

00572



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO.  
FACULTAD DE QUÍMICA.  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**CATÁLISIS DE LA HIDROGENACIÓN DEL  
CICLOHEXENO, CON CÚMULOS BIMETÁLICOS  
AZUFRADOS.  
CARACTERIZACIÓN Y CÁLCULOS EHMO.**

**Tesis**  
**que para optar por el grado de Maestro en Ciencias**  
**(Química Inorgánica)**  
**presenta:**

**Jesús Gracia Mora**

**México D.F. 1993.**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# INDICE

	<b>Página</b>
<b>Resumen</b>	1
<b>Introducción</b>	2
<b>Antecedentes</b>	
Procesos de hidrogenación catalítica.	4
Reacciones de hidrogenación en sistemas biológicos.	7
Análogos sintéticos de los sitios activos de las hidrogenasas y nitrogenasas.	9
Propiedades catalíticas de complejos metal-azufrados.	13
Calculos teóricos. Mecánica molecular y EHMO.	15
<b>Planteamiento del problema y objetivos</b>	17
<b>Resultados y discusión</b>	
Síntesis y caracterización de $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]$	18
Síntesis y caracterización de los complejos RMB, RWB, RMF y RWF.	20
<b>Hidrogenación de ciclohexeno</b>	
Catálisis con RMB.	30
Catálisis con los complejos RWB, RMF y RWF.	34
<b>Resultados teóricos</b>	
Mecánica molecular.	39
Extended Hückel.	46
<b>Conclusiones</b>	53
<b>Propuestas y consideraciones futuras</b>	54
<b>Parte experimental</b>	55
Anexo I. Métodos de Cálculo.	57
AnexoII. Valores de energía de orbitales moleculares.	59
<b>Bibliografía</b>	60

## RESUMEN:

En esta tesis se informa acerca de la síntesis, caracterización y actividad catalítica en la reacción de hidrogenación del ciclohexeno, de los complejos  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ .

En la primera parte de este trabajo se presenta el estudio de la síntesis y caracterización de los complejos antes mencionados. La síntesis de los cúmulos metalazufrados se realizó siguiendo la metodología de Tanaka K. Los espectros de absorción electrónica en la región ultravioleta-visible y vibracionales, en la región del infrarrojo; así como los valores de conductividad eléctrica en disolución y de los momentos magnéticos efectivos, el análisis elemental y la termogravimetría, sugieren que los compuestos que se prepararon tienen las fórmulas arriba indicadas.

En particular, el análisis termogravimétrico, indica que los compuestos con fenantrolina tienen una estabilidad térmica similar y ésta no se modifica cuando la determinación se hace en una atmósfera compuesta de nitrógeno e hidrógeno. El compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  se descompone en una temperatura menor, con respecto a los otros tres complejos y la presencia de hidrógeno molecular provoca que la descomposición ocurra a temperatura más baja. En todos los casos, el proceso de descomposición, parece ir acompañado con la pérdida de una molécula de diimina.

La segunda parte del trabajo trata acerca del comportamiento catalítico de los cuatro complejos, los cuales se usaron en forma heterogénea, en la reacción de hidrogenación del ciclohexeno. Los resultados que se obtuvieron indican que el complejo  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , es el compuesto de la serie, que da origen a un mejor catalizador, en las condiciones estudiadas. Los cúmulos  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$  apenas muestran actividad en esas condiciones de reacción.

Todos los compuestos que se usaron como catalizadores cambiaron su composición, después de la reacción de hidrogenación, esto se concluye a partir del análisis de los espectros de infrarrojo. En el caso particular de los complejos de molibdeno, fué posible identificar bandas de absorción de radiación infrarroja, que corresponden al ciclohexeno. La variación en la composición de los complejos está relacionada con la salida de una de las moléculas de diiminas, por ejemplo, el  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  manifiesta actividad catalítica a menor temperatura y esto coincide con la descomposición del complejo a una temperatura más baja.

En la tercera parte de la tesis se da a conocer el estudio de mecánica molecular relacionado con la salida de una molécula de diimina de los cúmulos estudiados. Se encontró que es más factible la salida de una bipyridina, que la de una fenantrolina; también, es más fácil alejar un átomo de nitrógeno que se encuentra en posición trans, con respecto a un átomo de azufre, que cuando se encuentra en posición trans a un nitrógeno.

También, se realizaron cálculos del tipo EHMO para los compuestos  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ , para tal fin se utilizó el paquete de programas *CACAO*. Los resultados sugieren que los orbitales moleculares con mayores contribuciones en los enlaces Ru-N en los complejos con bipyridina, son diferentes entre sí, con respecto a los orbitales correspondientes de los cúmulos que tienen fenantrolina, estos son prácticamente iguales.

## Introducción:

Desde el principio de este siglo, Ostwald señaló la gran importancia que tiene la catálisis en el desarrollo de los procesos tecnológicos. En la actualidad, es innegable la importancia económica de la catálisis, tan sólo en 1984, se usaron en el mundo catalizadores con un costo aproximado de 2.7 billones de dólares, esta cantidad se utilizó en tres áreas principales:

43% en la producción de productos químicos

35% en la refinación de petróleo.

22% en el control de emisión de contaminantes.

(Del total, 0.105 billones fueron destinados para la producción de catalizadores de hidrot ratamiento [1]).

Los procesos de hidrot ratamiento ocupan un lugar muy importante en la refinación del petróleo. Dentro de éstos, la hidrogenación catalítica es conocida desde el siglo pasado y se ha usado, en escala industrial, desde el inicio de este siglo. Los catalizadores que tradicionalmente se han utilizado en los procesos de hidrogenación catalítica, en fase heterogénea, pueden presentar algunos problemas como son el *envenenamiento* del propio catalizador, la baja selectividad del mismo y otros más. Mientras que los catalizadores usados en fase homogénea para la hidrogenación, presentan propiedades bien definidas y algunos son muy selectivos y activos. La gran desventaja que presentan los catalizadores que funcionan en fase homogénea, radica en la dificultad para separarlos de la mezcla de reacción; este inconveniente no se presenta con los catalizadores en fase heterogénea.

Una alternativa que permite combinar los beneficios de los catalizadores en fase homogénea y heterogénea, consiste en la utilización de algunos catalizadores, considerados tradicionalmente como homogéneos, aplicados en forma *másica*, es decir, en fase heterogénea, sin depositarlos sobre un material inerte. De este modo se tiene un catalizador heterogéneo, con algunas de las propiedades de los homogéneos, como son la estructura y la composición bien conocidas. Aunque el uso de catalizadores en forma *másica* está limitado por la solubilidad de la especie catalítica en el medio de reacción.

El desarrollo de nuevos catalizadores se puede abordar de muy diversas formas, una de éstas consiste en imitar a los catalizadores naturales, las enzimas, que son generalmente especies catalíticas muy selectivas y activas. En los seres vivos las reacciones de hidrogenación juegan un papel muy importante, las enzimas encargadas de llevar a cabo dichas reacciones, son las hidrogenasas. En los últimos años se ha determinado que enzimas como las nitrogenasas intervienen directamente en procesos de hidrogenación. Los sitios activos de este tipo de enzimas, son centros metal azufrados, consisten en metales de transición como el hierro y molibdeno, rodeados por ligantes donadores por azufre.

Los compuestos análogos sintéticos de los sitios activos de las hidrogenasas y nitrogenasas pueden ser una buena opción para usarse como catalizadores de hidrogenación, ya que presentan las características estructurales de los centros activos de las enzimas antes mencionadas y además es posible variar la composición del compuesto análogo con el fin de obtener las propiedades electrónicas adecuadas. Para mejorar el diseño de catalizadores, se puede recurrir a la química cuántica, tratando de correlacionar propiedades físicas y químicas de una sustancia con las propiedades electrónicas calculadas. De este modo se pueden estimar los cambios necesarios y hacer un nuevo diseño hasta obtener las propiedades requeridas.

En este trabajo se prepararon compuestos análogos de los sitios activos de las nitrogenasas y se estudió su actividad catalítica como catalizadores de hidrogenación. También se trató de entender las propiedades de estos compuestos a través de los resultados de cálculos teóricos hechos para estas moléculas.

Para evaluar la actividad catalítica, se han utilizado numerosos compuestos, entre estos destaca el ciclohexeno debido a que puede presentar las reacciones de hidrogenación, isomerización, y

deshidrogenación y aunque menos probables, también pueden ocurrir reacciones de ruptura, el esquema general de esta reacción se presenta en la figura 1.

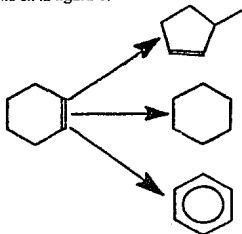


Figura 1: Posibles productos de la reacción de hidrogenación catalítica del ciclohexeno.

Este sistema de reacción se ha utilizado frecuentemente [2-6] debido a que se puede determinar fácilmente la función del catalizador, es decir, si el catalizador es capaz de hidrogenar, isomerizar, etc. Por estas razones la hidrogenación del ciclohexeno, se eligió como sistema de prueba para determinar la capacidad catalítica de los complejos sintetizados.

## ***Antecedentes:***

### **Procesos de hidrogenación catalítica.**

La hidrogenación catalítica heterogénea, fue descubierta en 1897 por Sabatier y Senderens, sin embargo, los aspectos mecanísticos de esta reacción no fueron entendidos sino hasta cuatro décadas más tarde. Esto ocurre cuando se tuvo acceso a los isótopos del hidrógeno que permitieron realizar los primeros experimentos de intercambio isotópico [5].

Los catalizadores utilizados en la hidrogenación heterogénea de hidrocarburos han sido en general, metales y compuestos de metales de transición. Se han empleado principalmente elementos del grupo VIII B, los óxidos y sulfuros de cromo, molibdeno, tungsteno, cobre y zinc [7].

El níquel es el catalizador que más comúnmente se usa a la hidrogenación. Está frecuentemente asociado con hidrogenaciones en alta presión y temperaturas que están en el intervalo de 50-200 °C, sobre sistemas con enlaces múltiples y aromáticos.

El catalizador más popular para hidrogenación es el conocido como níquel-Raney, desarrollado por Murray Raney a principios de siglo, consiste en una aleación de níquel y aluminio tratada con una disolución de hidróxido de sodio. Posteriormente el catalizador es lavado para quitar los aluminatos de sodio formados y se puede obtener un compuesto que es capaz de adsorber de 25 a 125 ml. de hidrógeno por gramo de níquel.

El catalizador conocido como níquel-Kieselguhr, es activo a una atmósfera de presión y 20 °C, aunque su actividad es baja en estas condiciones, ésta puede aumentar considerablemente si se incrementa la presión y puede ser comparable a la del níquel-Raney. Este catalizador se prepara depositando una sal de níquel sobre Kieselguhr o tierra de diatomeas. Este catalizador es muy popular debido a su resistencia a la pérdida de actividad, se puede almacenar por largos períodos sin afectar esta [1, 5, 8].

R. Adam y V. Vorhees desarrollaron en 1922, uno de los catalizadores para la hidrogenación más activos conocidos hasta ahora. Este catalizador es un óxido de platino de gran área superficial. De manera similar se han preparado diversos catalizadores, de entre los cuales destacan los de paladio, debido a su actividad y selectividad [2].

Melvin Calvin en el año de 1938, informó acerca de la reducción catalítica de quinona a hidroquinona [9]. este fue el primer ejemplo de una reacción de hidrogenación catalítica homogénea, de un compuesto orgánico por un complejo metálico. En 1954, Flynn y Hulbuet [10] descubren que a bajas temperaturas, el complejo  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2$  cataliza homogéneamente la hidrogenación de etileno. Desde entonces la investigación en este campo ha crecido y en las últimas dos décadas el crecimiento ha sido de forma exponencial.

Se ha observado que los compuestos de coordinación estudiados hasta ahora, capaces de catalizar reacciones de hidrogenación de dobles ligaduras, pueden seguir el esquema general de los posibles mecanismos de reacción, ilustrado en la figura 2. En este esquema se destacan dos aspectos muy importantes, 1) la interacción metal-hidrógeno y la reacción de este aducto con un alqueno y 2) la interacción directa metal-alqueno en ambos casos, con la consecuente reacción de hidrogenación como resultado final de la reacción [11].

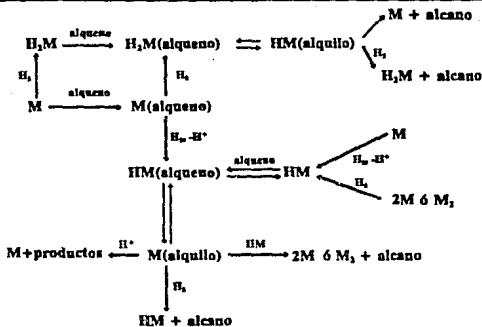


Figura 2: Esquema general de los posibles mecanismos de las reacciones de hidrogenación catalítica homogénea de olefinas [11].

En la actualidad se pueden dividir en cuatro grupos los complejos de metales de transición que catalizan la hidrogenación de olefinas [12]:

- El catalizador de Wilkinson  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  y algunos sistemas relacionados,  $[\text{M}(\text{dieno})(\text{PR}_3)_2]^n$ , donde M es un metal de transición, R= alquilo y n es la carga del complejo.
- Mezclas de cloruros de platino y estaño.
- Complejos aniónicos cianocobálticos.
- Complejos del tipo Ziegler, preparados con una sal de metal de transición y compuestos aluminolquilados.

Por supuesto existen otros catalizadores que no están en esta clasificación; pero no se han usado en el trabajo cotidiano de síntesis.

Hay además variantes de catalizadores del tipo de Wilkinson, con otros metales de transición, como el rutenio. Estos compuestos son capaces de activar hidrógeno mediante la formación de un hidruro metálico, es decir, se trata de una activación heterolítica. Tienen la siguiente fórmula general  $\text{MX}_3\text{L}_2$ , donde X= Cl, Br; L=  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ; M= Rh, Ru [5, 13, 14].

Con respecto a los catalizadores de rutenio con diiminas, cabe destacar el caso del compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})\text{Cl}_2]$ , que cataliza la reducción del ácido maléico a 80 °C y 1 atmósfera de presión de hidrógeno [13].

La formación de dihidruros en complejos metálicos es una forma de activar hidrógeno. Mediante la adición oxidativa de una molécula de hidrógeno a un metal, es posible la reacción posterior con un sustrato, obteniéndose como resultado de la reacción, la hidrogenación del sustrato y la



regeneración del complejo metálico. Los compuestos cuya fórmula general es  $ML_2(D)_2$ , son buenos catalizadores para este proceso, donde M= Rh, Ir, L=  $PPh_3$  y (D)= disolvente (THF, EtOH) [11, 14, 15].

Algunos compuestos de rodio formados con nitrosilos y fosfinas han demostrado ser activos en reacciones de hidrogenación [14, 15].

Otra familia de compuestos que activan hidrógeno son los carbonilos metálicos. El compuesto  $Fe(CO)_5$  se ha usado para la hidrogenación de ácidos grasos, éste fue desarrollado por Frankel. Además, se investigaron compuestos cuya fórmula general es:  $[M(areno)(CO)_3]$ , siendo M= Cr, Mo, W. El sistema  $[IrL_2(CO)X]$  en donde L es un ligante donador por fósforo y X es un halógeno, cataliza la reducción de acetileno y olefinas a temperaturas relativamente bajas (50°C) [16].

Kubas G.J. y sus colaboradores a partir de 1984 [17], obtuvieron los primeros complejos con hidrógeno molecular coordinado a un metal de transición, los compuestos del tipo  $[M(CO)_3(PR_3)_2(H_2)]$ , donde M= Mo, W, R= isopropilo. Estos complejos poseen hidrógeno molecular coordinado en forma  $\eta^2$  y la coordinación de la molécula de hidrógeno ocurre en una atmósfera rica en hidrógeno y a la temperatura ambiente.

En 1986, el mismo grupo de trabajo [18, 19], presentó evidencia acerca de la formación de nuevos complejos de tungsteno y molibdeno con hidrógeno molecular. En este caso, los autores sugirieron que se establece un equilibrio entre el complejo con hidrógeno coordinado en forma  $\eta^2$  y la formación de dihidruro, es decir el equilibrio entre la coordinación y la adición oxidativa de hidrógeno.

Desde el primer informe de Kubas relacionado con el aislamiento de un compuesto con hidrógeno molecular coordinado, se han hecho numerosos intentos de obtener este tipo de compuestos. La mayor parte de los compuestos que son capaces de coordinar hidrógeno molecular han tenido como rasgo característico al rutenio como metal central. Algunos ejemplos, son los que se mencionan a continuación.

En 1986, Simpson J. [20] sintetiza el compuesto  $[\eta^3-(C_5H_5)_3Ru(PPh_3)(CNBut)\eta^2H_2]PF_6$  que presenta un equilibrio  $H_2$ -hidruro, cuando el compuesto es mantenido a 0 °C y en medio ácido; este resultado es similar al informado por Kubas [18].

René Poilblanc y Bruno Chaudret informaron en 1987 [21], acerca de la interacción de hidruros e hidrógeno molecular con un complejo de rutenio. Para formar polihidruros de rutenio, sintetizaron el  $[RuH_3(C_5Me_5)L]$ , donde L representa a diferentes fosfinas. Más tarde, Chaudret [22], obtuvo nuevos polihidruros metálicos, con fórmulas generales:  $[ReH_3(PR_3)_2]$  y  $[RuH_3(\mu^2H_2)(PR_3)_3]$ . En este compuesto también se detectó la presencia de hidruros e hidrógeno molecular.

Algunos compuestos de niobio y tántalo con alquilciclopentadienilos son capaces de coordinar hidrógeno, tanto de forma no oxidativa, como de manera oxidativa [23].

El mismo grupo de Chaudret ha logrado aislar un compuesto que tiene enlazados hasta seis átomos de hidrógeno. Se trata de un complejo de rutenio II con triclorohexilfosfinas, este compuesto está formado de dos átomos de hidrógeno en forma de hidruro y dos moléculas de  $H_2$  coordinadas en forma  $\eta^2$  [24]. El compuesto se dimeriza formándose un complejo binuclear de rutenio con tres hidruros como puente, conservando una molécula de hidrógeno coordinada.

Trabajos posteriores acerca de hidrógeno molecular coordinado [25-29], han arrojado resultados muy similares a los antes mencionados, estos presentan un equilibrio entre la formación de hidruros metálicos y el hidrógeno molecular coordinado en forma  $\eta^2$ , evidencia de esto se encuentra informada en los trabajos de Kubas [30] y Crabtree [31].

