

16
Zej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

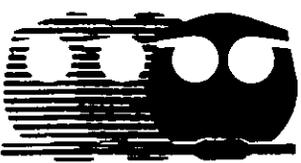
FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPUESTOS
DE RUTENIO (III) CON BASES DE SCHIFF
TETRADENTADAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
JORGE LUIS LOPEZ ZEPEDA



MEXICO, D. F.

1999

27200

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Lena Ruiz Azuara
Vocal	Prof. Noráh Yolanda Barba Behrens
Secretario	Prof. Plinio Jesús Sosa Fernández
1er. Suplente	Prof. Silvia Elena Castillo Blum
2o. Suplente	Prof. Erika Martin Arrieta

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio 210, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesor del tema:



Dra. Lena Ruiz Azuara

Sustentante:



Jorge Luis López Zepeda

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, porque gracias a ellos he llegado a este momento.

A la Dra. Lena, por ser mi guía y un ejemplo a seguir en la vida.

A mis maestros, por ayudarme a alcanzar esta cima, desde donde pueden verse cumbres más altas para conquistar.

A Odette, porque contigo conocí cuales son las cosas realmente importantes de la vida.

A María Elena, Erika, Elena, Gaby Porras, Lulú, Normita, Gaby Pérez, Araceli, Ángel, Luis, Rosana, Gerardo y Edgar, por alimentar con su ánimo el quehacer diario en el laboratorio.

A mis compañeros de generación y de carrera, por todos los momentos de clase y extraclase que pasamos juntos.

A Isabel Gracia y Juventino García, por su apoyo y comprensión en momentos difíciles.

A Armando Marín y Rafael Moreno, por dedicarme parte de su tiempo y compartir conmigo su experiencia en el trabajo experimental.

A Alberto Toxqui, Baldomero Gómez, Virginia Gómez y Marisela Gutiérrez, por su invaluable ayuda en las pruebas de caracterización.

Al Dr. Centella, Dr. Campero y a la Dra. Noráh Barba, por las facilidades otorgadas al permitirnos hacer uso de los equipos de análisis.

A DGAPA, ZAZIL, SEDESOL y CONACYT, por el apoyo económico a este proyecto.

Al Honorable Jurado, por sus valiosos comentarios y aportaciones a este trabajo.

CONTENIDO

	Página
Abreviaturas	6
Introducción	8
Capítulo 1. Antecedentes	10
1.1 Generalidades	
1.2 Objetivos	
1.2.1 Objetivo general	
1.2.2 Objetivos particulares	
Capítulo 2. Parte experimental	23
2.1 Equipos y reactivos	
2.2 Síntesis	
2.2.1 Síntesis de las materias primas de rutenio (III)	
2.2.2 Síntesis de las bases de Schiff	
2.2.3 Síntesis de los compuestos de coordinación de rutenio (III) con bases de Schiff	
2.3 Caracterización	
2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo	
2.3.2 Espectroscopía de ultravioleta-visible	
2.3.3 Conductividad	
2.3.4 Propiedades magnéticas	
2.3.4.1 Susceptibilidad magnética	
2.3.4.2 Resonancia paramagnética electrónica	
2.3.5 Análisis elemental	
Capítulo 3. Resultados y discusión	39
3.1 Síntesis	
3.1.1 Materias primas de rutenio (III)	
3.1.2 Bases de Schiff	
3.1.3 Compuestos de coordinación de rutenio (III) con bases de Schiff	

Página

3.2 Caracterización

3.2.1 Espectroscopía de infrarrojo

3.2.2 Espectroscopía de ultravioleta-visible

3.2.3 Conductividad

3.2.4 Propiedades magnéticas

3.2.4.1 Susceptibilidad magnética

3.2.4.2 Resonancia paramagnética electrónica

3.2.5 Análisis elemental

Capítulo 4. Conclusiones 55

Apéndice I: Espectros de infrarrojo 57

Apéndice II: Espectros de ultravioleta-visible 67

Apéndice III: Espectros de resonancia paramagnética electrónica 74

Referencias 82

ABREVIATURAS

BS	Base de Schiff
(C ₆ H ₅)	Fenilo
<i>g</i>	Constante giromagnética
h	Horas
H ₂ acac ₂ en	<i>N,N'</i> -etilenbis(penta-2,4-dionamonoimina)
H ₂ acet ₂ en	<i>N,N'</i> -etilenbis(acetilsalicildenimina)
H ₂ acet ₂ tm	<i>N,N'</i> -trimetilenbis(acetilsalicildenimina)
H ₂ Me ₂ acet ₂ en	<i>N,N'</i> -etilenbis[3,4-dimetil(acetilsalicildenimina)]
H ₂ pyr ₂ en	<i>N,N'</i> -etilenbis(pirrol-2-aldimina)
H ₂ pyr ₂ fen	<i>N,N'</i> - <i>o</i> -fenilenbis(pirrol-2-aldimina)
H ₂ Sal ₂ en	<i>N,N'</i> -etilenbis(salicildenimina)
H ₂ Sal ₂ fen	<i>N,N'</i> - <i>o</i> -fenilenbis(salicildenimina)
H ₂ Sal ₂ prop	<i>N,N'</i> -2-hidrixipropilenbis(salicildenimina)
H ₂ Sal ₂ tm	<i>N,N'</i> -trimetilenbis(salicildenimina)
Hsalbenz	<i>N</i> -bencil(salicildenimina)
Hsalfen	<i>N</i> -fenil(salicildenimina)
Hsalpy	<i>N</i> -2-piridil(salicildenimina)
MB	Magnetón de Bohr
MeOH	Metanol
m-salen-As	[Ru(5MeO-Sal ₂ en)(As(C ₆ H ₅) ₃)Cl]
m-salen-P	[Ru(5MeO-Sal ₂ en)(P(C ₆ H ₅) ₃)Cl]
m-salen-Sb	[Ru(5MeO-Sal ₂ en)(Sb(C ₆ H ₅) ₃)Cl]
m-saltm-As	[Ru(5MeO-Sal ₂ tm)(As(C ₆ H ₅) ₃)Cl]
m-saltm-P	[Ru(5MeO-Sal ₂ tm)(P(C ₆ H ₅) ₃)Cl]
m-saltm-Sb	[Ru(5MeO-Sal ₂ tm)(Sb(C ₆ H ₅) ₃)Cl]
nbd	Norbornadieno (biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno)
RMN	Resonancia magnética nuclear
RPE	Resonancia paramagnética electrónica
salen-As	[Ru(Sal ₂ en)(As(C ₆ H ₅) ₃)Cl]
salen-P	[Ru(Sal ₂ en)(P(C ₆ H ₅) ₃)Cl]
salen-Sb	[Ru(Sal ₂ en)(Sb(C ₆ H ₅) ₃)Cl]
saltm-As	[Ru(Sal ₂ tm)(As(C ₆ H ₅) ₃)Cl]
saltm-P	[Ru(Sal ₂ tm)(P(C ₆ H ₅) ₃)Cl]
saltm-Sb	[Ru(Sal ₂ tm)(Sb(C ₆ H ₅) ₃)Cl]
THF	Tetrahidrofurano

Introducción

INTRODUCCIÓN

El sistema $[\text{Ru}(\text{BS})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$, ($\text{BS} = (N,N'$ -etilenbis(5-R-salicildenimina)), se ha estudiado profundamente, particularmente el efecto del sustituyente remoto en la posición 5,5'- del anillo aromático de la base. Se ha observado que para sustituyentes electrodonadores se favorece el estado de oxidación III y para electroatrayentes el estado de oxidación II; el sustituyente modifica sustancialmente el potencial de media onda del par redox $\text{Ru}(\text{III})/\text{Ru}(\text{II})$.¹

En trabajos previos se han reportado compuestos de coordinación de rutenio (III) con bases de Schiff, que presentan actividad catalítica tanto en reacciones de epoxidación como de reducción de olefinas, y se ha observado que esta actividad se puede relacionar con el potencial redox de los complejos.^{2,3}

Para obtener compuestos de esta clase existen métodos reportados con algunas divergencias entre ellos, en donde se pone de manifiesto la versatilidad de la síntesis, la cual permite modificar otros parámetros como son la longitud del enlace de la cadena de la diamina de la base de Schiff y el sustituyente axial del complejo.

La aplicación de esta clase de compuestos como agentes catalíticos, principalmente en la hidrogenación de olefinas, justifica ampliamente el encontrar un camino alternativo y optimizado para tener acceso a ellos de manera rápida y sobre todo con el mayor grado de pureza posible, por el potencial que representa su utilización en este ramo de la industria.

Por lo antes mencionado, el propósito de este trabajo es establecer una vía sintética óptima para compuestos de rutenio (III), que pruebe tener ventajas sobre las anteriores, como es el hacer más favorable la formación del producto, así como también el aislamiento y purificación del mismo, ya que han mostrado ser los más activos para hidrogenación.

Para lograr esto, se hicieron algunas modificaciones a los métodos de síntesis reportados poniendo énfasis sobre los pasos o etapas que se consideran susceptibles de mejora.

Capítulo 1

Antecedentes

1. ANTECEDENTES

1.1 Generalidades

Los compuestos de coordinación de metales de la primera serie de transición con bases de Schiff se han estudiado extensamente (Holm y Everett, 1962; Hobday, 1972).^{4,5} Sin embargo, los estudios de este tipo sobre el resto de los elementos transicionales son relativamente recientes.

En relación con el rutenio, los primeros compuestos con bases de Schiff fueron reportados en 1969 por Calderazzo *et al.*,⁶ quienes describen la síntesis del compuesto carbonil-*N,N'*-etilenbis-(salicildeniminato)rutenio(II) (cuya estructura a partir de la estequiometría es incierta) y también se reporta al compuesto dicarbonilbis(*N*-fenil(salicildeniminato))rutenio(II) (el cual se reporta con un rendimiento muy bajo), a partir de la interacción entre $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y los ligantes libres apropiados (figura 1.1).

