(M⁺)</p>	$Ru_2(\mu-TBPE)(TETRAPHOS)_2Cl_2$	1796,6 NO OBSERVADO
	$M^+ - 4\phi - P$	1466
	$M^+ - 5\phi - P$	1389
	$M^+ - 5\phi - Cl$	1377
	$M^+ - 5\phi - Cl - 6CH_2 - 3P$	1199
	$M^+ - 7\phi - 2Cl - P - CH_2$	1138
	$M^+ - TETRAPHOS$	1125
	$M^+ - TETRAPHOS - 2Cl$	1053
	$M^+ - TETRAPHOS - 2Cl - Ru - 3CH_2$	947
	$M^+ - TETRAPHOS - 2Cl - Ru - CH_2 - P - \phi$	830
	$M^+ - TETRAPHOS - Cl - Ru - TBPE$	806
	$M^+ - TETRAPHOS - 2Cl - Ru - TBPE$	770
	$M^+ - TETRAPHOS - 2Cl - Ru - TBPE$	740
	TETRAPHOS	670
	$M^+ - TETRAPHOS - 2Cl - Ru - TBPE - 2\phi - P$	584
	TETRAPHOS - $2\phi - 4CH_2 - P$	427
	TETRAPHOS - $3\phi - P$	413
$\phi P(CH_2CH_2P\phi_2)(CH_2)$	338	
$Ru - P\phi_2$	289	
$CH_2CH_2P\phi_2$	213	
TBPE	182	

EN FUNCIÓN DE LA INFORMACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE RMN ^1H , RMN ^{31}P , IRTF Y MASAS, Y AFALTA DE UNA ESTRUCTURA DE RX, SE PUEDE PROPONER PARA EL PRODUCTO DE LA REACCIÓN DE $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TETRAPHOS})_2\text{Cl}_2$ CON EL TRANS-1,2-BIS(4-PIRIDIL)ETILENO, UNA ESTRUCTURA DINUCLEAR COMO LA MOSTRADA EN LA FIGURA 102.

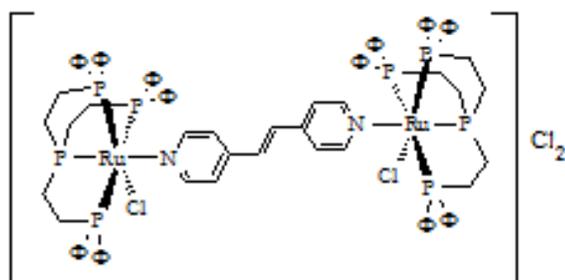


FIGURA 102 ESTRUCTURA PROPUESTA DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TETRAPHOS})_2\text{Cl}_2$

III.2.2 DERIVADOS DE HIERRO

LA PRINCIPAL CARACTERÍSTICA DE ESTA SERIE DE COMPUESTOS, ES SU ESCASA SOLUBILIDAD EN LA MAYORÍA DE LOS SOLVENTES CONVENCIONALES, ADEMÁS AQUELLOS QUE MUESTRAN SOLUBILIDAD PRESENTARON PROPIEDADES PARAMAGNÉTICAS, LO QUE REPRESENTÓ UNA GRAN DIFICULTAD A LA HORA DE SU CARACTERIZACIÓN, CON LAS TÉCNICAS DE RMN ^1H Y RMN ^{31}P , LA CUALES REQUIEREN QUE LAS MUESTRAS SE ENCUENTREN EN SOLUCIÓN Y DESDE EL PUNTO DE VISTA MAGNÉTICO DEBEN SER DIAMAGNÉTICAS. EN TAL SENTIDO, LA CARACTERIZACIÓN DE ESTOS DERIVADOS SE RESTRINGIRÁ AL ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA IRTF Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS (M/Z).

IV.2.1. DERIVADOS DE HIERRO

VI.2.2.1 OBTENCIÓN DEL COMPLEJO CLORURO DE CLORO{BIS(2-DIFENILFOSFINOETIL)FENILFOSFINA} DI(1,2-BIS(4-PIRIDIL)ACETILENO) HIERRO(III) $[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-I})(\text{BPA})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$

LA REACCIÓN DEL COMPLEJO ORGANOFOSFORADO DE HIERRO FRENTE AL 1,2-BIS(4-PIRIDIL)ACETILENO (BPA) PRODUJO UN COMPUESTO DE COLOR ROSADO OSCURO, POCO SOLUBLE, SU ESPECTRO IRTF SE ILUSTRAN EN LA FIGURA 103.

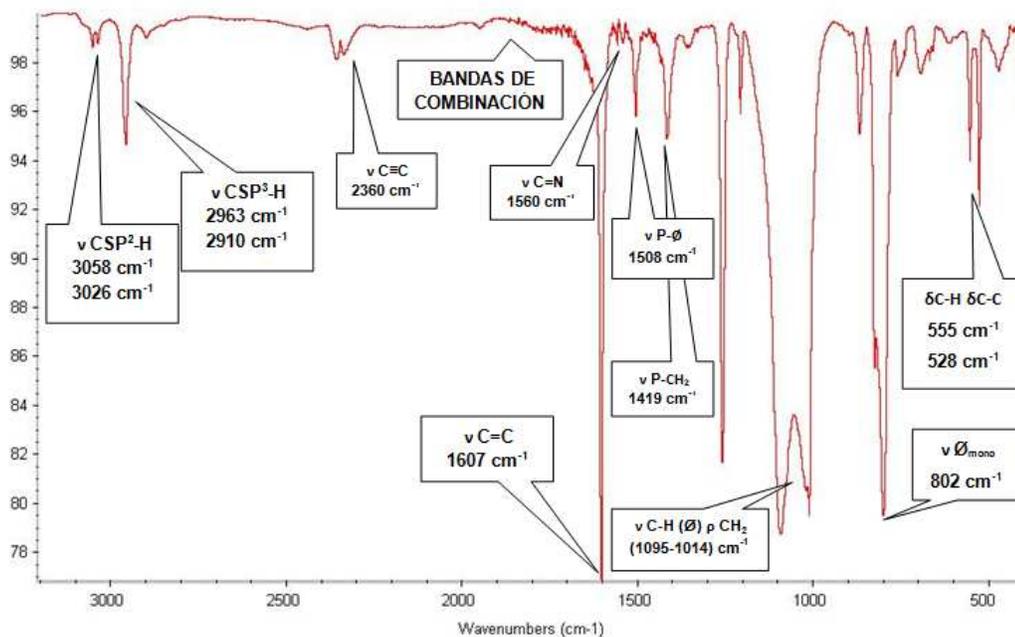


FIGURA 103 ESPECTRO DE IRFT DEL $[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-I})(\text{BPA})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$

EL ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE IRTF TOMADO EN PASTILLA DE Csi MOSTRÓ LAS BANDAS TÍPICAS DEL LIGANDO FOSFINA Y AL COMPARARLO CON EL ESPECTRO DEL $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]^{2+}$ SE HACEN EVIDENTES EL DESPLAZAMIENTO DE LAS BANDAS PRINCIPALES Y EL CAMBIO DE INTENSIDAD DE LAS MISMAS, LO CUAL INDICA COORDINACIÓN DEL BPA, COMO PODEMOS VER EN LA TABLA 18.

TABLA 18 CUADRO COMPARATIVO PRINCIPALES BANDAS EN ESPECTROS DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER DE LOS COMPLEJOS $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}$ Y $[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-I})(\text{BPA})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$

ASIGNACIÓN	$[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-I})(\text{BPA})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$	$[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]^{n+}$
$\nu\text{CSP}^2\text{-H}$	3058 cm^{-1}	3054 cm^{-1}
$\nu\text{CSP}^3\text{-H}$	$2963 - 2910\text{ cm}^{-1}$	$2954-2843\text{ cm}^{-1}$
$\nu\text{C=C}, \nu\text{C=N}$	$(1608\text{ INTENSA} - 1508\text{ DÉBIL})\text{ cm}^{-1}$	$1627\text{ cm}^{-1}\text{ MEDIA- } 1589\text{ cm}^{-1}$
$\nu\text{P-CH}_2$	1419	1433
$\nu\text{P-}\phi$	$1508\text{ cm}^{-1}\text{ DÉBIL}$	1479 INTENSA
$\nu\text{C-H}, \nu\text{CH}_2$	$(1095 - 1014)\text{ cm}^{-1}$	1100-1022

EN EL ESPECTRO DE MASAS (FIGURA 104) SE OBSERVA UN PATRÓN DE PICOS CON M/Z POR DEBAJO DE 1000 UMA, LO QUE NOS INDUCE A DESCARTAR LA POSIBILIDAD DE UNA ESPECIE DINUCLEAR.

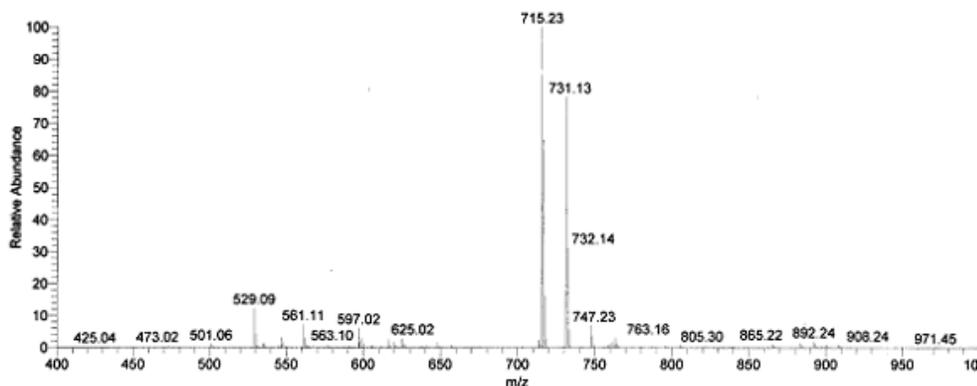
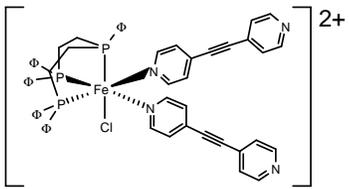


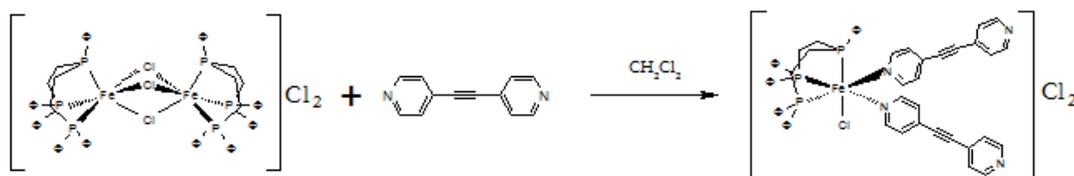
FIGURA 104 ESPECTRO DE MASAS DEL $[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-I})\text{BPA}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$

EL PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO DE LA MOLÉCULA BAJO ESTUDIO SE RESUME EN LA TABLA 19, DONDE SE EXPLICA LA PRESENCIA DE UNA SERIE DE PICOS QUE PERMITEN ESTABLECER UNA PROPUESTA ESTRUCTURAL, EL VALOR DE 908 UMA, CORRESPONDE A LA PÉRDIDA DE UN FENILO ($\text{M}^+ - \phi$), POR OTRA PARTE, LA RELACIÓN $\text{M}/\text{Z} = 805$ UMA, SE PUEDE ESTIPULAR COMO LA PÉRDIDA DE UN LIGANDO BPA ($\text{M}^+ - \text{BPA}$), EL PICO DE MASA 731 UMA, SE PUEDE ASIGNAR A LA FALTA DE UN FENILO Y UN GRUPO BPA ($\text{M}^+ - \phi - \text{BPA}$), Y POR ÚLTIMO, LA EL PICO DE MASA 625 UMA CONCUERDA CON LA PÉRDIDA DE DOS GRUPOS BPA ($\text{M}^+ - 2\text{BPA}$).

TABLA 19 FRAGMENTOS OBSERVADOS EN EL ESPECTRO DE MASAS DEL $[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-I})\text{BPA}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$

MASAS (M/Z)		
 <p style="text-align: center;">(M⁺)</p>	$[\text{Fe}_2\text{Cl}(\phi\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_2)\text{BPA}_2]\text{Cl}_2$	986,2 (NO OBSERVADO)
	$\text{M}^+ - \phi$	908
	$\text{M}^+ - \phi - \text{P} - \text{CH}_2$	865
	$\text{M}^+ - \text{BPA}$	805
	$\text{M}^+ - 2\phi - \text{P} - \text{Cl}$	763
	$\text{M}^+ - \phi - \text{BPA}$	731
	$\text{M}^+ - \text{BPA} - \text{Py}$	715
	$\text{M}^+ - 2\text{BPA}$	625
	$\text{M}^+ - 2\text{BPA} - 2\text{CH}_2$	597
	$\text{M}^+ - 2\text{BPA} - 2\text{CH}_2 - \text{Cl}$	561
	$\text{M}^+ - 2\text{BPA} - 2\text{CH}_2 - \text{Cl} - \text{P}$	529
	$\text{M}^+ - 2\text{BPA} - \text{CH}_2 - \text{P} - \phi$	501
	$\text{M}^+ - 2\phi - 2\text{BPA}$	473
	$\text{M}^+ - 2\phi - 2\text{BPA} - \text{P} - \text{CH}_2$	425

BASADO EN LOS ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICOS DE IRTF Y MASAS, Y A FALTA DE UN CRISTAL APROPIADO PARA UN ANÁLISIS DE RAYOS X, SE PUEDE PROPONER PARA EL PRODUCTO DE LA REACCIÓN REPRESENTADA EN LA ECUACIÓN 9, UN COMPLEJO MONONUCLEAR PARAMAGNÉTICO, LO QUE IMPLICA UN ESTADO DE OXIDACIÓN +3, HEXACOORDINADO Y DISUSTITUIDO POR LOS LIGANDOS BPA.



ECUACIÓN 9 SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-I})(\text{BPA})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$

VI.2.2.2 OBTENCIÓN DEL COMPLEJO CLORURO DE DICLORO{1,1,1-TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL)ETANO} (1,2-BIS(4-PIRIDIL)ACETILENO) HIERRO(III) [Fe(TRIPHOS-II)(BPA)Cl₂]Cl

EL PRODUCTO DE LA REACCIÓN DEL COMPLEJO [Fe₂(μ-Cl)₃(TRIPHOS-II)₂]Cl₂ FRENTE AL LIGANDO BPA PRODUJO UN SÓLIDO DE COLOR ROSADO, POCO SOLUBLE Y SENSIBLE AL AIRE.

AL IGUAL QUE EN LOS CASOS ANTERIORES EL ESPECTRO DE RMN ¹H, MOSTRO CARACTERÍSTICAS PROPIAS DE UN COMPUESTO PARAMAGNÉTICO (ANEXO 2). EL ESPECTRO DE IRTF DE ESTE SÓLIDO (FIGURA 105) MUESTRAS DIFERENCIAS APRECIABLES FRENTE AL COMPUESTO DE PARTIDA, LO QUE ES INDICATIVO DE LA COORDINACIÓN DEL LIGANDO PIRIDÍNICO INSATURADO AL COMPLEJO DE HIERRO ORGANOFOSFORADO.

EL ESPECTRO INFRARROJO MUESTRA A 3058cm⁻² DOS BANDAS MUY DÉBILES CORRESPONDIENTES νCsp²-H, DE 2963 cm⁻¹ A 2840 cm⁻¹ VARIAS BANDAS DÉBILES ASIGNABLES A νCsp³-H, ADEMÁS SE OBSERVA QUE LA BANDA UBICADA 1606 cm⁻¹ Y 1550 cm⁻¹, CORRESPONDIENTE A νC=C Y νC=N AUMENTA NOTABLEMENTE SU INTENSIDAD EN COMPARACIÓN CON LA MISMA BANDA EN EL COMPUESTO DE PARTIDA, EN 1508 cm⁻¹ SE APRECIA LA FRECUENCIA νP-φ Y EN 1419 cm⁻¹ LAS FRECUENCIAS νP-CH₂.

ES DE RESALTAR LAS VARIACIONES QUE SE APRECIAN EN LAS FRECUENCIAS νP-CH₂, νP-φ, νC=C, ASÍ COMO LA APARICIÓN DE NUEVAS SEÑALES EN LA REGIÓN νC=N Y νC≡C, TAL COMO SE VISUALIZA EN LA TABLA 20, EN ESPECIAL, LA PRESENCIA DE ESTAS NUEVAS BANDAS, SON UN INDICATIVO DE QUE SE EXPERIMENTÓ LA COORDINACIÓN DEL BPA AL COMPLEJO [Fe₂(μ-Cl)₃(TRIPHOS-II)₂]Cl₂.