A partir de 1980 M. Rakowski DuBois [32], ha informado acerca de la síntesis de compuestos de coordinación binucleares puenteados por átomos de azufre y sus reacciones con hidrógeno. En estos trabajos, se propone que la molécula de hidrógeno puede reaccionar con los azufres puente del complejo, para dar como producto de reacción el compuesto de coordinación, ahora puentado con dos

S-H y dos átomos de azufre. DuBois se basa en este hecho para utilizar este tipo de compuestos como catalizadores de hidrotatamiento

En 1986, M. Rakowski DuBois y su grupo de trabajo, informaron acerca de la catálisis de hidrogenación de alquinos con  $[(C_4H_8 Mo \eta-S)_2 S_2 Cl]_2$  [33]. El esquema de reacción propuesto consiste en la unión del alquino sobre un azufre puente y la posterior activación de hidrógeno molecular en los azufres adyacentes, obteniéndose un alqueno después de un rearrreglo intramolecular.

Se han encontrado otros casos en que algunos compuestos binucleares de metales de transición puenteados por átomos de azufre, activan hidrógeno molecular. Claudio Bianchini y Carlo Mealli [34], prepararon el compuesto  $[(triphos)Rh(\eta-S)_2Rh(triphos)][BPh_4]_2$ ; si una disolución de este compuesto se burbujea con hidrógeno, se obtiene el compuesto  $[(triphos)HRh(\eta-SH)_2RhI(triphos)][BPh_4]_2$ . Dos moléculas de hidrógeno se unen por cada una del compuesto, esta reacción es reversible. En este caso la activación del hidrógeno es heterolítica, se forman un hidruro sobre el metal y un puente S-H, por cada molécula de hidrógeno que es activada.

Hasta aquí se observa que los catalizadores para hidrogenación son principalmente compuestos de metales de transición. Se encuentran compuestos activos con casi cualquier metal. También pueden participar de forma directa en la activación de hidrógeno y por lo tanto en las reacciones de hidrogenación catalítica, los ligantes unidos al metal. Tal es el caso de los átomos de azufre, en los compuestos informados por Rakowski DuBois [32, 33, 35, 36] y Mealli C. [34].

### Reacciones de hidrogenación en sistemas biológicos.

Las reacciones de hidrogenación juegan un papel importante en los sistemas vivos, muchas enzimas pueden intervenir en este proceso, siendo las principales las hidrogenasas y nitrogenasas. Esta clase de enzimas, poseen sitios activos formados por metales de transición generalmente con un ambiente azufrado.

En 1974 Helmut Simon basándose en el hecho de que algunos microorganismos producen hidrógeno gas como un producto de sus reacciones metabólicas, consideró que esta reacción podría ser reversible. Utilizó microorganismos del tipo *Clostridium klayveri* como catalizadores en la reacción de hidrogenación estereoespecífica de varios sustratos con hidrógeno gas, obteniendo en casi todas las reacciones llevadas a cabo una actividad y selectividad aceptables [37, 38].

Algunas bacterias como el *Clostridium spp* y *Desulfovibrio spp*, tienen enzimas de hierro y azufre, con centros activos formados por cúmulos metal-azufrados como los que se muestran en la figura 3.

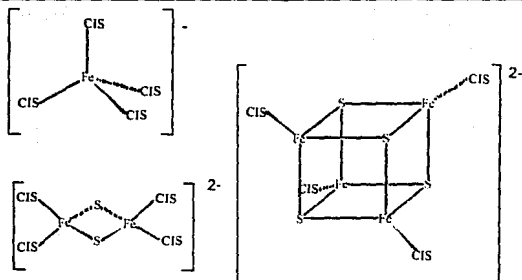
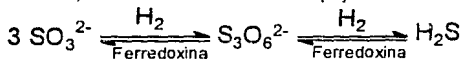


Figura 3: Centros metálicos de las metaloenzimas de hierro-azufre del tipo no-hemo.

Estas enzimas están involucradas en un gran número de reacciones redox, entre las cuales destacan, el transporte de electrones y la reducción de sustratos. El hidrógeno molecular puede participar de forma directa, es el caso de la reducción de sulfitos [38]:



Es posible intercambiar los centros metálicos que constituyen el centro activo de una hidrogenasa, por otro átomo metálico. Mus-Veteau y colaboradores [39] intercambiaron el hierro del centro activo de una rubredoxina por níquel, esto permite comparar las propiedades catalíticas de la metaloenzima y los diferentes centros metálicos

La interacción de hidrógeno y los sustratos con este tipo de metaloenzimas, puede ocurrir en varios centros metálicos dentro de la misma proteína. Estas enzimas tienen valores de potencial redox diferentes a los potenciales de los respectivos iones metálicos en disolución. Por ejemplo el valor del potencial normal de uno de los centros hierro-azufre de la nitrogenasa, el sitio  $\text{Fe}_3\text{S}_x$ , es de  $-70 \text{ mV}$ , en tanto que, el valor del par redox, como iones en disolución es de  $771 \text{ mV}$ ; estos valores están referidos al electrodo de hidrógeno en disolución acuosa y con  $\text{pH} = 7$ . Estas características hacen factible la reducción de sustratos sobre los centros activos de estas metaloenzimas. Esto se muestra en la figura 4 [40, 41].

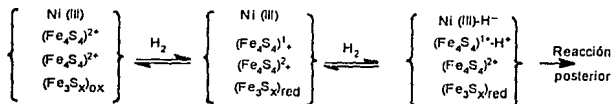


Figura 4: Esquema general de la interacción del hidrógeno molecular con los centros metálicos de una nitrogenasa [41, 42].

La nitrogenasa cataliza la reducción de  $N_2$  a  $2NH_3$ , junto con la evolución de  $H_2$ , esta reacción se lleva a cabo en los centros metal-azufre de la proteína. Se ha propuesto que el sitio FeMo actúa como centro enlazante del sustrato y junto con un sitio hierro-azufre, reducen al nitrógeno [43]. Crabtree propone que la formación de un enlace metal-hidrógeno es un paso muy importante en la acción de las nitrogenasas, mediante la formación de hidrógeno molecular coordinado al metal en forma  $\eta^2$  más que en la clásica formación de hidruros [44].

Los centros metal azufrados como el FeMo de la nitrogenasa juegan un papel muy importante en las reacciones de hidrogenación y la reducción de sustratos en general. Debido a que estos centros pueden enlazar moléculas insaturadas de varias formas, figura 5, se ha propuesto que puede ser a través de la coordinación de ditiolenos, la formación de un enlace  $\pi$  convencional, etc. Mientras que el hidrógeno se puede unir a un sitio metal-azufrado mediante la coordinación  $\eta^2$ , la formación de dihidruros, tiol-hidruro y ditiol, figura 6 [43, 45].

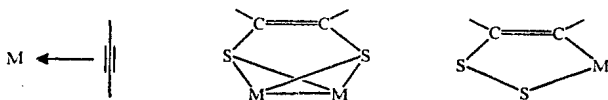


Figura 5: Formas de interacción de moléculas insaturadas, sobre los centros metálicos de las nitrogenasas.

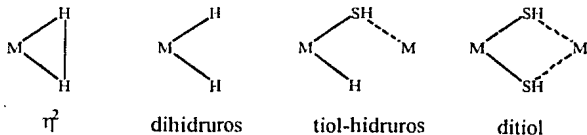


Figura 6: Formas de interacción del hidrógeno molecular, sobre los centros metálicos de las nitrogenasas.

### Análogos sintéticos de los sitios activos de las hidrogenasas y nitrogenasas.

Desde que se conoció la estructura de los sitios activos de hidrogenasas y nitrogenasas, ha habido una intensa investigación alrededor de la síntesis y propiedades de análogos de los sitios activos de estas proteínas. Richard Holm ha sido un pionero en la síntesis de los análogos de proteínas hierro-azufre del tipo no hemo [42]. Ha enfocado la mayor parte de los esfuerzos a la síntesis de nuevos compuestos, más que a estudiar otro tipo de cuestiones como son la cinética, catálisis etc. de estos compuestos.

Holm propone, que los centros  $[Fe_4S_4(SR)_4]$  de las hidrogenasas, son capaces de activar hidrógeno mediante la posible formación de un enlace Fe-H [46].

H. Inoue, utilizando un análogo sintético de hidrogenasa, realizó la hidrogenación de estilbenos con el cúmulo  $[\text{Fe}_3\text{S}_3\text{Cl}_4]^{2-}$ , así como, la hidrogenación de octenos con el mismo compuesto [47]. Toshio Tanaka ha hecho estudios de absorción de hidrógeno sobre algunos análogos sintéticos de las proteínas de hierro-azufre y encontró que los compuestos  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{2-}$  y  $[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_9]^{3-}$ , absorben cuantitativamente hidrógeno. Se detectó la presencia de un enlace metal-hidruro por medio de espectroscopia infrarroja [48].

La principal característica que distingue a los análogos sintéticos de las nitrogenasas, es un anillo de cuatro miembros formado por dos metales y dos átomos de azufre, formando un rombo.

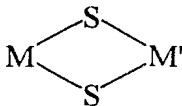
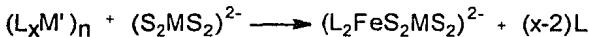


Figura 7: Estructura simplificada característica a los análogos sintéticos de los sitios activos de las nitrogenasas.

Con base en la evidencia encontrada acerca de el sitio FeMo que contiene la nitrogenasa, Averill en 1979 hizo reaccionar un análogo sintético de proteínas de hierro de alto potencial, con el anión tetratimolibdato para obtener el compuesto  $[\text{Fe}_4\text{Mo}_4\text{S}_{20}]^{6-}$ , como análogo a este sitio. El mismo Averill, un año más tarde, informó acerca de la síntesis y caracterización estructural de nuevos análogos de nitrogenasa [49, 50, 120], obtuvo los compuestos  $[(\text{PhS})_2\text{FeS}_2\text{FeS}_2\text{MoS}_2]^{3-}$  y  $[\text{S}_2\text{MoS}_2\text{FeCl}_2]^{2-}$ .

En 1981 Dimitri Coucouvanis [51, 52], sintetizó varios análogos de nitrogenasas. Los compuestos fueron preparados utilizando los tiometalatos de molibdeno y tungsteno como ligandos bidentados, se obtuvieron compuestos binucleares y trinucleares, puenteados por átomos de azufre. El esquema general de reacción es el siguiente:



en donde, L es NO, SPh<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> o S<sub>5</sub><sup>2-</sup>, M es molibdeno ó tungsteno y M' es hierro, cobalto, níquel, paladio, platino, zinc, cadmio ó cobre.

Los sulfuros de metales de transición han sido objeto de abundantes estudios, en el siglo anterior ya se conocían, principalmente los sulfuros metálicos insolubles. Hacia el año de 1879, Francois-Zacharie Roussin [53] sintetiza los compuestos que ahora se conocen como las sales negra y roja de Roussin,  $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$  y  $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$  respectivamente.

Los tiometalatos, a diferencia de los sulfuros de metales conocidos hasta entonces, son sulfuros moleculares con ligandos coordinados a los metales. La investigación en esta área, fue retomada hasta la década de los sesentas cuando se comenzó a investigar acerca de la estabilidad de algunos tiometalatos en disolución [54]. En 1973, Achim Müller [55] publicó un resumen donde se reúne toda la información concerniente a la síntesis y la reactividad en disolución de algunos tiometalatos y selenometalatos, que él y su grupo habían preparado en años recientes [56]. En este trabajo Müller comunica los métodos de preparación, así como la caracterización de un gran número de tiometalatos multinucleares, casi todos tienen las fórmulas estructurales mostradas en la figura 8.

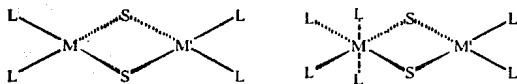


Figura 8: Estructuras de los compuestos preparados por A. Müller [49, 50].

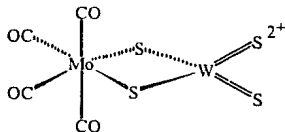
No es sino hasta 1981 [57] cuando Müller hace patente al igual que Coucouvanis, la importancia de este tipo de sistemas como análogos de nitrogenasas. Es importante mencionar que en años anteriores a estos trabajos, ya se había informado la síntesis y la caracterización de algunos sistemas similares, pero sin remarcar su importancia como análogos sintéticos de los sitios activos de las nitrogenasas.

Henry Taube [58], prepara en 1973 un compuesto binuclear puenteado por átomos de azufre  $[(\text{NH}_3)_5\text{RuS}_2\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ . Encontró que este catión es muy estable, puede ser preparado por varias rutas de síntesis casi siempre estabilizando el estado de oxidación III del rutenio.

Los tetratiometalatos de molibdeno, tungsteno y vanadio, se han utilizado como ligantes bidentados. Forman compuestos estructuralmente similares ya sea binucleares o multinucleares, con una amplia variedad de iones metálicos. Las propiedades de los compuestos resultantes dependen en gran medida del entorno que tenga el metal, al que este unido el tetratiometalato. En los trabajos de Averill, Coucouvanis y Müller, el principal objetivo es la síntesis de compuestos estructuralmente análogos a los sitios FeMo de la nitrogenasa, dejando en segundo término, las características que proporciona un entorno diferente de los metales a los que se coordina un tetratiometalato. Siedel [59], preparó el compuesto  $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtS}_2\text{WS}_2]$ , encontrando propiedades similares a los de sus análogos estructurales.

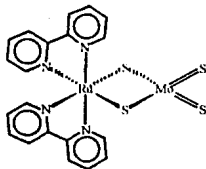
Derivados organometálicos de rodio fueron utilizados por Rauchfuss [60] para preparar compuestos polinucleares puenteados por átomos de azufre, usó tetratiotungsteno como precursor. Más tarde Rauchfuss y su grupo, [61, 62, 63], prepararon derivados organometálicos de rutenio y tetratiotungsteno, como ligante bidentado. Estos compuestos son modelos de catalizadores para hidrodesulfuración y se ha encontrado que el tungsteno desestabiliza los enlaces de ligandos donadores  $\pi$ .

Zhuang [64], informó el método de síntesis de un compuesto de molibdeno 0, estabilizado mediante carbonilos y tetratiotungsteno como ligante.

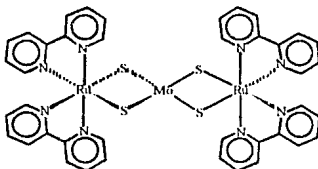


Matsumoto [65] hizo reaccionar al compuesto  $\{(\text{L})\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}\}$  con el ion tetratiomolibdato para formar  $\{(\text{L})\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\}[\text{MoS}_4]$  y empleó este compuesto como precursor de síntesis de compuestos que presentan reacciones de sustitución fotoquímica de ligandos.

Toshio Tanaka preparó en 1981 [66], dos compuestos tomando como base la capacidad del tetratiomolibdato de actuar como ligante bidentado. Hizo reaccionar al compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$  con  $(\text{NH}_4)_2(\text{MoS}_4)$  en una mezcla etanol/agua y obtuvo el siguiente compuesto,

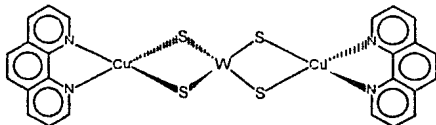


Este compuesto lo utiliza como reactivo para formar el complejo trimetalico:

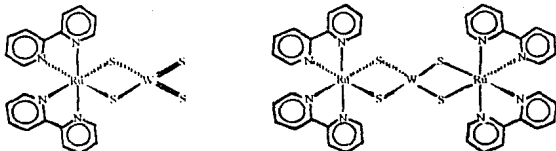


Aprovechando las propiedades redox de estos cúmulos, llevó a cabo la reducción electrocatalítica del acetileno, encontrando que el cúmulo trimetalico es más activo.

Otros casos de compuestos de coordinación puentesados por átomos de azufre y con diiminas como ligantes, son los hechos por Potvin [67], con tiometalatos, cobre y 1,10-fenantrolina:



En 1989 Edward Stiefel [68] informó acerca de la síntesis y caracterización de una serie de compuestos de rutenio cuya fórmula general es  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{L}_x]$ , donde destacan los siguientes compuestos:



Adams preparó en 1987 [69], un cúmulo de rutenio y de molibdeno unidos mediante átomos de azufre puente,  $[\text{RuMo}_2(\text{CO})_7\text{Cp}_2(\eta^3\text{-S})]$ , capaz de reaccionar con  $\text{H}_2\text{CPh}$  para dar compuestos del tipo  $[\text{RuMo}_2(\text{CO})_2\text{Cp}(\eta^3\text{-S})][(\eta^3\text{-}\eta^6\text{-HCC(Ph)CHC(Ph)CHC(Ph)})]$ , que han sido considerados como modelos de catalizadores en diferentes procesos como los de hidrot ratamiento [70].

Muchos otros tiolatos y sulfuros de metales de transición que pueden servir como modelos de sitios activos de biomoléculas han sido sintetizados [71], la mayoría de éstos poseen estructuras alejadas a las de los análogos de nitrogenasas e hidrogenasas, algunos forman cúmulos grandes como el  $[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{SPh})_8]^{3-}$  preparado en 1982 por Christou [72], hasta estructuras más complejas como  $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$  sintetizado por Lee en 1988 [73].

### Propiedades catalíticas de complejos metal-azufrados.

Se han investigado las propiedades catalíticas de algunos cúmulos moleculares de metales de transición, en reacciones de hidrot ratamiento, con el fin de obtener mejores resultados en selectividad y actividad. Se pueden comparar estos resultados con los de los catalizadores tradicionales, que son sulfuros de metales depositados sobre óxidos refractarios. El compuesto  $[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$  [74], resulta ser al menos diez veces más activo que el muy conocido catalizador CoMo sobre alumina [3]. Michael Breyse y sus colaboradores [75, 76], tomando como base compuestos de fórmula general  $[\text{M}'(\text{MS}_4)_2]^{n-}$  prepararon catalizadores para procesos de hidrot ratamiento, calentando estos compuestos hasta  $400^\circ\text{C}$ , en una atmósfera  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ , obteniendo sulfuros poliméricos con una unidad estructural mínima igual a  $[\text{MM}_2\text{S}_6]_n$ . Posteriormente [77], determinaron las propiedades catalíticas de estos sulfuros, en la reacción de hidrodesulfuración heterogénea de dibenzotiofeno y encontraron actividad máxima en los sulfuros de rodio y rutenio.

Müller [78] estudió el proceso de descomposición térmica del cúmulo  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6]^{2-}$  hasta llegar al compuesto  $(\text{MoS}_2)_n$ , el cual tiene únicamente azufres puente, a diferencia del compuesto molecular. Müller sugirió que este tipo de estructura es la responsable de las propiedades catalíticas de los sulfuros poliméricos.

David Curtis [79], apoyado en las propiedades de los catalizadores azufrados CoMo sobre alumina, preparó el cúmulo  $[\text{cp}_2\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{S}_3]$  y lo usó como catalizador en la reacción homogénea de hidrogenación de tiofeno. Curtis descubrió que el cúmulo reacciona a  $110^\circ\text{C}$  y 15 atm. de presión de hidrógeno, para dar la especie  $[\text{cp}_2\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{S}_1]$ , es decir, pierde dos carbonilos. Este autor propone que esta especie es la responsable de la hidrogenación y de los rompimientos (crackeo) que ocurren en el tiofeno en tales condiciones.