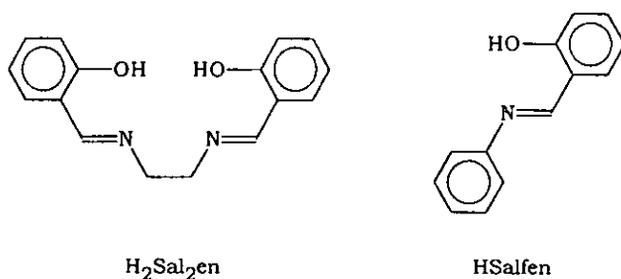


Figura 1.1. Primeras bases de Schiff empleadas como ligantes en compuestos de coordinación de rutenio.

La siguiente publicación en relación con esta clase de compuestos no aparece sino hasta el año de 1974, cuando Everett y Finney⁷ prepararon un derivado de rutenio (III) quiral, calentando tris(acetilacetonato)rutenio(III) con *N*-(α -benciletil)salicildenimina en benzoato de etilo.

Sin embargo, los primeros compuestos que tienen una estructura relacionada con los que se presentan en este trabajo aparecen en 1978.

Murray *et al.*,⁸ con el objeto de sintetizar derivados organometálicos de rutenio que tuvieran un ligante salicildenimina, preparan dos quelatos, uno de rutenio(II) y otro de rutenio(III) en una ruta sintética que involucra al compuesto $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$.

Uno de estos compuestos, *trans*- $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ (*trans*-*N,N'*-etilenbis(salicildeniminato)bis(trifenilfosfina)rutenio(II)), se obtuvo haciendo reaccionar en atmósfera de nitrógeno $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$ con *N,N'*-etilenbis(salicildenimina), bajo condiciones de reflujo por 5h, en benceno anhidro y en presencia de un ligero exceso trietilamina para desprotonar al ligante. La reacción se reporta con un rendimiento del 7%. El compuesto es diamagnético y su estructura monomérica contrasta con el dímero monocarbonilo producido vía $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.

El compuesto de rutenio (III), $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$ (*N,N'*-etilenbis(salicildeniminato)trifenilfosfinarutenio(III)), se preparó haciendo reaccionar $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$ con el ligante disuelto en etanol y en presencia de un exceso de trietilamina, pasando una corriente de aire a través de la mezcla para promover la oxidación del metal. El producto, después de filtrar la disolución al final de la reacción y de llevarla a sequedad, se lavaba varias veces con agua para remover el hidrocloreuro de la amina y con benceno para extraer la trifenilfosfina remanente. Posteriormente se recrystalizaba con una mezcla de metanol y benceno para registrar un rendimiento final del 4.7%.

En el estudio también se reportan los espectros de ultravioleta-visible de ambos compuestos y se remarcan las propiedades magnéticas de $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$; al hacer un análisis de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, se observó un comportamiento tipo Curie-Weiss. El compuesto presentó además un momento magnético a temperatura ambiente de 1.90 MB, lo cual es congruente con un sistema d^5 de bajo espín.

Adicionalmente se presenta para este compuesto un espectro de RPE, el cual confirma indirectamente la geometría octaédrica

esperada, de acuerdo con la naturaleza de los ligantes alrededor del ion metálico.

En el mismo año, Thornback y Wilkinson⁹ preparan compuestos de rutenio (II) con una gran variedad de bases de Schiff (algunas de las cuales se muestran en la figura 1.2).

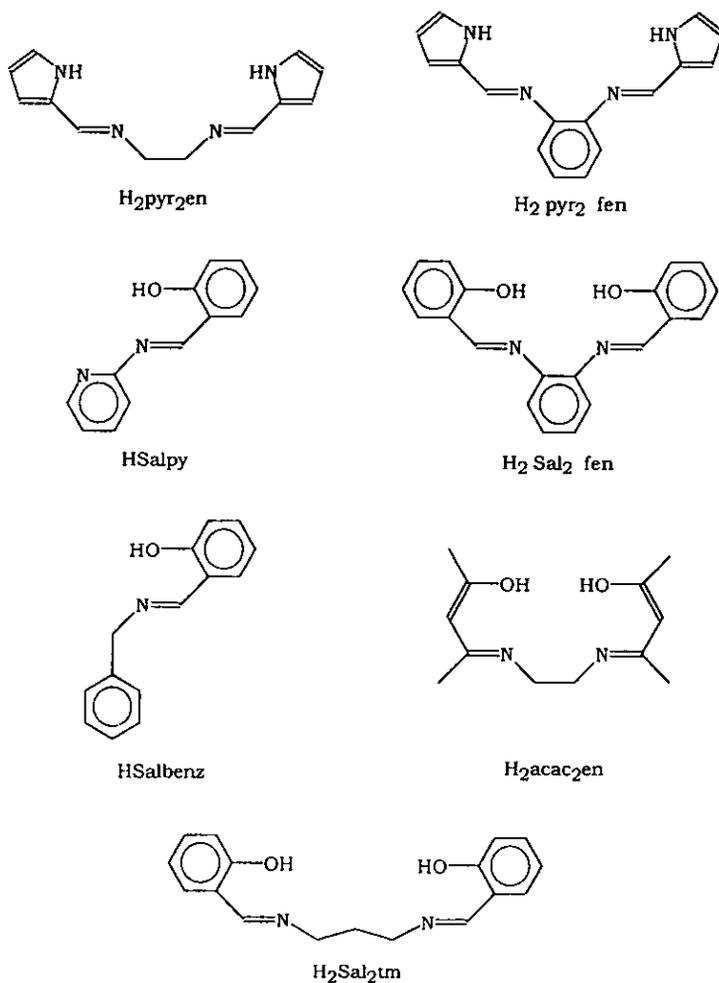


Figura 1.2. Bases de Schiff empleadas por Thornback y Wilkinson en la preparación de compuestos de coordinación de rutenio (II).

Entre otros, se prepararon los compuestos *cis*-[Ru(Sal₂en)(CO)₂] y [Ru(Sal₂en)(nbd)] empleando como materias primas de rutenio [Ru(CO)₂Cl₂]_n ó [Ru(CO)₃Cl₂]_n, y [Ru(nbd)Cl₂]_n, respectivamente. Además, se obtuvieron compuestos del tipo *trans*-[Ru(BS)(P(C₆H₅)₃)₂], para bases tetradentadas y del tipo [Ru(BS)₂(P(C₆H₅)₃)₂] para bases bidentadas. Para los compuestos con fosfinas nuevamente se hace uso de la materia prima [RuCl₂(P(C₆H₅)₃)₃].

Para todas las síntesis se introduce una modificación importante a la metodología propuesta por Murray y colaboradores, la cual consiste preparar las sales de sodio de los ligantes, en lugar de desprotonarlos *in situ* con trietilamina.

Las sales de sodio se prepararon según lo propuesto por Santini y Wilkinson,¹⁰ agitando la base de Schiff con una cantidad equivalente de NaH en éter etílico (figura 1.3).



Figura 1.3. Reacción general para la preparación de la sal de sodio de una base de Schiff.

Los compuestos se prepararon entonces adicionando la materia prima de rutenio específica a una disolución en THF de la sal de sodio correspondiente, y se calentó a reflujo por 2 horas.

El hecho de emplear las sales de sodio permitió disminuir el tiempo de reacción, incrementó el rendimiento de la misma y el producto final tenía menor cantidad de impurezas provenientes de los reactivos remanentes. Por ejemplo, para el compuesto *trans*-[Ru(Sal₂en)(P(C₆H₅)₃)₂] el tiempo de reacción se disminuyó de 5 horas a 2 horas; para purificarlo sólo se requirió de filtrar la mezcla de reacción y recrystalizar el producto de THF y éter de petróleo; finalmente, el rendimiento aumentó de 7% a 60%.

En el trabajo, además de las síntesis, se caracteriza a varios de los compuestos por medio de espectroscopía de infrarrojo y de RMN¹H y RMN³¹P.

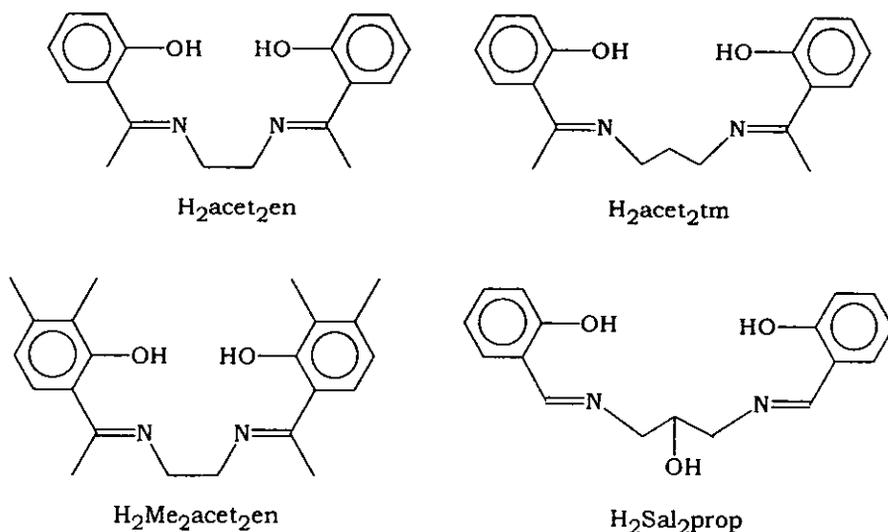


Figura 1.4. Ejemplos de bases de Schiff tetradentadas del tipo $N_2O_2^{2-}$ empleadas para preparar compuestos de coordinación de rutenio (III).