TABLA 20 COMPARACIÓN DE BANDAS DE IRTF PARA DERIVADO DE HIERRO CON TRIPHOS-II Y BPA

COMPUESTO	ν(P-CH ₂) (cm ⁻¹)	ν(P-CH ₂) (cm ⁻¹)	ν(P-CH ₂) (cm ⁻¹)	ν(P-φ) (cm ⁻¹)	ν(C=N) (cm ⁻¹)	ν(C=C) (cm ⁻¹)	ν(C≡C) (cm ⁻¹)
TRIPHOS-II	691	1100	1433	1479		1665	
[Fe ₂ (μ-Cl) ₃ (TRIPHOS-II) ₂]Cl ₂	695	1096	1435	1483		1627	
[Fe (TRIPHOS-II)(BPA)Cl ₂]Cl	698	1095	1419	1508	1550	1606	2363
BPA					1500	1676	2150

AL COMPARAR LAS INTENSIDADES RELATIVAS DE LA FRECUENCIA $\nu_{C=C}$ DEL TRIPHOS-II CON TRIPHOS-I SE PUEDE DISTINGUIR QUE LA INTENSIDAD RELATIVA ES MAYOR PARA EL TRIPHOS-I QUE PARA EL TRIPHOS-II, LO QUE PERMITE SUPONER QUE SE ESTÁ EN PRESENCIA DE UN MENOR NÚMERO DE LIGANDOS PIRIDÍNICOS COORDINADOS.

EL CORRIMIENTO DE LA FRECUENCIA $\nu_{C=C}$ DEL COMPLEJO BPA CON RESPECTO AL COMPLEJO DE PARTIDA ES UNA EVIDENCIA DE LA TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA ENTRE EL LIGANDO BPA Y EL CENTRO METÁLICO. ESTO SE SOPORTA POR EL CORRIMIENTO A FRECUENCIAS MAYORES DE LA SEÑAL ASIGNADA AL ENLACE $P-\Phi$.

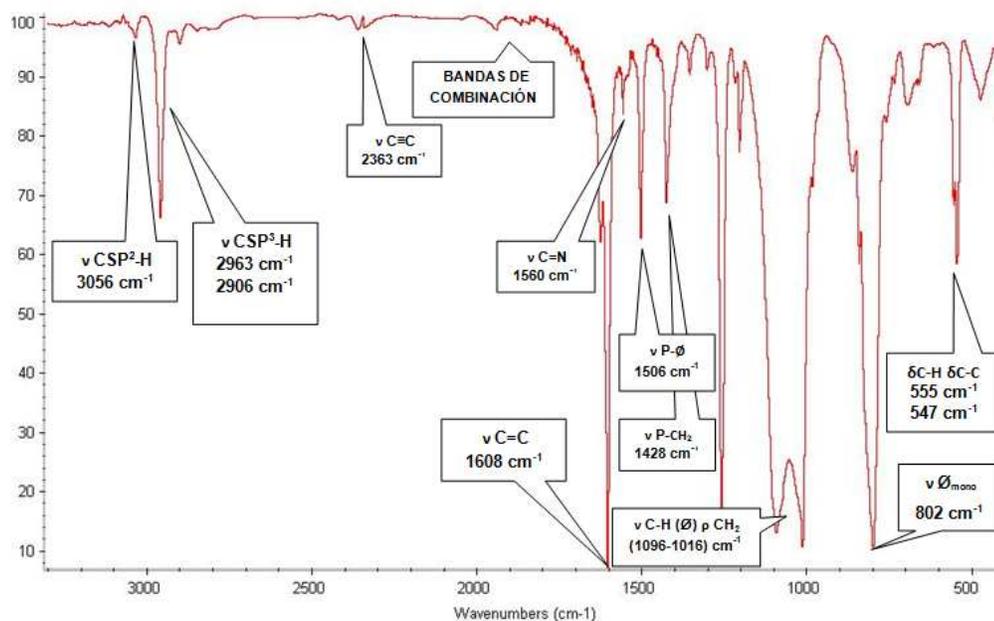


FIGURA 105 ESPECTRO DE INFRARROJO DEL $[Fe(TRIPHOS-II)(BPA)Cl_2]Cl$

EL ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO OBTENIDO (FIGURA 106) NO MUESTRA PICOS CON m/z POR ENCIMA DE 1000 UMA, LO QUE PERMITE SUPONER QUE CONTRARIO A LO OBSERVADO PARA LOS COMPLEJOS DE RUTENIO EL SISTEMA OBTENIDO DEBERÍA SER UNA ESPECIE MONONUCLEAR.

LA AUSENCIA DE UN PICO CON $m/z = 967,2$ UMA, PERO LA PRESENCIA DEL PICO A $m/z = 805$ UMA PERMITE SUPONER QUE SE ESTÁ EN PRESENCIA DE UN COMPLEJO MONONUCLEAR AL CUAL SOLO SE COORDINÓ UN BPA, EL PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO SE MUESTRA EN LA TABLA 21.

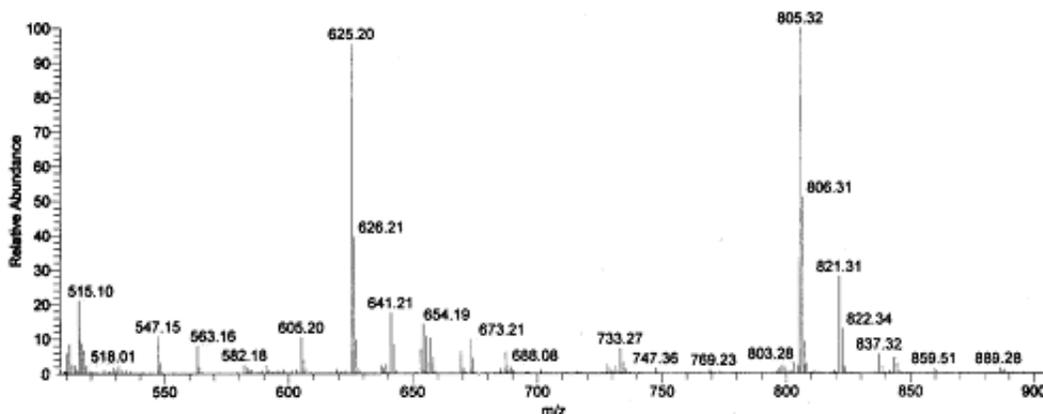
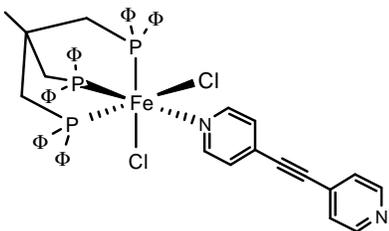


FIGURA 106 ESPECTRO DE MASAS DEL $[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-II})(\text{BPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

TABLA 21 FRAGMENTOS OBSERVADOS EN EL ESPECTRO DE MASAS DEL $[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-II})(\text{BPA})\text{Cl}_2]$

MASAS (M/z)		
 <p>(M⁺)</p>	$\text{FeCl}_2\phi\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)_2\text{BPA}$	967,2 NO OBSERVADO
	$\text{M}^+ - \phi$	889
	$\text{M}^+ - \phi - \text{CH}_3$	877
	$\text{M}^+ - \phi - \text{CH}_3 - \text{Cl}$	837
	$\text{M}^+ - 2\phi$	821
	$\text{M}^+ - 2\phi - \text{CH}_3$	805
	$\text{M}^+ - 2\phi - 2\text{Cl}$	749
	$\text{M}^+ - 3\phi$	737
	$\text{M}^+ - 3\phi - \text{Cl}$	703
	$\text{M}^+ - \phi - \text{CH}_3 - \text{Cl} - \text{CH}_2\text{P}\phi_2$	673
	$\text{M}^+ - 4\phi$	657
	$\text{M}^+ - 4\phi - \text{CH}_3$	641
	$\text{M}^+ - 4\phi - \text{Cl}$	625
	$\text{M}^+ - 2\phi - \text{Cl} - \text{BPA}$	595
	$\text{M}^+ - 2\phi - 2\text{Cl} - \text{BPA}$	563
$\text{M}^+ - 2\phi - 3\text{Cl} - \text{BPA}$	547	

A FALTA DE OTRA EVIDENCIA EXPERIMENTAL, SE PUEDE SUPONER QUE SE ESTÁ EN PRESENCIA DE UN COMPLEJO MONONUCLEAR PARAMAGNÉTICO, LO QUE IMPLICA ESTADO DE OXIDACIÓN +3 PARA EL CENTRO METÁLICO Y QUE POSEE SOLO UNA MOLÉCULA DE BPA COORDINADA AL CENTRO METÁLICO, TAL COMO SE MUESTRA EN LA FIGURA 107.

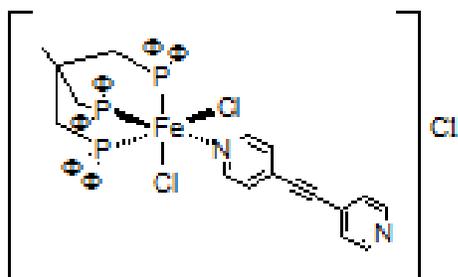


FIGURA 107 ESTRUCTURA PROBABLE PARA $[Fe(TRIPHOS-II)(BPA)Cl_2]$

ES DE RESALTAR QUE LOS CORRIMIENTOS EXPERIMENTADOS EN LAS FRECUENCIAS $\nu_{C=C}$, ν_{P-Cl} Y $\nu_{C=N}$ TANTO PARA LOS COMPLEJOS DE RUTENIO COMO PARA LOS COMPLEJOS DE HIERRO SON UNA EVIDENCIA, NO SOLO DE LA COORDINACIÓN DE LOS LIGANDOS AL CENTRO METÁLICO, SINO DE LA TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA A TRAVÉS DEL SISTEMA CONJUGADO EN EL COMPLEJO.

VI.2.2.3 OBTENCIÓN DE COMPLEJOS DERIVADOS DE $[Fe_2(\mu-Cl)_3(TETRAPHOS)_2]Cl_2$ CON LOS DIFERENTES SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS

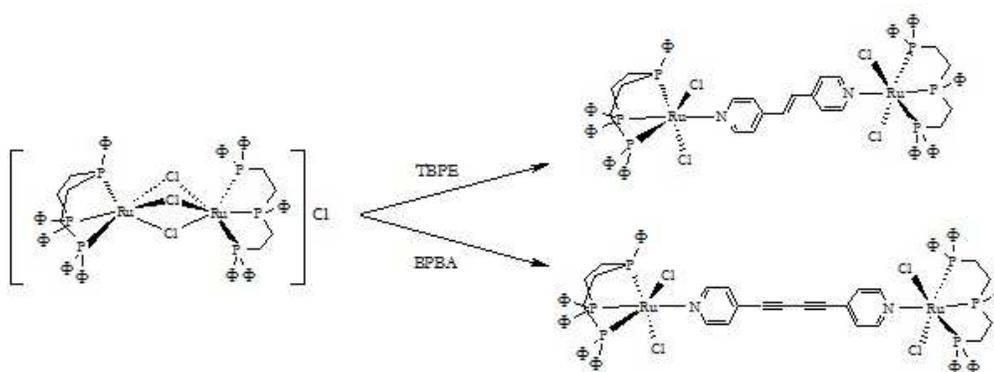
AL EVALUAR LA REACTIVIDAD DEL COMPLEJO DINUCLEAR TETRAPHOS DE HIERRO FRENTE A LOS DIFERENTES SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS, NO ARROJO NINGÚN PRODUCTO, A DIFERENCIA DE LO OBSERVADO CON EL RUTENIO QUE DIO REACCIÓN CON EL TBPE.

IV.3 DISCUSIONES.

IV.3.1 REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS FOSFINA FRENTE A PIRIDINAS CONJUGADAS.

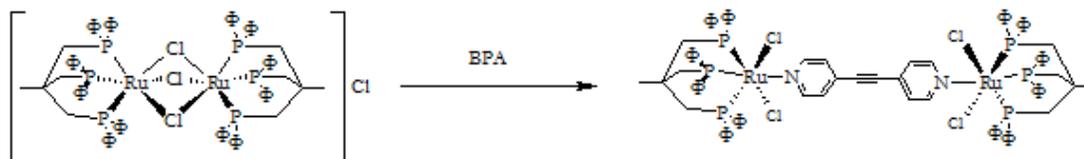
EL ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS POLIDENTADOS DE FÓSFORO Y NITRÓGENO FRENTE A LIGANDOS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS MOSTRÓ DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS ENTRE LOS COMPLEJOS DE HIERRO Y LOS DE RUTENIO. EN EL CASO DE LOS COMPLEJOS DE RUTENIO CON LIGANDOS FOSFINA, SE OBSERVÓ QUE EN TODOS LOS CASOS SE OBTIENEN COMPLEJOS DINUCLEARES CON PUENTE PIRIDÍNICO CONJUGADO, MIENTRAS QUE LOS COMPLEJOS FOSFINA DE HIERRO, SU COMPORTAMIENTO ES CONTRARIO, OBSERVÁNDOSE QUE EN TODOS LOS CASOS, LOS COMPUESTOS FUERON MONONUCLEARES.

LOS COMPLEJOS DE RUTENIO CON EL LIGANDO TRIPHOS-I MUESTRAN DIFERENCIAS ESTRUCTURALES CON RESPECTO A LOS COMPLEJOS CON LOS LIGANDOS TRIPHOS-II Y TETRAPHOS, COMO PUEDE APRECIARSE EN EL ESQUEMA 8, DONDE LA DISPOSICIÓN ESPACIAL DE LOS LIGANDOS EN LA ESTRUCTURA PROPUESTA ES DE MANERA ALTERNADA RESPECTO A LOS FÓSFOROS INDEPENDIENTEMENTE DEL LIGANDO PIRIDÍNICO INSATURADO QUE FUE ESTUDIADO.

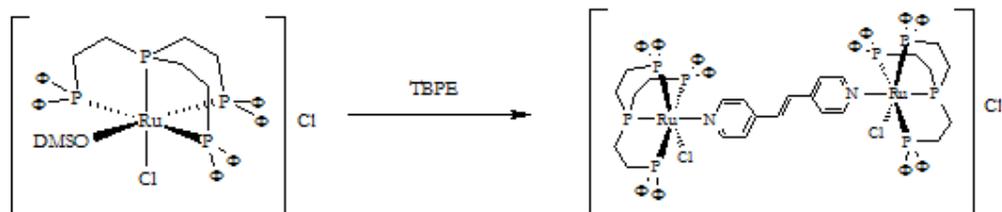


ESQUEMA 8 ESTUDIO DE REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[Ru_2(\mu-Cl)_3(Ph_3P)_6]Cl$ FRENTE A TBPE Y BPBA

EN CONTRAPOSICIÓN, LOS COMPLEJOS CON LIGANDOS TRIPHOS-II Y TETRAPHOS, SE APRECIA DE ACUERDO AL ANÁLISIS DE RMN ^1H Y DE LOS RESULTADOS REPORTADOS EN LA LITERATURA PARA COMPUESTOS PARECIDOS, QUE SE OBTIENE UNA DISPOSICIÓN ECLIPSADA, COMO SE PUEDE APRECIAR EN LOS ESQUEMAS 9 Y 10.



ESQUEMA 9 ESTUDIO DE REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$ FRENTE A BPA

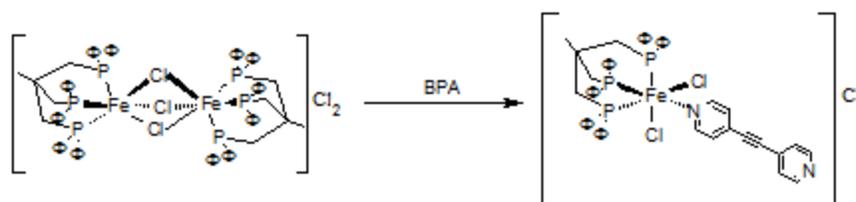


ESQUEMA 10 ESTUDIO DE REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[\text{Ru}(\text{TETRAPHOS})(\text{DMSO})\text{Cl}]\text{Cl}$ FRENTE A TBPE

EL LIGANDO TRIPHOS-I SE COMPORTA COMO UN LIGANDO POLIDENTADO, CAPAZ DE FORMAR QUELATOS, ADICIONALMENTE PUEDE SER CONSIDERADO COMO UN LIGANDO DE CADENA LINEAL ORGANOFOSFORADO, QUE TIENE LA CAPACIDAD DE PERMITIR CIERTA LIBERTAD DE MOVIMIENTO A TRAVÉS DE LOS FÓSFOROS TERMINALES, ESTO PUEDE DE ALGUNA MANERA DISMINUIR EL EFECTO QUELATO, SI SE COMPARA CON EL TRIPHOS-II Y TETRAFOS, QUE POR LA NATURALEZA DE LA RAMIFICACIÓN AUMENTA EL EFECTO QUELATO Y GENERA UN ARREGLO ESPACIAL DEFINIDO.