Posteriormente, Rakowski DuBois [80], realizó la reducción catalítica homogénea de varios sustratos que contienen nitrógeno, mediante hidrógeno gas, con el compuesto  $[\text{MeCpMo}(\eta\text{S})(\eta\text{SH})]_2$ , y observó que se hidrogenan los dobles enlaces.



Algunos otros complejos de metales azufrados, han manifestado propiedades catalíticas [81]. El compuesto  $[(CpMo(CO)_2)_2SRu(CO)_2]$  es capaz de promover el acoplamiento no-reductivo de alquinos. Otros compuestos catalizan reacciones de reducción mediante hidruros, como es el caso del cúmulo  $[MoFe_6S_8(PhCH_2SH)(OCH_3)_3]$ , en la reducción de acetileno, que ocurre a temperatura ambiente, en una disolución de DMF/ $H_2O$  y se usa  $KBH_4$  como fuente de hidrógeno.

Muchas de las propiedades catalíticas de los compuestos de coordinación pueden ser correlacionadas con las propiedades redox de estos sistemas, Piero Zanello [82, 83] ha hecho una extensa investigación sobre las propiedades electroquímicas de cúmulos metal-azufrados, encontrando en buena parte de los casos procesos redox reversibles, dependientes de los ligantes que posea el núcleo metal-azufrado así, como de la estructura de éste.

Como ya se ha mencionado, algunos de los catalizadores comúnmente utilizados en los procesos de hidrogenación, pueden ser muy sensibles al envenenamiento, sobre todo cuando se trabaja con derivados de azufre [121]. Para evitar este problema se cuenta con una nueva generación de catalizadores basados en los sulfuros de metales de transición. Chianelli [85] en 1981, realizó un estudio comparativo de la de hidrodesulfuración catalítica del dibenzotiofeno, utilizando como catalizadores la mayor parte de los sulfuros de metales de transición. Vale la pena mencionar que los compuestos que Chianelli estudió no son sulfuros moleculares sino poliméricos. Los resultados de las reacciones de hidrodesulfuración los graficó en función de la posición de los elementos metálicos en la tabla periódica, para las tres series de transición, véase la figura 9.

Encontró que la actividad tiene una tendencia definida con respecto a la posición en la Tabla Periódica, ésta es considerablemente mayor en la segunda y tercera series de transición, mientras que los sulfuros de la primera serie son malos catalizadores del proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Los sulfuros de la segunda serie son más activos en estas condiciones estudiadas y presentan un máximo de actividad en los elementos del grupo VIII B, es decir el sulfuro de rutenio es el mejor catalizador, seguido del sulfuro de osmio.

Moléculas de DBT convertidas  
(miligramos de metal)

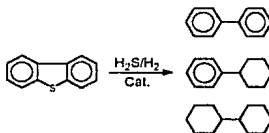
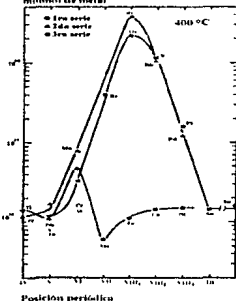


Figura 9: Resultados de la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno con los sulfuros de los metales de transición [85].

Para explicar los resultados de actividad de los sulfuros de metales de transición, Chianelli en 1984 [86], atribuyó la diferencia de actividades a efectos electrónicos y a la fuerza de enlace metal-azufre. Se basa en un parámetro denominado *porcentaje de carácter d*, el cual fue definido por Linus Pauling en la Teoría de Enlace Valencia [87]. Chianelli propone que las entalpías de formación de los enlaces metal-azufre deben ser del orden de 30-55 Kcal/mol, es decir, la fuerza del enlace metal-azufre entre los diferentes sulfuros metálicos, debe ser intermedia. Estudiando el caso particular de catalizadores de sulfuro de cobalto y molibdeno  $CoMoS$ , Chianelli [88] encuentra que la actividad correlaciona mejor con la estructura superficial del sulfuro de molibdeno, que con los efectos electrónicos [89]. Los experimentos de Chianelli son importantes también en los procesos de hidrogenación catalítica, ya que la hidrogenación es parte fundamental de la hidrosulfuración.

Actualmente, en el diseño de catalizadores se usan numerosos parámetros experimentales para correlacionarlos con la actividad catalítica, también se recurre a la química teórica para encontrar correlaciones con propiedades calculadas. De este modo, es factible predecir las propiedades de un compuesto, que aun no ha sido sintetizado, o bien, entender mejor los procesos en estudio.

### Cálculos teóricos. Mecánica molecular y EHMO.

Los trabajos teóricos más importantes sobre catálisis de hidrogenación, se han realizado acerca de catalizadores heterogéneos, en los que se estudia la factibilidad de adsorción de hidrógeno sobre superficies [90-93].

Hoffmann ha hecho contribuciones importantes en esta área [90, 91], en sus trabajos acerca de las interacciones H-H, sobre superficies, vease figura 10, encontró resultados similares a los obtenidos en fragmentos  $ML_5$  de compuestos de coordinación con 16 electrones, que contengan hidrógeno molecular. Estos resultados se pueden resumir en las siguientes afirmaciones: En las moléculas insaturadas coordinativamente las reacciones con hidrógeno molecular son dominadas por la transferencia electrónica del orbital  $\sigma$  del hidrógeno al metal. En las superficies, la transferencia de carga, ocurre del metal al orbital  $\pi^*$  del hidrógeno, debido a que las superficies son más ricas en electrones que las moléculas, por lo tanto, el nivel de Fermi en las superficies es más alto que en moléculas.

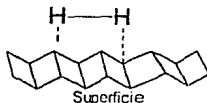


Figura 10: Representación esquemática de la interacción del hidrógeno molecular sobre una superficie.

Estudios teóricos más detallados de la interacción del hidrógeno molecular con compuestos de coordinación [92, 93], señalan que la interacción de los ligandos del complejo de coordinación con la molécula de hidrógeno, es la razón principal de la estabilización de aductos con hidrógeno molecular en forma  $\eta^2$ . Los orbitales  $\pi$  de ligandos como los carbonilos, hacen posible la interacción enlazante de éstos con los orbitales  $\sigma$  del hidrógeno, siempre y cuando, los ligandos estén distribuidos en una geometría adecuada.

Se ha encontrado que una de las principales características de los enlaces metal-azufre es la gran deslocalización de los electrones a través de este tipo de enlaces. Stiefel [94], llevó a cabo el estudio de la estructura electrónica de los iones  $\text{MoS}_4^{2-}$  y  $\text{Mo}_2\text{S}_9^{2-}$ , mediante cálculos de campo autoconsistente. Encontró que estos iones presentan pequeñas transferencias de carga del molibdeno al azufre en el estado basal, así como una gran deslocalización de carga, principalmente en el ion tetratiomolibdato. Stiefel atribuyó a esto la versatilidad del enlace metal-azufre en procesos catalíticos.

Los análogos sintéticos de las nitrogenasas e hidrogenasas, en particular de las proteínas de hierro y azufre, han sido objeto de numerosos estudios [95-97], en donde se han logrado explicar satisfactoriamente algunas propiedades de estos compuestos, principalmente las magnéticas y espectroscópicas.

Lu Jiaxi [98], ha propuesto la llamada *hipótesis de reactividad por fragmentos*, con el fin de entender las propiedades de los compuestos análogos de centros activos de nitrogenasas e hidrogenasas, ésta consiste en ver a este tipo de compuestos como la estructura mínima  $\text{MS}_2\text{M}'$  (véase la figura 11) ó la unión de estos fragmentos para formar una más compleja :

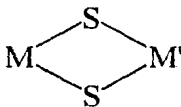


Figura 11: Estructura mínima propuesta por Jiaxi [94] para el estudio de los análogos de nitrogenasas.

Jiaxi, realizó cálculos del tipo EHMO, con iteración de carga, sobre varios compuestos que presentan la estructura  $\text{MS}_2\text{M}'$ . Encontró que en estos sistemas la carga está deslocalizada. La estabilidad de este tipo de compuestos, la atribuye principalmente a la diferencia de energías entre los orbitales HOMO y LUMO, estando determinada por el tipo de ligantes unidos a los metales. Jiaxi clasificó a los complejos que estudió en dos grupos: los que producen una diferencia de energía HOMO-LUMO grande a los que llamó ligantes terminales fuertes y ligantes terminales débiles a los que producen una diferencia pequeña. La diferencias de energías grandes la asocia a compuestos estables y propone que los compuestos con diferencias pequeñas son inestables, éstos son por lo general intermediarios. Como la diferencias en energía para estos sistemas está determinada por los ligantes unidos a los metales, las propiedades de estos compuestos dependerán del medio ambiente que los rodea. De esta manera es factible diseñar un compuesto con las propiedades deseadas únicamente cambiando el entorno del metal.

Las propuestas de Jiaxi, coinciden con las de Pearson y Parr [99], acerca de reactividad química. Estos últimos proponen que la reactividad está determinada por un parámetro denominado dureza, este se puede aproximar como la mitad de la diferencia LUMO-HOMO, y es directamente proporcional a la diferencia HOMO-LUMO que Jiaxi propone para relacionarla con la estabilidad de compuestos.

El mismo Jiaxi, en estudios posteriores [100, 101], encuentra resultados semejantes en sistemas multinucleares con molibdeno, tungsteno y vanadio como heterometales. Concluye que el tungsteno induce a una menor deslocalización electrónica a través de la molécula en los análogos de las nitrogenasas.

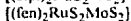
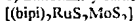
## ***Planteamiento del problema y objetivos.***

Como ya se ha mencionado, es importante desarrollar nuevos catalizadores, en particular para procesos de hidrogenación, que sean resistentes al envenenamiento y posean gran selectividad y actividad en dichos procesos. También es importante desarrollar modelos de catalizadores azufrados tradicionales, con el fin de entender como funcionan éstos en los procesos antes mencionados.

Basados en lo expuesto en la introducción, se seleccionaron compuestos como los que preparó por Tanaka [58], como catalizadores modelo de hidrotreatmento, debido a su analogía con los sitios activos de nitrogenasas y a la gran actividad que han mostrado compuestos de rutenio en este tipo de procesos.

Por estas razones, se eligieron los complejos  $[(bipi)_2RuS_2MoS_2]$ ,  $[(bipi)_2RuS_2WS_2]$ ,  $[(fen)_2RuS_2MoS_2]$  y  $[(fen)_2RuS_2WS_2]$ , como compuestos a estudiar. Se propuso lograr los siguientes objetivos:

1) Sintetizar y caracterizar los compuestos:



2) Evaluar la acción catalítica de los complejos  $[(bipi)_2RuS_2MoS_2]$ ,  $[(bipi)_2RuS_2WS_2]$ ,  $[(fen)_2RuS_2MoS_2]$  y  $[(fen)_2RuS_2WS_2]$  en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno, cuando se usan estos compuestos como catalizadores en forma másica.

Con el fin de entender las propiedades de los compuestos estudiados, se pretende alcanzar los siguientes objetivos en cuanto a cálculos teóricos.

3) Calcular las estructuras más probables por medio de mecánica molecular, para los compuestos  $[(bipi)_2RuS_2MoS_2]$ ,  $[(bipi)_2RuS_2WS_2]$ ,  $[(fen)_2RuS_2MoS_2]$  y  $[(fen)_2RuS_2WS_2]$ .

4) Calcular diagramas de energía de los orbitales moleculares, cargas netas por átomo, etc. de dichos compuestos por el método Extended Hückel.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### SINTESIS Y CARACTERIZACION.

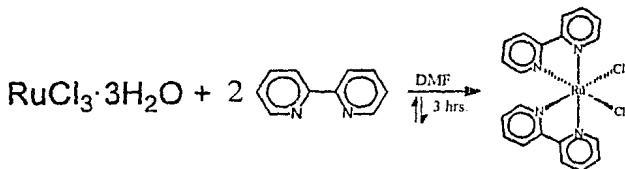
Se sintetizaron los compuestos  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ , siguiendo la metodología que utilizó Tanaka [66] en la síntesis del cúmulo  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , a partir de  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]$  y las sales de amonio de los tetratometalatos de tungsteno y molibdeno. Mediante la reacción del cloruro de rutenio y las diiminas correspondientes, se obtuvieron los compuestos  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]$ , siguiendo la metodología de Whitten [102], con una pequeña variante que se menciona en el capítulo de desarrollo experimental.

Todos los productos obtenidos se caracterizaron por diversas técnicas, como el análisis elemental, conductividad eléctrica en disolución, análisis termogravimétrico, espectroscopia infrarroja, determinación de momentos magnéticos y espectroscopia electrónica en la región U V.-Visible.

En el presente capítulo se discuten los resultados de la caracterización, de los compuestos obtenidos mediante cada una de las técnicas mencionadas.

#### Síntesis y caracterización de $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]$ .

La síntesis del compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$ , se llevó a cabo mediante el siguiente esquema de reacción:



El rendimiento de esta reacción fue aproximadamente del 55%. El compuesto se obtiene mediante la precipitación lenta con acetona. Durante el transcurso de la reacción, se forma un subproducto en cantidades apreciables, que se identificó como el compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_3\text{Cl}_2]$ . Gracias a que este no precipita en las condiciones que se utilizaron para aislar el producto deseado, se pudo obtener el compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$  puro.

El compuesto obtenido, es un sólido microcristalino de color negro, la disolución acuosa de éste presenta un color violeta, característica que corresponde al compuesto de rutenio II según la literatura [102]. El subproducto de la reacción  $[\text{Ru}(\text{bipi})_3\text{Cl}_2]$ , es un sólido de color naranja brillante que fluoresce bajo luz ultravioleta, es muy soluble en agua dando disoluciones rojo-naranja. Una prueba muy sencilla de que el compuesto obtenido no está contaminado con el cloruro de trisbipiridilo de rutenio II, es determinar si la muestra, fluoresce con luz ultravioleta, debido a que aún pequeñas cantidades de éste, la hacen fluorescer notoriamente. Se encontró que el compuesto sintetizado no estaba contaminado con impurezas fluorescentes.

De forma análoga se sintetizó el compuesto  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]$ , se obtuvo un polvo de color café muy oscuro. Se encontró que esta reacción tiene un rendimiento de 51% en la formación del dicloro bisfenantrolina rutenio II. Al igual que el compuesto de bupiridinas, éste precipita puro.

Ambos compuestos presentan una conductividad equivalente molar de  $9.2 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  en disolución de DMF, correspondiendo a la que presenta un no electrolito en condiciones similares [103]. Este resultado concuerda con la conductividad esperada para los compuestos que se pretendieron sintetizar.

Los espectros de infrarrojo, muestran las bandas características de los ligantes complejados. Un grupo de tres bandas delgadas característico de la vibración C=C y C=N del esqueleto de la bupiridina, localizadas en 1423, 1443, 1465  $\text{cm}^{-1}$ , así como las correspondientes a la vibración C-H fuera del plano en 727, 760  $\text{cm}^{-1}$ . Los compuestos con fenantrolina poseen bandas en 1341, 1410, 1425  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a la vibración C=C aromático.

Para los dos compuestos se encuentra que los espectros de IR poseen la banda de la vibración Ru-Cl en 278 y 280  $\text{cm}^{-1}$  para el de bupiridina y el de fenantrolina respectivamente.

Los resultados anteriores indican que los compuestos preparados poseen los ligantes esperados, es decir, diiminas y cloro. No se encontraron bandas en los espectros de IR, que no correspondieran a las estructuras propuestas. La asignación de las bandas se muestra en las siguientes tablas:

$[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]$	
posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
243, 278	248, 280	vibración Ru-Cl
727, 760	719, 772, 842	C-H aromático fuera del plano
1423, 1443, 1465	1341, 1410, 1425	esqueleto del anillo C=C
1602	1626	alargamiento C=C, C=N
3046, 3070, 3098	3047, 3064	alargamiento C-H

La asignación de estas bandas de los espectros anteriores, se hizo de acuerdo a los resultados que informan Nakanishi y Nakamoto [104, 105].

La figura 12 muestra los espectros de infrarrojo de los compuestos  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]$  obtenidos en pastilla sólida, usando como soporte CsI.

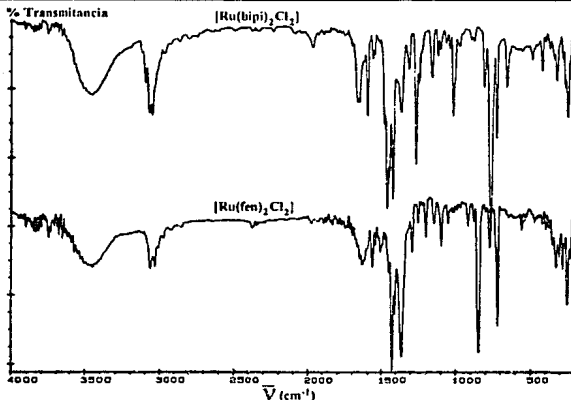
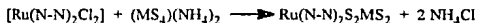


Figura 12: Espectros de infrarrojo de los compuestos  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]$ .

### Síntesis y caracterización de los compuestos RMB, RWB, RMF y RWF.

Los compuestos  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ , se sintetizaron mediante el siguiente esquema de reacción:



Donde N-N= bipi y fen; M= Mo y W. El disolvente empleado fue DMF y la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente.

Las estructuras probables de los complejos, son octaédrica para el rutenio y tetraédrica para molibdeno y tungsteno, esto se muestra en la figura 13.

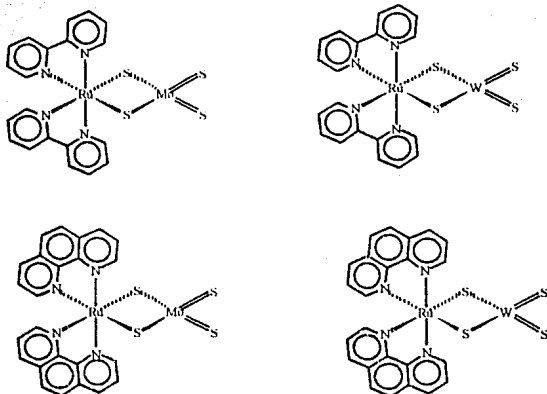


Figura 13: Representación de las estructuras de los complejos RMB, RWB, RMF y RWF.

Los productos obtenidos son polvos microcristalinos de color café muy oscuro, para el caso de los compuestos con bipyridina y café para los de fenantrolina

Estos compuestos se obtienen puros dado que los productos de reacción son muy insolubles en el disolvente empleado, mientras que los reactivos son muy solubles, permitiendo así una muy buena separación entre los productos y reactivos.