Por otra parte, en 1989, Ruiz y Gasque¹¹ presentan la síntesis de varios compuestos de rutenio (III) con bases de Schiff del tipo $N_2O_2^{2-}$ (ver figura 1.4), con fórmula $[Ru(BS)(P(C_6H_5)_3)Cl]$.

El método de obtención de estos compuestos se basa en el método propuesto por Thornback y Wilkinson, es decir, se prepara la sal de sodio de los ligantes, pero se emplea CaH_2 para desprotonar a la base de Schiff.

El compuesto de partida es una vez más $[RuCl_2(P(C_6H_5)_3)_3]$, por lo que es necesario que el metal se oxide.

Después de terminada la reacción, la disolución resultante se filtró, se llevó a sequedad y el producto obtenido se lavó con metanol y benceno para remover a los reactivos que quedaron sin reaccionar. Finalmente se recrystalizó de THF y éter de petróleo.

Comparado con el compuesto de rutenio (III) preparado por Murray y colaboradores, $[Ru(Sal_2en)(P(C_6H_5)_3)Cl]$, se logró acortar el tiempo de reacción y se incrementó el rendimiento del 4.7% a

alrededor del 45%, aun cuando el proceso de purificación es todavía laborioso.

En el estudio, se realiza una caracterización muy completa, ya que se emplea la espectroscopía de infrarrojo, la espectroscopía de ultravioleta-visible, el análisis elemental, la medición de la susceptibilidad magnética y del comportamiento como electrolito en disolución de cada compuesto.

Esta última técnica permitió establecer que en disolventes polares los compuestos se comportan como electrolitos 1:1 (figura 1.5), lo cual indica la disociación del cloruro para formar un intermediario solvatado, hecho que fue corroborado por precipitación con AgNO_3 . Esto es relevante pues se manifiesta la potencialidad de estos sistemas para sufrir ataques nucleofílicos axiales.

En el trabajo también se preparó, con base en el método de Wilkinson, el compuesto $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$, que presenta un color rojo ladrillo. Disoluciones en THF desgasificado mantienen el color del compuesto, pero al disolver en metanol, acetona o THF producen un cambio a color verde. Lo anterior es indicativo de la facilidad de oxidación del metal en este tipo de compuestos. Esta particularidad plantea la capacidad de las bases de Schiff tetradentadas del tipo $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ para estabilizar el estado de oxidación (III) en el rutenio.

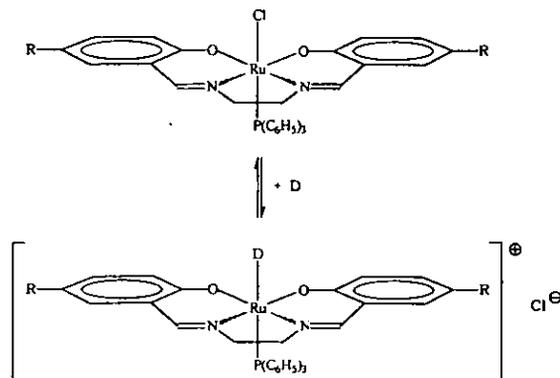


Figura 1.5. Solvatación de compuestos $[\text{Ru}(\text{SR-Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$. D es una molécula de disolvente.

Con la finalidad de tratar de conocer más acerca de los factores que controlan esta tendencia, Marín *et al.*¹ obtuvieron varios compuestos con fórmula $[\text{Ru}(\text{BS})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$, (BS = *N,N'*-etilenbis(5,5'-R-salicildenimina); R = H-, Cl-, Br-, CH₃O- ó NO₂-), para estudiar cómo la presencia del sustituyente en la posición 5,5'-del anillo aromático de la base, afecta la estabilidad de los productos finales. En la síntesis se utilizó nuevamente la materia prima $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$, y el método de obtención se basó en lo propuesto por Murray.

Además, se resolvió la incertidumbre en la asignación de las bandas esperadas en la región del ultravioleta-visible, ya que Murray no consideró la oxidación en disolución del compuesto de rutenio (II).

La caracterización de los compuestos se efectuó por medio de las técnicas espectroscópicas de infrarrojo, ultravioleta-visible, RMN¹H, RMN³¹P, análisis elemental, medición de la susceptibilidad magnética y se realizó además una voltamperometría cíclica.

A partir de esta última técnica se obtuvieron los potenciales de media onda del par Ru(II)/Ru(III) para cada compuesto (ver tabla 1.1), y se observó que la sustitución 5,5'- tiene un efecto significativo sobre dicho potencial; se encontró que para sustituyentes electrodonadores se favorece el estado de oxidación III y para electroatrayentes el estado de oxidación II en el centro metálico.

La posibilidad de predecir y modular las propiedades redox de este tipo de compuestos es muy útil y ahora adquiere mayor relevancia, debido a que en trabajos relativamente recientes¹²⁻¹⁴ se ha reportado que compuestos de coordinación de rutenio(III) con bases de Schiff presentan actividad catalítica, tanto en reacciones de epoxidación como de reducción de olefinas, y esta actividad se puede relacionar con el potencial redox de los complejos.

Compuesto	Potencial de media onda, $E_{1/2}$ (V)
[Ru(5MeO-Sal ₂ en)(P(C ₆ H ₅) ₃) ₂]	-0.58
[Ru(Sal ₂ en)(P(C ₆ H ₅) ₃) ₂]	-0.49
[Ru(5Br-Sal ₂ en)(P(C ₆ H ₅) ₃) ₂]	-0.38
[Ru(5Cl-Sal ₂ en)(P(C ₆ H ₅) ₃) ₂]	-0.37
[Ru(5NO ₂ -Sal ₂ en)(P(C ₆ H ₅) ₃) ₂]	-0.06

Tabla 1.1. Potenciales de media onda para compuestos de rutenio (II) de fórmula [Ru(BS)(P(C₆H₅)₃)₂].

El estudio de la estabilidad de los derivados de rutenio (II) 5,5'-R-sustituídos en disolución, llevó a la conclusión de que aquellos con sustituyentes electrodonadores generan los derivados de rutenio (III), y al encontrar que éstos eran los que producían conversiones mayores (tabla 1.2),^{2,3} se decidió partir de los compuestos de rutenio (III) puros para hacer las pruebas catalíticas.

Compuesto	% de conversión	Constante de velocidad, k (min ⁻¹)
[Ru(Sal ₂ en)(P(C ₆ H ₅) ₃) ₂]	6.90	18.90x10 ⁻⁵
[Ru(5NO ₂ -Sal ₂ en)(P(C ₆ H ₅) ₃) ₂]	1.80	5.90x10 ⁻⁵
[Ru(5Br-Sal ₂ en)(P(C ₆ H ₅) ₃) ₂]	2.00	6.41x10 ⁻⁵
[Ru(5MeO-Sal ₂ en)(P(C ₆ H ₅) ₃)(MeOH)] ⁺	99.30	10.24x10 ⁻³
[Ru(5MeO-Sal ₂ en)(As(C ₆ H ₅) ₃) ₂]	2.60	8.29x10 ⁻⁵
[Ru(5Br-Sal ₂ en)(As(C ₆ H ₅) ₃) ₂]	2.36	7.99x10 ⁻⁵
[RuCl ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃) ₃]	98.15	11.08x10 ⁻³
[Ru(5MeO-Sal ₂ tm)(P(C ₆ H ₅) ₃)(MeOH)] ⁺	94.80	7.74x10 ⁻³
[RuCl ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃) ₂ (MeOH)]	80.60	4.62x10 ⁻³

Tabla 1.2. Actividad catalítica en fase homogénea de compuestos de rutenio en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno, llevada a cabo en metanol, a 358K y 30psi.

De la tabla 1.2 se puede observar que se utilizaron como catalizadores de la reacción de hidrogenación de ciclohexeno, compuestos del tipo $[\text{Ru}(5,5'\text{-R-Sal}_2\text{en})\text{L}_2]$ (donde $\text{R} = \text{NO}_2^-$, Br^- , H^- , MeO^- ; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, con el objeto de estudiar el efecto de los sustituyentes R y de los ligantes L en la posición axial en el porcentaje de conversión. Además, se emplearon como referencias los compuestos $[\text{Ru}(5\text{MeO-Sal}_2\text{tm})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ y $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$ para observar los efectos al alargar la cadena de la diamina y al eliminar la base de Schiff, respectivamente; también se hicieron pruebas posteriores con el compuesto *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{MeOH})]$ para evaluar su comportamiento catalítico sin tener la base de Schiff y con el rutenio en estado de oxidación III.

Para los compuestos $[\text{Ru}(5\text{MeO-Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ y $[\text{Ru}(5\text{MeO-Sal}_2\text{tm})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ se produjo una oxidación al estar en disolución, para dar los compuestos catalíticamente activos $[\text{Ru}(5\text{MeO-Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)(\text{MeOH})]^+$ y $[\text{Ru}(5\text{MeO-Sal}_2\text{tm})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)(\text{MeOH})]^+$, respectivamente. Para el compuesto $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ se observó que sólo una pequeña fracción del mismo sufrió oxidación al disolverse en el metanol.

De la tabla se pueden sacar algunas conclusiones respecto a los porcentajes de conversión en relación a los parámetros estructurales en cada uno de los catalizadores. Por ejemplo, en cuanto al cambio en la posición *para* del anillo fenólico, se observa que la actividad catalítica de los compuestos con sustituyentes electroatrayentes es menor que la del compuesto en el cual se tiene hidrógeno en la posición 5,5', y es aún menor que la actividad del compuesto con un sustituyente electrodonador.

Con respecto al cambio del ligante en la posición axial, se nota que cuando se tiene un sustituyente electroatrayente, el cambio de $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ por $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ no produce un cambio en la actividad catalítica. Sin embargo, cuando el sustituyente en el anillo es fuertemente electrodonador, al cambiar a $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ se produce una importante reducción en la actividad.