ES DE RESALTAR QUE AL CROMATOGRAFIAR EL CRUDO DE LA REACCIÓN DE LOS COMPLEJOS DERIVADOS DE TRIPHOS-I, SE ENCONTRÓ UNA MEZCLA DE AMBOS ISÓMEROS, SIENDO EL MAYORITARIO LA FORMA ALTERNADA.

POR OTRA PARTE, EN LOS COMPLEJOS DE HIERRO SE OBSERVA UNA PARTICULARIDAD, CUANDO SE UTILIZA EL COMPLEJO DE HIERRO CON EL LIGANDO TRIPHOS-I SE OBSERVA LA INSERCIÓN DE 2 PIRIDINAS CONJUGADAS, MIENTRAS QUE CUANDO EL COMPLEJO UTILIZADO ES EL QUE TIENE LIGANDO TRIPHOS-II EL COMPLEJO OBTENIDO ES MONOSUSTITUIDO, COMO SE EVIDENCIA EN LOS ESQUEMAS 11 Y 12.



ESQUEMA 11 ESTUDIO DE REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}$ FRENTE A BPA



ESQUEMA 12 ESTUDIO DE REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}$ FRENTE A BPA

ESTE COMPORTAMIENTO PUEDE SER CONSECUENCIA DE QUE LA FOSFINA TRIPHOS-II OFRECE UN MAYOR IMPEDIMENTO ESTÉRICO QUE LA FOSFINA TRIPHOS-I, ADICIONALMENTE, LA CAPACIDAD DEL TRIPHOS-I A EXPERIMENTAR MOVILIDAD DE LOS FÓSFOROS TERMINALES, PUEDE GENERAR SITIOS VACANTES CAPACES DE SER OCUPADOS POR LAS BIPIRIDINAS CONJUGADAS, COMO SE PUEDE APRECIAR EN LA PROPUESTA MECANÍSTICA ILUSTRADA EN LA FIGURA 108 Y DE ESTA MANERA PODER OBTENER COMPLEJOS CON ESTRUCTURAS COMO LA MOSTRADA EN EL ESQUEMA 12.

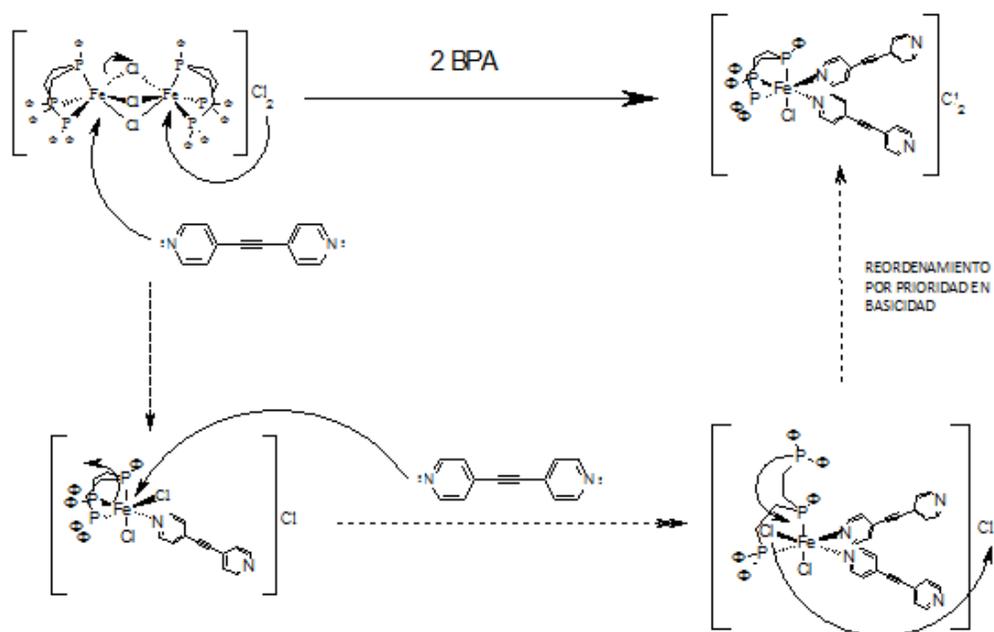


FIGURA 108 PROPUESTA DE MECANISMO PARA LA OBTENCIÓN DEL COMPLEJO $[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-I})(\text{BPA})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$

CON EL LIGANDO TETRAPHOS NO SE OBTUVO REACTIVIDAD EN LAS CONDICIONES DE REACCIÓN TRABAJADAS, EN ESTE CASO EL IMPEDIMENTO ESTÉRICO ES MAYOR QUE EN LOS CASOS ANTERIORES, LO CUAL PODRÍA SER LA CAUSA DE SU BAJA REACTIVIDAD FRENTE A LAS PIRIDINAS CONJUGADAS.

EN SÍNTESIS, LA REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS ORGANOFOSFORADOS FRENTE A LOS SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS SE PUEDE ESTABLECER ASÍ: $\text{TRIPHOS-I} > \text{TRIPHOS-II} > \text{TETRAPHOS}$.

IV.3.2 COMPLEJOS CON POTENCIAL ACTIVIDAD EN ÓPTICA NO LINEAL.

BASADO EN LO ESTABLECIDO EN LA PROPUESTA ORIGINAL PARA LA ELABORACIÓN DE COMPLEJOS ESTRUCTURADOS POTENCIALMENTE ACTIVOS EN ONL, SE PUEDE ESTABLECER QUE DE TODOS LOS COMPUESTOS OBTENIDOS DE FE Y RU, SOLO UN COMPUESTO DE HIERRO, EL COMPLEJO $[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-II})(\text{BPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, PUEDE SER CAPAZ DE REACCIONAR CON UN SISTEMA ACEPTOR DE ELECTRONES Y MANTENER LA ASIMETRÍA, REQUISITO INDISPENSABLE EN LOS SISTEMAS ESTRUCTURADOS ACTIVOS EN ÓPTICA NO LINEAL.

EN ESTE ORDEN DE IDEAS, INFRACTUOSOS FUERON LOS INTENTOS DE EVALUAR LA REACTIVIDAD DE ESTE COMPLEJO FRENTE A SISTEMAS CAPACES DE ACEPTAR DENSIDAD ELECTRÓNICA, ES DE RESALTAR QUE FUERON UTILIZADOS COMO ACEPTORES DE DENSIDAD ELECTRÓNICA LOS AGREGADOS METÁLICOS DE OSMIO, LOS CUALES MUESTRAN REACTIVIDAD FRENTE A LOS SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS.

LA PREMISA QUE SUSTENTABA DE QUE ESTOS SISTEMAS ESTRUCTURADOS PUEDAN MOSTRAR LA CAPACIDAD TRANSFERENCIA DE CARGA, LO REPORTA BALZANI Y COLABORADORES⁵⁷, QUIENES SEÑALAN LA TRANSFERENCIA DE ELECTRONES EN MOLÉCULAS ESTRUCTURADAS CON COMPLEJOS PIRIDÍNICOS DE RUTENIO, UNIDOS ENTRE SÍ POR CADENAS AROMÁTICAS CONJUGADAS, LA TRANSFERENCIA DE CARGA ES EL REQUISITO FUNDAMENTAL PARA QUE UN COMPUESTO MUESTRE ACTIVIDAD ÓPTICA NO LINEAL, POR LO TANTO ES DE ESPERAR QUE LOS COMPLEJOS ESTRUCTURADOS OBTENIDOS SEAN POTENCIALMENTE ACTIVOS EN ÓPTICA NO LINEAL.

POR OTRA PARTE, SE APRECIA QUE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS AL EVALUAR LOS COMPLEJOS ORGANOFOSFORADOS DE RUTENIO FRENTE A LA BIPYRIDINAS INSATURADAS, EN TODOS LOS CASOS SE OBSERVA LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DINUCLEARES CON PUENTES PIRIDINICOS, Y DE ACUERDO A LOS ESPECTROS DE IRTF, LOS CUALES REPRESENTAN UNA MEDIDA DE LA FUERZA DEL ENLACE, SE PUEDE CONSIDERAR QUE EXISTE UNA TRANSFERENCIA DE CARGA A TRAVÉS DEL SISTEMA CONJUGADO. SI SE EVALUAN LAS FRECUENCIAS $\nu\text{P-CH}_2$, $\nu\text{P-}\Phi$, $\nu\text{C=N}$, $\nu\text{C=C}$ Y $\nu\text{C}\equiv\text{C}$, PODEMOS ENCONTRAR EVIDENCIAS DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA EN LOS SISTEMAS ESTRUCTURADOS OBTENIDOS.

TABLA 22 COMPARACIÓN DE FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN EN ESPECTROS DE IRTF PARA SISTEMAS ESTRUCTURADOS DE FE Y RU CON PIRIDINAS CONJUGADAS

	COMPUESTO	V (P-CH ₂) (cm ⁻¹)	V (P-Ø) (cm ⁻¹)	V (C=N) (cm ⁻¹)	V (C=C) (cm ⁻¹)	V (C≡C) (cm ⁻¹)
LIGANDOS	TRIPHOS-I	1434	1481		1655	
	TRIPHOS-II	1433	1479		1665	
	TETRAPHOS	1431	1487		1655	
	TBPE			1499	1625	
	BPA			1500	1676	2150
	BPBA			1520	1672	2160
COMPLEJOS ORGANOFOSFORADOS	[Ru ₂ (μ-Cl) ₃ (TRIPHOS-I) ₂]Cl	1435	1487		1638	
	[Ru ₂ (μ-Cl) ₃ (TRIPHOS-II) ₂]Cl	1434	1485		1622	
	[RuCl ₂ (TETRAPHOS)(ME ₂ SO)]Cl	1434	1485		1637	
SISTEMAS ESTRUCTURADOS	Ru ₂ (μ-TBPE)(TRIPHOS-I) ₂ Cl ₂	1434	1486	1556	1596	
	Ru ₂ (μ-BPBA)(TRIPHOS-I) ₂ Cl ₂	1435	1486	1538	1585	2230
	Ru ₂ (μ-BPA)(TRIPHOS-II) ₂ Cl ₂	1412	1500	1542	1597	2224
	[Ru ₂ (μ-TBPE)(TETRAPHOS) ₂ Cl ₂]Cl	1415	1499	1553	1597	

EN LA TABLA 22 SE MUESTRA LAS FRECUENCIAS ν_{P-CH_2} , $\nu_{P-\Phi}$, $\nu_{C=N}$, $\nu_{C=C}$ Y $\nu_{C\equiv C}$, PARA LOS LIGANDOS LIBRES, COMPLEJOS ORGANOFOSFORADOS Y SISTEMAS ESTRUCTURADOS DE RUTENIO, EN ELLA SE PUEDE APRECIAR QUE LA FRECUENCIA ν_{P-CH_2} NO MUESTRA VARIACIONES SIGNIFICATIVAS AL COMPARAR LOS SISTEMAS ESTRUCTURADOS DE RU CON LOS COMPLEJOS DINUCLEARES CON PUENTE DE CLORO Y CON LOS LIGANDOS LIBRES.

SIN EMBARGO, LAS BANDAS CORRESPONDIENTES A LA FRECUENCIA $\nu_{P-\Phi}$, $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N}$ Y $\nu_{C\equiv C}$ MUESTRAN DESPLAZAMIENTOS SIGNIFICATIVOS. EN LOS COMPLEJOS DERIVADOS DEL LIGANDO TRIPHOS-I SOLO SE EVIDENCIAN CAMBIOS EN LAS FRECUENCIAS $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N}$ Y $\nu_{C\equiv C}$, ESTO SE PUEDE SER CONSECUENCIA DE UN

EFFECTO DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA DEL METAL AL LIGANDO PIRIDÍNICO, LO QUE INDUCE UN AUMENTO EN LA VIBRACIÓN DEL ENLACE, DEBIDO AL AUMENTO DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA SOBRE EL MISMO, ES DE HACER NOTAR, LA POCA VARIACIÓN EN LAS FRECUENCIAS ν_{P-CH_2} Y $\nu_{P-\Phi}$, NO SE VEN AFECTADAS, QUE ES CONSECUENCIA DE AUSENCIA DE TRANSFERENCIA DE CARGA ENTRE EL METAL Y EL LIGANDO FOSFINA.

PARA LOS COMPLEJOS DERIVADOS DEL LIGANDO TRIPHOS-II Y TETRAPHOS SE OBSERVAN CAMBIOS SIGNIFICATIVOS EN TODAS LAS FRECUENCIAS ANTES SEÑALADAS, SEGÚN EL CASO, ESTE COMPORTAMIENTO PERMITE SUPONER TRANSFERENCIA DE CARGA DEL LIGANDO FOSFINA AL LIGANDO PIRIDÍNICO A TRAVÉS DEL METAL, COMO SE MUESTRA EN LA FIGURA 109, OBSERVANDO UNA DISMINUCIÓN DE LA $\nu_{C=C}$ Y UN AUMENTO EN LAS FRECUENCIAS $\nu_{P-\Phi}$, $\nu_{C=N}$ Y $\nu_{C\equiv C}$, LO CUAL AVALA QUE EXISTE CONJUGACIÓN ELECTRÓNICA EN EL SISTEMA.

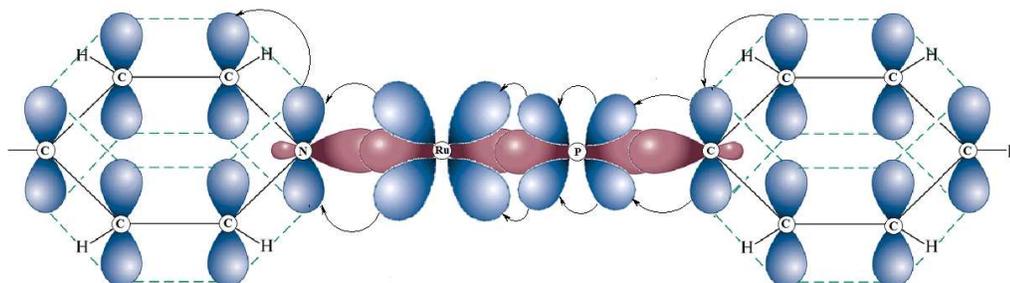


FIGURA 109 DIAGRAMA DE FLUJO ELECTRÓNICO ENTRE EL LIGANDO PIRIDÍNICO, EL METAL Y LA FOSFINA.

EN TAL SENTIDO, ESTE FLUJO ELECTRÓNICO PUEDE SER UNA EXPLICACIÓN VÁLIDA PARA EL CORRIMIENTO DE LAS BANDAS EN LOS DISTINTOS ESPECTROS EVALUADOS.

AL COMPARAR EL COMPORTAMIENTO DE LOS DERIVADOS FOSFÍNICOS, SE OBSERVA UNA DIFERENCIA SUSTANCIAL ENTRE EL LIGANDO TRIPHOS-I Y LOS LIGANDOS TRIPHOS-II Y TETRAPHOS, EN EL PRIMER CASO NO SE EVIDENCIA TRANSFERENCIA DE CARGA METAL-LIGANDO FOSFINA, ESTO PUEDE DEBERSE A QUE ESTE LIGANDO NO TENGA LA DISPOSICIÓN ESPACIAL ADECUADA PARA QUE LA SIMETRÍA PERMITA LA SUPERPOSICIÓN ORBITAL Y SE COMPLETE LA CONJUGACIÓN DEL SISTEMA.

ES DE HACER NOTAR, QUE LAS SEIS ESPECIES OBTENIDAS EN EL ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS FOSFINAS CON HIERRO Y RUTENIO ARROJARON DERIVADOS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS CON ESTRUCTURAS NO REPORTADAS PREVIAMENTE EN LA LITERATURA, QUE ADEMÁS PUEDEN SER COMPUESTOS POTENCIALMENTE ACTIVOS ÓPTICA NO LINEAL, TAMBIÉN PODRÍAN SER ESTUDIADOS COMO CATALIZADORES EN DIFERENTES TIPOS DE REACCIONES, OFRECIENDO POR SU GRAN TAMAÑO UNA BUENA OPCIÓN EN EL CAMPO SUPRAMOLECULAR.

IV.4 CONCLUSIONES

EL ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO CON LIGANDOS FOSFINA FRENTE A SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS GENERÓ ESPECIES MONONUCLEARES, $[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-I})(\text{BPA})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ Y $[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-II})(\text{BPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, EN EL CASO DEL COMPLEJO CON EL LIGANDO TETAPHOS NO SE EVIDENCIO REACCIÓN, PARA ESTOS COMPLEJOS LA NATURALEZA DEL LIGANDO FUE DETERMINANTE EN LA REACTIVIDAD, EL LIGANDO TRIPHOS-I PERMITE MOVILIDAD DE LOS FÓSFOROS TERMINALES, LO QUE PERMITIÓ LA INSERCIÓN DE DOS LIGANDOS BPA, EL TRIPHOS-II NO TIENE MOVILIDAD Y PRESENTA MAYOR IMPEDIMENTO ESTÉRICO, POR LO QUE EL COMPLEJO OBTENIDO SE OBTIENE CON UN LIGANDO BPA, POR ÚLTIMO, EL LIGANDO TETRAPHOS NO MUESTRA REACTIVIDAD FRENTE A LAS PIRIDINAS CONJUGADAS, DEBIDO A QUE EL IMPEDIMENTO ESTÉRICO ES MAYOR.