En todos los casos el rendimiento de la reacción, después de 18 horas de iniciada es del mismo orden. De aquí en adelante para mayor simplicidad se abreviarán los compuestos de la siguiente forma:

Compuesto	clave	rendimiento
[Ru(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	RMB	90%
[Ru(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	RWB	93%
[Ru(fen) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	RMF	91%
[Ru(fen) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	RWF	92%

Los productos obtenidos son solubles en DMF, exceptuando al compuesto RWF, que es poco soluble en este disolvente. Todos son muy insolubles en otros disolventes y ligeramente solubles en DMSO y CH<sub>3</sub>CN.



Se determinó el análisis elemental para los cuatro compuestos:

RMB Elemento	Experimental	Teórico	Error
C	34.94	37.67	7.24
H	2.38	2.53	5.92
N	7.92	8.79	9.9
S	17.63	20.11	12.33

RWB Elemento	Experimental	Teórico	Error
C	32.33	33.11	2.35
H	2.06	2.22	7.21
N	7.50	7.72	2.85
S	14.86	17.68	15.95

RMF Elemento	Experimental	Teórico	Error
C	37.53	42.04	10.7
H	2.30	2.35	2.1
N	7.53	8.17	7.8
S	13.18	18.70	30.5

RWF Elemento	Experimental	Teórico	Error
C	36.23	37.26	2.74
H	2.22	2.08	6.73
N	6.91	7.24	4.5
S	11.92	16.58	28.1

En todos los casos se encuentra que los errores son grandes pero dentro del límite de incertidumbre del equipo empleado, a excepción del azufre que es aún mayor. Esto se puede atribuir al hecho de que los análisis elementales se realizaron con una diferencia de más de un año entre la síntesis y el análisis. Existe evidencia de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) [106], de que estos compuestos se descomponen en el transcurso de meses, a medida de que pasa el tiempo, aparecen en el espectro de XPS bandas correspondientes a S=O, es decir, el oxígeno reacciona con los átomos de azufre terminales para dar los correspondientes oxotiometalatos. Esto concuerda con lo que encontró Müller [55] para los tetraiometalatos de molibdeno y tungsteno. Durante la síntesis de estos aniones, se forman especies cuya fórmula mínima es  $[\text{MO}_x\text{S}_{4-x}]^{2-}$ . Esta reacción es reversible, aún cuando el sólido se encuentra en una atmósfera rica en oxígeno. Para los tetraiometalatos de molibdeno y tungsteno este proceso es muy lento, a diferencia de los análogos de vanadio que se descomponen en cuestión de horas, si el compuesto se expone al aire.

Por lo anterior, se decidió hacer la síntesis de uno de los compuestos, en particular el RWB y realizar el análisis elemental inmediatamente, encontrándose los siguientes resultados:

RWB Elemento	Experimental	Teórico	Error
C	32.92	33.11	0.50
H	2.18	2.22	1.80
N	7.72	7.72	0.00

Los resultados mejoran significativamente cuando no se ha dejado reaccionar el compuesto con el oxígeno del aire por un largo periodo.

Las conductividades molares de estos compuestos en disolución de DMF, son las correspondientes a un no-electrolito, lo que concuerda con lo esperado para los sistemas que posean el rutenio en estado de oxidación II y el molibdeno en VI.

Compuesto	Conductividad molar ( $\text{cm}^2/\Omega\text{mol}$ )
RMB	7.1
RWB	8.4
RMF	6.8
RWF	6.1

Los espectros electrónicos en la región del ultravioleta-visible fueron obtenidos a partir de disoluciones de DMF, los máximos de las bandas que presentan estos compuestos se resumen en la siguiente tabla:

Compuesto	Longitud de onda (nm)	Coefficiente de extinción ( $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
RMB	292, 346, 422, 572.	45330, 9717, 8141, 5826.
RWB	290, 346, 452, 552.	43332, 8372, 8545, 3935.
RMF	458, 528.	7986, 7900.
RWF	458, 538.	5774, 4756.

Los espectros electrónicos muestran una clara similitud entre los compuestos con la misma diimina coordinada, es decir, los que tienen bipyridina se parecen entre sí, al igual que los de fenantrolina. Esto hace pensar que las transiciones electrónicas en estos compuestos ocurren entre el rutenio y las diiminas o bien son transiciones intraligante, ya que los espectros no varían notablemente al cambiar molibdeno por tungsteno. El espectro del compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  presentado por Yanaka [66], es igual al encontrado para el mismo compuesto RMB. Tanaka atribuye la banda de 290 nm a transiciones intraligante de la bipyridina; el compuesto de bipyridinas y tungsteno (RWB), muestra también esta banda. En general los complejos de fenantrolina tienen esta misma banda en una longitud de onda menor y por esto no fue posible observarla. Las otras tres bandas observadas en los compuestos de bipyridina son debidas a las transferencias de carga de los niveles  $t_{2g}$  del rutenio a los orbitales  $\pi^*$  de las bipyridinas, según las asignaciones propuestas por el mismo Tanaka [66] y Steifel [68].

En los sistemas con fenantrolina las bandas están menos definidas, por lo que es difícil asignar con precisión una longitud de onda a cada una de las bandas presentes. No hay antecedentes de la asignación de bandas de los espectros electrónicos para estos complejos. Por similitud con los espectros de bipyridinas, estas también se pueden atribuir a las transiciones de los niveles  $t_{2g}$  del rutenio a los orbitales  $\pi^*$  de las fenantrolinas.

En sistemas estructuralmente similares, como son los compuestos análogos de de los sitios activos de las nitrogenasas, preparados por Muller y Coucouvanis, no se ha hecho un trabajo detallado de la asignación de bandas, ya que al encontrarse muy deslocalizados los orbitales moleculares en este tipo de sistemas, dificulta este trabajo [57, 94, 98].

Coucouvanis [43] propone que las transiciones  $S \rightarrow Mo(\pi_{(t)}) \rightarrow d_{(e)}$  se encuentran en el intervalo de  $460 \pm 40$  nm y de manera similar, las  $S \rightarrow W$  están entre  $395 \pm 15$  nm. Las bandas presentes en el intervalo de 500 a 650 nm, se propone que son causadas por transiciones entre los ligantes y el metal.

Para algunos complejos de rutenio bisbipiridina y tioéteres, M. Root [119], publicó los valores de longitudes de onda y coeficientes de extinción, éstos son muy parecidos a las que presentan los cúmulos que aquí se estudian, en 290 y 422 nm. La diferencia entre estos dos grupos de compuestos, es el tetratiometalato empleado como ligante bidentado en los complejos sintetizados en este trabajo, a diferencia de los tioéteres empleados por Root. Esta evidencia apoya la propuesta de Tanaka y Stiefel acerca de que estas transiciones suceden entre la diimina y el rutenio y descarta la posibilidad de que las bandas en la región entre 410 y 460 nm se deban a las transferencias de carga azufre-metal que propone Coucouvanis, para análogos estructurales

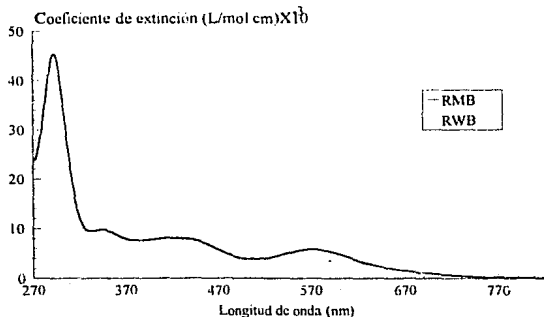


Figura 14: Espectros U.V.-Visible de los compuestos RMB y RWB en disoluciones de DMF y temperatura ambiente.

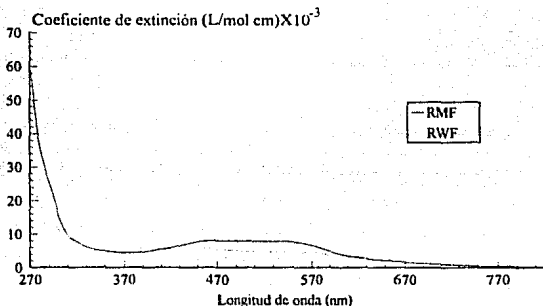


Figura 15: Espectros U.V.-Visible de los compuestos RMF y RWF en disoluciones de DMF y temperatura ambiente.

También se determinó el momento magnético efectivo para cada uno de los compuestos sintetizados, encontrándose que los cuatro son diamagnéticos. Experimentalmente la medida del contenedor vacío en la balanza magnética, fue negativa, al igual que la determinación de ésta con la muestra, el valor absoluto de esta última medición, fue mayor.

El diamagnetismo en los compuestos es indicativo de rutenio II octaédrico, como corresponde a un metal  $d^6$  de la segunda serie de transición, ya que cualquier otro estado de oxidación común del rutenio hace al compuesto paramagnético. El molibdeno y el tungsteno en estado de oxidación VI presentan una configuración  $d^0$  lo que indica que estos metales no presentarán paramagnetismo, los compuestos de molibdeno y tungsteno V, IV y III, son paramagnéticos. A partir de estos resultados es factible suponer que el rutenio se encuentra en estado de oxidación II y el molibdeno y tungsteno en VI.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ , son muy similares a los de sus precursores  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]$  pero a diferencia de estos, es posible observar las bandas de vibración metal-azufre puente y metal azufre terminal en el intervalo de  $420$  a  $490 \text{ cm}^{-1}$  [77, 105, 107]; también desaparecen las bandas Ru-Cl en todos los casos.

Las siguientes tablas muestran las principales bandas de los espectros de infrarrojos para los compuestos preparados.

RMB posición (cm <sup>-1</sup> )	RWF posición (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
428	431	vibración Ru-N
451	448	metal-Spuente
470, 486	480	W-S terminal
727, 760	726, 759	C-H aromático fuera del plano
1423, 1443, 1465	1423, 1444, 1464	esqueleto del anillo C=C
1602	1601	alargamiento C=C, C=N
3046, 3070, 3098	3046, 3068, 3099	alargamiento C-H

RMF posición (cm <sup>-1</sup> )	RWF posición (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
424	430	vibración Ru-N
451	444	metal-Spuente
464, 491	483	W-S terminal
726, 762	720, 775	C-H aromático fuera del plano
1425, 1576	1410, 1425, 1576	esqueleto del anillo C=C
1626	1627	alargamiento C=C, C=N
3047, 3064	3044, 3064	alargamiento C-H

Las bandas correspondientes a las vibraciones metal-azufre de los compuestos con tungsteno, se encuentran desplazadas hacia menores frecuencias, con respecto a los compuestos de molibdeno. Este hecho concuerda con el pronóstico para un enlace de fuerza similar, pero con una masa reducida, mayor de acuerdo con el modelo del oscilador armónico.

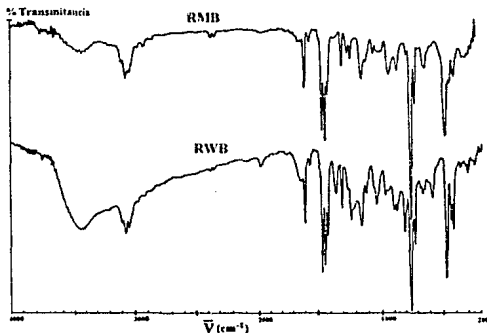


Figura 16: Espectros de infrarrojo de los compuestos RMB y RWB, corridos en pastilla de CsI.

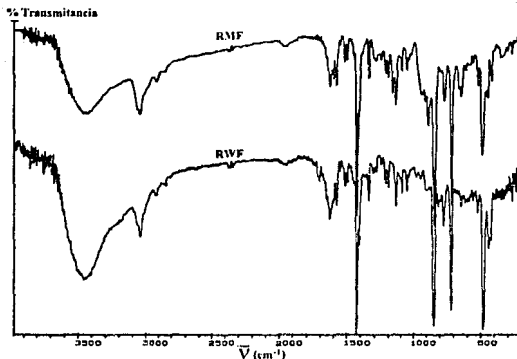


Figura 17: Espectros de infrarrojo de los compuestos RMF y RWF, corridos en pasilla de Csl.

El análisis termogravimétrico de los compuestos muestra una tendencia similar para los complejos con biperidinas y otra para los de fenantrolina. Ambas tendencias se mantienen cuando los termogramas se obtienen en atmósfera de nitrógeno o en una mezcla 1:2 hidrógeno/nitrógeno.

Los dos compuestos con fenantrolina tienen una pérdida de aproximadamente 12 % en peso hasta 400 °C cuando la atmósfera sólo contiene nitrógeno. Si la relación hidrógeno/nitrógeno es 1:2 los termogramas para estos compuestos tienen una pérdida de peso a la misma temperatura de 15 %. La pérdida de 15 % en peso puede corresponder a disolvente (EtOH) atrapado en el sólido, ya que la disminución de peso necesaria para la salida de una fenantrolina es de 27.4 % para el compuesto RMF y de 24.3 % para el RWF. Esto indica que la presencia de hidrógeno no es determinante en la descomposición de estos compuestos hasta 400 °C.

La pérdida de peso para el compuesto RMB hasta 400 °C es de 23% en atmósfera de nitrógeno. La correspondiente a la salida de una molécula de biperidina, teóricamente es de 25.7 %.

En el caso del complejo con tungsteno y biperidinas el valor a la misma temperatura es de 26 %. Ambos compuestos tienen un comportamiento similar, pero la pérdida de peso para RMB comienza a una temperatura de aproximadamente 40 °C antes que para el RWB.

Los compuestos con RMB y RWB, presentan entre sí una marcada diferencia de comportamiento con la temperatura, a diferencia del comportamiento encontrado en los compuestos de fenantrolinas.

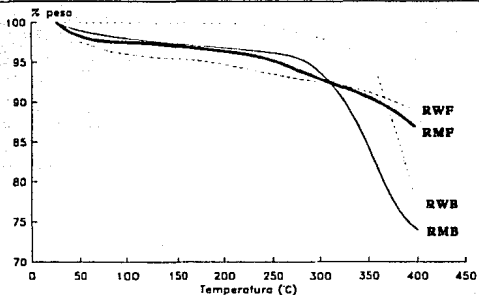


Figura 18: Termogramas obtenidos en atmósfera de nitrógeno para los compuestos RMB, RWB, RMF y RWF.

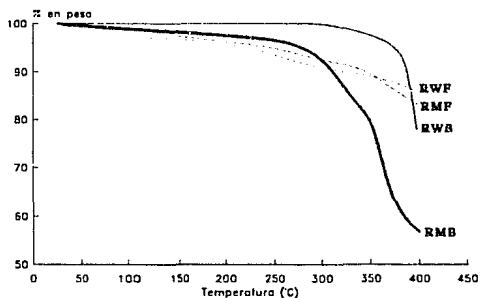


Figura 19: Termogramas obtenidos en atmósfera de nitrógeno/hidrógeno 1:2, para los compuestos RMB, RWB, RMF y RWF.

El hidrógeno afecta principalmente al compuesto RMB, ya que en 400 °C la pérdida de peso cambia de 23 % a 43.2 % con respecto al análisis en nitrógeno puro. Esto corresponde a la salida de casi 2 moléculas de bupiridinas. El compuesto RWB no se ve afectado apreciablemente por el hidrógeno, ya que el cambio en peso que sufre este complejo en la temperatura antes mencionada es tan sólo 2 % en peso diferente al análisis en atmósfera de nitrógeno.

En resumen, el análisis termogravimétrico en diferentes atmósferas, indica que el compuesto RMB descompone a menor temperatura que el resto de los compuestos y sufre la pérdida de una

bipiridina, aproximadamente en una temperatura de 30 °C más baja cuando la atmósfera contiene hidrógeno.

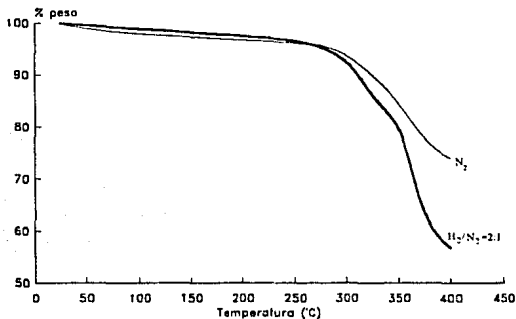


Figura 20: Termogravimetría para el compuesto RMB en atmósfera de nitrógeno y en nitrógeno/hidrógeno 1:2.

Con base en la evidencia obtenida mediante las diferentes técnicas empleadas, se puede decir que los compuestos sintetizados corresponden a las composiciones y estructuras propuestas. Adicionalmente se encontró que el complejo RMB, se comporta de forma diferente con el aumento de temperatura al resto de sus análogos y es muy sensible al hidrógeno gas.

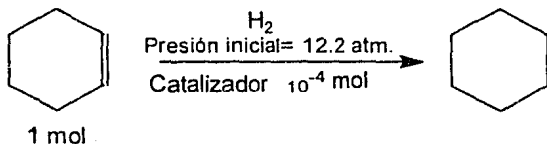


## Hidrogenación del ciclohexeno.

### Catálisis con RMB

Se llevó a cabo la reacción de hidrogenación de ciclohexeno utilizando los compuestos RMB, RMF, RWB, y RWF como catalizadores en fase heterogénea, aplicados en forma másica. Se seleccionó este sistema debido a la versatilidad que presenta esta reacción para verificar la actividad de cada compuesto como catalizador [3, 4].

La reacción se llevó a cabo en un reactor cerrado del tipo *batch* "por lotes", usando una relación molar ciclohexeno/catalizador de  $1:10^{-4}$  y 12.2 atm. de presión inicial de hidrógeno, siendo igual para todos los casos, los productos de reacción se analizaron por medio de cromatografía de gases. Se siguió el siguiente esquema de reacción.



Debido a las diferencias de actividad, los resultados de la reacción se pueden dividir en dos grupos, el caso del compuesto RMB y el de los complejos RWB, RMF y RWF.

El compuesto RMB comienza a manifestar actividad como catalizador en la reacción de hidrogenación del ciclohexeno en 260 °C, en esta temperatura, la conversión en 120 minutos de reacción es tan sólo de  $5.4 \times 10^{-4}$ , a 280 °C la reacción ya tiene rendimientos más significativos, del orden de  $8.5 \times 10^{-3}$ . Cuando se han alcanzado los 295 °C la reacción tiene muy buenos rendimientos, ya que después de 120 minutos de iniciada, la fracción mol de ciclohexano presente en la mezcla de reacción (conversión) es de 0.15.

La conversión de la reacción con el compuesto RMB como catalizador presenta un comportamiento lineal, con respecto al tiempo, hasta aproximadamente 320 minutos. En todas las temperaturas de trabajo, el único producto de la reacción fué el ciclohexano.

La siguiente gráfica muestra la fracción mol de ciclohexano en función del tiempo, en diferentes temperaturas, en donde se usó el complejo RMB como catalizador.