Por otra parte, al aumentar el tamaño de la cadena de la diamina no se percibe una reducción importante en la actividad catalítica. Más sin embargo, la actividad decrece de manera importante al eliminar la base de Schiff cuando se tiene rutenio (III).

Con base en la observación de que los compuestos de rutenio (III) con bases de Schiff son los más activos como catalizadores, resulta interesante optimizar la síntesis, proponiendo una ruta nueva para obtener compuestos de rutenio (III) y bases de Schiff del tipo $N_2O_2^{2-}$ que posean sustituyentes con carácter electrodonador.

Para lograr lo anterior, se decidió que en la síntesis se deberían emplear materias primas de rutenio (III), para con esto reducir el tiempo de reacción, ya que no se requeriría oxidar al metal. Además, de esta manera se evitaría que el producto final quedara contaminado con subproductos de rutenio (II).

Las materias primas elegidas tienen como fórmula general $[RuCl_3(E(C_6H_5)_3)_2(MeOH)]$ ($E = P, As$ ó Sb), y tanto la preparación como la caracterización para los compuestos con fósforo y arsénico fue reportada en 1966 por Stephenson y Wilkinson.¹⁵ La reacción consiste en mezclar $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ y la fosfina correspondiente en metanol. Para la materia prima con fósforo la relación estequiométrica de reactivos que se empleó fue 1:2, y sólo se agitó la mezcla por varios días, mientras que para la que contenía arsénico se manejó una relación estequiométrica 1:6, y se calentó a reflujo por dos horas. Se reportaron rendimientos del 40% y del 70%, respectivamente. En la caracterización se reportaron para ambos compuestos momentos magnéticos congruentes con un electrón desapareado, y bandas en el infrarrojo alrededor de $1000cm^{-1}$, asignadas al metanol coordinado.

Cabe señalar que el procedimiento de Stephenson y Wilkinson para obtener la materia prima de rutenio no es reproducible, así que una meta particular de este trabajo fue desarrollar una metodología que permitiese sintetizarlo, tarea nada fácil, ya que existe una amplia variedad de compuestos que pueden obtenerse al poner en contacto a la $P(C_6H_5)_3$ y al $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, y el compuesto que se obtiene depende de las condiciones bajo las cuales se efectúe la reacción (ver figura 1.6).¹⁶

Los compuestos de rutenio (III) $[RuCl_3(E(C_6H_5)_3)_2(MeOH)]$ han demostrado además, ser excelentes intermediarios para introducir otros ligantes donadores de nitrógeno y oxígeno.¹⁷

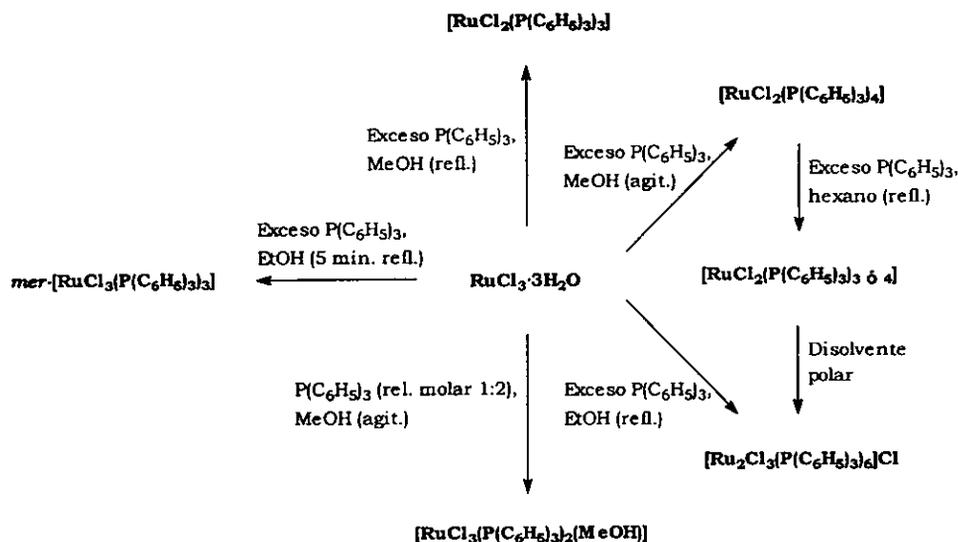


Figura 1.6. Posibles compuestos de rutenio que pueden obtenerse a partir de la interacción de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ en metanol y otros disolventes.

En relación con los ligantes, se decidió que el método elegido por Thornback y Wilkinson de preparar la sal de sodio de la base de Schiff favorecía la formación del producto, ya que de esta manera se incrementa el poder nucleofílico del ligante, además de que se evita la contaminación del compuesto de interés por el uso de la trietilamina para desprotonar la diamina.

El empleo de las materias primas y de las bases de Schiff seleccionadas permite modificar tres parámetros de la molécula del compuesto a sintetizar: el ligante axial $\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, la longitud de la cadena que une los grupos imina de la base y por último los sustituyentes en los anillos de la misma.

1.2 Objetivos

Con base en lo expuesto, los objetivos que se persiguen en esta tesis son:

1.2.1 Objetivo general

Optimizar la síntesis de compuestos de rutenio (III) reportados anteriormente, con la finalidad de incrementar su rendimiento y hacer que su aislamiento y purificación posterior se hagan sin dificultad, aprovechando esto para preparar nuevos compuestos de la serie con fórmula general $[\text{Ru}(\text{BS})(\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, los cuales han demostrado tener propiedades catalíticas en reacciones de hidrogenación.

1.2.2 Objetivos particulares

1. Desarrollar una ruta alterna de síntesis para la materia prima de rutenio (III), $[\text{RuCl}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{MeOH})]$.

2. Sintetizar y caracterizar una serie de compuestos de rutenio (III) con bases de Schiff 5,5'-R-sustituidas — *N,N'*-etilenbis(salicildenimina) ó *N,N'*-propilenbis(salicildenimina) — y con los ligantes axiales $\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (R = H-, MeO- y E = P, As, Sb), con base en algunas modificaciones a los procedimientos reportados para obtener compuestos análogos.

3. Establecer una relación entre la estructura de estos compuestos de coordinación y su actividad catalítica por medio de los resultados de un trabajo que se realiza paralelamente a éste, en donde se hacen pruebas de hidrogenación de olefinas (ciclohexeno y cinamaldehído) con los compuestos sintetizados, para poder determinar la selectividad de los compuestos de rutenio y detectar el adecuado para ser empleado sobre un sustrato insaturado específico.

En el siguiente capítulo se hace una descripción detallada de los procedimientos modificados para preparar los compuestos de partida y los productos con las bases de Schiff, así como también de las técnicas empleadas en su caracterización.

Capítulo 2

Parte experimental

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Equipos y reactivos

Enseguida se mencionan los equipos que se emplearon en este trabajo para cada una de las técnicas de caracterización indicadas:

Espectroscopía de infrarrojo	Espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR, modelo 1605
Espectroscopía de ultravioleta-visible	Espectrofotómetro Hewlett Packard, modelo 8452A.
Conductancia	Medidor de conductancia Conductronic, modelo PC-18
Comportamiento magnético	Balanza Magnética Johnson Matthey-AUTO
Análisis Elemental	Espectrómetro para RPE JEOL, modelo JES-TE300
	Analizador elemental Fisons, modelo EA 1108

Para la obtención de los productos y su análisis posterior, se utilizaron los reactivos siguientes:

[RuCl₃·3H₂O], Aldrich
P(C₆H₅)₃ 99 %, Aldrich
As(C₆H₅)₃ 98 %, Merck
Sb(C₆H₅)₃ 99 %, Aldrich
Metanol 99.9 %, J.T. Baker
Salicilaldehído, Sigma
5-MeO-Salicilaldehído, Sigma
Etilendiamina 99 %, Aldrich
Propilendiamina 99 %, Aldrich
Etanol 99.7 %, Productos Químicos Monterrey
THF 99.9 %, Mallinckrodt
Sodio Metálico 99 %, Aldrich
Benzofenona 98 %, Merck

NaH 60 %, Merck

Mezcla de hexanos 99.9 %, J.T. Baker

CaCl₂, Productos Químicos Monterrey

n-Heptano 99 %, Sigma

Éter 99 %, Mallinckrodt

KBr, Spectra Tech

Sulfanilamida (estándar) C, 41.84 %; H, 4.68 %; N, 16.27 %; O, 18.58 %; S, 18.62 %; Fisons

2.2 Síntesis

2.2.1 Síntesis de las materias primas de rutenio (III)

En la figura 2.1 se presentan las reacciones para obtener las materias primas de rutenio. El procedimiento específico para cada síntesis se describe a continuación.

Triclorobis(trifenilfosfina)(metanol)rutenio(III), [RuCl₃(P(C₆H₅)₃)₂(MeOH)] (**1**). Se preparó una disolución de P(C₆H₅)₃ (4.0192 g, 1.53x10⁻² mol) en 400 mL de metanol, calentando ligeramente. Se disolvió RuCl₃·3H₂O (2.0044 g, 7.67x10⁻³ mol) en 40 mL de metanol, también con calentamiento ligero. Se agregó esta última disolución a la disolución de P(C₆H₅)₃, manteniendo la mezcla en agitación. Posteriormente se repartió el volumen total en partes iguales dentro de cuatro matraces bola, se taparon y se colocaron éstos en un agitador Burrell Wrist Action Shaker Model 75. Se dejaron en agitación suave durante 1 h, al cabo de la cual se observó la aparición de un precipitado de color negro. Se filtraron todos los matraces al vacío y los filtrados se colocaron nuevamente en agitación durante 2 h. Se observó la aparición de una cantidad muy pequeña de un precipitado de color verde claro (**f1**), con un rendimiento de 4.74 %. Se filtraron una vez más todos los matraces y se juntaron los filtrados en un vaso de precipitados. Se dejó reposar la mezcla de reacción toda la noche. Al día siguiente apareció en el seno de la disolución un precipitado constituido por cristales de color verde esmeralda (**m1**), con un rendimiento de 6.84 %. Se filtró y se lavó el producto varias veces con metanol frío, hasta que las aguas de lavado quedaron prácticamente incoloras. Se dejó secar al aire.