LOS COMPLEJOS DE RUTENIO CON LIGANDOS FOSFINA MUESTRAN GRAN REACTIVIDAD FRENTE A LAS PIRIDINAS CONJUGADAS, OBTENIÉNDOSE EN TODOS LOS CASOS ESPECIES DINUCLEARES CON PUENTES DE PIRIDÍNICOS CONJUGADOS, LA DIFERENCIA DE REACTIVIDAD EN COMPARACIÓN CON LOS COMPLEJOS DE HIERRO ES CAUSADA POR LA DIFERENCIA DE TAMAÑO ENTRE LOS CENTROS METÁLICOS.

LOS COMPLEJOS OBTENIDOS CON EL LIGANDOS TRIPHOS-I MUESTRAN DIFERENCIAS ESTRUCTURALES RESPECTO A LOS COMPLEJOS OBTENIDOS CON EL LIGANDO TRIPHOS-II, ENCONTRANDO EN EL PRIMER CASO QUE LOS FOSFOROS TIENEN UNA DISPOSICIÓN ALTERNADA, MIENTRAS QUE EN EL SEGUNDO CASO, LA DISPOSICIÓN ES ECLIPSADA, MANTENIENDO EL MISMO PATRÓN MOSTRADO PARA LOS COMPLEJOS DE PARTIDA.

EL ESTUDIO DE REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[\text{Fe}(\text{TRIPHOS-II})(\text{BPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ FRENTE A AGREGADOS METÁLICOS DE OSMIO NO MOSTRÓ REACTIVIDAD EN LAS CONDICIONES DE REACCIÓN UTILIZADAS.

EL ORDEN DE REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS ORGANOFOSFORADOS FRENTE A LOS SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS ES TRIPHOS-I > TRIPHOS-II > TETRAPHOS.

TODAS LOS SISTEMAS ESTRUCTURADOS OBTENIDOS UTILIZANDO COMO CENTRO METÁLICO AL RUTENIO, SON ESPECIES POTENCIALMENTE ACTIVAS EN ÓPTICA NO LINEAL, YA QUE PRESENTAN LA CONFORMACIÓN ADECUADA Y MUESTRAN EVIDENCIAS DE TRANSFERENCIA DE CARGA DE ACUERDOS A LOS ANÁLISIS DE IRTF REALIZADOS.

CAPÍTULO V

ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS CORONA DE NITRÓGENO FRENTE A SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS

EN ESTE CAPÍTULO SE REPORTA EL ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS CORONA DE NITRÓGENO, QUE PUEDEN MOSTRAR CARACTERÍSTICAS ACEPTORAS O DADORAS DE DENSIDAD ELECTRÓNICA, FRENTE A LOS SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS TBPE, BPA Y BPBA, QUE PUEDEN ACTUAR COMO PUENTE DE DENSIDAD ELECTRÓNICA.

V.1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.

V.1.1. COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN CON LIGANDOS CORONA DE NITRÓGENO.

AUNQUE LOS COMPUESTOS LINEALES QUE CONTIENEN ENLACES ÉTERES SECUENCIALES HAN OCUPADO UNA POSICIÓN IMPORTANTE EN QUÍMICA DESDE EL SIGLO XX, SOLAMENTE EN LAS TRES ÚLTIMAS DÉCADAS LOS POLIÉTERES MACROCÍCLICOS Y SUS ANÁLOGOS HAN EJERCIDO UN IMPACTO EXTRAORDINARIO EN LA COMUNIDAD CIENTÍFICA. LAS PROPIEDADES CONVENCIONALES DE LOS POLIÉTERES ACÍCLICOS NO PERMITÍAN ANTICIPAR LA EXTRAORDINARIA CAPACIDAD DE FORMAR COMPLEJOS DE SUS HOMÓLOGOS CÍCLICOS.

GENERALMENTE LA SÍNTESIS DE NUEVAS SUSTANCIAS O EL DESCUBRIMIENTO DE FENÓMENOS DESCONOCIDOS EN LAS CIENCIAS PURAS CONDUCEN INMEDIATAMENTE A LA BÚSQUEDA DE APLICACIONES SEGUIDAS DEL DESARROLLO Y USO DE PRODUCTOS O PROCESOS INNOVADORES. MUCHOS CIENTÍFICOS HAN CENTRADO SU ATENCIÓN EN LOS COMPUESTOS CORONA, PUESTO QUE SUS CARACTERÍSTICAS ESPECIALES PUEDEN JUGAR UN PAPEL MUY IMPORTANTE EN EL DESARROLLO DE LA FRONTERA ENTRE LA QUÍMICA SINTÉTICA Y LAS CIENCIAS DE LA VIDA.

PREVIO AL DESCUBRIMIENTO DE LOS ÉTERES CORONA, LA LITERATURA CIENTÍFICA ESTÁ PLAGADA DE REFERENCIAS A POLIÉTERES MACROCÍCLICOS. OBIAMENTE, LOS AUTORES DE LOS TRABAJOS NO SE PERCATARON DE LA POTENCIALIDAD DE LOS COMPUESTOS CUYA SÍNTESIS DESCRIBIERON.

HOY EN DÍA NO SE HA APORTADO UNA DEFINICIÓN ESTRICTA DE LAS ESTRUCTURAS QUÍMICAS QUE SE PUEDEN AGRUPAR BAJO EL NOMBRE DE GENÉRICO DE COMPUESTOS CORONA, QUE EN PRINCIPIO SE PUEDEN DESCRIBIR GENERALMENTE COMO COMPUESTOS MACROCÍCLICOS QUE POSEEN EN SU ESTRUCTURA ÁTOMOS DE O, N, Ó S COMO DONANTES DE ELECTRONES Y QUE TIENEN LA PROPIEDAD DE INCORPORAR CATIONES EN SU CAVIDAD. LOS COMPUESTOS MULTICÍCLICOS CON UNO O MÁS ANILLOS TAMBIÉN SE PUEDEN CONSIDERAR COMO COMPUESTOS CORONA. EN UN SENTIDO AMPLIO, A ESTOS COMPUESTOS TAMBIÉN SE LOS DENOMINA EN OCASIONES COMPUESTOS MACROCÍCLICOS MULTIDENTADOS, O MACROHETEROCICLOS.

EL CRECIENTE INTERÉS HACIA ESTOS COMPUESTOS COMO LIGANDOS ESTÁ ASOCIADA AL EFECTO MACROCÍCLICO, EL CUAL HACE REFERENCIA AL INCREMENTO DE LA ESTABILIDAD DE UN SISTEMA QUE CONTENGA UN LIGANDO MACROCÍCLICO N DENTADO EN COMPARACIÓN CON UN LIGANDO N DENTADO DE CADENA ABIERTA MÁS SIMILAR, ESTO SE EVIDENCIA EN LOS COMPUESTOS REPORTADOS POR MARGERUM Y COLABORADORES¹⁰⁵ SOBRE ESTE TÓPICO.

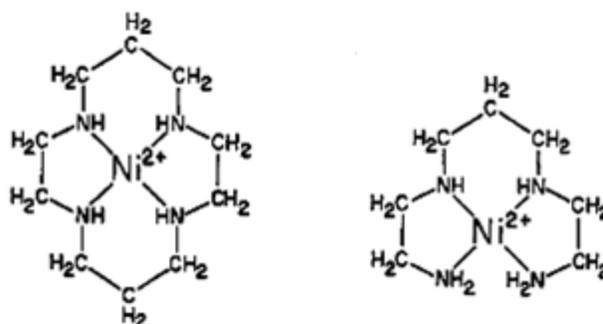
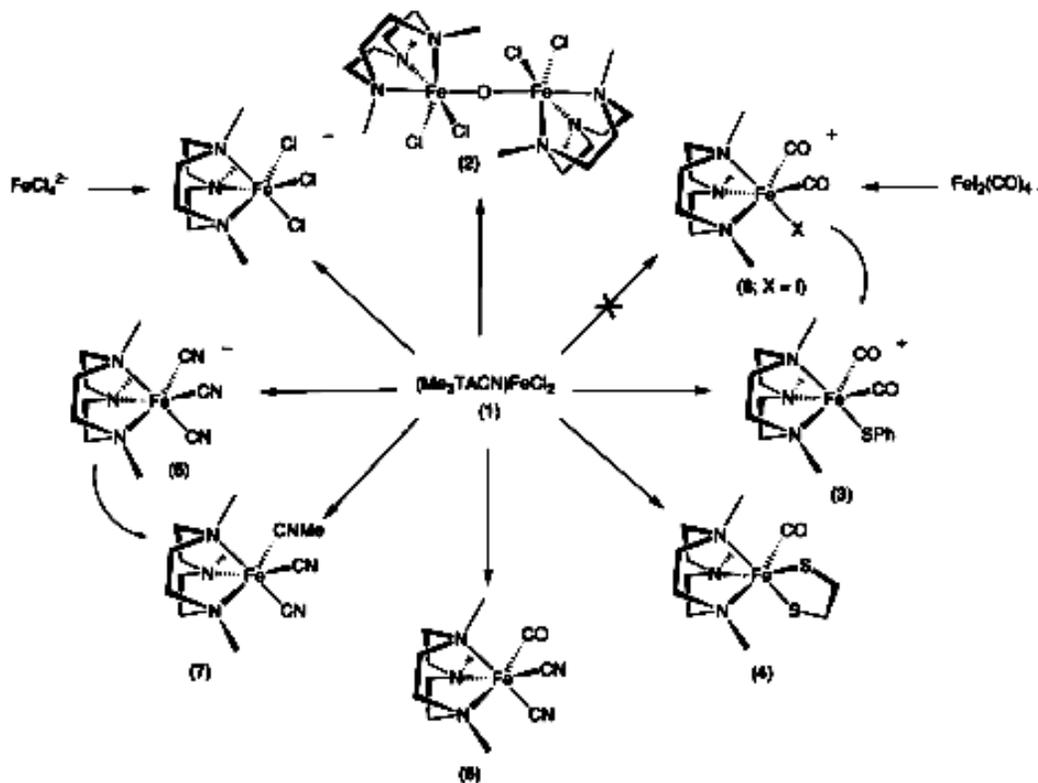


FIGURA 110 COMPUESTOS REPORTADOS POR MARGERUM Y COLABORADORES¹⁰⁵

EN ESTE SENTIDO SE HAN INVESTIGADO LOS MECANISMOS DE COORDINACIÓN DE IONES METÁLICOS A DERIVADOS DE PORFIRINAS, COMO HEMOGLOBINA Y CLOROFILA. LOS DERIVADOS DE PORFIRINA TIENEN UN ESQUELETO COMPUESTO POR AMINAS CÍCLICAS CON NITRÓGENO COMO ÁTOMOS DONORES QUE PRESENTAN AFINIDAD HACIA CATIONES BLANDOS COMO IONES DE METALES DE TRANSICIÓN Y DE METALES VOLUMINOSOS, PUESTO QUE EL NITRÓGENO SE COMPORTA COMO BASE. LOS ENLACES QUE SE ESTABLECEN ENTRE ESTE TIPO DE COMPUESTOS Y METALES DE TRANSICIÓN SON COORDINATIVOS, MIENTRAS QUE LOS ÉTERES CORONA FORMAN COMPLEJOS MEDIANTE INTERACCIONES IÓN-DIPOLO CON CATIONES DUROS COMO LOS DEL GRUPO 1 Y 2. HASTA EL DESCUBRIMIENTO DE LOS COMPUESTOS CORONA SE DESCONOCÍA QUE LOS CATIONES DUROS PUDIERAN FORMAR ESTE TIPO DE ENLACES. LA HABILIDAD DE LOS COMPUESTOS CORONA PARA ACOMPLEJAR SELECTIVAMENTE DETERMINADOS CATIONES LES CONVIERTE EN POTENCIALES SENSORES EN TÉCNICAS DE ANÁLISIS CUANTITATIVA DE CATIONES. ESTA CAPACIDAD DE INTERACCIÓN IÓN-DIPOLO DE LOS GRUPOS DADORES DE LOS COMPUESTOS CORONA CON DETERMINADOS IONES ES ADEMÁS LA BASE DEL EMPLEO DE LOS MISMOS EN DIVERSAS TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN Y TRANSPORTE DE CATIONES.

EN EL 2000, MORELAND Y COLABORADORES¹⁰⁶ SINTETIZARON COMPLEJOS DE FE(II), FE(III) Y FE(IV), CON EL LIGANDO 1,4,7-TRIMETIL-1,4,7-TRIAZACICLONONANO DONDE SE OBTIENEN ESPECIES SALINAS DE COMPLEJOS MONONUCLEARES Y DINUCLEARES, SIMILARES A LOS TRABAJADOS EN ESTE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN.



ESQUEMA 13 DE COMPLEJOS DERIVADOS DE $(\text{ME}_3\text{TACN})\text{FeCl}_2$ ¹⁰⁶

RECIENTEMENTE MOUNTFORD Y CLOT^{107,108}, REPORTARON LA SÍNTESIS Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE ALQUIL COMPLEJOS DE TITANIO CON LIGANDOS TIPO CORONA DE NITRÓGENO.

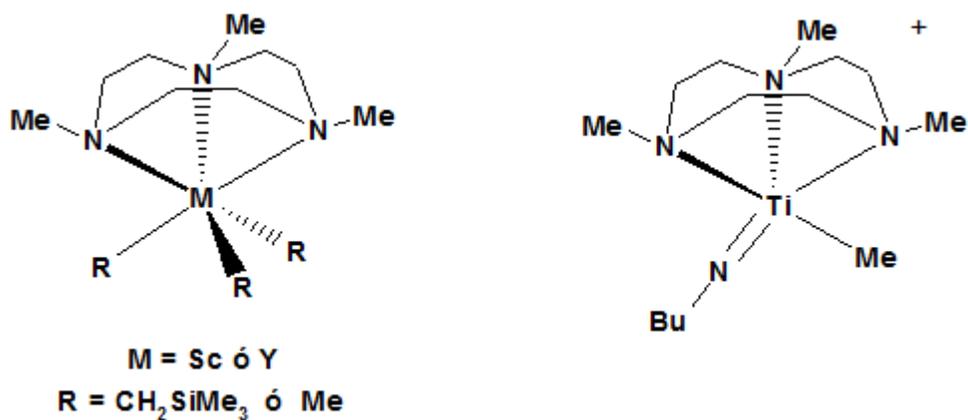


FIGURA 111 COMPUESTOS REPORTADOS POR MOUNTFORD Y CLOT^{107,108}

EN 1994, SHELDRIK Y LANDGRAFE¹⁰⁹ SINTETIZARON EL COMPLEJO $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})([9]\text{ANES}_3\text{-K}^3\text{S})$, DONDE $[9]\text{ANES}_3\text{-K}^3\text{S}$ ES 1,4,7-TRITIAICLONONANO, DONDE EMPLEARON ESTE COMPUESTO COMO MATERIAL DE PARTIDA PARA LA SÍNTESIS DE COMPLEJOS TIPO SÁNDWICH.

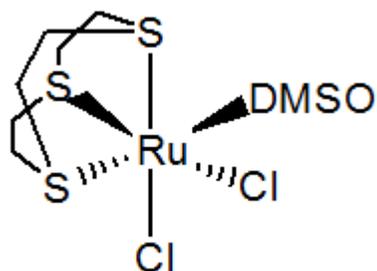
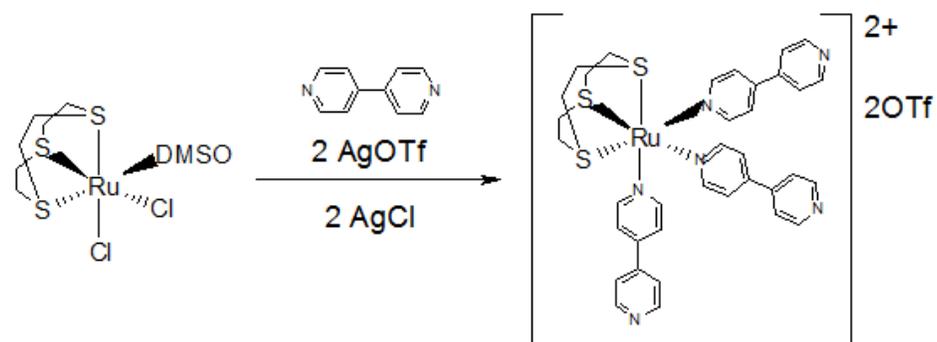


FIGURA 112 COMPUESTO DE $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})([9]\text{ANES}_3\text{-K}^3\text{S})$ SINTETIZADO POR SHELDRIK Y COLABORADORES¹⁰⁹

EN 1998, ROCHE Y COLABORADORES¹¹⁰ SINTETIZAN EL COMPLEJO DE RUTENIO CON EL SISTEMA DE LA CORONA DE AZUFRE CON SISTEMAS PIRIDÍNICOS CONJUGADOS COMO SE MUESTRA EN LA REACCIÓN 1 Y OBTENER UN CUBO SUPRAMOLECULAR.