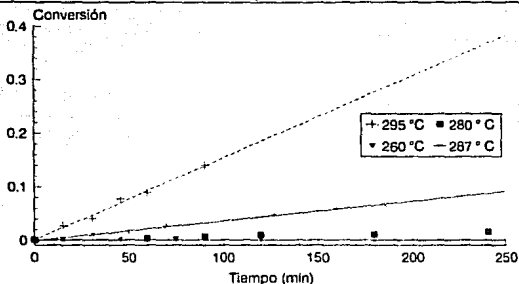


Figura 21: Gráfica de la fracción molar del ciclohexano obtenido en función del tiempo, en diferentes temperaturas, con el compuesto RMB como catalizador.

En el proceso de hidrogenación catalítica, en fase líquida con catalizadores sólidos pueden intervenir muchos factores [108]. En el caso de las reacciones catalizadas con el compuesto RMB, se usó un modelo cinético sencillo que involucra muchas simplificaciones. Los resultados presentan un comportamiento lineal dentro de las primeras cinco horas de reacción, esto indica que la reacción está en la etapa inicial, por lo que es posible suponer que las concentraciones de ciclohexeno e hidrógeno, al tiempo  $t$ , son iguales a las concentraciones iniciales y por tanto, se mantienen constantes:

La velocidad de la reacción está representada por la expresión:

$$dc/dt = k[\text{ciclohexeno}]^m[\text{H}_2]^n[\text{cat}]^p$$

en el inicio de la reacción:  $[\text{cat}]^p[\text{ciclohexeno}]^m[\text{H}_2]^n = k = \text{constante}$

por lo tanto la velocidad de la reacción es una constante:

$$dc/dt = k \quad \text{es decir:} \quad dc/dt = k$$

$dc = kdt$ ; integrando se tiene la expresión  $c = kt$

La pendiente de una gráfica, de conversión vs tiempo, representa una constante directamente proporcional a la constante de velocidad de la reacción.

Se observan los siguientes resultados para la reacción catalizada con el complejo RMB:

Temperatura (°C)	$k(\text{min}^{-1})$
260	$2.19 \times 10^{-6}$
280	$6.38 \times 10^{-5}$
287	$3.7 \times 10^{-4}$
295	$1.54 \times 10^{-3}$

De acuerdo a la ecuación de Arrhenius es posible obtener la energía de activación de la reacción mediante la siguiente relación [104].

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \ln k = \ln A - 1/T(E_a/R)$$

Graficando  $\ln k$  vs  $1/T$ , la pendiente de la recta será igual a  $(-E_a/R)$ , por lo tanto la energía de activación es igual a  $-mR$ .

$$m = -56754$$

$$E_a = 112770 \text{ cal/mol} = 472.055 \text{ kJ/mol}$$

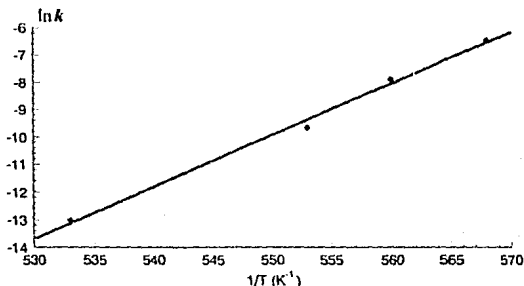


Figura 22: Gráfica de energía de activación según la ecuación de Arrhenius, para la reacción de hidrogenación de ciclohexeno con el compuesto RMB como catalizador.

Este valor es anormalmente grande para esta reacción, si se comparan los resultados obtenidos con las energía de activación de los catalizadores azufrados que tradicionalmente se usan en este proceso, ya que éstas son del orden de 20000 cal/mol [4].

Esto se puede deber al hecho de que el catalizador comienza a ser activo a medida que reacciona con otras especies presentes en el medio de reacción, formando otro compuesto, el cual es el responsable de la actividad catalítica. El valor de la energía de activación observado, puede ser el resultado de procesos tales como la descomposición del catalizador, la hidrogenación de ciclohexeno con el compuesto RMB, la hidrogenación de ciclohexeno con el producto de descomposición del

cúmulo RMB o algún otro intermediario, etc. Por estas razones el valor de energía de activación encontrado, no es representativo del proceso de hidrogenación de ciclohexeno con el complejo RMB.

La espectroscopia de infrarrojo proporciona evidencia de la descomposición del RMB, cuando se usa como catalizador en la reacción de hidrogenación del ciclohexeno en diferentes temperaturas. La figura 23, muestra los espectros de infrarrojo del compuesto RMB antes de la catálisis así como los espectros del catalizador recuperado después de la reacción a 260, 280 y 295 °C

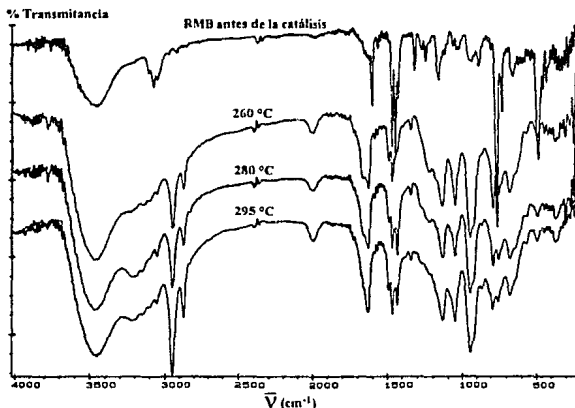


Figura 23: Espectros de infrarrojo para el compuesto RMB antes de las reacciones de catálisis y recuperado después de las reacciones a diferentes temperaturas, corridos en pastillas de CsI.

El espectro del compuesto antes de la catálisis, muestra un grupo de tres bandas características de la biperidina, en 1465, 1443 y 1423  $\text{cm}^{-1}$ . Cuando el compuesto es utilizado como catalizador en diferentes temperaturas, estas bandas se conservan, aunque se modifica su intensidad relativa. Aparecen dos bandas en 2925 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de los grupos  $-\text{CH}_2-$ , las bandas metal-azufre desaparecen de la región en la que se encontraban originalmente, probablemente se superponen con algunas de las bandas nuevas, o se han desplazado hacia otras frecuencias menores. Las bandas en 1030, 920 y 625  $\text{cm}^{-1}$ , pueden atribuirse a las vibraciones de balanceo del grupo  $-\text{CH}_2-$ , una banda en 1623  $\text{cm}^{-1}$ , se asigna a la vibración  $\text{C}=\text{C}$ . La intensidad relativa de las bandas antes mencionadas aumenta cuando la temperatura de catálisis es mayor. Una pequeña banda localizada en 2000  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros de los compuestos después de la catálisis, puede atribuirse a la vibración metal-hidruro, aunque la forma de ésta, no corresponde a lo comúnmente encontrado en las bandas de los hidruros metálicos.

Lo anterior nos indica que el catalizador se transforma más fácilmente a medida que aumenta la temperatura, probablemente se dimeriza o polimeriza, en forma similar, al compuesto  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6]^{2-}$  [78], o a la informada por Breyse [75, 76] para diferentes cúmulos azufrados.

Las bandas asignadas a las vibraciones  $-\text{CH}_2-$  y  $\text{C}=\text{C}$ , denotan la presencia de ciclohexeno en el complejo, dos bandas muy pequeñas en  $471$  y  $340\text{ cm}^{-1}$ , pueden ser originadas por las vibraciones metal- doble ligadura. Estas bandas sólo son apreciables cuando el compuesto ha catalizado la hidrogenación de ciclohexeno a  $280$  y  $295\text{ }^\circ\text{C}$ , correspondiendo al intervalo de temperaturas en las que el compuesto RMB tiene actividad catalítica importante.

### Catálisis con los complejos RWB, RMF y RWF.

Los cúmulos RWB, RMF y RWF, presentan una actividad como catalizadores sobre la reacción de hidrogenación de ciclohexeno, notablemente menor a la que exhibe el compuesto RMB. Estos no tuvieron actividad como catalizadores de hidrogenación a temperaturas inferiores a  $295\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la figura 24 se encuentran los resultados para la reacción de hidrogenación catalítica de ciclohexeno a  $295\text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando los complejos RWB, RMF y RWF como catalizadores, en condiciones iguales a las utilizadas para el compuesto RMB.

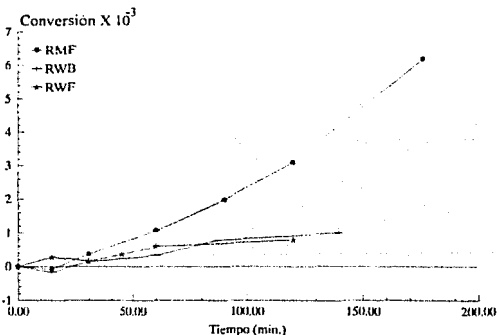


Figura 24: Conversión de ciclohexeno en  $295\text{ }^\circ\text{C}$ , con los compuestos RWB, RMF y RWF, como catalizadores.

Los grados de conversión de ciclohexeno que se producen en presencia de los compuestos de tungsteno, son semejantes entre sí y son de tres órdenes de magnitud inferiores a la que se obtiene con el compuesto RMB hasta 170 minutos después de iniciada la reacción. Para el caso de la catálisis con RMF, la conversión producida es mayor que para los compuestos de tungsteno, pero el orden de magnitud es dos veces menor, con respecto a su análogo con bupiridinas.

La tendencia observada, es similar a la informada por Rauchfuss [61], en donde encuentra que complejos de rutenio con tetratungstenato no coordinan fácilmente ligantes donadores  $\pi$ , mientras que los análogos de molibdeno si son capaces de coordinar este tipo de ligantes. Ya que uno de los pasos más importantes en las reacciones de hidrogenación catalítica de dobles ligaduras, es la coordinación de esta sobre el catalizador.

El único producto de reacción encontrado para los tres catalizadores, cuando la temperatura es igual a 295 °C, es el ciclohexano.

Debido a las limitaciones del reactor, no fue posible llevar a cabo las reacciones de hidrogenación del ciclohexeno a 320 °C, en las mismas condiciones. La presión de hidrógeno tuvo que disminuirse de 12.2 atm. a 5 atm. y la relación ciclohexeno/catalizador/hidrógeno, se conservó constante, con respecto a las reacciones efectuadas a mayor presión.

Las conversiones encontradas a 320 °C, figura 25, para los compuestos RWB y RMF, son del mismo orden de magnitud que las que exhiben estos compuestos en 295 °C. El compuesto RWF prácticamente no presenta actividad en estas condiciones. Esto indica que la reacción es muy dependiente de la presión inicial del hidrógeno, ya que únicamente se cambió este parámetro con respecto a las reacciones realizadas en 295 °C. Se esperaba que la actividad aumentara, al menos un orden de magnitud, con respecto a la temperatura mas baja, de acuerdo con la teoría de Arrhenius, acerca de la dependencia de la velocidad de una reacción con relación a la temperatura y también por analogía al comportamiento del compuesto RMB sobre la misma reacción.

En 320 °C el compuesto RWB es más activo que el compuesto RMF, es decir, aquí se invirtieron las tendencias de actividad con respecto a las reacciones llevadas a cabo a 295 °C.

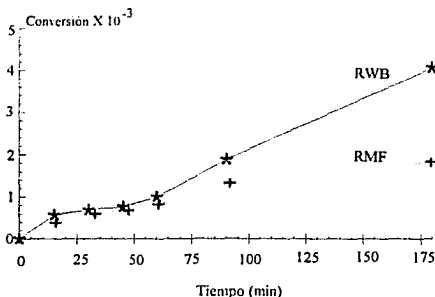


Figura 25: Conversión de ciclohexano a 320 °C con los compuestos RWB y RMF.

El análisis de los espectros de infrarrojo de los compuestos RWB RMF y RWF, figuras 26, 27, y 28, después de realizar las hidrogenaciones en diferentes temperaturas, indica que en todos los casos el compuesto cambia. Ocurre de forma similar al caso del cúmulo RMB, en los complejos RWB, RMF y RWF. El espectro correspondiente al compuesto RMF, después de la catálisis a 280 °C apenas muestra pequeños cambios. En cambio, los espectros de infrarrojo, después de llevadas a cabo las reacciones de hidrogenación de ciclohexeno a 295 °C y 320 °C, muestran cambios notorios. Aparecen dos bandas

diferencia de lo encontrado en los compuestos con molibdeno, en los dos compuestos con tungsteno, apenas son notorias las bandas correspondientes a las vibraciones metilénicas.

Los espectros de infrarrojo de los complejos con tungsteno, muestran pequeños cambios después de que la reacción se realizó en diferentes temperaturas. Una banda localizada en  $1359\text{ cm}^{-1}$ , es el cambio más notorio en el espectro para ambos compuestos. Aparecen bandas localizadas en  $911\text{ cm}^{-1}$  para el complejo de RWB y  $815\text{ cm}^{-1}$  RMF, véanse las figuras 26, 27 y 28.

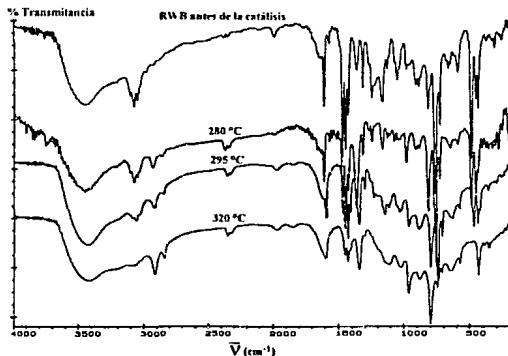


Figura 26: Espectros de infrarrojo para el compuesto RWB antes de las reacciones de catálisis y recuperado después de las reacciones llevadas a cabo en diferentes temperaturas.

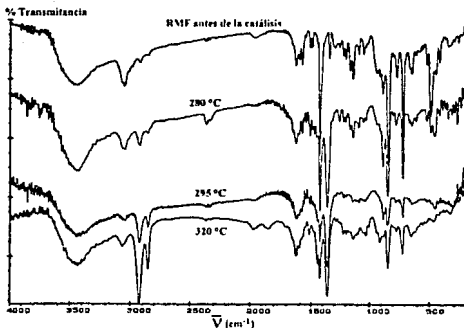


Figura 27: Espectros de infrarrojo para el compuesto RMF antes de las reacciones de catálisis y recuperado después de las reacciones llevadas a cabo en diferentes temperaturas.

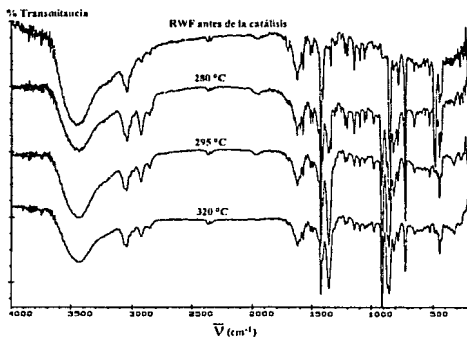


Figura 28: Espectros de infrarrojo para el compuesto RWF antes de las reacciones de catálisis y recuperado después de las reacciones llevadas a cabo en diferentes temperaturas.



En todas las temperaturas es posible observar la presencia de bipyridinas en el compuesto RWB después de la reacción de catálisis, mediante un grupo de tres bandas localizado en 1423, 1443 y 1464  $\text{cm}^{-1}$ , estas sólo modifican su intensidad relativa pero no desaparecen. En el caso de los compuestos con fenantrolina, se observa claramente la misma tendencia en las bandas situadas en 1425, 844 y 720  $\text{cm}^{-1}$ .

En resumen, los cambios antes mencionados indican que los compuestos sufren una transformación, se observa que estos mantienen al menos una diimina coordinada después de la reacción.

El compuesto de RMF tiene un comportamiento similar al que presenta el cúmulo RMB, ambos compuestos intermediarios, probablemente tienen ciclohexeno coordinado después de las reacciones. Esta tendencia se incrementa cuando las reacciones se realizan a temperaturas más altas.

La tendencia encontrada para la actividad de los complejos estudiados, concuerda con su comportamiento térmico. El compuesto RMB descompone a menor temperatura que el resto de sus análogos y es este cúmulo el que presenta la mayor actividad catalítica en todas las temperaturas de reacción. Este comportamiento es debido al hecho de que los compuestos como tales no catalizan la reacción de hidrogenación de ciclohexeno, es necesario que sufran una transformación. La termogravimetría, indica que el primer paso de la descomposición de los complejos supone la salida de una diimina.

Los espectros de infrarrojo muestran que los compuestos de molibdeno coordinan ciclohexeno, mientras que los espectros de los complejos RWB y RWF apenas se percibe esto. La diferencia se puede atribuir a la capacidad del tungsteno para desestabilizar enlaces con ligandos donadores tipo  $\pi$ , en compuestos de rutenio y tungsteno puenteados a través de átomos de azufre. Este fenómeno fue observado por Rauchfluss [61, 62, 63] en compuestos de rutenio con tetratungstenato, fosfinas y diferentes ligandos orgánicos, este tipo de compuestos son análogos estructurales de los cúmulos RWB y RWF.

La actividad de los catalizadores parece estar relacionada con la descomposición de los complejos, ya que todos comienzan a ser activos cuando se transforman. El compuesto RMB es el que muestra actividad a menor temperatura, es también el que descompone a menor temperatura y es más sensible al hidrógeno molecular para su descomposición. Esta transformación se puede iniciar con la pérdida de una diimina, ya que el análisis termogravimétrico indica que la descomposición de los complejos estudiados comienza cuando uno de estos ligandos se pierde, este fenómeno también fue observado en las reacciones de hidrodesulfuración catalítica de tofeno en fase gas-sólido [106], con los mismos compuestos estudiados en este trabajo como catalizadores.

El molibdeno a diferencia del tungsteno, juega un papel importante en la actividad catalítica de los complejos estudiados, ya que sólo los compuestos con molibdeno coordinan ciclohexeno, uno de los pasos importantes en los procesos de hidrogenación de dobles ligaduras es la coordinación o activación de la doble ligadura sobre el catalizador véase la figura 2.

## Resultados de los cálculos teóricos.

De acuerdo a los resultados de las reacciones de hidrogenación catalítica del ciclohexeno y los análisis termogravimétricos, se encuentra que los compuestos RMB, RWB, RMF y RWF tienen actividad como catalizadores de hidrogenación cuando se descomponen. Al parecer este proceso comienza con la pérdida de una diimina.

Tanto la estabilidad térmica, como la actividad catalítica del compuesto RMB, difieren notablemente del resto de los compuestos. El RMB pierde una diimina en una temperatura mucho menor que los demás cúmulos estudiados, disminuyendo aún más la temperatura de descomposición cuando el compuesto se calienta en presencia de hidrógeno. La pérdida de una molécula de bipi del RMB, ayuda a explicar por qué es más activo este complejo a menor temperatura; es posible que todos estos cúmulos metal azufrados, comienzan a ser activos como catalizadores cuando se transforman.