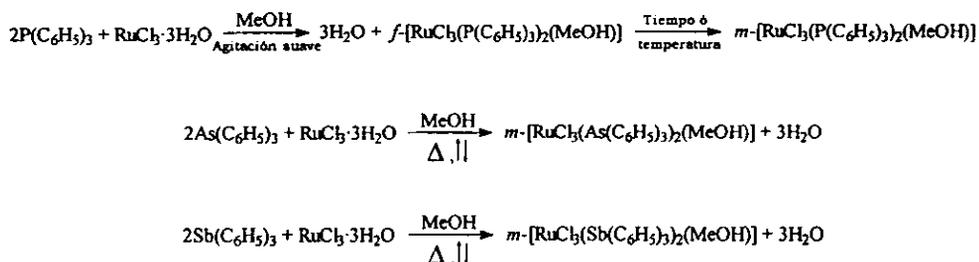


Figura 2.1. Reacciones de síntesis de materias primas de rutenio (III).

Triclorobis(trifenilarsina)(metanol)rutenio(III), $[\text{RuCl}_3(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{MeOH})]$ (**2**), fue preparado adicionando $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (7.5035 g, 2.45×10^{-3} mol) a una disolución de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.0012 g, 3.83×10^{-3} mol) en 200 mL de metanol. La mezcla se calentó a reflujo por dos horas. Al cabo de este tiempo se filtró un precipitado de color verde manzana y se lavó varias veces con éter etílico, dejándolo secar a vacío. El rendimiento fue del 97.99 %.

Triclorobis(trifenilestibina)(metanol)rutenio(III), $[\text{RuCl}_3(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{MeOH})]$ (**3**). Se agregó $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (8.1047 g, 2.29×10^{-2} mol) a una disolución de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.0051 g, 3.84×10^{-3} mol) en 200 mL de metanol. Se siguió el procedimiento utilizado en la síntesis de (**2**). Se obtuvo al final un polvo de color café rojizo con un 98.52 % de rendimiento.

2.2.2 Síntesis de las bases de Schiff

Las bases de Schiff se obtuvieron primero en su forma protonada y posteriormente se prepararon las sales de sodio correspondientes, según se muestra en la figura 2.2. La metodología detallada para las síntesis se presenta enseguida.

N,N'-etilenbis(salicildeniminato) de sodio, $\text{Na}_2\text{Sal}_2\text{en}$ (**5**).

*Preparación del ligante, $\text{H}_2\text{Sal}_2\text{en}$ (**4**).* Se disolvieron 39 mL de salicilaldehído (45.5 g, 3.72×10^{-3} mol) en 70 mL de etanol. Se preparó una disolución disolviendo 12.5 mL de etilendiamina (11.2 g, 1.86×10^{-3} mol) en 30 mL de etanol. Se agregó la disolución de la amina a la del aldehído y se dejó en agitación la mezcla durante 1h. Se filtró el producto y se lavó varias veces con etanol frío. Se obtuvo un precipitado constituido por pequeñas láminas de color amarillo brillante, con un rendimiento del 95.32 %.

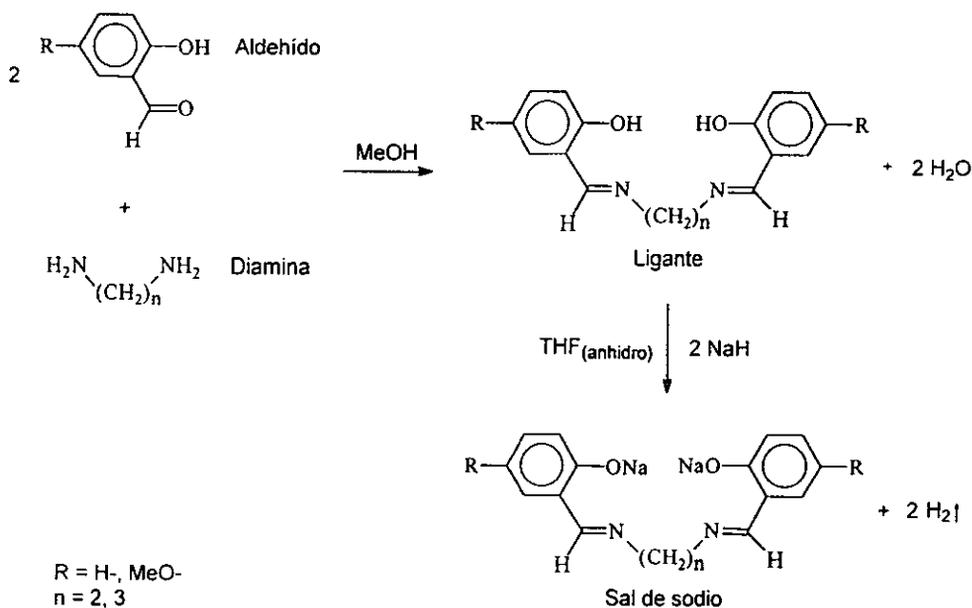


Figura 2.2. Reacción general para la síntesis de las sales de sodio de las bases de Schiff.

Preparación de la sal de sodio del ligante. A 250 mL de tetrahidrofurano (THF) se les adicionaron aproximadamente 2 g de sodio metálico finamente dividido en pequeños cubitos y unos 2 g de benzofenona. Se colocó la mezcla en un sonicador Cole Palmer 8850 por 15 minutos para incrementar la superficie activa del sodio y posteriormente se calentó a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno por 4 h, hasta que la disolución viró de incolora a color azul marino, indicando que el disolvente estaba libre de humedad. Se destilaron 45 mL de THF y se vaciaron en un matraz bola conteniendo H_2Sal_2 en (2.5041 g, 9.34×10^{-3} mol); se agitó la mezcla hasta disolver completamente el ligante y se colocó un tapón de hule al matraz para evitar el contacto de la disolución con la humedad del aire.

Se adicionaron 2 g de sodio metálico a 150 mL de hexano, y se calentó la mezcla a reflujo por 4 h para eliminar la humedad del disolvente. Al cabo de este tiempo se destilaron 20 mL del hexano y se adicionaron a NaH 60% (0.9362 g, 2.34×10^{-2} mol); se colocó una trampa de CaCl_2 para evitar la entrada de humedad al sistema y se mantuvo la mezcla en agitación por 15 minutos para eliminar la parafina del hidruro. Se retiró entonces el hexano con ayuda de una pipeta Pasteur y de inmediato se adicionó gota a gota y con agitación constante la disolución del ligante preparada previamente. Una vez que se terminó de adicionar la totalidad de esta disolución se colocó nuevamente la trampa de CaCl_2 y se mantuvo la mezcla en agitación por 30 minutos; al término de este tiempo se filtró por gravedad para eliminar el NaH que quedó sin reaccionar y el filtrado se concentró hasta un volumen final de unos 10 mL en un rotavapor Labconco No. 421-4001, manteniendo el baño de agua a no más de 30 °C. Se observó la aparición de una pequeña cantidad de un precipitado de color blanco. Se adicionó el concentrado gota a gota a 30 mL de hexano libre de humedad, precipitando una mayor cantidad de producto. Se filtró por gravedad y se lavó varias veces con el hexano tratado con sodio metálico. El producto se dejó secar al vacío en un filtrador Fisher Scientific Filtrator Cat. 9-788, y se protegió de fuentes de luz. Al secar completamente se guardó en un frasco ámbar y se almacenó éste en un desecador Sanplatec Dry Keeper. La sal obtenida es un polvo de color blanco, y el rendimiento de la síntesis es del 92.92 %.

N,N'-etilenbis[5,5'-dimetoxi(salicildeniminato)] de sodio, $\text{Na}_2[5\text{MeO}(\text{Sal}_2\text{en})]$ (**7**).

*Preparación del ligante, $\text{H}_2[5\text{MeO}(\text{Sal}_2\text{en})]$ (**6**).* Se prepararon las disoluciones siguientes: 4.8 mL de 2-hidroxi-5-metoxibenzaldehído (5.8512 g, 3.84×10^{-2} mol) en 60 mL de etanol; 1 mL de etilendiamina (0.8980 g, 1.49×10^{-2} mol) en 40 mL de etanol. Se agregó la disolución de la amina a la del aldehído y se dejó en agitación la mezcla durante 1 h. Se obtuvo un precipitado formado por pequeñas láminas de color amarillo brillante, las cuales se filtraron y lavaron varias veces con etanol frío. El rendimiento fue del 96.04 %.

Preparación de la sal de sodio del ligante. Se disolvió el ligante (6.9804 g, 2.13×10^{-2} mol) en 80 mL de THF anhidro; se pesó NaH 60% (2.1644 g, 5.41×10^{-2} mol). Se siguió el mismo procedimiento empleado para la síntesis de la sal de sodio (**4**), obteniéndose un polvo de color blanco con un rendimiento del 97.48 %.

N,N'-trimetilenbis(salicildeniminato)] de sodio, $\text{Na}_2\text{Sal}_2\text{tm}$ (**8**).