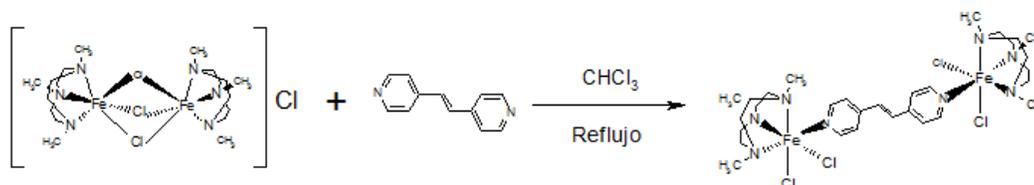
ESQUEMA 14 ESQUEMA DE REACCIÓN DEL $[[[9]ANES_3]Ru(DMSO)Cl_2]^{110}$

V.2 RESULTADOS.

V.2.1 ESTUDIO REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON EL LIGANDO 1,4,7-TRIMETIL-1,4,7-TRIAZACICLONONANO FRENTE AL LIGANDO PIRIDÍNICO CONJUGADO TBPE.

V.2.1.1 OBTENCIÓN DEL COMPLEJO TETRACLORO BIS(1,4,7-TRIMETIL-1,4,7-TRIAZACICLONONANO)- μ -1,2-BIS-(4-PIRIDIL)ETILENO HIERRO(II) HIERRO(III) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-TBPE})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2\text{Cl}_4]\text{Cl}$.

LA SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-TBPE})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2\text{Cl}_4]\text{Cl}$ SE GENERA POR LA REACCIÓN ENTRE EL LIGANDO TBPE Y EL COMPLEJO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2$ EN CLOROFORMO, Y DA COMO RESULTADO UN SÓLIDO DE COLOR VERDE CLARO, QUE MOSTRÓ UNA SOLUBILIDAD MUY POBRE EN LOS SOLVENTES DE USO CONVENCIONAL, AL TOMAR EL ESPECTRO DE RMN ^1H SE OBSERVAN SEÑALES ANCHAS Y DE BAJA RESOLUCIÓN, LO QUE NUEVAMENTE NOS CONDUCE A PENSAR EN CARACTERÍSTICAS PARAMAGNÉTICAS.



ECUACIÓN 10 SÍNTESIS DEL $[\text{Fe}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2$

EL ESPECTRO DE IRFT (FIGURA 111) PRESENTA BANDAS DÉBILES POR ENCIMA DE 3000 SE PUEDEN ASIGNAR A $\nu\text{CSP}^2\text{-H}$ E INDICAN COORDINACIÓN DE LA BIPRIDINA. DE 2963 cm^{-1} A 2880 cm^{-1} UNA SERIE DE BANDAS DE POCA INTENSIDAD CORRESPONDIENTES A $\nu\text{CSP}^3\text{-H}$. EN 1627 cm^{-1} UNA BANDA DE INTENSIDAD MEDIA QUE SE PUEDE ATRIBUIR AL ESTIRAMIENTO DE LOS ENLACES $\nu\text{C}=\text{C}$ Y $\nu\text{C}=\text{N}$ DEL LIGANDO COORDINADO, ENTRE 1411 cm^{-1} Y 1261 cm^{-1} SE ENCUENTRAN LAS DEFORMACIONES DE LOS ENLACES CARBONO HIDRÓGENO δCH_2 Y δCH_3 . LA BANDA DE 1193 cm^{-1} $\nu\text{C-N}$. AL COMPARARLO CON EL ESPECTRO DEL COMPLEJO DE PARTIDA (FIGURA 69) SE OBSERVA LA APARICIÓN DE BANDAS POR ENCIMA DE 3000 cm^{-1} , LAS CUALES CORRESPONDEN A FRECUENCIAS DE ENLACES C-H ASOCIADOS A DOBLES ENLACES, LOS CUALES SOLO SE ENCUENTRAN EN LA PIRIDINA CONJUGADA.

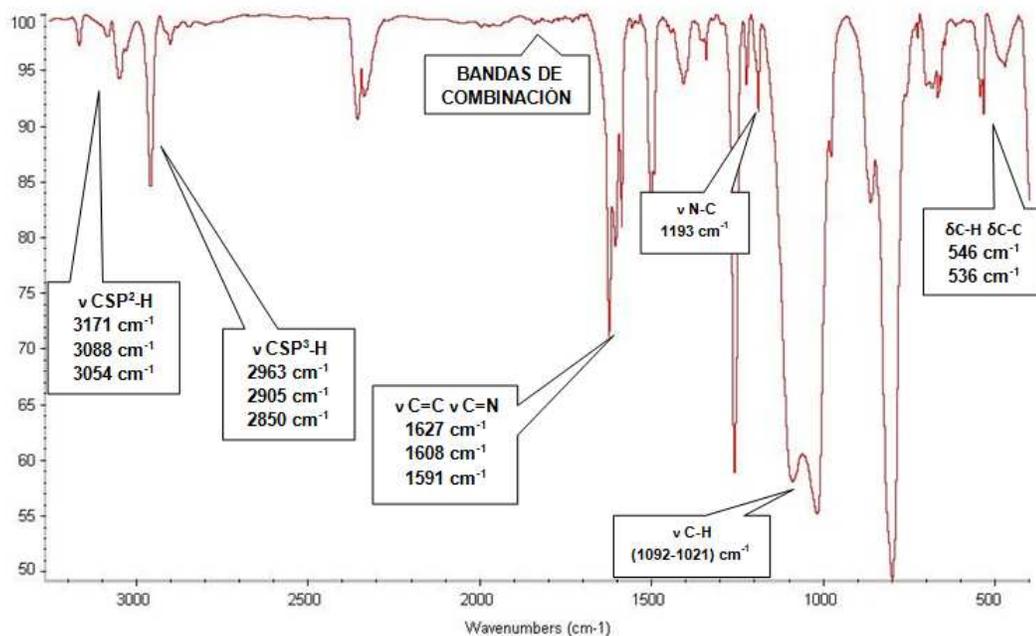


FIGURA 113 ESPECTRO DE IRFT DEL $[\text{Fe}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2$

EL ESPECTRO MASAS (FIGURA 112) TOMADO EN UNA MEZCLA TETRAHIDROFURANO-ACETONITRILO MUESTRA EN 779,38 M/Z UNA MASA QUE CONCUERDA, CON LA ESPECIE DINUCLEAR EN LA QUE UN LIGANDO TBPE SE COORDINA A DOS CENTROS METÁLICOS. ES DE NOTAR QUE EN ESTE ESPECTRO SE ENCUENTRAN PICOS CORRESPONDIENTES A LOS LIGANDOS TBPE Y $\text{Me}_3(\text{TACN})$ A M/Z= 180 Y 170 RESPECTIVAMENTE. EXISTEN OTROS PICOS IMPORTANTES DERIVADOS DEL FRACCIONAMIENTO DEL PICO DEL IÓN MOLECULAR QUE SE MUESTRAN EN LA TABLA 26.

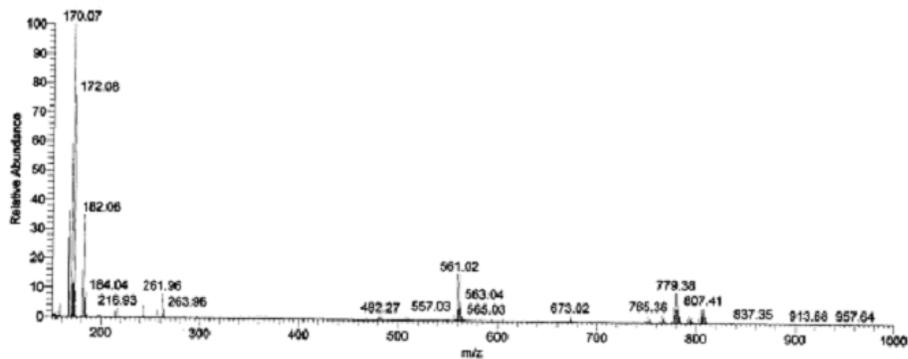
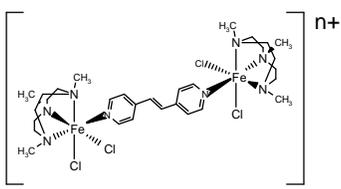


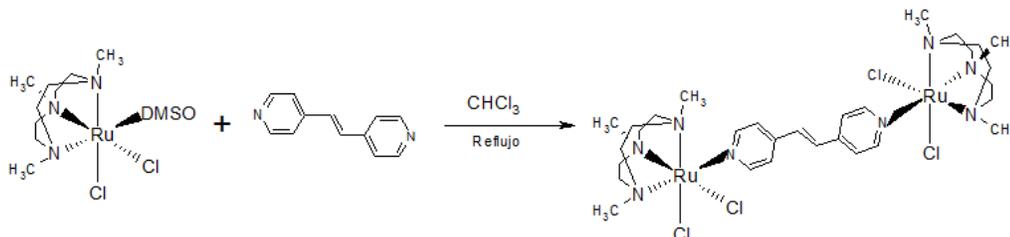
FIGURA 114 ESPECTRO DE MASAS DEL $[\text{Fe}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2$

TABLA 23 FRAGMENTOS MOSTRADOS EN EL ESPECTRO DE MASAS DEL $[\text{Fe}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2$

MASAS (m/z)		
 <p style="text-align: center;">(M^+)</p>	$[\text{Fe}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{TMTACN})_2]$	779
	$\text{M}^+ - \text{CH}_3$	765
	$\text{M}^+ - 3\text{Cl}$	673
	$\text{M}^+ - 4\text{Cl} - 5 \text{CH}_3$	561
	$\text{M}^+ - \text{TMTACN} - \text{Cl} - \text{CH}_3$	557
	$\text{M}^+ - \text{TMTACN} - 2\text{Cl} - \text{Fe}$	482
	$\text{M}^+ - \text{TMTACN} - 3\text{Cl} - \text{CH}_3 - \text{Fe} - \text{TBPE}$	261
	$\text{M}^+ - \text{TMTACN} - 4\text{Cl} - \text{CH}_3 - \text{Fe} - \text{TBPE}$	216
	TBPE	182
	TMTACN	170

V.2.1.2 OBTENCIÓN DEL COMPLEJO DICLORO(1,4,7-TRIMETIL-1,4,7-TRIAZACICLO NONANO)- μ -1,2-BIS-(4-PIRIDIL)ETILENO DIRUTENIO $Ru_2(\mu-TBPE)(Me_3TACN)_2Cl_4$.

LA REACCIÓN ENTRE EL COMPLEJO $[Ru(Me_3TACN)Cl_2(DMSO)]$ Y EL TBPE EN REFLUJO DE CLOROFORMO, PRODUCE UN SÓLIDO DE COLOR VIOLETA, CON UN 70.34% DE RENDIMIENTO (ECUACIÓN 9).



ECUACIÓN 11 SÍNTESIS DEL COMPLEJO DE RUTENIO CON LIGANDOS TIPO CORONA DE NITRÓGENO.

EL ESPECTRO DE INFRARROJO DEL SÓLIDO AISLADO (FIGURA 119), PRESENTA UNA BANDA DÉBIL A 3014 cm^{-1} DEBIDA A LAS FRECUENCIAS DE ESTIRAMIENTO ν_{Csp^2-H} DEL LIGANDO TBPE. ADEMÁS, SE PRESENTAN VARIAS BANDAS DÉBILES ENTRE $(2932\text{ Y }2812)\text{ cm}^{-1}$ CARACTERÍSTICAS DE ν_{Csp^3-H} . EN 1653 cm^{-1} SE OBSERVA LA BANDA DE ESTIRAMIENTO $\nu_{C=C}$ DEL TBPE COORDINADO. ENTRE $(1466\text{ Y }1211)\text{ cm}^{-1}$, SE ENCUENTRA LA FRECUENCIA ν_{C-N} PARA AMINAS TERCIARIAS. LAS BANDAS DE ABSORCIÓN ENTRE $1101\text{ Y }1015\text{ cm}^{-1}$ PUEDEN SER ATRIBUIDAS A LAS δ_{CH_2} Y δ_{CH_3} .

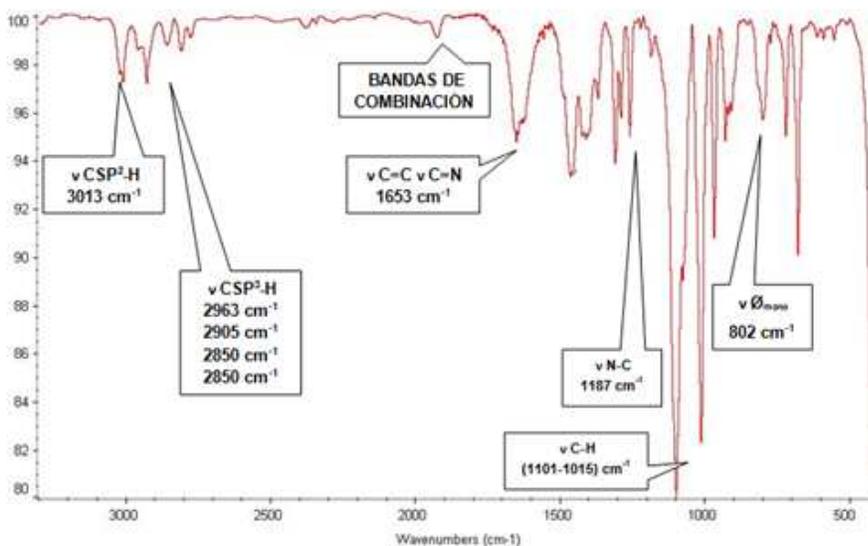


FIGURA 115 ESPECTRO DE IR-TF DEL COMPLEJO $Ru_2(\mu-TBPE)(Me_3TACN)_2Cl_4$

EL ESPECTRO DE RMN ^1H TOMADO EN SOLUCIÓN DE CD_2Cl_2 (FIGURA 114 Y 115), MUESTRA EN LA REGIÓN AROMÁTICA VARIAS SEÑALES, SE DESTACAN DOS SEÑALES DOBLETE DE DOBLETE CENTRADA EN 7.70 Y 7.55 PPM, CON INTEGRACIÓN RELATIVA 1:1 QUE SE ASIGNAN A LOS ANILLOS PIRIDÍNICOS DEL TBPE COORDINADO, DESPLAZADAS RESPECTO AL LIGANDO LIBRE, LA SEÑAL DEBIDA A LOS DOS (2) PROTONES OLEFÍNICOS DE LA TBPE COORDINADO SE ENCUENTRA CON UN DESPLAZAMIENTO QUÍMICO A 7.25 PPM, TODAS ESTAS SEÑALES SON NUEVAS EN EL ESPECTRO, COMPARÁNDOLO CON EL DEL COMPLEJO DE PARTIDA (FIGURA 64), DONDE NO EXISTE NINGUNA SEÑAL EN LA REGIÓN AROMÁTICA. EL HECHO DE QUE APAREZCAN DOS SEÑALES PARA EL LIGANDO TBPE, INDICA QUE ÉSTE ESTÁ COORDINADO POR AMBOS ÁTOMOS DE NITRÓGENO A DOS FRAGMENTOS IDÉNTICOS; ES DECIR, LA ESTRUCTURA DE LA MOLÉCULA QUE ESTAMOS CONSIDERANDO DEBE SER SIMÉTRICA. LAS SEÑALES MULTIPLETES UBICADAS A $\delta = 4.19$ ppm, $\delta = 3.65$ ppm y $\delta = 3.43$ ppm, CORRESPONDEN A LOS METILENOS EN LA CORONA DE NITRÓGENO Y COINCIDEN CON LA PRESENCIA DE DOS LIGANDOS Me_3TACN EN LA MOLÉCULA, FINALMENTE LOS METILOS APARECEN COMO DOS SINGLETES UBICADAS EN (2,30 Y 2,04) ppm EN UNA RELACIÓN 2:1, AL IGUAL QUE LA SEÑAL DE LOS METILENOS.