Es importante el tratar de identificar los factores estructurales y electrónicos que gobiernan la estabilidad de estos compuestos, por lo cual se decidió estudiar desde un punto de vista teórico, con ayuda de la mecánica molecular y el método de extended Huckel.

### Mecánica molecular.

La estructura cristalina de estos compuestos todavía no se ha determinado y solamente se conoce la estructura del compuesto trinuclear de biperidinas y tungsteno  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2\text{Ru}(\text{bipi})_2]^{2+}$  [63]. Fue necesario calcular las estructuras de los cuatro complejos sintetizados por medio de mecánica molecular, para tal fin se utilizó el programa PcModel V. 3.2 de Serena Software.

En los cálculos se consideró que el molibdeno se encuentra en estado de oxidación VI y al rutenio II de bajo espín. Posteriormente, se recalcularon las estructuras por medio del programa MMX del mismo paquete, debido a que el MMX considera interacciones del tipo  $\pi$ .

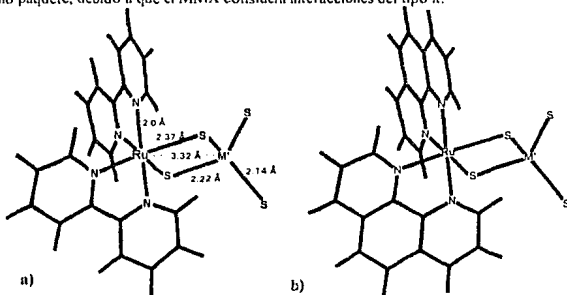


Figura 29: Estructuras calculadas mediante mecánica molecular para los compuestos de biperidinas (a) y fenantrolinas (b). Las distancias marcadas en la figura, corresponden a las informadas por Stiefel para el análogo trinuclear [68].

Las estructuras calculadas para RMB y RWB resultaron iguales entre sí, el mismo resultado se obtuvo para los análogos de fenantrolina, figura 29. Esto se debe a que en la parametrización usada en la mecánica molecular, se considera el mismo radio iónico para molibdeno y tungsteno, igual a 1.39 Å.

Los resultados obtenidos se asemejan mucho a las estructuras reales de sistemas similares, prácticamente solo cambiaron las distancias metal-azufre puente y metal-azufre terminal, en los cálculos realizados para RM'B y RM'F. Donde M' es molibdeno o tungsteno, ya que se encontraron resultados iguales para los compuestos con estos dos metales.

Enlace	distancia calculada (Å)	distancia real(Å) [63]
Ru-Sp	2.48	2.37
M-St	2.13	2.14
M-Sp	2.31	2.22
Ru-N	2.00	2.00

Donde M= Mo ó W.

Las estructuras de los compuestos con bupiridinas y fenantrolinas son muy parecidas, al igual que las energías totales calculadas para estos dos grupos, -587.31 Kcal/mol para los complejos con bupiridinas y -580.73 Kcal/mol para el de fenantrolinas.

Los termogramas de los compuestos con bupiridinas son similares entre sí, lo mismo ocurre con los correspondientes a los compuestos con fenantrolinas. Se encuentra experimentalmente que las bupiridinas salen a menor temperatura que las fenantrolinas. Esto puede ser atribuido a efectos entrópicos, pero también puede jugar un papel importante la estructura del compuesto. Para verificar esto se simuló el proceso de salida de una bupiridina y también, el de una fenantrolina.

Se ha propuesto que el proceso de coordinación de la bupiridina se realiza vía la monocoordinación; Watts [110], ha obtenido compuestos de iridio III con 2,2'-bupiridina monocoordinada, como sistemas modelo de especies intermediarias de reacción. La salida o entrada de otra especie enlazada con el centro metálico, cuando está involucrada una diimina, se tiene que efectuar a través de la monocoordinación. Vinaixa J. [111] hizo un estudio de orbitales moleculares de algunos complejos con ligantes N-N, con el fin de establecer el comportamiento de algunas diiminas y azinas monocoordinadas, como intermediarios de reacción. Por lo anterior, se propuso que el proceso de salida de una diimina es mediante la monocoordinación como primer paso de reacción.

La simulación del proceso de monocoordinación se logra aumentando una de las distancias rutenio-nitrógeno, es decir, alejando uno de los anillos; esto se logró al ir aumentando el ángulo  $\theta$ . En la figura 30 se muestra este proceso para el caso de la bupiridina y en la figura 31, para el caso de la fenantrolina.

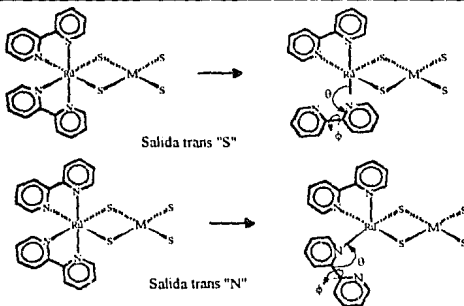


Figura 30: Esquema de el mecanismo de salida de una bipiridina.

Para el caso de la bipiridina, un anillo piridinico puede rotar con respecto a el otro, por lo que también es importante considerar el ángulo de rotación  $\phi$ . La fenantrolina no posee este grado de libertad, ya que es una estructura rígida. Ambas diiminas presentan dos posibilidades, el alejamiento de un nitrógeno trans a otro nitrógeno o trans al azufre puente.

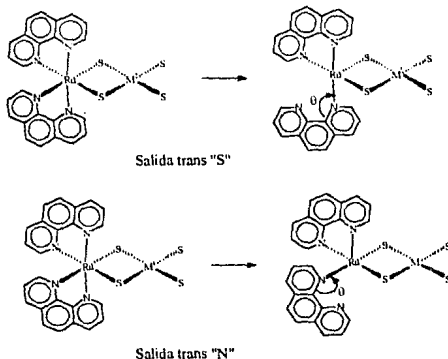


Figura 31: Esquema del mecanismo de la salida de una fenantrolina.

En la estructura del complejo con biperidina se obtuvieron gráficos tridimensionales ( $\theta$  vs  $\phi$  vs Energía), ver figuras 33 y 34; mientras que para los de fenantrolina son bidimensionales ( $\theta$  vs Energía), debido a que no es posible la rotación de un anillo con respecto al otro figura 31.

La figura 32 muestra los resultados de la simulación mediante mecánica molecular, de la salida de una biperidina y una fenantrolina al ir aumentando el ángulo del ligante ( $\theta$ ).

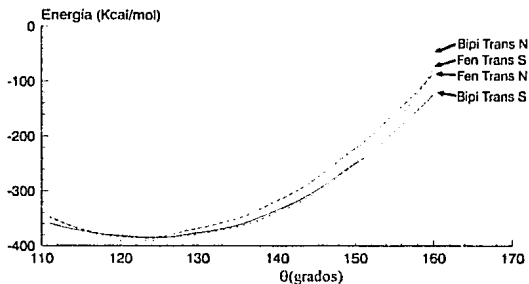


Figura 32: Simulación de la salida de las diiminas cuando se varía únicamente el ángulo del ligante ( $\theta$ ).

En todos los casos se parte de las estructuras de mínima energía, a la que corresponde un valor del ángulo  $\theta$  de 112°. Para el cálculo de las gráficas fué necesario romper el enlace nitrógeno-rutenio en el anillo saliente, lo que incrementa ligeramente el valor de la energía, debido a la energía que está involucrada en la formación de este enlace. Esto se hizo debido a que al aumentar el ángulo  $\theta$ , también aumenta la distancia Ru-N; si están enlazados los dos elementos, la energía calculada para el sistema se incrementa considerablemente.

Los resultados de la simulación, sin considerar el ángulo de rotación  $\phi$  sobre las biperidinas, muestran que los compuestos con biperidinas y fenantrolinas se comportan de forma similar. No hay cambios sustanciales cuando el nitrógeno saliente es trans azufre o trans nitrógeno.

Las figuras 33 y 34, muestran los valores de energía potencial obtenidos mediante mecánica molecular, cuando se varía el ángulo de salida del ligante  $\theta$  y el de rotación  $\phi$  para los complejos con biperidinas.

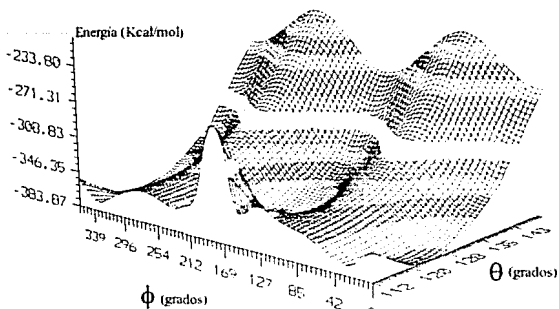
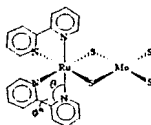
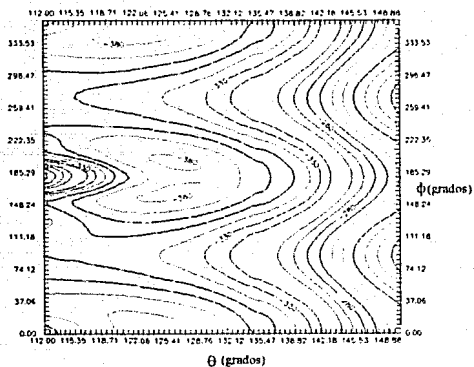


Figura 33: Simulación de la salida trans "S" de una biperidina con mecánica molecular.

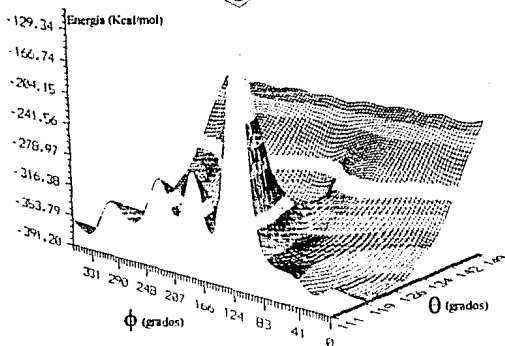
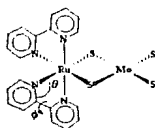
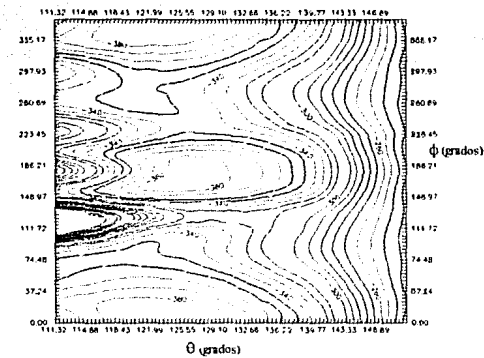


Figura 34: Simulación de la salida trans "N" de una bipyridina con mecánica molecular.

La vista topográfica de las superficies, indica que en la salida de la biperidina trans azufre, es más fácil llegar a mesetas de menor energía correspondientes a  $-380$  Kcal/mol, ya que la barrera energética a vencer para llegar a estas zonas, es menor con respecto a la salida trans nitrógeno.

La salida trans del nitrógeno está más impedida estéricamente, se pueden observar una serie de máximos de energía, cuando el anillo piridinico rota con respecto al otro. Esto hace que el número de caminos de reacción se vea restringido a la salida de la diimina con un ángulo  $\phi$  cercano a cero.

En la salida trans del nitrógeno con relación a un azufre puente, la superficie es prácticamente simétrica con respecto al ángulo  $\phi$ , esta muestra un menor impedimento estérico, no existe más que un máximo localizado a  $\phi = 180^\circ$ .



## Extended-Hückel

A partir de la mecánica molecular se obtuvieron las coordenadas cartesianas para las estructuras de los complejos con bupiridinas y fenantrolinas, éstas no cambiaron cuando se sustituyó tungsteno por molibdeno; esta es la razón por la que se tienen un par de estructuras únicamente. Los valores de las coordenadas cartesianas se convirtieron a coordenadas internas mediante un programa en lenguaje "TurboBasic". Aquí se corrigieron las distancias metal-azufre, de acuerdo a los resultados publicados por Stiefel [68] para el complejo análogo trinuclear. En las estructuras con bupiridina y con fenantrolina, se utilizaron los parámetros de molibdeno y tungsteno, obteniendo así cuatro juegos de estructuras correspondientes a los compuestos RMB, RWB, RMF y RWF.

Los parámetros necesarios para cálculos del tipo extended-Hückel fueron obtenidos de las tablas publicadas por Santiago Alvarez [112] para los metales; para los átomos de azufre, carbono, nitrógeno e hidrógeno se emplearon los que están incluidos en el paquete de programas CACAO.

En los trabajos teóricos de Jiaxi y sus colaboradores con extended-Hückel [98, 100, 101], sobre las características de los enlaces en análogos de nitrogenasas, se llega a la conclusión de que la estabilidad de este tipo de compuestos depende fundamentalmente de la deslocalización electrónica a través del compuesto, ésta aumenta cuando la interacción  $\pi$  entre los ligandos y metales es mayor y esto conduce a una gran diferencia de energía entre los niveles HOMO y LUMO, dificultando la transferencia electrónica y por tanto las reacciones redox.

En su trabajo más reciente Jiaxi [100], investigó la influencia de los tetratiometalatos de vanadio, molibdeno y tungsteno, sobre las propiedades de enlace de algunos análogos de nitrogenasa. Este autor encontró que el tungsteno conduce a una menor deslocalización electrónica, mientras que el molibdeno es un caso intermedio.

Los resultados de los cálculos EHMO que se realizaron con el paquete de programas CACAO, de las estructuras determinadas mediante mecánica molecular y corregidas de acuerdo a los resultados cristalográficos encontrados en la literatura, para los compuestos RMB, RWB, RMF y RWF, son los que se presentaran a continuación.

Las cargas atómicas calculadas son las siguientes:

Atomo	RMB	RWB	RMF	RWF
S <sub>P</sub>	-0.532	-0.544	-0.550	-0.549
S <sub>T</sub>	-0.581	-0.567	-0.587	-0.584
S <sub>T</sub>	-1.011	-1.012	-1.012	-1.011
S <sub>T</sub>	-1.19	-1.018	-1.018	-1.016
Ru	-1.730	-1.718	-1.708	-1.705
Mo	2.457	2.415	2.433	2.421
N <sub>IS</sub>	-0.157	-0.060	-0.073	-0.073
N <sub>IS</sub>	-0.135	-0.077	-0.092	-0.092
N <sub>IN</sub>	-0.148	-0.085	-0.088	-0.088
N <sub>IN</sub>	-0.157	-0.073	-0.070	-0.070

Donde S<sub>P</sub>= azufre puente; S<sub>T</sub>= azufre terminal, N<sub>IS</sub>= nitrógeno trans azufre y N<sub>IN</sub>= nitrógeno trans nitrógeno.

La distribución de carga sobre los metales es ligeramente mayor en el compuesto RMB. En el resto de los compuestos, las cargas sobre los metales, son prácticamente las mismas, al igual que sobre los átomos de azufre. La diferencia principal en cuanto a la distribución de cargas, se encuentra en los nitrógenos de las diiminas, ya que los del compuesto RMB, poseen una carga dos veces mayor al resto de los complejos.

Lo anterior indica que la deslocalización electrónica en el compuesto RMB es menor al resto de sus análogos estudiados, sobre todo en los enlaces que involucran a los átomos de nitrógeno. De acuerdo a la propuestas de Jiayi y colaboradores, esto refleja una menor interacción  $\pi$ , con relación a los compuestos RWB, RMF y RWF, puesto que la distribución de carga es menor sobre los átomos de nitrógeno, es posible que los enlaces diimina-rutenio en el RMB compuesto sean más débiles.

Este resultado concuerda con los del análisis termogravimétrico y los de las reacciones de hidrogenación del ciclohexeno, en los que se manifiesta un comportamiento diferente del compuesto RMB. Estos resultados se pueden explicar debido a a la facilidad con la que sale una diimina en temperatura inferior, para este compuesto.

En los compuestos estudiados, la formación de los enlaces rutenio-nitrógeno, se puede explicar con la participación de un conjunto de orbitales moleculares y no de un par de ellos. Esta es igual para los dos compuestos de fenantrolina. En el caso de los complejos con bipyridinas, hay diferencias cuando se cambia el molibdeno por el tungsteno. En el cúmulo RMB, el orbital 73 (HOMO-3) es uno de los que tiene mayor contribución a estos enlaces, mientras que en el cúmulo RWB no hay contribución de este orbital. Esta tendencia se invierte en el orbital 80 (HOMO-10), es decir, aquí la contribución al enlace Ru-N es mayor para RWB que para el RMB.

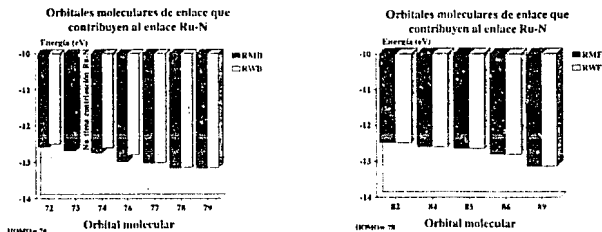


Figura 35: Gráfica de las energías de los orbitales moleculares con contribuciones importantes al enlace Ru-N.

En términos generales, los orbitales moleculares que más contribuyen a la formación de los enlaces rutenio-nitrógeno son más profundos en energía, figura 35 y 37, para el compuesto RWB, aunque la composición de éstos es un poco diferente. Otros orbitales ocupados de los cúmulos RMB y RWB son diferentes en composición, aunque estas diferencias son mínimas, algunos de éstos son los orbitales 74, 78, 79, 81, etc. Figuras 36 y 37.

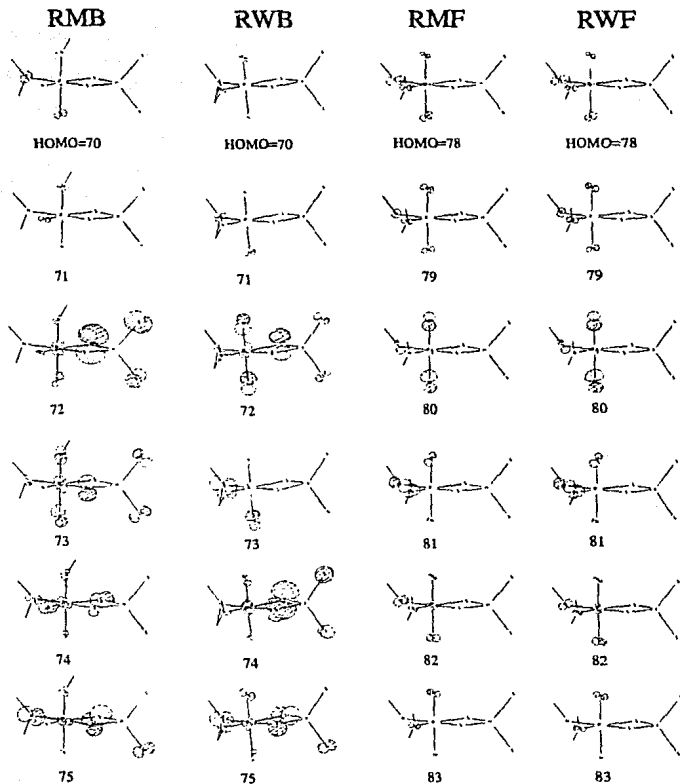


Figura 36: Orbitales moleculares ocupados más altos en energía de los compuestos RMB, RWB, RMF y RWF. Únicamente están representados los átomos metálicos de nitrógenos y de azufres.