Preparación de la sal. Se preparó una disolución de $\text{H}_2\text{Sal}_2\text{tm}$ (5.0143 g, 1.78×10^{-2} mol) en 70 mL de THF anhidro; se pesó NaH 60% (1.8062 g, 4.52×10^{-2} mol). Se reprodujo el procedimiento utilizado para obtener la sal de sodio (**4**). Se obtuvo al final un polvo de color blanco con un rendimiento del 70.06 %.

N,N'- trimetilenbis [5,5' - dimetoxi (salicildeniminato)] de sodio, $\text{Na}_2[5\text{MeO}(\text{Sal}_2\text{tm})]$ (**10**).

*Preparación del ligante, $\text{H}_2[5\text{MeO}(\text{Sal}_2\text{tm})]$ (**9**).* Se prepararon las siguientes disoluciones: 2.4 mL de trimetilendiamina (2.1 g, 2.87×10^{-2} mol) en 60 mL de etanol; 9.1 mL de 2-hidroxi-5-metoxibenzaldehído (11.1 g, 7.29×10^{-2} mol) en 150 mL de etanol. Se añadió la disolución de la amina a la del aldehído y se dejó en agitación la mezcla durante 1 h. Se filtró el producto y se lavó varias veces con etanol frío. El compuesto sintetizado es un sólido laminar de color amarillo, muy semejante a los ligantes anteriores. El rendimiento de esta reacción fue del 81.35 %.

Preparación de la sal. Se pesó el ligante (5.0026 g, 1.46×10^{-2} mol) y se disolvió en 75 mL de THF anhidro. Se pesó NaH 60 % (1.4682 g, 3.67×10^{-2} mol) y se siguió el procedimiento aplicado en la síntesis de la sal (4). Nuevamente la sal que se obtuvo es un polvo de color blanco, esta vez con un rendimiento del 74.97 %.

2.2.3 Síntesis de los compuestos de coordinación de rutenio (III) con bases de Schiff

En la figura 2.3 se ejemplifica la reacción general para la preparación de los compuestos de fórmula $[\text{Ru}(\text{BS})(\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$ (E = P, As ó Sb).

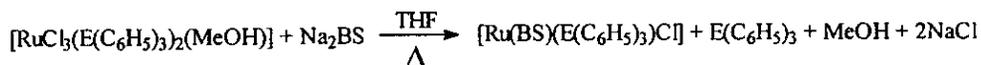


Figura 2.3. Reacción general para la síntesis de compuestos de rutenio (III) con bases de Schiff.

El procedimiento para la obtención de estos compuestos fue el siguiente:

Se pesó una cantidad definida de materia prima de rutenio y se disolvió en 40 mL de THF anhidro. Se añadió enseguida la cantidad estequiométrica de la sal de sodio de la base de Schiff correspondiente, y se calentó la mezcla a reflujo con agitación durante 1 h. Al término de este lapso se filtró por gravedad la disolución resultante y el filtrado se concentró hasta un volumen aproximado de 3 mL en un rotavapor Labconco No. 421-4001, manteniendo el baño de agua a una temperatura de alrededor de 40 °C. Posteriormente se hizo precipitar el producto, transfiriendo el concentrado con una pipeta Pasteur y vertiéndolo gota a gota en un vaso de precipitados que contenía 30 mL de heptano.

Se sintetizaron con este procedimiento los siguientes compuestos: $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, (**11**); $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, (**12**); $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, (**13**); $[\text{Ru}(\text{5MeO-Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, (**14**); $[\text{Ru}(\text{5MeO-Sal}_2\text{en})(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, (**15**); $[\text{Ru}(\text{5MeO-Sal}_2\text{en})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, (**16**); $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, (**17**); $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, (**18**); $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, (**19**); $[\text{Ru}(\text{5MeO-Sal}_2\text{tm})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, (**20**); $[\text{Ru}(\text{5MeO-Sal}_2\text{tm})(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, (**21**) y $[\text{Ru}(\text{5MeO-Sal}_2\text{tm})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, (**22**).

Las cantidades específicas de reactivos para sintetizar cada uno de los compuestos anteriores se presentan en la tabla 2.1.

Compuesto sintetizado	(Materia prima) cantidad	(Sal de sodio) cantidad
salen-P (11)	(1) 0.5274 g, 6.90×10^{-4} mol	(5) 0.2167 g, 6.94×10^{-4} mol
salen-As (12)	(2) 0.5004 g, 5.88×10^{-4} mol	(5) 0.1865 g, 5.98×10^{-4} mol
salen-Sb (13)	(3) 0.5009 g, 5.30×10^{-4} mol	(5) 0.1729 g, 5.54×10^{-4} mol
m-salen-P (14)	(1) 0.5084 g, 6.65×10^{-4} mol	(7) 0.2532 g, 6.81×10^{-4} mol
m-salen-As (15)	(2) 0.4983 g, 5.85×10^{-4} mol	(7) 0.2219 g, 5.96×10^{-4} mol
m-salen-Sb (16)	(3) 0.5032 g, 5.32×10^{-4} mol	(7) 0.2007 g, 5.39×10^{-4} mol
saltm-P (17)	(1) 0.5040 g, 6.59×10^{-4} mol	(8) 0.2143 g, 6.57×10^{-4} mol
saltm-As (18)	(2) 0.5043 g, 5.92×10^{-4} mol	(8) 0.2022 g, 6.20×10^{-4} mol
saltm-Sb (19)	(3) 0.5028 g, 5.32×10^{-4} mol	(8) 0.1760 g, 5.39×10^{-4} mol
m-saltm-P (20)	(1) 0.5053 g, 6.61×10^{-4} mol	(10) 0.2640 g, 6.84×10^{-4} mol
m-saltm-As (21)	(2) 0.5172 g, 6.08×10^{-4} mol	(10) 0.2409 g, 6.24×10^{-4} mol
m-saltm-Sb (22)	(3) 0.5058 g, 5.35×10^{-4} mol	(10) 0.2070 g, 5.36×10^{-4} mol

Tabla 2.1. Cantidades específicas de reactivos empleadas para la síntesis de los compuestos de coordinación de rutenio (III) con bases de Schiff.

Los productos finales se recrystalizaron del siguiente modo: Se redisolvió el compuesto en aproximadamente 3 mL de THF y se filtró la disolución por gravedad, recolectando el filtrado en un vaso de precipitados de 10 mL. En un frasco de vidrio pequeño se colocó un poco de éter etílico y se introdujo enseguida el vaso de precipitados con la disolución del compuesto a recrystalizar, teniendo cuidado que el nivel del éter quedara aproximadamente a la mitad de la altura del vaso de precipitados. Se tapó el frasco y se esperó 24 h para que el éter se difundiera hacia la disolución del compuesto y lo precipitara muy lentamente. Pasado este tiempo se filtró la disolución al vacío y se dejó secar el producto recrystalizado.

2.3 Caracterización

2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo de todos los productos. Para cada compuesto se hizo una mezcla con una cantidad mínima del mismo (unos 3 mg) y el KBr necesario para hacer una pastilla. Se corrió de inmediato el espectro en un intervalo de frecuencias de 400 a 4000 cm^{-1} . Para los isómeros de $[\text{RuCl}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{MeOH})]$, se obtuvieron también los espectros en el infrarrojo lejano, en el intervalo de 70 a 700 cm^{-1} .

Los espectros se analizaron para inferir a partir de las bandas principales si se trataba del compuesto deseado.

2.3.2 Espectroscopía de ultravioleta-visible

Para realizar los espectros electrónicos de cada compuesto se prepararon inicialmente las disoluciones que se presentan en la tabla 2.2. Se corrió un blanco con metanol puro y se analizaron las muestras en celdas con longitud de paso óptico de 1 cm, registrando las absorciones a longitudes de onda comprendidas entre 190 y 820 nm.

Se examinaron entonces los espectros obtenidos y se concluyó sobre la identidad de los compuestos con base en el número y la posición de las bandas observadas.

Compuesto	Cantidad (g)	Volumen al aforo (mL)	Concentración (M)
1	0.00076	10	9.95×10^{-5}
m1	0.00034	5	8.89×10^{-5}
2	0.00042	5	9.87×10^{-5}
3	0.00048	5	1.02×10^{-4}
salen-P	0.00034	5	1.02×10^{-4}
salen-As	0.00034	5	9.59×10^{-5}
salen-Sb	0.00035	5	9.27×10^{-5}
m-salen-P	0.00036	5	9.93×10^{-5}
m-salen-As	0.00033	5	8.59×10^{-5}
m-salen-Sb	0.00038	5	9.32×10^{-5}
saltm-P	0.00032	5	9.43×10^{-5}
saltm-As	0.00034	5	9.79×10^{-5}
saltm-Sb	0.00033	5	8.90×10^{-5}
m-saltm-P	0.00036	5	9.74×10^{-5}
m-saltm-As	0.00036	5	9.19×10^{-5}
m-saltm-Sb	0.00041	5	9.88×10^{-5}

Tabla 2.2. Disoluciones en metanol empleadas para obtener los espectros electrónicos de los compuestos de rutenio (III) sintetizados.

2.3.3 Conductividad

Se midió la conductancia de las disoluciones indicadas en la tabla 2.2, colocando unos 3 mL de cada muestra en la celda del equipo, el cual fue calibrado previamente con una disolución estándar de NaCl 1000 mg/L. La constante de celda C del equipo es igual a 1 cm^{-1} .

A la conductancia de cada compuesto se le restó la conductancia del metanol puro, y estos valores corregidos se multiplicaron por el valor de la constante de la celda para obtener la correspondiente conductividad, κ . La conductividad se utilizó para

calcular la conductividad molar, Λ_m , a partir de la relación $\Lambda_m = 1000\kappa/M$, donde κ es la conductividad de la disolución y M es la concentración del compuesto en moles/L.

A partir de las conductividades molares se determinaron los tipos de electrolitos presentes.