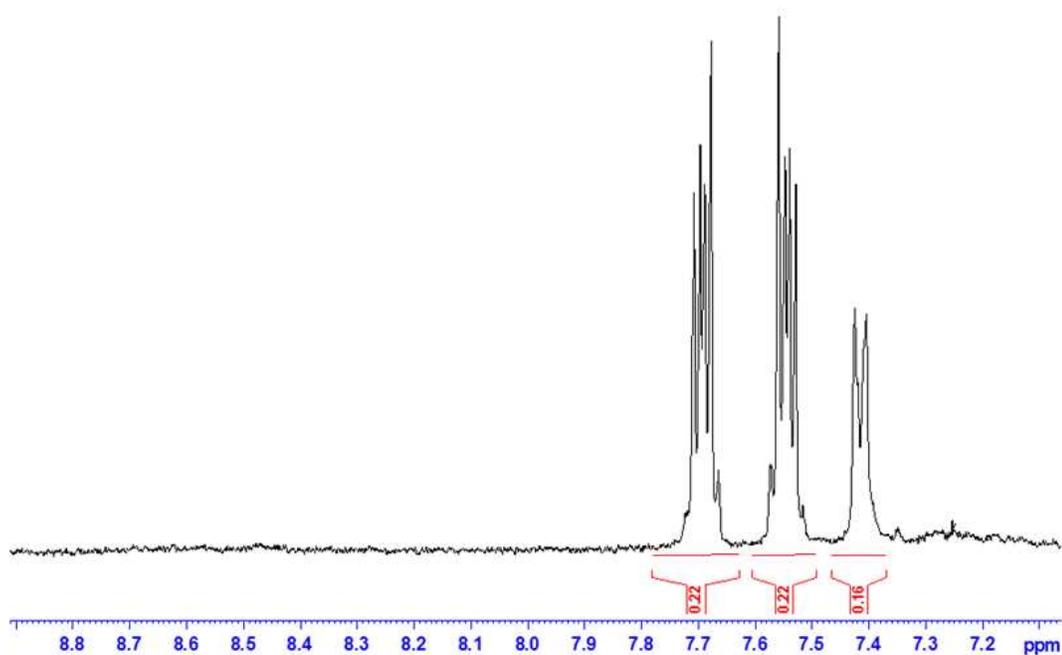


FIGURA 116 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{Me}_3\text{TACN})_2\text{Cl}_4$

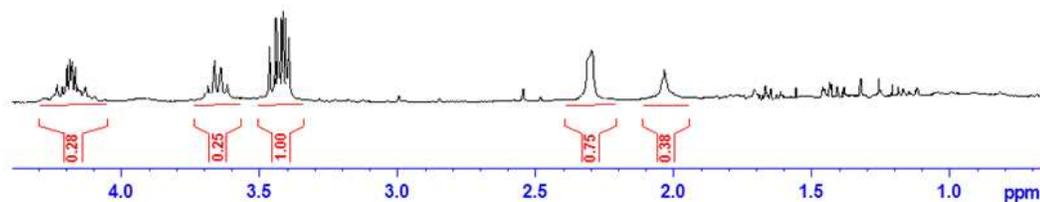


FIGURA 117 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{Me}_3\text{TACN})_2\text{Cl}_4$

EL ESPECTRO MASAS (FIGURA 116) TOMADO EN UNA MEZCLA TETRAHIDROFURANO-METANOL MUESTRA EN $m/z = 868,7$ UMA, UNA MASA QUE CONCUERDA CON EL ION MOLECULAR DE LA ESPECIE DINUCLEAR CON UN LIGANDO TBPE EN PUENTE, COORDINADO A LOS DOS CENTROS METÁLICOS. ES DE NOTAR QUE EN ESTE ESPECTRO SE ENCUENTRAN PICOS CORRESPONDIENTES A LOS LIGANDOS TBPE Y $\text{Me}_3(\text{TACN})$ A $m/z = 182,21$ Y $170,6$ UMA RESPECTIVAMENTE. EL PATRÓN DE FRACCIONAMIENTO PARA ESTA ESPECIE SE DESCRIBE EN LA TABLA 24, EN ESTA SE PUEDEN VERIFICAR VARIOS PICOS IMPORTANTES QUE AVALAN CON UNA BUENA APROXIMACIÓN LA PRESENCIA DEL COMPLEJO CON LA ESTRUCTURA TAL COMO SE PROPONE.

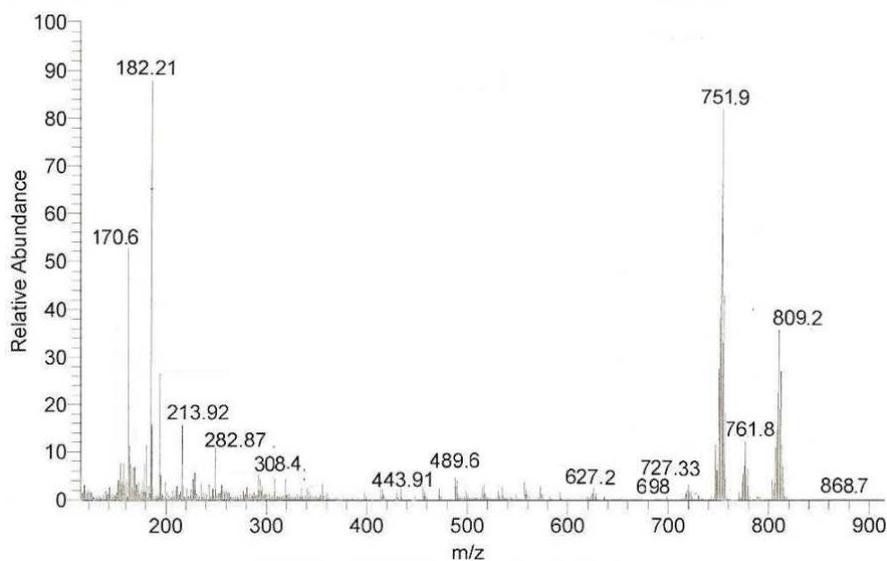
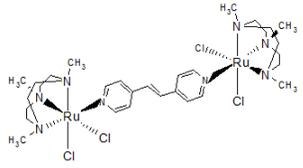


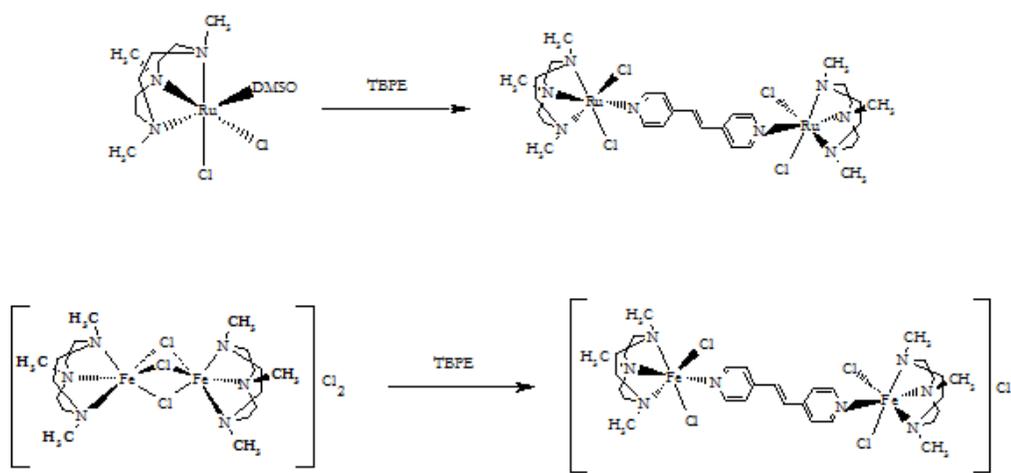
FIGURA 118 ESPECTRO DE MASAS DEL $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{Me}_3\text{TACN})_2\text{Cl}_4$

TABLA 24 FRAGMENTOS MOSTRADOS EN EL ESPECTRO DE MASAS DEL $\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{Me}_3\text{TACN})_2\text{Cl}_4$

MASAS (m/z)		
 <p style="text-align: center;">(M⁺)</p>	$\text{Ru}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{Me}_3\text{TACN})_2\text{Cl}_4$	868
	$\text{M}^+ - 3 \text{CH}_3$	808
	$\text{M}^+ - 3\text{Cl}$	762
	$\text{M}^+ - 2\text{Cl} - 3 \text{CH}_3$	752
	$\text{M}^+ - 4\text{Cl}$	726
	$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{TACN}$	697
	$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{TACN} - 2\text{Cl}$	626
	$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{TACN} - 3\text{Cl} - \text{Ru} - \text{TBPE}$	490
	$\text{Ru}(\text{Me}_3\text{TACN})\text{Cl}$	307
	TBPE	182
	TMTACN	170

V.3 DISCUSIONES.

EL ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS DE $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{ME}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2$ Y $\text{RU}(\text{ME}_3\text{TACN})(\text{DMSO})\text{Cl}_2$ FRENTE AL LIGANDO PIRIDÍNICO CONJUGADO TBPE, GENERÓ EN AMBOS CASOS ESPECIES DINUCLEARES CON PUENTE PIRIDÍNICO CONJUGADO, COMO SE MUESTRA EN EL ESQUEMA 15.



ESQUEMA 15 ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE FE Y RU CON LIGANDOS ME₃TACN FRENTE A TBPE

ESTE COMPORTAMIENTO SE DEBE A QUE EL LIGANDO CORONA DE NITRÓGENO OFRECE UN MENOR IMPEDIMENTO ESTÉRICO Y POSEE MAYOR BASICIDAD, CONDICIONES QUE JUNTAS, CONLLEVAN A FAVORECER LA ESTRUCTURA PUENTE CON CONJUGACIÓN A LO LARGO DEL ESQUELETO MOLECULAR. AL COMPARAR LAS ESTRUCTURAS OBTENIDAS EN AMBOS ESTUDIOS DE REACTIVIDAD, TANTO DE COMPLEJOS ORGANOFOSFORADOS DE RU, COMO DE COMPLEJOS CORONA DE NITRÓGENO DE FE Y RU, FRENTE A PIRIDINAS CONJUGADAS, ENCONTRAMOS SIMILITUD ENTRE LOS SISTEMAS MOLECULARES, EN TODOS LOS CASOS SE OBTIENEN ESPECIES DINUCLEARES CON SISTEMAS PIRIDÍNICOS EN PUENTE.

AL EVALUAR LAS VARIACIONES EN LA FRECUENCIA DE VIBRACIÓN DE LOS SISTEMAS MOLECULARES OBTENIDOS CON LOS COMPLEJOS ORGANOFOSFORADOS DE RU, Y AL COMPARARLAS CON LAS CORRESPONDIENTES A LOS LIGANDOS LIBRES DE LA FOSFINA Y DE LA PIRIDINA CONJUGADA, SE EVIDENCIÓ EL FENÓMENO DE TRANSFERENCIA DE CARGA, ES DE HACER NOTAR QUE EN ESTE CASO EL LIGANDO FOSFINA POR POSEER

ORBITALES d DE BAJA ENERGÍA VACIOS, PUEDE INTERACCIONAR CON OTROS ORBITALES d U/O ORBITALES π LLENOS DEL LIGANDO PIRIDÍNICO, LO QUE FAVORECE TRANSFERENCIA DE CARGA DESDE EL LIGANDO HACIA EL CENTRO METÁLICO, COMO FUE MOSTRADO EN LA FIGURA 109.

POR OTRA PARTE, LOS LIGANDOS CORONA DE NITRÓGENO, NO TIENEN LA MISMAS PROPIEDAD DEL FÓSFORO, YA QUE NO DISPONEN DE ORBITALES d DE BAJA ENERGÍA, ES POR LO TANTO, QUE LA CONJUGACIÓN EN EL SISTEMA DEBE SER CONSECUENCIA DE LA INTERACCIÓN DE LA PIRIDINA CONJUGADA Y EL METAL, EN TAL SENTIDO, SIGUIENDO EL MISMO ANÁLISIS DESARROLLADO PARA LOS COMPLEJOS ORGANOFOSFORADOS DE RU, EN ESTE SISTEMA SE EVALUARÁN LAS VARIACIONES DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN $\nu_{C=N}$ Y $\nu_{C=C}$, DE TAL MANERA QUE RESTRINGIREMOS EL ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE IRTF A LA REGIÓN COMPRENDIDA ENTRE (1450 Y 1550) cm^{-1} PARA LA TENSIÓN C=N Y DESDE (1600 A 1700) cm^{-1} PARA LA FRECUENCIA C=C (TABLA 25).

TABLA 25 COMPARACIÓN DE FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN $\nu_{C=C}$ Y $\nu_{C=N}$ EN SISTEMAS MOLECULARES DE ME_3TACN

COMPUESTO	$\nu_{C=N}$ (cm^{-1})	$\nu_{C=C}$ (cm^{-1})
TBPE	1499	1625
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-TBPE})_3(\text{ME}_3\text{TACN})_2\text{Cl}_4]\text{Cl}$	1504	1627
$\text{RU}_2(\mu\text{-TBPE})(\text{ME}_3\text{TACN})_2\text{Cl}_4$	1466	1654

AL EVALUAR LOS CAMBIOS EXPERIMENTADOS EN ESTOS SISTEMAS, SE OBSERVA QUE ES CONTRARIO EL COMPORTAMIENTO DEL RUTENIO CON EL HIERRO, PARECIERA QUE EN EL CASO DEL HIERRO LA TRANSFERENCIA FUERA DEL LIGANDO AL METAL MIENTRAS QUE PARA EL CASO DEL RUTENIO FUERA DEL METAL AL LIGANDO, SIN EMBARGO, INDEPENDIEMENTE DE CUÁL SEA, EXISTE UNA TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA EN LOS COMPLEJOS.

EN EL CASO DEL HIERRO, SI SE ASUME LA VALENCIA MIXTA EL FLUJO ELECTRÓNICO AFECTARA FUNDAMENTALMENTE AL ENLACE C=N DEPENDIENDO EL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL METAL, MIENTRAS QUE

EN EL RUTENIO DONDE ASUMIMOS QUE TIENEN AMBOS METALES EL MISMO ESTADO DE OXIDACIÓN PUEDE AFECTAR TODO EL SISTEMA PIRIDÍNICO CONJUGADO QUE ES LO QUE SE ESTÁ OBSERVANDO, ESTO NOS PERMITE PROPONER AL IGUAL QUE EN EL CASO DE LAS FOSFINAS DE RUTENIO QUE LOS SISTEMAS MOLECULARES OBTENIDOS CON LIGANDOS CORONA DE NITRÓGENO PUEDEN MOSTRAR ACTIVIDAD EN ÓPTICA NO LINEAL.

V.4 CONCLUSIONES.

TODAS LAS ESTRUCTURAS OBTENIDAS EN EL ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE HIERRO Y RUTENIO CON LIGANDOS CORONA DE NITRÓGENO, GENERARON ESPECIES DINUCLEARES CON PUENTES PIRIDÍNICOS CONJUGADOS.

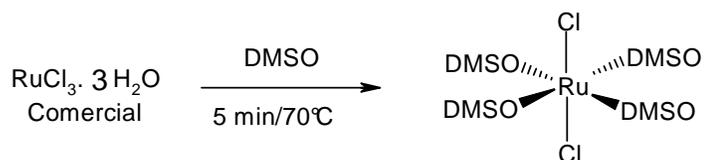
AL EVALUAR LA FACTIBILIDAD EN LOS SISTEMAS MOLECULARES DE HIERRO Y RUTENIO CON CORONAS DE NITRÓGENO PARA MOSTRAR ACTIVIDAD EN ÓPTICA NO LINEAL, SE EVIDENCIA QUE AL IGUAL QUE EN LOS SISTEMAS MOLECULARES DE RUTENIO EXISTE TRANSFERENCIA DE CARGA, DE ESTA MANERA SE PUEDE CONCLUIR QUE ESTAMOS EN PRESENCIA DE SISTEMAS MOLECULARES POTENCIALMENTE ACTIVOS EN ÓPTICA NO LINEAL.

CAPÍTULO VI

ANEXOS

ANEXO 1 CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO DICLOROTETRA (DIMETILSULFÓXIDO) RUTENIO(II)
 $\text{RuCl}_2\{(\text{CH}_3)\text{SO}\}_4$

EL COMPLEJO DE PARTIDA DE RUTENIO CON LIGANDOS LÁBILES $(\text{CH}_3)\text{SO}$, $\text{RuCl}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}_4$, FUE SINTETIZADO DE ACUERDO AL MÉTODO REPORTADO POR WILKINSON Y COLABORADORES⁶⁷ EN 1973, LA METODOLOGÍA DE ESTA SÍNTESIS SE MUESTRA EN LA ECUACIÓN 8.



ECUACIÓN 12 SÍNTESIS DEL COMPLEJO DE PARTIDA DICLOROTETRADIMETILSULFÓXIDO RUTENIO(II)

DE ACUERDO CON ESTOS INVESTIGADORES, LA SÍNTESIS CONDUCE A LA FORMACIÓN DE UNA MEZCLA TANTO DEL ISÓMERO TRANS Y DEL ISÓMERO CIS, CADA UNO DE LOS CUALES PUEDE TENER ADEMÁS EL Me_2SO ENLAZADO A TRAVÉS DEL ÁTOMO DE OXÍGENO Y DEL ÁTOMO DE AZUFRE.