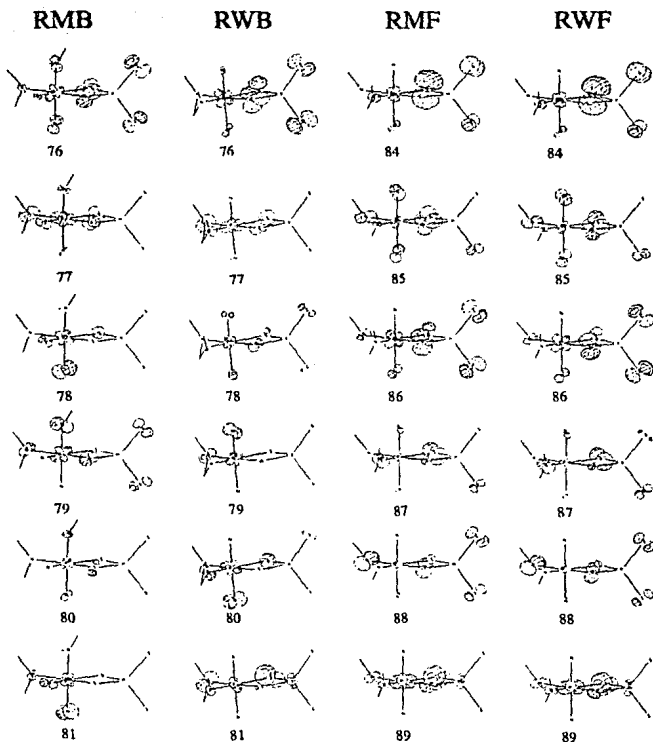


Figura 37: Orbitales moleculares ocupados más altos en energía de los compuestos RMB, RWB, RMF y RWF. Únicamente están representados los átomos metálicos de nitrógenos y de azufres.

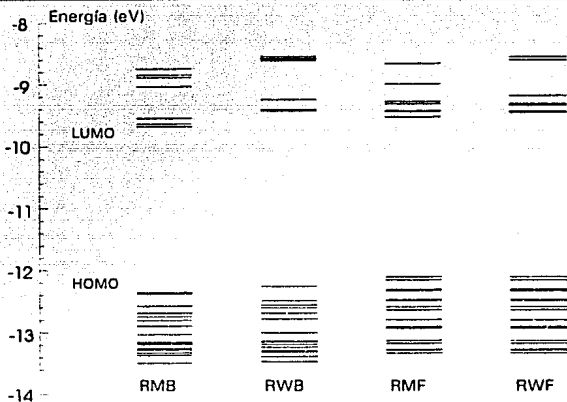


Figura 38: Diagrama de niveles de energía para algunos orbitales moleculares de los compuestos RMB, RWB, RMF y RWF.

Los orbitales que ayudan a explicar la formación de los enlaces Ru-N, se encuentran más profundos en energía en el compuesto RWB. El orbital 80 (HOMO-10) del compuesto RWB tiene una energía igual a -13.94 eV, mientras que la energía del orbital 73 (HOMO-3) del complejo RMB, es -12.693 eV.

La diferencia de composición en los orbitales moleculares entre los compuestos RMB y RWB puede ser una de las causas del diferente comportamiento del compuesto RMB, con relación a la familia de los complejos de bipyridinas, fenantrolinas, molibdeno y tungsteno, veanse las figuras 36 y 37.

A los compuestos con fenantrolina, corresponden orbitales moleculares prácticamente iguales entre sí, las energías de los orbitales desocupados para el compuesto RWF son ligeramente superiores a las energías de los orbitales equivalentes del complejo RMF, lo que sugiere que el compuesto RWF es más estable, hecho observable experimentalmente mediante el análisis termogravimétrico.

Se simuló la salida de una diimina, usando el método Extended-Hückel, esto se hizo de manera semejante al procedimiento empleado con la mecánica molecular. Se encontró que con este método, no es posible explicar la salida de una diimina.

La figura 39 muestra los diagramas de Walsh para los cuatro compuestos estudiados. Hasta el paso seis de la coordenada de reacción, representa el aumento del ángulo de inclinación de la diimina ( $\theta$ ) en intervalos de siete grados, del paso siete en adelante, se aleja toda la diimina, manteniendo fijo el ángulo  $\theta$ , la distancia se aumentó en intervalos de 0.5 Å. Los diagramas, apenas muestran cambios cuando se reemplaza el tetratrimetalato. Sin embargo, el cambio de la diimina ocasiona que se obtenga una especie que tiene una diferencia de energía HOMO-LUMO menor para el caso de fenantrolina.

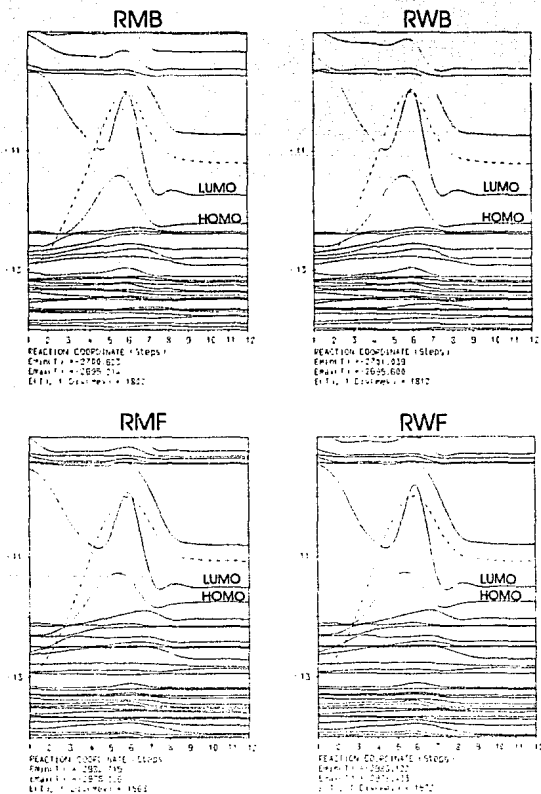


Figura 39: Diagramas de Walsh de la simulación de la salida de una diimina.

Los cálculos teóricos realizados para los compuestos RMB, RWB, RMF y RWF, indican que la salida de una biperidina es más fácil con respecto a la salida de una fenantrolina. La salida en orientación trans azufre está menos impedida estéricamente que la salida en posición trans nitrógeno.

El método de Extended Hückel, muestra que el compuesto RMB posee orbitales moleculares diferentes al resto de sus análogos, así como una menor deslocalización de carga sobre los enlaces rutenio nitrógeno.

### Conclusiones:

1. Se prepararon y caracterizaron los compuestos RMB y RWB. Se prepararon por primera vez los compuestos RMF y RWF.

2. Se tienen elementos suficientes para afirmar que la composición y la estructura de los complejos sintetizados, corresponden a las propuestas.

3. El compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , es el mejor precursor de catalizador de la serie en la reacción de hidrogenación del ciclohexeno, debido a la actividad y selectividad mostradas.

4. Es posible que la actividad mostrada por el compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , se deba a la salida de una biperidina.

5. Los cúmulos de molibdeno coordinan ciclohexeno, cuando se descomponen estos complejos durante el proceso de hidrogenación de ciclohexeno. Este proceso probablemente suceda sobre el rutenio.

6. Los factores estructurales estudiados a través de la mecánica molecular, permiten decir que la salida de una biperidina, es más factible que la de una fenantrolina. Resulta más fácil la salida trans azufre de la diimina, en comparación con la salida trans nitrógeno.

7. Los factores electrónicos estudiados con ayuda del método de extended Huckel, muestran que la composición de los orbitales moleculares del compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , es diferente a la del resto de sus análogos aquí estudiados. No se encuentran diferencias significativas cuando se cambia molibdeno por tungsteno en los compuestos de fenantrolina. La deslocalización electrónica es menor en el compuesto RMB, lo que se traduce en una menor estabilidad, esto de acuerdo a los trabajos de Jiaxi y colaboradores.

Los resultados de los cálculos teóricos, coinciden con los resultados experimentales ya que ambos muestran que el compuesto RMB, tiene propiedades diferentes al resto de los complejos estudiados; en particular, el RMB se descompone en una temperatura más baja y esto influye en el comportamiento que se observa durante la reacción de hidrogenación del ciclohexeno.



## Propuestas y consideraciones futuras.

Las reacciones de hidrogenación de ciclohexeno con los compuestos RMB, RWB, RMF y RWF indican que sólo el compuesto RMB muestra una actividad catalítica del mismo orden a la que presentan los catalizadores tradicionalmente empleados para este proceso. Aunque su selectividad es muy alta, ya que solo produce ciclohexano como producto de reacción.

Las tendencias observadas se pueden atribuir a dos principales factores:

- La facilidad con la que salen los ligantes unidos al rutenio.
- La influencia del tetratiometalato

Por estas razones, es conveniente estudiar la actividad catalítica de nuevos compuestos ahora formados por ligantes donadores por nitrógeno que se pierdan más fácilmente, como lo son: la etilendiamina, amoníaco etc. También es importante estudiar la influencia del tetratiometalato, ya que se encontró que el tetratiomolibdato favorece la coordinación de dobles ligaduras a diferencia del tetratiotungstenato. Los estudios teóricos de Jiayi y colaboradores [100, 101], señalan que el tetratiovanadato es el ligante más adecuado para que este tipo de compuestos sean capaces de activar hidrógeno y dobles ligaduras

Otro estudio recomendado es el análisis detallado del producto de descomposición de los catalizadores en el medio de reacción.

La catálisis de hidrogenación de ciclohexeno en fase homogénea, puede arrojar más información acerca del mecanismo de esta reacción que las reacciones en fase heterogénea, por lo que es muy importante realizar estos estudios.

## Parte Experimental

### Métodos Instrumentales.

Los análisis elementales fueron realizados por *Desert Analytix. Organic Microanalysis*, en Tucson Arizona.

Los espectros de infrarrojo, fueron obtenidos en estado sólido, en pastillas de yoduro de cesio. Se usó un espectrofotómetro FTIR *Nicolet 510*.

Los espectros UV-vis en disolución fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro *Hewlett-Packard HP8452* y celda de cuarzo de 1 cm.

Las medidas de conductividad se realizaron mediante un puente de conductividad *YSI modelo 31* a temperatura ambiente.

Las mediciones de susceptibilidad magnética fueron hechas en una balanza *Johnson-Matthey*, a temperatura ambiente.

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un analizador *Dupont modelo 2000*.

El cromatógrafo de gases empleado para analizar las muestras de la hidrogenación de ciclohexeno, fue *Perkin Elmer sigma 2000*. La temperatura de la columna fue de 70 °C, el inyector se mantuvo a 110 °C y el detector empleado fue de ionización de flama manteniéndose a 110 °C durante el análisis.

Los cálculos de mecánica molecular se realizaron utilizando el programa *PcModel 3.2 de serena Software*. Los cálculos tipo Extended Hückel, se realizaron con el paquete de programas *CACAO [113]*. Todos los cálculos se realizaron en una computadora *Pc-compatible 386, gama y Pc-compatible 486, gama*.

### Síntesis de $[Ru(bipy)_2Cl_2]$ y $[Ru(phen)_2Cl_2]$ .

La síntesis del derivado con fenantrolina y el de bipyridina, son totalmente análogas. Se disolvieron 3 mmol de  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  en 60 mL de DMF, se agregaron 6 mmol de la diimina correspondiente. Posteriormente se hizo refluir a la mezcla de reacción durante tres horas y se evaporó el disolvente hasta un volumen aproximado de 10 mL. A diferencia de la metodología utilizada Witten [102], se precipitó el producto mediante 30 mL de acetona dejando cristalizar por 18 h.

El producto obtenido se lavó varias veces con acetona fría y después con agua fría.

### Síntesis de los compuestos: RMB, RWB, RMF y RWF.

La forma de preparación es igual para los cuatro compuestos. Se toma 1 mmol del compuesto  $[Ru(bipy)_2Cl_2]$  y se disuelve en 50 mL de una mezcla etanol/agua 4:1. Se disuelve 1 mmol de tetratiomolibdato de amonio en 50 mL del mismo disolvente. Se mezclan las dos disoluciones y se dejan reaccionar a temperatura ambiente por 18 h. Se obtiene un precipitado que se lava con la mezcla etanol/agua repetidas veces. El precipitado se seca a una temperatura de 60 °C, al vacío.

Para la síntesis de RWB, RMF y RWF, se sigue la misma metodología descrita anteriormente, únicamente se debe de hacer reaccionar el tetratiometalato adecuado, así como el compuesto de rutenio con la diimina correspondiente.

**Reacciones de hidrogenación de ciclohexeno.**

Las reacciones de hidrogenación de ciclohexeno, se llevaron a cabo en un reactor a presión tipo "batch", marca Parr de 300 mL modelo 4843. La relación molar ciclohexeno/catalizador fué  $10^{-4}$ , por cada mol de ciclohexeno se introdujo una presión inicial de hidrógeno igual a 12.2 atm.

La mezcla de reacción se calentó a las diferentes temperaturas trabajadas en un tiempo de 45 min. Se tomaron muestras de 0.5 mL a intervalos de tiempo regulares.

Las muestras fueron analizadas por medio de cromatografía de gases, con una columna empacada de Carbowax 20m/ cromosorb GRW.

**Materiales.**

Todas las sustancias que se usaron fueron grado analítico y se adquirieron a partir de las compañías que se indican a continuación.

1,10 fenantrolina (*Aldrich*).

2,2-bipiridina (*Aldrich*).

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (*Aldrich*).

Etanol (Mallinckrodt).

Ciclohexeno (*Aldrich*).

N,N'-dimetilformamida (Mallinckrodt).

Acetona (Mallinckrodt).

Tetratimolibdato de amonio (*Aldrich*).

Tetratitungstenato de amonio (*Aldrich*).

## Anexo I

### Métodos de cálculo

La química teórica trata de explicar y predecir las propiedades de átomos y moléculas. Para este fin, se han desarrollado numerosos métodos y modelos. En la mecánica clásica, se utiliza principalmente la mecánica molecular. Esta, consiste en considerar las varios tipos de interacciones interatómicas principalmente de tipo electrostático, pero todas del tipo clásico [114]. Con este modelo, es posible hacer cálculos de moléculas relativamente grandes (100 a 500 átomos) sin tener que recurrir a métodos de cálculo demasiado sofisticados o a computadoras muy poderosas. Por estas razones, la mecánica molecular es una buena herramienta como una primera aproximación al estudio teórico de moléculas, ya que se puede obtener una buena idea de las propiedades o la estructura de algún problema en cuestión, sin tener que recurrir a métodos más complejos que requieren una gran inversión de tiempo.

Por otro lado, se han abordado los problemas en mecánica cuántica, principalmente desde dos diferentes teorías, las teorías de orbitales moleculares y los funcionales de la densidad. Dentro de la teoría de orbitales moleculares, se han desarrollado dos diferentes aproximaciones, los métodos *ab initio*, y los semiempíricos. Los primeros involucran cálculos a partir de primeros principios como su nombre lo indica. No recurren a parámetros experimentales, esto trae como consecuencia que el tratamiento de moléculas relativamente grandes, sea imposible para efectos prácticos, debido a que las computadoras desarrolladas hasta la actualidad, no son lo suficientemente poderosas para afrontar este problema.

Han surgido gran variedad de métodos semiempíricos, estos se auxilian de parámetros experimentales, con el fin de disminuir el problema de cálculo. Dentro de los métodos semiempíricos se encuentran los que consideran únicamente a los electrones  $\pi$  de la capa de valencia, como el método simple de Hückel, Pariser-Parr-Pople, etc., las aproximaciones aquí pueden ser muy grandes, lo que trae como consecuencia una pobre correlación entre las propiedades calculadas y las reales. Se han desarrollado otros métodos semiempíricos que sí consideran todos los electrones de la capa de valencia, es el caso del Extended Hückel, el CNDO, etc [115]. En estos métodos, los resultados mejoran notablemente, se tiene la ventaja de poder obtener resultados sin una gran inversión de tiempo.

Los métodos semiempíricos resultan ser los más adecuados para el problema [116] que se trata en este trabajo, debido a que los compuestos involucrados poseen entre 130 y 138 orbitales, si se consideran únicamente los orbitales de la capa de valencia.

La mecánica molecular da información acerca de las interacciones electrostáticas intramoleculares, ya que algunos métodos semiempíricos como el Extended Hückel no incluyen este tipo de interacciones por lo tanto, la mecánica molecular puede complementar en cierto grado la información obtenida por un método como el extended Hückel. Por esta razón la mecánica molecular es el método más adecuado en la determinación de las estructuras más probables de los compuestos utilizados en el presente trabajo.

El método Extended Hückel, es un método semiempírico de orbitales moleculares propuesto por Hoffmann [117] en 1963, éste es una extensión de la teoría de Hückel sobre sistemas de electrones  $\pi$ . En este método se propone un Hamiltoniano efectivo en donde se considera que están separados los electrones de valencia y los del *core*, estos últimos quedan representados por un potencial constante, por lo que sólo se trata explícitamente a los electrones de valencia. De esta manera están incluidos en el modelo los electrones sigma que no se incluyen la teoría de Hückel.

El método de Extended Hückel (EHMO), no toma en cuenta la repulsión coulombica internuclear, no es de tipo autoconsistente. No es un método donde se minimicen los coeficientes de

energía y no tiene iteración de configuraciones, sólo se aplica a una configuración. Este método es adecuado para moléculas de capa cerrada que no posean enlaces muy polares [113]. La iteración de carga es una de las ampliaciones que se han hecho sobre el programa original, esta consiste en iterar la carga calculada sobre los átomos que forman la molécula, considerando la energía de ionización en el estado de valencia de los orbitales en cuestión. También se pueden incluir correcciones del tipo Madelung, que consideran la interacción del electrón en un orbital con el campo electrostático debido a las cargas netas diferentes de cero en otros átomos de la molécula. Este tipo de correcciones se recomiendan principalmente en iones moleculares, ya que el cálculo de distribución de carga considerando la iteración de carga, puede producir resultados muy diferentes, si no se considera.