Adicionalmente se hizo un estudio de la variación de la conductividad en función de la concentración para los compuestos $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$, $[\text{Ru}(\text{MeO-Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$, $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$ y $[\text{Ru}(\text{MeO-Sal}_2\text{tm})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$, con objeto de analizar el comportamiento relativo a la sustitución del cloruro por parte del disolvente, en este caso metanol (ver figura 1.5). Se preparó entonces para cada compuesto una disolución 2.5×10^{-4} M y a partir de éstas se hicieron diluciones para tener finalmente disoluciones 10^{-4} , 7.5×10^{-5} , 5×10^{-5} , 2.5×10^{-5} y 10^{-5} M, a las cuales se les determinó la conductividad.

Para el compuesto $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$ se repitió el experimento dos veces, para comprobar que el comportamiento observado era reproducible. Las concentraciones para la primera repetición fueron 5×10^{-4} , 2.5×10^{-4} , 10^{-4} , 5×10^{-5} , 2.5×10^{-5} y 10^{-5} M, y para la segunda repetición fueron preparadas disoluciones 2.5×10^{-4} , 2×10^{-4} , 1.5×10^{-4} , 10^{-4} , 8×10^{-5} , 7×10^{-5} , 6×10^{-5} , 5×10^{-5} , 4×10^{-5} , 3×10^{-5} , 2×10^{-5} y 10^{-5} M.

En estas corridas se hicieron diluciones a partir de la disolución más concentrada, y en todas las determinaciones se corrigió el valor de la conductividad observada restando a cada valor medido la conductividad del metanol puro.

2.3.4 Propiedades magnéticas

2.3.4.1 Susceptibilidad magnética

Se determinó la susceptibilidad magnética de los compuestos con rutenio por el método de Gouy. El procedimiento seguido para cada muestra fue el siguiente.

En una balanza digital Mettler AE163 se colocó el portamuestra vacío y se registró el peso correspondiente. En un

mortero de ágata se pulverizó perfectamente el compuesto y se empacó en el tubo capilar portamuestra hasta alcanzar en éste una altura comprendida entre 1.5 y 2 cm, la cual se midió con un Vernier. Una vez hecho esto se colocó el tubo con la muestra en la balanza y se registró el peso. Con la diferencia en pesos del tubo con muestra y del tubo vacío se obtuvo el peso de la muestra. Los pesos y las alturas correspondientes se muestran en la tabla 2.3.

Compuesto	Masa (g)	Altura (cm)
f1	0.0434	1.7
m1	0.0566	1.8
2	0.0491	1.7
3	0.0899	1.85
salen-P	0.0669	1.7
salen-As	0.0590	2
salen-Sb	0.0512	1.5
m-salen-P	0.0859	1.7
m-salen-As	0.0667	1.85
m-salen-Sb	0.1065	1.8
salm-P	0.0855	1.7
salm-As	0.0623	1.7
salm-Sb	0.0694	1.8
m-salm-P	0.0657	1.8
m-salm-As	0.0886	1.9
m-salm-Sb	0.0596	1.7

Tabla 2.3. Masa y altura alcanzada dentro del tubo portamuestras de la balanza magnética, por cada uno de los compuestos sintetizados. Estos datos fueron necesarios para obtener la susceptibilidad magnética por gramo.

Se introdujo entonces el tubo en la balanza magnética y se registró en el equipo el peso del compuesto, así como la altura alcanzada por éste dentro del capilar, para medir directamente la susceptibilidad por gramo, χ_g . Este valor se multiplicó por el peso molecular teórico del compuesto analizado para obtener la

susceptibilidad molar, χ_M . La susceptibilidad molar debida únicamente a los electrones desapareados, χ'_M , se obtuvo restando a χ_M las susceptibilidades diamagnéticas de los ligantes, las cuales se encuentran reportadas en tablas. A partir de χ'_M se determinó el momento magnético efectivo de la muestra, μ_{eff} , utilizando la fórmula $\mu_{\text{eff}} = 2.84(\chi'_M \cdot T)^{1/2}$, donde T es la temperatura a la cual se realizó la determinación, en grados Kelvin.

A partir de la magnitud del momento magnético se estableció el número de electrones desapareados y de aquí el estado de oxidación y la configuración de los átomos de rutenio en cada compuesto.

2.3.4.2 Resonancia paramagnética electrónica

Los espectros de RPE de los compuestos $[\text{Ru}(\text{BS})(\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$ se pueden observar en el apéndice III. Para obtenerlos se prepararon las disoluciones en metanol indicadas en la tabla 2.4. Dichas disoluciones se congelaron con nitrógeno líquido a -140°C y se realizó el análisis a esta temperatura.

Compuesto	Concentración (M)	Compuesto	Concentración (M)
salen-P	1.01×10^{-2}	saltn-P	1.01×10^{-2}
salen-As	10^{-2}	saltn-As	0.92×10^{-2}
salen-Sb	1.06×10^{-2}	saltn-Sb	10^{-2}
m-salen-P	0.91×10^{-2}	m-saltn-P	10^{-2}
m-salen-As	1.03×10^{-2}	m-saltn-As	10^{-2}
m-salen-Sb	10^{-2}	m-saltn-Sb	1.01×10^{-2}

Tabla 2.4. Disoluciones en metanol de los compuestos $[\text{Ru}(\text{BS})(\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, utilizadas para obtener los correspondientes espectros de RPE.

Es importante mencionar que fue necesario emplear un tubo de cuarzo para colocar las muestras, ya que los tubos de vidrio que comúnmente se utilizan contienen hierro y esto interfiere con el análisis, debido a que éste despliega señales en la misma región donde aparecen las del rutenio.

Una vez que se tuvieron los espectros se calcularon los parámetros g a partir de la relación $g = hv/\mu_B H_0$, donde h es la constante de Planck, v es la frecuencia empleada, μ_B es el magnetón de Bohr y H_0 es el campo magnético aplicado.

Los valores de g se utilizaron para determinar con mayor seguridad la geometría de los compuestos.

2.3.5 Análisis Elemental

El procedimiento seguido consistió en lo siguiente: se pesó una pequeña cápsula de estaño en una balanza digital Mettler AE163; se taró y se colocaron de 2 a 3 mg de un estándar de sulfanilamida dentro de la cápsula. Se cerró ésta con ayuda de unas pinzas y se colocó en el carrusel del equipo. Se repitió esta operación dos veces más y se registraron en el equipo los pesos de los tres estándares. Se procedió a construir una curva patrón a partir de los resultados obtenidos con estas muestras. Se prepararon entonces de la misma manera las cápsulas con los compuestos a examinar y adicionalmente tres muestras más con estándar de sulfanilamida, las cuales se colocaron al inicio, a la mitad y al final de la batería de muestras, para ir evaluando la exactitud de los resultados conforme se realizaba el análisis. Los pesos de los compuestos y de los estándares se presentan en la tabla 2.5.

Del análisis elemental efectuado se obtuvo el porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno de cada uno de los compuestos de rutenio sintetizados. Con esto se hizo una comparación entre los porcentajes experimentales y los esperados teóricamente, y se sacaron conclusiones acerca de la composición y fórmula molecular real de cada uno de los compuestos.

Compuesto	Masa (g)	Compuesto	Masa (g)
f1	0.00252	saltm-P	0.00255
m1	0.00235	saltm-As	0.00257
2	0.00256	saltm-Sb	0.00237
3	0.00300	m-saltm-P	0.00243
salen-P	0.00290	m-saltm-As	0.00306
salen-As	0.00240	m-saltm-Sb	0.00231
salen-Sb	0.00300	Estándar a	0.00245
m-salen-P	0.00280	Estándar b	0.00243
m-salen-As	0.00250	Estándar c	0.00235
m-salen-Sb	0.00262	Estándar d	0.00301
H ₂ Sal ₂ tm	0.00300	Estándar e	0.00225
Na ₂ Sal ₂ tm	0.00234	Estándar f	0.00256

Tabla 2.5. Masas de las muestras y estándares, necesarias para obtener los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno al realizar el análisis elemental. (Los estándares a, b, c fueron empleados en la construcción de la curva patrón, mientras que d, e, f se intercalaron entre las muestras para evaluar así la confiabilidad de los resultados.)

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos, así como un análisis de los mismos.

Capítulo 3

Resultados y discusión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis

3.1.1 Materias primas de rutenio (III)

Se sintetizaron las materias primas de rutenio (III) *fac*-[RuCl₃(P(C₆H₅)₃)₂(MeOH)] (**f1**), *mer*-[RuCl₃(P(C₆H₅)₃)₂(MeOH)] (**m1**), *mer*-[RuCl₃(As(C₆H₅)₃)₂(MeOH)] (**2**) y *mer*-[RuCl₃(Sb(C₆H₅)₃)₂(MeOH)] (**3**).

La modificación en la reacción de síntesis consistió en adicionar una disolución de RuCl₃·3H₂O en metanol a una disolución de E(C₆H₅)₃ (E = P, As, Sb), igualmente en metanol. Para la materia prima con P(C₆H₅)₃ la reacción se efectuó con agitación muy suave, sin calentamiento de la mezcla de reacción, ya que en condiciones distintas se puede obtener un compuesto o una mezcla de compuestos no deseados (ver capítulo 1, figura 1.6). Aproximadamente una hora después de iniciada la reacción precipitó el isómero *facial*, cuya formación está cinéticamente favorecida; se filtró este compuesto, el cual es un polvo de color verde manzana, y se continuó agitando la mezcla de reacción. Aproximadamente dos horas después apareció el compuesto termodinámicamente favorecido, el isómero *meridional*, un precipitado en forma laminar de color verde esmeralda (ver figura 3.1). El rendimiento global para esta reacción fue del 11 %.