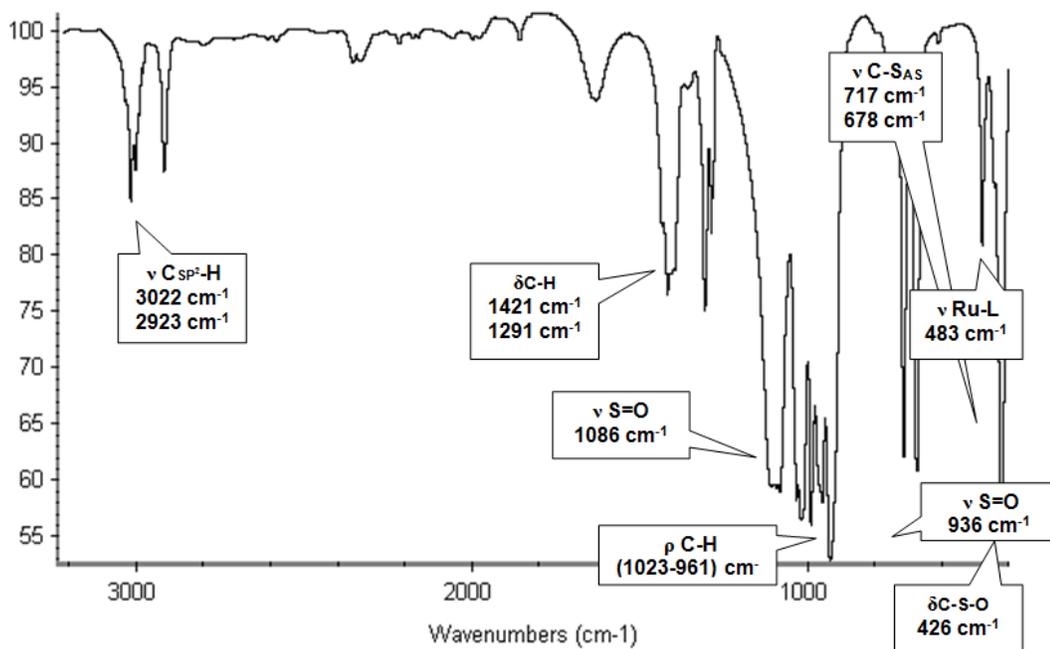


FIGURA 119 ESPECTRO DE IR-TF DEL LIGANDO $\text{RuCl}_2\{(\text{CH}_3)\text{SO}\}_4$

EL COMPLEJO FUE CARACTERIZADO POR IR-TF (FIGURA 74) Y RMN ^1H (FIGURA 75) ENCONTRÁNDOSE QUE CONCUERDAN CON LOS VALORES REPORTADOS POR WILKINSON Y COLABORADORES⁶⁷ EN 1973.

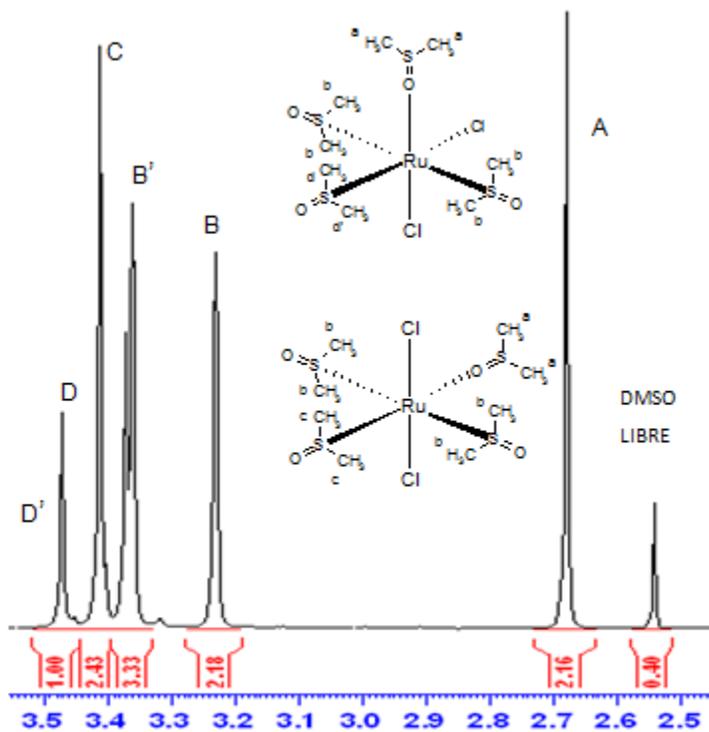


FIGURA 120 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL COMPLEJO DE PARTIDA DE RUTENIO

ANEXO 2 ESPECTROS DE RMN ^1H DE LOS COMPLEJOS DE HIERRO CON PROPIEDADES PARAMAGNÉTICAS.

ANEXO 2.1 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_2$

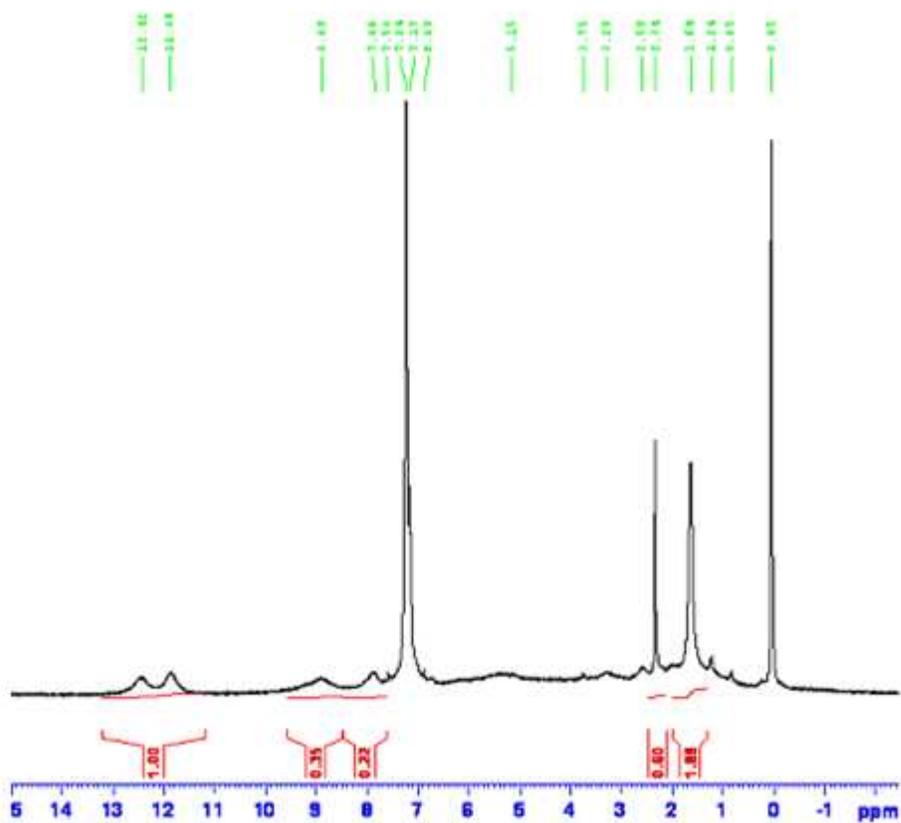


FIGURA 121 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_2$

ANEXO 2.2 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$ EN THF

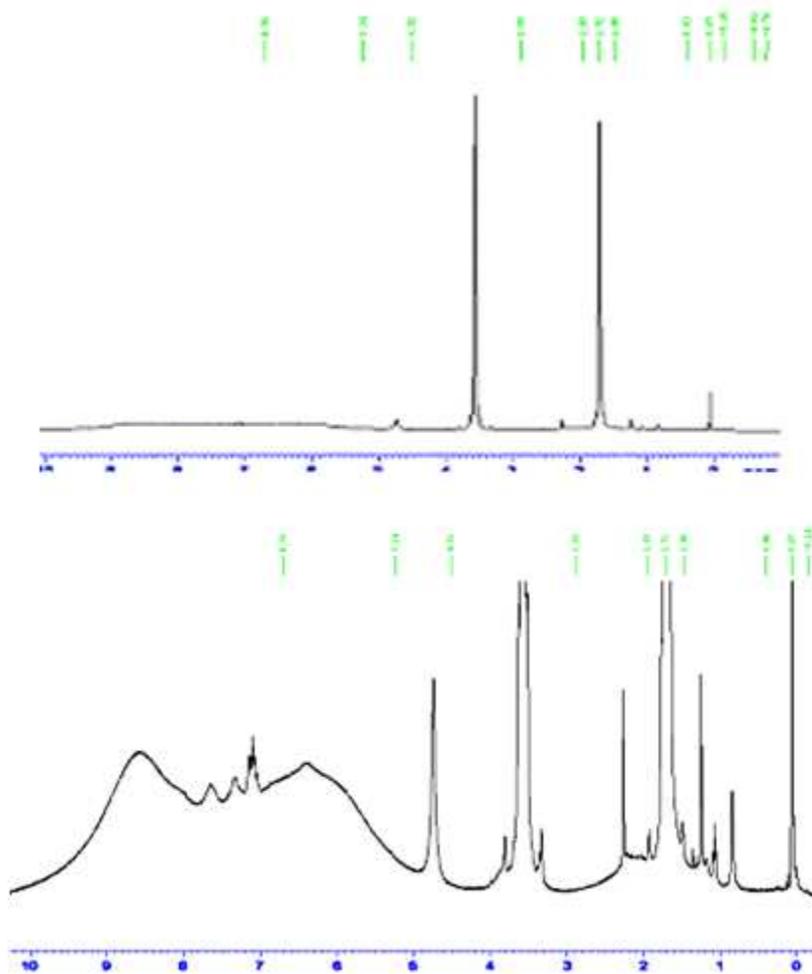


FIGURA 122 ESPECTRO DE RMN ^1H DEL $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$

ANEXO 2.3 ESPECTRO RMN ^1H $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TETRAPOS})]\text{Cl}_2$

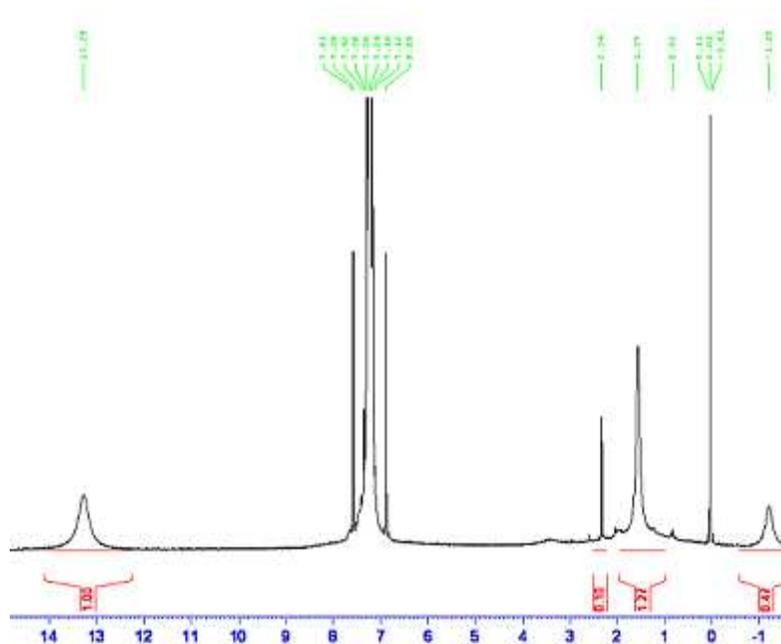


FIGURA 123 ESPECTRO RMN ^1H $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TETRAPOS})]\text{Cl}_2$

ANEXO 2.4 ESPECTRO DE ^1H RMN DEL $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TACN})_2]\text{Cl}_2$, TOMADO EN CD_2Cl_2

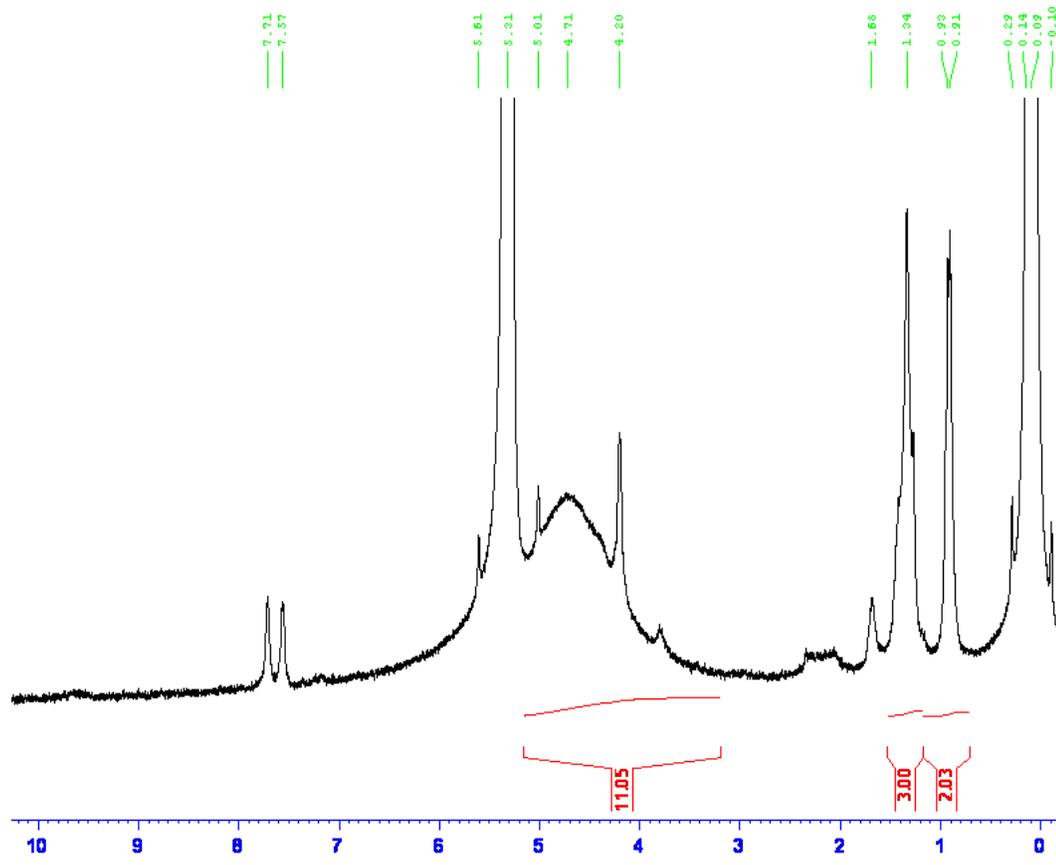


FIGURA 124 ESPECTRO DE ^1H RMN DEL $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TACN})_2]\text{Cl}_2$

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFÍA

-
- ¹ WILLIAMS, J. M., Y OTROS. *ORGANIC SUPERCONDUCTORS. SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES, AND THEORY*. ENGLEWOOD CLIFFS, NEW JERSEY : PRENTICE HALL, 1992
- ² GATTESCHI, D., Y OTROS. *MAGNETIC MOLECULAR MATERIALS*. KLUWER, DORTDRECHTM : S.N., 1991, VOL. 198
- ³ M. L. H.GREEN, J.QIN, D. O'HARE, J. *ORGANOMET. CHEM.* 358 (1988) 375.
- ⁴ S. H. NALWA, *APPL ORGANOMET. CHEM.* 5 (1991) 343.
- ⁵ C. W. CHU, J. M. E. HARPER, T. H. GEBALLE, R. L. GREENE, *PHYS. REV. LETT.* 31 (1973) 1491
- ⁶ J. QIN, D. LIU, C. DAI, C. CHEN, B. WU, C. YANG, C. ZHAN, *COORD. CHEM. REV.*, 188 (1999) 23.
- ⁷ R. A. HUIJTS, G. L. J. HESSELINK. *CHEM. PHYS. LETT.*, 156 (1989) 209.
- ⁸ L. T. CHENG, W. TAM, S. R. MARDER, A. E. STIEGMAN, G. RIKKEN, C. W. SPANGLER. *J. PHYS. CHEM.*, 95 (1991) 10643.
- ⁹ WANG Y., ZANG J., SI J., YE P., FU X., QIU L., Y. SHEN. *J. CHEM. PHYS.* 103 (1996) 5357-5361.
- ¹⁰ J. F. NICLOUD, R. J. TWIEG, DESIGN AND SYNTHESIS OF ORGANIC MOLECULAR COMPOUNDS FOR EFFICIENT SECOND-HARMONIC GENERATION, IN *NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF ORGANIC MOLECULES AND CRYSTALS*, D. S. CHEMLA Y ZYSS, EDS., ACADEMIC, NEW YORK, 1987, VOL. 1, CAP. II-3, P. 227.
- ¹¹ HOMANEN, P.; HAUKKA, M.; PAKKANEN, T. *INORG. CHEM.*, 36 (1997) 3794.
- ¹² COTTON F. A.; WILKINSON G.; *QUÍMICA INORGÁNICA AVANZADA*, LIMUSA NORIEGA EDITORES, 1980.
- ¹³ ORGEL E. *INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA DE LOS METALES DE TRANSICIÓN*, ED. REVERTE, 1964.
- ¹⁴ J.E. BALDWIN Y J.HUFF, *J. AM. CHEM, SOC.* 95 (1973) 5757.
- ¹⁵ RODGERS G, *QUÍMICA INORGÁNICA*, EDITORIAL MCGRAW-HILL, 92, 93, 108, 112, 130-134, 155-158, 164, 165, 170- 172.
- ¹⁶ J.P COLLMAN, R.R. GAGNE, T.R. HALBERT, J.C MARCHON, Y C.A. REED, *J. AM. CHEM SOC.* 95 (1973) 7868.
- ¹⁷ A. N. LEAL G., TRABAJO DE TITULO PARA OPTAR AL TITULO DE INGENIERO DE EJECUCIÓN EN QUÍMICA, UNIVERSIDAD CATÓLICA DE TEMUCO, 2004.
-