Debido a las simplificaciones del método EIMO, es posible aplicarlo a moléculas que serían imposibles de calcular actualmente por un método de menor aproximación como los *ab initio*. La consideración de electrones  $\pi$  y  $\sigma$  por este método, lo hace conveniente para aplicarlo en moléculas de compuestos de coordinación. La capa de valencia en los metales de transición está compuesta por orbitales d, s y p, que forman orbitales moleculares  $\pi$  y  $\sigma$  cuando se forma una molécula compleja. Así este método puede proporcionar información valiosa con una inversión de tiempo relativamente pequeña.

Con el programa ICON8 desarrollado por Hoffmann, se pueden realizar cálculos del tipo EIMO. Se han hecho numerosas versiones de este programa, aunque se ha conservado en casi todos los casos el programa base con alteraciones mínimas. Una de estas variantes, es la realizada por Carlo Mealli en 1990 [118], se ha revisado constantemente, con este paquete de programas llamado CACAO (*computer aided composition molecular orbital analysis*), es posible determinar diagramas de interacción de orbitales, diagramas de Walsh y gráficas con perspectiva tridimensional de la parte angular de los orbitales moleculares calculados. Este paquete se utiliza en una computadora PC-compatibles, lo que representa una gran ventaja, debido a la independencia en cuanto a tiempo de máquina y la versatilidad que ofrece un computador PC para interactuar con diferente software.

## Anexo II

Los valores de energía de los orbitales moleculares frontera y algunos orbitales cercanos, se encuentran en las siguientes tablas:

	Número de orbital	RMB (eV)	RWB (eV)
LUMO+2	67	-9.545	-9.247
LUMO+1	68	-9.638	9.407
LUMO	69	-9.679	-9.430
HOMO	70	-12.630	-12.262
HOMO-1	71	-12.378	-12.263
HOMO-2	72	-12.579	-12.494
HOMO-3	73	-12.693	-12.564
HOMO-4	74	-12.749	-12.606
HOMO-5	75	-12.806	-12.690
HOMO-6	76	-12.897	-12.785
HOMO-7	77	-13.031	-13.006
HOMO-8	78	-13.162	-13.140
HOMO-9	79	-13.166	-13.154
HOMO-10	80	-13.187	-13.194
HOMO-11	81	-13.264	-13.236
HOMO-12	82	-13.283	-13.294
HOMO-13	83	-13.333	-13.318
HOMO-14	84	-13.367	-13.338

	Número de orbital	RMF (eV)	RWF (eV)
LUMO+2	75	-9.422	-9.330
LUMO+1	76	-9.433	-9.432
LUMO	77	-9.522	-9.445
HOMO	78	-12.107	-12.107
HOMO-1	79	-12.156	-12.156
HOMO-2	80	-12.307	-12.307
HOMO-3	81	-12.330	-12.330
HOMO-4	82	-12.474	-12.474
HOMO-5	83	-12.488	-12.488
HOMO-6	84	-12.590	-12.529
HOMO-7	85	-12.639	-12.639
HOMO-8	86	-12.794	-12.797
HOMO-9	87	-12.909	-12.909
HOMO-10	88	-12.928	-12.928
HOMO-11	89	-13.133	-13.136
HOMO-12	90	-13.173	-13.174
HOMO-13	91	-13.275	-13.276
HOMO-14	92	-13.288	-13.288

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

**BIBLIOGRAFÍA**

1. Hegedus L.L. *Catalyst Design*, John Wiley & Sons Inc., USA, (1987).
2. Emmett P.H. *Catalysts*, Reinhold Pub. Corp., 3, New York, (1955).
3. Somorjai G.A., Prins R. and De Beer V H.J. *Catalysis Reviews in Science an Engineering*, 31, [1, 2], 1-41, (1989).
4. Cuevas G.R. *Catalizadores de Hidrotratamiento*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan, UNAM, (1988).
5. Pines H. *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, Academic Press, London, (1981).
6. Hegedus L.L. and Gumbleton J.J. *Chemtech*, 10, 630, (1980).
7. Katakis D. and Gordon G. *Mechanisms of Inorganic Reactions*, John Wiley & Sons Inc., USA, (1987).
8. Keim W. *Angewandte Chemie International Edition*, 29, 235-44, (1990).
9. Calvin M. *Trans. Faraday Soc.*, 34, 1181, (1938)
10. Flynn G.H. and Hulburt H.M. *Journal of the American Chemical Society*, 76, 3393, (1954).
11. Brothers P.J. *Progress in Inorganic Chemistry*, 28, 1-61, (1980).
12. Parshall G.W. *Homogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons Inc., USA, (1980).
13. James B.R. *Advances in Organometallic Chemistry*, 17, 319-405, (1979).
14. Dolcetti G. and Hoffman N.W. *Inorganica Chimica Acta*, 9, 269-303, (1974).
15. Halpern J., Harrod J. and James B.R. *Journal of the American Chemical Society*, 88, 5150, (1966).
16. Frankel E.N. and Bottertfield R.O. *Journal of Organic Chemistry*, 34, 3930, (1969).
17. Kubas G.J., Ryan R.R., Swanson B.I., Vergamini P.J. and Wasserman H.J. *Journal of the American Chemical Society*, 106, 451, (1984).
18. Kubas G.J., Ryan R.R. and Wroblewski D.A. *Journal of the American Chemical Society*, 108, 1339, (1986).
19. Kubas G.J. and Ryan R.R. *Polyhedron*, 5, [1,2], 473-85, (1986).
20. Simpson S.J. and Conroy-Lewis F.M. *Journal Chemical Society, Chemical communication*, 506-7, (1986).
21. Poilblanc R., Devillers J., Chaudret B. et Arluguie T. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 305, Série II, 1523, (1987).
22. Chaudret B. and Arluguie T. *Polyhedron*, 7, [19,20], 2031, (1988).

23. Chaudret B., Antinolo A., Commenges G., Fajardo M., Jalon F., Morris R.H., Otero A. and Schweltzer C.T. *Journal Chemical Society, Chemical communication*, 1210-2, (1988).
24. Chaudret B., Arliguie T., Morris R.H. and Sella A. *Inorganic Chemistry*, 27, [4], 598-9, (1988).
25. Chaudret B., Arliguie T., Fajardo M., Otero A., López J.A. and Lahoz F.J. *Organometallics*, 10, 1888-96, (1989).
26. Chaudret B., Chung G., Eisenstein O., Jackson S.A., López J.A. and Lahoz F.J. *Journal of the American Chemical Society*, 113, 2314, (1991).
27. Kubas G.J., Unkefer C.J., Swanson B.I. and Fukushima E. *Journal of the American Chemical Society*, 108, 7000-9, (1986).
28. Eckert J., Albinati A., White R., Bianchini C. and Peruzzini M. *Inorganic Chemistry*, 31, 4241-4, (1992).
29. Morris R.H. *Inorganic Chemistry*, 31, 1471-8, (1992).
30. Kubas G.J. et al *Journal of the American Chemical Society*, 112, 4831, (1990).
31. Crabtree R.H. *Accounts of Chemical Research*, 23, [4], 95, (1990).
32. Rakowski DuBois M., VanDerveer M.C., DuBois D.L., Haltiwanger R.C. and Miller W.K. *Journal of the American Chemical Society*, 102, 7456, (1980).
33. Rakowski DuBois M., Haltiwanger R.C., Weberg R.T. and Laurie J.C.V. *Journal of the American Chemical Society*, 108, 6242, (1986).
34. Bianchini C., Mealli C., Meli A. and Sabat M. *Inorganic Chemistry*, 25, 4618-22, (1986).
35. Rakowski DuBois M., Haltiwanger R.C., Miller D.J., Taner L., Wriugh L.L., McKenna M. *Journal of the American Chemical Society*, 105, 5329, (1983).
36. Rakowski DuBois M., Haltiwanger R.C., Weberg R.T., Duncan L. and Laurie J.C.V. *Journal of the American Chemical Society*, 108, 6234, (1986).
37. Simon H., Rambeck B., Hashimoto H., Günther H., Nohynek G. and Neuman H. *Angewandte Chemie International Edition*, 13, [9], 608, (1974).
38. Simon H. and Rambeck B. *Angewandte Chemie International Edition*, 13, [9], 609, (1974).
39. Mus-Veteau I., Diaz D., Gracia-Mora J., Guigliarelli B., Chottard G. and Bruschi M. *Biochimica et Biophysica Acta*, 159-65, (1991).
40. Bezkorovainy A. *Biochemistry of Nonheme Iron*, Plenum Press, New York, (1980).
41. Xavier A.V. *Frontiers in Bioinorganic Chemistry*, VCH, Weinheim, FRG, (1986).
42. Holm R.H. *Accounts of Chemical Research*, 10, [12], 427, (1977).
43. Stiefel E.J., Thomann H., Bare R.E., Morgan T.V., Burgmayer S.J.N. and Coyle C.L. *Metal Clusters in Proteins*, Chap. 18, ACS Symposium Series 322, (1988).
44. Crabtree R.H. *Inorganica Chimica Acta*, 125, L7-L8, (1986).



45. Burgess B K. *Chemical Reviews*, 90, 1377-406, (1990)
46. Holm R.H. Chen J.-S., Mortenson E.L. and Gillum W.O. *Journal of the American Chemical Society*, 99, [2], 584, (1977).
47. Inoue H. and Sato M. *Journal Chemical Society, Chemical communication*, 983-4, (1983).
48. Inoue H. and Suzuki M. *Journal Chemical Society, Chemical communication*, 817.8, (1980).
49. Averill A.A., Silvis H.C., Tieckelmann R.H. Kent T.A., Huynh B.H., Waszczak J.V. and Boom-Keng T. *Journal of the American Chemical Society*, 102, 5550-9, (1980).
50. Averill A.A. and Tieckelmann R.H. *Inorganica Chimica Acta*, 46, L35-L36, (1980).
51. Coucouvanis D. *Accounts of Chemical Research*, 14, 201-9, (1981).
52. Coucouvanis D., Simhon E.D., Stremple P., Baenzinger N.C. *Inorganica Chimica Acta*, 53, L135-L137, (1981).
53. Butler A.R. *Education in Chemistry*, 133-4, (1990)
54. Hofmeister H.K. und Glemser O. *Angewandte Chemi*, [16], 584, (1960).
55. Müller A. und Diemann E. *Coordination Chemistry Reviews*, 10, 79-122, (1973).
56. Müller A. and Diemann E. *Comprehensive Coordination Chemistry*, 2, Chap.16.1, Pergamon Press, United Kingdom, (1987).
57. Müller A., Diemann E., Jostes R. and Böge H. *Angewandte Chemie International Edition*, 20, 934-55, (1981).
58. Taube H., Isied S.S. and Brulet C.R. *Journal of the American Chemical Society*, 95, [14], 4758-9, (1973).
59. Siedel A.R., Hubbard C.R., Mighell A.D., Doherty R.M. and Stewart J.M. *Inorganica Chimica Acta*, 38, 197-202, (1980).
60. Rauchfuss T.B. and Howard K. *Journal of the American Chemical Society*, 108, 297-9, (1986).
61. Rauchfuss T.B., Howard K.E., Lockemeyer J.R., Wilson S.R. and Yang X. *Inorganic Chemistry*, 29, 4385-90, (1990).
62. Rauchfuss T.B., Howard K.E., and Wilson S.R. *Inorganic Chemistry*, 27, 1710-6, (1988).
63. Rauchfuss T.B., Howard K.E., and Wilson S.R. *Inorganic Chemistry*, 27, 3561-7, (1988).
64. Zhuang B., Peihua Yu, Huang L. and Jiayi Lu *Inorganica Chimica Acta*, 162, L21-L26, (1989).
65. Matsumoto K., Kato M., Kawano M., Taniguchi H., Funaki M., Moriyama H. and Sato T. *Inorganic Chemistry*, 31, 26-35, (1992).
66. Tanaka T., Tanaka K. and Morimoto M. *Inorganica Chimica Acta*, 56, L61-L63, (1981).
67. Potvin C., Manoli J.M., Sécherresse F. and Marzak S. *Inorganica Chimica Acta*, 134, 9-12, (1987).

68. Steifel E.I., Greaney M.A., Coyle C.L., Harmer M.A. and Jordan A. *Inorganic Chemistry*, **28**, 912-20, (1989).
70. Adams R.D., Babin J.E., Tasi M. and Jin-Guu Wang *Organometallics*, **7**, 755-64, (1988).
71. Henkel G. and Krebs B. *Angew. Chem. internat. Edt.*, **30**, 769-88, (1991).
72. Christou G and Holm R.H. *Journal of the American Chemical Society*, **104**, 1744-5, (1982).
73. Dance G.I., Lee G.S.H., Craig D.C., Scudder I.M.M.L. Bailey T.D. *Journal of the American Chemical Society*, **110**, 4863-4, (1988).
74. Reynolds J.G. *Chemistry and Industry*, 570-4, (1991)
75. Breyse M., Eltzner W., Lacroix M. and Vrinat M. *Polyhedron*, **5**, [1], 203-10, (1986).
76. Breyse M., Lacroix M., Guillard C. and Vrinat M. *Journal of Catalysis*, **135**, 304-9, (1992).
77. Breyse M., Lacroix M., Guillard C., Boutarfa N. and Vrinat M. *Journal of Catalysis*, **120**, 473-7, (1989).
78. Müller A. *Polyhedron*, **5**, [1], 323-40, (1986).
79. Curtis M.D. Riaz Umar and Curnow O. *Journal of the American Chemical Society*, **113**, 1416-7, (1991).
80. Rakowski DuBois M. Casewit C.J., Coons D.E., Wright L.L. and Miller W.K. *Organometallics*, **5**, 951-5, (1986).
81. Rakowski DuBois M. *Chemical Reviews*, **89**, [1], 1-9, (1989).
82. Zanello P. *Coordination Chemistry Reviews*, **83**, 199-275, (1988).
83. Zanello P. *Coordination Chemistry Reviews*, **87**, 1-54, (1988).
84. Barbier J., Lamy-Pitara E., Marecot P., Boitiaux J.P., Cosyns J. and Verna F. *Advances in Catalysis*, **37**, 279-318, (1990).
85. Chianelli R.R. and Pecoraro T.A. *Journal of Catalysis*, **67**, 430-45, (1981).
86. Chianelli R.R. and Harris S. *Journal of Catalysis*, **86**, 400-12, (1984).
87. Pauling L. *The Chemical Bond. A Brief Introduction to Modern Structural Chemistry*. 3th Ed., Cornell University Press, New York (1960).
88. Chianelli R.R., Stiefel E.I., Halbert T.R., Ho T.C. and Daage M. *Journal of Catalysis*, **130**, 116-29, (1991).
89. Sokolsky D.V. y Druz V.A. *Introducción a la teoría de la catálisis heterogénea* 2da. edición, Ed. Vysshaya Shkola. Moscú, cap 7, (1981).
90. Hoffmann R. *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH Publishers Inc., New York, (1988).
91. Hoffmann R. and Saillard J.Y. *Journal of the American Chemical Society*, **106**, 2006-26, (1984).

92. Jean Y., Eisenstein O., Volatou F., Maouche B. and Sefta F. *Journal of the American Chemical Society*, **108**, 6587-92, (1986).
93. Tsipis C.A. *Coordination Chemistry Reviews*, **108**, 163-311, (1991).
94. Stiefel E.I. and Bernhole I. *Inorganic Chemistry*, **24**, 1323-30, (1985).
95. Loew G.H., Chadwick M. and Steinberg D.A. *Theoretica Chimica Acta*, **33**, 125-36, (1974).
96. Eisenstein L. and Franceschetti D.R. *Chemical Physics Letters*, **50**, [1], 167-71, (1977).
97. Geurts P.J.M., Gosselink J.W., Van Der Avourd A., Baerends E.J. and Snijders J.G. *Chemical Physics*, **46**, 133-48, (1980).
98. Jiayi L., Chunwan L., Jianmin H., Zhida C. and Zhenyang L. *International Journal Quantum Chemistry*, **29**, 701-15, (1986).
99. Parr R.G. and Pearson R.G. *Journal of the American Chemical Society*, **105**, 7512, (1983).
100. Jiayi L., Chun-Wan Liu, Yang X.F. and Lin X.R. *Polyhedron*, **11**, [8], 957-62, (1992).
101. Jiayi L., Zhuang B., Chen P. and Huang L. *Polyhedron*, **11**, [1], 127-34, (1992).
102. Witten D.G., Sprintschnik G., Sprintschnik H.W. and Kirsch P.P. *Journal of the American Chemical Society*, **99**, 4947-53, (1977).
103. Angelici R.J. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, 2nd edition, University Science Books, USA.
104. Nakanishi K. and Solomon P.H. *Infrared Absorption Spectroscopy*, 2nd edition, Holden-Day Inc., USA, (1977).
105. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th edition, John Wiley & Sons, USA, (1986).
106. Ruiz-Ramirez L. Resultados no publicados.
107. McDonald J.W., Friensen G.D. and Newton W.E. *Inorganica Chimica Acta*, **46**, L79-L80, (1980).
108. Cerveny L. and Ruzicka V. *Catalysis Reviews in Science and Engineering* **24**, [4], 503-66, (1982).
109. Laidler K.J. *Cinética de Reacciones*, **1**, 2da Ed. Alhambra, España, (1971).
110. Watts R.J., Harrington J.S. and Van Houten J. *Journal of the American Chemical Society*, **99**, 2179-87, (1977).
111. Vinaixa J., Alvarez S. and Bermejo M.J. *Journal of the American Chemical Society*, **109**, 5316-23, (1987).
112. Alvarez S. *Parámetros colectados para Extended-Hückel*. Universitat de Barcelona. España (1989).
113. Mealli C. and Proserpio D.M. *Journal of Chemical Education*, **67**, [5], (1990).
114. Hancock R.D. *Progress in Inorganic Chemistry*, **37**, 187-291, (1989).

115. Pilar F.L., *Elementary Quantum Chemistry*, 2nd Ed., McGraw-Hill Publishing Co., USA, (1990).
116. Bertolini J.E. *Mundo Científico*, 11, [113], 472-9.
117. Hoffmann R. *Journal of Chemical Physics*, 39, [6], 1397-1412, (1963)
118. Escalante T.S. *Estudio Teórico de la Reactividad de las Especies [Ni(Salen)], [Ni(Salm)] y [Ni(Salm)(H<sub>2</sub>O)]*, Tesis de Maestría en Ciencias, Facultad de Química, UNAM, (1991).
119. Root M.J., Sullivan B.P., Meyer T.J. and Deutsch E. *Inorganic Chemistry*, 24, 2731-9, (1985).
120. Averill A.A., Silvis H.C. and Tieckelmann R.H. *Inorganica Chimica Acta*, 36, L423-L424, (1979).
121. Adams R.D., Babin J.E. and Tasi M. *Organometallics*, 6, 2247-8, (1987).