-
- ¹⁸ STALLMAN R. [HTTP://ENCICLOPEDIA.US.ES/INDEX.PHP/RUTENIO](http://enciclopedia.us.es/index.php/RUTENIO)
- ¹⁹ BUTLER I.S. Y HARROD J.F., "QUÍMICA INORGÁNICA: PRINCIPIOS Y APLICACIONES", ADDISON-WESLEY: MÉXICO 1992.
- ²⁰ RODGERS G, *QUÍMICA INORGÁNICA*, EDITORIAL MCGRAW-HILL, 1991.
- ²¹ H. REYES, C. GARCÍA, N. FARFÁN, R. SANTILLAN, P. G. LACROIX, C. LEPETIT, K. NAKATANI *JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY* 689 (2004) 2303–2310
- ²² FAN YAOTING, LI GANG, LI ZIFENG, HOU HONGWEI, MAO HAIRONG *JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE* 693 (2004) 217–224
- ²³ H. KUNKELY, A. VOGLER *JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY* 684 (2003) 113-116
- ²⁴ H. KUNKELY, A. VOGLER *INORGANIC CHEMISTRY COMMUNICATIONS* 7 (2004) 650–653
- ²⁵ G. S. MACIEL, K.-S. KIM, S.-J. CHUNG, J. SWIATKIEWICZ, G. S. HE, P. N. PRASAD, *J. PHYS. CHEM. B*, 105 (2001) 3155-3157.
- ²⁶ H. KUNKELY, A. VOGLER *INORGANIC CHEMISTRY COMMUNICATIONS* 7 (2004) 650–653.
- ²⁷ R. CENTORE, A. FORT, B. PANUNZI, A. ROVIELLO, A. TUZI. *INORGANICA CHIMICA ACTA* 357 (2004) 913–918.
- ²⁸ Y. NIU, Y. SONG, J. WU, H. HOU, Y. ZHU, X. WANG *INORGANIC CHEMISTRY COMMUNICATIONS* 7 (2004) 471–474.
- ²⁹ O. MARGEAT, P. G. LACROIX, J. P. COSTES, B. DONNADIEU, C. LEPETIT, K. NAKATANI *INORG. CHEM.* 43 (2004) 4743-4750.
- ³⁰ HORST KUNKELY, ARND VOGLER *CHEMICAL PHYSICS LETTERS* 371 (2003) 141–143
- ³¹ M. CASALBONI, F. SARCINELLI, R. PIZZOFRERATO, R. D. AMATO, A. FURLANI, M-V. RUSSO *CHEMICAL PHYSICS LETTERS* 319 (2000) 107–112
- ³² J. P. NOVAK, L. C. BROUSSEAU, F. W. VANCE, R. C. JOHNSON, B. I. LEMON, J. T. HUPP, D. L. FELDHEIM *J. AM. CHEM. SOC.* 122 (2000) 12029-12030.
- ³³ A. ALPARONE, A. MILLEFIORI, S. MILLEFIORI *CHEMICAL PHYSICS* 298 (2004) 75–86.
-

-
- ³⁴ I. AIELLO, U. CARUSO, M. GHEDINI, B. PANUNZI, A. QUATELA, A. ROVIELLO, F. SARCINELLI *POLYMER* 44 (2003) 7635–7643.
- ³⁵ E. PERIS. *COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS* 248 (2004) 279–297.
- ³⁶ C. MANG, K. WU, M. ZHANG, T. HONG, Y. WEI *JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE (THEOCHEM)* 674 (2004) 77–82.
- ³⁷ K. ROQUE, F. BARANGE, G. G. A. BALAVOINE, J. DARAN, P. G. LACROIX, E. MANOURY *JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY* 637–639 (2001) 531–537.
- ³⁸ I. LEE, Y. KEUN, C. J. MUN, C. S. YOON *ORGANOMETALLICS* 18 (1999) 5080-5085.
- ³⁹ H. K. SHARMA, K. H. PANNELL, I. LEDOUX, J. ZYSS, A. CECCANTI, P. ZANELLO. *ORGANOMETALLICS* 19 (2000) 770-774.
- ⁴⁰ X. ZHAO, H. K. SHARMA, F. CERVANTES-LEE, K. H. PANNELL, G. J. LONG, A. M. SHAHIN. *JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY* 686 (2003) 235-241.
- ⁴¹ J. A. MATA, S. URIEL, P. LLUSAR, E. PERIS. *ORGANOMETALLICS* 19 (2000) 3797-3802.
- ⁴² J.J. BRUNET, D.F. NEIBECKER, *J. MOL. CATAL.* 49 (1989) 235.
- ⁴³ E. PERIS. *COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS* 248 (2004) 279–297.
- ⁴⁴ G. ROJO, F. AGULLÓ-LÓPEZ, J. A. CAMPO, M. CANO, M. C. LAGUNAS, J. V. HERAS. *SYNTHETIC METALS* 124 (2001) 201-203.
- ⁴⁵ B. J. COE, L. A. JONES, J. A. HARRIS, B. S. BRUNDSCHWIG, I. ASSELBERGHS, K. CLAYS, A. PERSOONS, *J. AM. CHEM. SOC.* 125 (2003) 862-863.
- ⁴⁶ I. WHITTALL, M. G. HUMPHREY, M. SAMOC, B. LUTHER-DAVIES, *ANGEV. CHEM. INT. ED. ENGL.* 36 (1997) 370-371.
- ⁴⁷ B. J. COE, L. A. JONES, J. A. HARRIS, B. S. BRUNDSCHWIG, I. ASSELBERGHS, K. CLAYS, A. PERSOONS, J. GARIN J. *ORDUNA J. AM. CHEM. SOC.* 126 (2004) 3880-3891.
-

-
- ⁴⁸ A. M. McDONAGH, M. P. CIFUENTES, M. G. HUMPHREY, S. HOUBRECHTS, J. MAES, A. PERSOONS, M. SAMOC, B. LUTHER-DAVIES, *JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY* 610 (2000) 71–79.
- ⁴⁹ J. P. MORRALL, C. E. POWELL, R. STRANGER, M. P. CIFUENTES, M. G. HUMPHREY, G. A. HEATH. *JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY*, 670 (2003) 248-255.
- ⁵⁰ R. H. NAULTY, M. CIFUENTES, M.G. HUMPHREY Y COLABORADORES *J. CHEM. SOC., DALTON TRANS.*, (1997) 4167-4174.
- ⁵¹ R. PHILIP, G. R. KUMAR, P. MATHUR, S. GHOSE. *OPTICS COMMUNICATIONS* 178 (2000) 469-475.
- ⁵² B. ZHUANG, H. SUN, L. HE, Z. ZHOU, C. LIN, K. WU, Z. HUANG *JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY* 655 (2002) 233-238.
- ⁵³ W. YAO, D. GUO, Z. LIU, Q. ZHANG *JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE* 657 (2003) 165-175.
- ⁵⁴ R. D.A. HUDSON, A. R. MANNING, J. F. GALLAGHER, M. H. GARCIA, N. LOPES, I. ASSELBERGHS, R. VAN BOXEL, A. PERSOONS, A. J. LOUGH *JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY* 655 (2002) 70-88.
- ⁵⁵ T. FARRELL, T. MEYER-FRIEDRICHSEN, M. MALESSA, C. WITTENBURG, J. HECK, A. R. MANNING *JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY* 625 (2001) 32–39.
- ⁵⁶ T. FARRELL, T. MEYER-FRIEDRICHSEN, J. HECK, R. MANNING. *ORGANOMETALLICS* 19 (2000) 3410-3419.
- ⁵⁷ V. BALZAMI, G. BERGAMINI, F. MARCHIONI Y P. CERONI. *COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS* 250 (2006) 1254 – 1266
- ⁵⁸ Y. LUO, O. RUBIO-PONS, J.-D. GUO, H. ÅGREN *J. CHEM. PHYS.* 122 (2005) 096101.
- ⁵⁹ R. D. A. HUDSON, A. R. MANNING,, J. F. GALLAGHER, M. GARCIA, N. LOPES, I. ASSELBERGHS, R. VAN BOXEL, A. PERSOONS, *TETRAHEDRON LETTERS* 43 (2002) 8375–8378.
- ⁶⁰ SHRIVER, *THE MANIPULATION OF AIR SENSITIVE COMPOUNDS*, NEW YORK, 1969.
- ⁶¹ D. D. PERRIN, W. L. F. ARMEREGO, D. R. PERRIN., *PURIFICATION OF LABORATORY CHEMICALS*, PERGAMON PRESS, OXFORD, 1988.
-

-
- ⁶² ZIESSEL R., Y GROSSHENNY V., *TETRAHEDRON LETTERS*, 33 (1992) 8075.
- ⁶³ MARCH J., *ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY, REACTIONS MECHANISMS AND ESTRUCTURE*, EDITORIAL MCGRAW HILL INC, (1968) 550.
- ⁶⁴ TANNER M. Y LUDI A., *CHIMIA* 34 (1980) 23.
- ⁶⁵ M. ANTBERG, L. DAHLENBURG, *INORG. CHIM. ACTA*. 104 (1985) 51
- ⁶⁶ SHELDRIK W., LANDGRAFE C., *J. CHEM. SOC. DALTON TRANS.* (1994) 1885.
- ⁶⁷ EVANS I. P., SPENCER A. Y WILKINSON G., *J. CHEM. SOC. DALTON TRANS.* (1973) 204.
- ⁶⁸ FONTAL B. *ACTA CIENT. VENEZOLANA* 33 (1982) 202.
- ⁶⁹ POVCHERT C., *THE ALDRICH LIBRARY OF INFRARED SPECTRAL*, EDITION III, EDITORIAL ALDRICH COMPANY INC., 1981.
- ⁷⁰ SILVERSTEIN R. M., WEBSTER F. X., *SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS*, SIXTH EDITION, (1991).
- ⁷¹ KING, R. B., *ACC. CHEM. RESEARCH*, 5 (1972) 177.
- ⁷² VENANZI L., RÜEGGER H., JIANG Q., ALBINATI A., *INORG. CHEM.*, 32 (1993) 4940.
- ⁷³ FONTAL F. *INORG. CHIM. ACTA*, 98 (1985) 153.
- ⁷⁴ S. DAVIES, H. FELKIN, O. WATTS, *J.C.S. CHEM. COMM.* (1980) 159
- ⁷⁵ A. ALBINATI, Q. JIANG, H. RIIEGGER, L. VENANZI. *INORG. CHEM.* 32 (1993) 4940
- ⁷⁶ S, MANN, G. HUTTNER, G. ZSOLNAI ,K. HEINZE. *ANGEW. CHEM.,INT. ED. ENGL.* 35 (1996) 2808.
- ⁷⁷ B. KING, R. KAPOOR, M. SARAN, P. KAPOOR. *INORG. CHEM* 10 (1971) 1851
- ⁷⁸ U. BOSSEK,D. NÜHLEN, E. BILL, T. GLASER, C. KREBS, T. WEYHERMÜLLER, KARL WIEGHARDT, M. LENGEN, A. TRAUTWEIN, *INORG. CHEM* 36 (1997) 2834
- ⁷⁹ [HTTP://WWW.SIGMAALDRICH.COM/SPECTRA/FTIR/FTIR005222.PDF](http://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/ftir005222.pdf)
- ⁸⁰ [HTTP://WWW.SIGMAALDRICH.COM/SPECTRA/FNMR/FNMR006567.PDF](http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/fnmr006567.pdf)
- ⁸¹ SACCONI L., MANI F., . *TRANSITION METAL CHEMISTRY*. VOL. VIII, CAPITULO 2. 1982.
-

-
- ⁸² NAPIER, T. E.; MEEK, D.W.; KIRCHNER, R. M.; IBERS, J. A. *J. AM. CHEM. SOC.*, 95 (1973) 4194.
- ⁸³ E. L. MUTTERTIES Y J.W. RATHKE, *J. CHEM. SOC. CHEM., CHEM. COMMUN*, 850 (1974)
- ⁸⁴ E. L. MUTTERTIES Y J.W. RATHKE, *J. CHEM. SOC. CHEM.* 97 (1975) 3272
- ⁸⁵ H. MOROHOSHI, T. OHYA, M. SATO, *INORG. CHEM.* 23 (1984) 1303
- ⁸⁶ A. MEERSCHAUT, J. ROUXEL, *J. LESS COMMON MET.* 39 (1975) 197
- ⁸⁷ M. ANTBERG, L. DAHLEBURG, *INORG. CHIM. ACTA.* 104 (1985) 51
- ⁸⁸ M. ANTBERG, C. PRENGEL, L. DAHLEBURG, *INORG. CHEM.* 23 (1984) 4170
- ⁸⁹ HIERSO J., AMARDEIL R., BENTABET E., BROUSSIER R., GAUTHERON B., MEUNIER P., KACLK P., *COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS* 236 (2003) 143.
- ⁹⁰ T.J. KEALY, P.L. PAUSON, *NATURE*, 168 (1951) 1039.
- ⁹¹ S.A. MILLER, J.A. TEBBOTH, J.F. TREMAINE, *J. CHEM. SOC.* (1952) 632.
- ⁹² TOLMAN C. A., *CHEM. REVIEWS*, 77 (1977) 313.
- ⁹³ CHATT, J., HAYTER, R. G., *J. CHEM. SOC.*, 896 (1961).
- ⁹⁴ KING, R. B., KAPOOR, P. N., Y KAPOOR, R. M., *INORG. CHEM.*, 10 (1971) 1841.
- ⁹⁵ FONTAL B. *INORG. CHIM. ACTA*, 233 (1995) 145.
- ⁹⁶ OTT, J.; RAMOS TOMBO, G. M.; SCHMID, B.; VENANZI, L. M.; WANG, Q.; WARD, T. R. *TETRAHEDRON LETT.* 30 (1989) 6151.
- ⁹⁷ OTT, J.; SCHMID, B.; VENANZI, L. M.; WANG, G.; WARD, T. R.; RAMOS TOMBO, G. M. *NEW. J. CHEM.* 14 (1990) 495.
- ⁹⁸ CLARK, J.; WILLIAMS, C. *INORG. CHEM.*, 4 (1965) 350.
- ⁹⁹ RAICHART, D.; TAUBE, H. *INORG. CHEM.*, 11 (1972) 999.
- ¹⁰⁰ ARGÜELLO, E.; BOLAÑOS, A.; CUENÚ, F.; HERRERA, V.; NAVARRO, M.; SÁNCHEZ-DELGADO, R. *POLYHEDRON* 15 (1996) 909.
-

-
- ¹⁰¹ CORBRIDGE, D. *J. APPL. CHEM.*, 6 (1956) 853.
- ¹⁰² BOLAÑOS A., CUENÚ F., VARGAS R., *BOL. SOC., CHIL. QUÍM.* 41 (1996) 39.
- ¹⁰³ G. DENTI, S. CAMPAGNA, L. SEBASTINO, S. SERRONI, M. CIANO AND V. BALZANI. *INORG. CHEM.* 29 (1990) 4750
- ¹⁰⁴ E.C. CONSTABLE, Y E. SHOFIELD, *CHEM. COMMUN.* (1998) 403
- ¹⁰⁵ HINZ F.P. Y MARGERUM D.W., *J. AM. CHEM. SOC.*, 96 (1974) 4993.
- ¹⁰⁶ MORELAND, ANDREW C.; RAUCHFUSS, T. B. *INORGANIC CHEMISTRY* 39 (2000) 3029.
- ¹⁰⁷ BOLTON P. D., CLOT E., FELIZ M., MOUNTFORD P. *XXII INT. CONF. ORGANOMETALLIC CHEMISTRY*, 1 (2006) 98.
- ¹⁰⁸ TREDGET C., CLOT E., LAWRENCE B., WARD B., MOUNTFORD P. *XXII INT. CONF. ORGANOMETALLIC CHEMISTRY*, 1 (2006) 124.
- ¹⁰⁹ SHELDRIK W., LANDGRAFE C., *J. CHEM. SOC. DALTON TRANS.*, (1994) 1885.
- ¹¹⁰ ROCHE, S.; HASLAM, C.; ADAMS, H.; HEATH, S. L.; THOMAS, J. A. *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.* (1998) 1681.