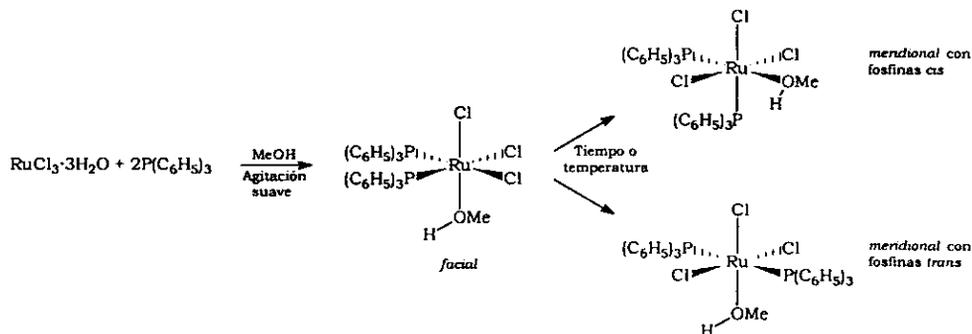


Figura 3.1. Posibles isómeros del compuesto [RuCl₃(P(C₆H₅)₃)₂(MeOH)].

Para las materias primas con $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ y $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ el procedimiento es el mismo, salvo que en éstas sí se requirió de calentamiento a reflujo durante dos horas. La materia prima con $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ es un polvo de color verde manzana, y la que contiene $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ es un polvo de color rojo. Los rendimientos para estas dos reacciones están arriba del 95 %.

Las características físicas de las tres materias primas sintetizadas se presentan en la tabla 3.1.

Compuesto	Color	Rendimiento
1	Sólido verde manzana	4.74 %
m1	Sólido verde esmeralda	6.84 %
2	Sólido verde manzana	97.99 %
3	Sólido rojo oscuro	98.52 %

Tabla 3.1. Características físicas y rendimiento en la reacción de síntesis de materias primas de rutenio (III), $[\text{RuCl}_3(\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{MeOH})]$ (E=P, As ó Sb).

3.1.2 Bases de Schiff

Se realizaron las síntesis de las bases de Schiff $\text{H}_2\text{Sal}_2\text{en}$, $\text{H}_25\text{MeO-Sal}_2\text{en}$ y $\text{H}_25\text{MeO-Sal}_2\text{tm}$, a partir del aldehído (salicilaldehído ó 5MeO-salicilaldehído) y la diamina (etilendiamina o trimetilendiamina) correspondientes.

En todas las reacciones se obtuvieron precipitados en forma de pequeñas láminas de color amarillo, con rendimiento superior al 90%.

A partir de los ligantes se obtuvieron las respectivas sales de sodio, $\text{Na}_2\text{Sal}_2\text{en}$, $\text{Na}_25\text{MeO-Sal}_2\text{en}$, $\text{Na}_2\text{Sal}_2\text{tm}$ y $\text{Na}_25\text{MeO-Sal}_2\text{tm}$.

Todas las sales preparadas son polvos de color blanco, que al contacto prolongado con el aire o con la luz se tornan de color amarillo claro.

Las características físicas de los compuestos preparados se presentan en la tabla 3.2.

Compuesto	Color	Rendimiento
H ₂ Sal ₂ en	Sólido amarillo	95.32 %
H ₂ 5MeO-Sal ₂ en	Sólido amarillo	96.04 %
H ₂ 5MeO-Sal ₂ tm	Sólido amarillo	81.35 %
Na ₂ Sal ₂ en	Sólido blanco	92.92 %
Na ₂ 5MeO-Sal ₂ en	Sólido blanco	97.48 %
Na ₂ Sal ₂ tm	Sólido blanco	70.06 %
Na ₂ 5MeO-Sal ₂ tm	Sólido blanco	74.97 %

Tabla 3.2. Características físicas y rendimiento en la preparación de bases de Schiff protonadas y como sales de sodio.

Se hicieron algunas modificaciones a la reacción general de síntesis de las sales, las cuales permitieron optimizarla. Una de ellas fue la del empleo de hidruro al 60 %, que permitió un manejo más sencillo al no tener que emplear la línea de vacío para mantenerlo en atmósfera inerte. Una variante alterna fue el tiempo de reacción, el cual se disminuyó dejando que la reacción progresara sólo por 30 minutos, en lugar de la hora u hora y media como se hacía anteriormente, evitando con esto reacciones de reducción en grupos susceptibles del producto deseado. La última modificación consistió en realizar la filtración del producto por gravedad y no con vacío después de precipitarlo con hexano, lo cual permitió evitar la oxidación de la sal debida a la circulación del aire a través de ella.

3.1.3 Compuestos de coordinación de rutenio (III) con bases de Schiff

Todas las síntesis se realizaron en base a 0.5 g de materia prima de rutenio, adicionando la sal de sodio de la base de Schiff a una disolución en THF del compuesto de rutenio.

Es interesante mencionar que la disolución en THF del compuesto *fac*-[RuCl₃(P(C₆H₅)₃)₂(MeOH)] es de color verde oscuro, mientras que la del compuesto *mer*-[RuCl₃(P(C₆H₅)₃)₂(MeOH)] es de color anaranjado. Esto se debe seguramente a una reacción de intercambio de disolvente, lo cual modifica la energía entre los orbitales e_g y t_{2g} (10Dq).

No obstante que los colores en disolución en THF de estos dos isómeros son distintos, se puede emplear cualquiera de ellos en la síntesis de los compuestos de rutenio con bases de Schiff, ya que al calentar a reflujo, el isómero *facial* presenta un rearrreglo en su esfera de coordinación para formar el compuesto termodinámicamente favorable, el isómero *meridional*. Con éste último, se presenta un vire de color al verde oscuro casi instantáneo al agregar la sal de sodio del ligante.

Todos los compuestos obtenidos se recrystalizaron redisolviéndolos en THF y precipitándolos lentamente en una cámara con éter. Todos son polvos de color verde oscuro, y en promedio se tiene un rendimiento del 60 %. Los resultados se presentan en la tabla 3.3.

Compuesto	Color	Rendimiento
salen-P	Sólido verde oscuro	77.91 %
salen-As	Sólido verde oscuro	62.63 %
salen-Sb	Sólido verde oscuro	37.27 %
m-salen-P	Sólido verde oscuro	63.42%
m-salen-As	Sólido verde oscuro	57.55 %
m-salen-Sb	Sólido verde oscuro	30.34%
saltm-P	Sólido verde oscuro	63.48 %
saltm-As	Sólido verde oscuro	53.69 %
saltm-Sb	Sólido verde oscuro	42.41 %
m-saltm-P	Sólido verde oscuro	35.37 %
m-saltm-As	Sólido verde oscuro	56.78%
m-saltm-Sb	Sólido verde oscuro	49.26 %

Tabla 3.3. Características físicas y rendimiento de la reacción de síntesis de compuestos de coordinación de rutenio (III) con bases de Schiff.

3.2 Caracterización

3.2.1 Espectroscopía de infrarrojo

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo (ver apéndice I) de todos los productos en pastilla de KBr, de 4000 a 400 cm^{-1} . Para los dos isómeros de la materia prima de rutenio con $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ se obtuvo

también el espectro en el infrarrojo lejano, en la región de 70 a 700 cm^{-1} . Las bandas principales para las materias primas y para los productos finales se presentan en las tablas 3.4 y 3.5, respectivamente.

Compuesto	Asignación de bandas				
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{E-C}_6\text{H}_5)$	$\nu(\text{O-H})$ coordinado	$\delta(\text{C-H})_{\text{ar}}$ fuera del plano	$\nu(\text{Ru-Cl})$
<u>1</u>	3494	1434	998	744, 694	320
<u>m1</u>	3494	1434	998	744, 694	335 (dos bandas)
<u>2</u>	3462	1434	998	736, 692	--
<u>3</u>	3452	1430	998	728, 694	--

Tabla 3.4. Bandas características de absorción infrarroja, en cm^{-1} , para compuestos de fórmula general $[\text{RuCl}_3(\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{MeOH})]$ (E = P, As ó Sb).

Compuesto	Asignación de bandas			
	$\nu(\text{C-H})$ en el grupo $-\text{OCH}_3$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{E-C}_6\text{H}_5)$	$\delta(\text{C-H})_{\text{ar}}$ fuera del plano
salen-P	--	1604	1434	748, 694
salen-As	--	1600	1436	738, 692
salen-Sb	--	1600	1434	734, 694
m-salen-P	2830	1600	1434	746, 694
m-salen-As	2832	1598	1436	740, 692
m-salen-Sb	2832	1594	1432	734, 694
saltm-P	--	1598	1436	750, 694
saltm-As	--	1600	1438	754, 692
saltm-Sb	--	1600	1444	734, 694
m-saltm-P	2832	1598	1434	748, 696
m-saltm-As	2832	1598	1436	740, 692
m-saltm-Sb	2830	1598	1468	734, 696

Tabla 3.5. Bandas principales de absorción en el infrarrojo (en cm^{-1}) para compuestos de rutenio (III) con bases de Schiff y ligantes axiales $\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (E = P, As ó Sb).

Para las materias primas de rutenio pueden observarse tres bandas correspondientes al ligante axial $E(C_6H_5)_3$ ($E = P, As$ ó Sb). Las dos bandas localizadas respectivamente entre $692-694\text{ cm}^{-1}$ y $728-744\text{ cm}^{-1}$ se deben a las vibraciones de "tijera" fuera del plano por parte de los enlaces C-H del anillo aromático monosustituido, mientras que la vibración observada en el intervalo $1430-1434\text{ cm}^{-1}$ es debida al estiramiento del enlace entre el átomo E y el carbono del anillo aromático.¹⁸ Los espectros muestran también una banda alrededor de 1000 cm^{-1} asignada a la vibración del enlace O-H de la molécula de metanol una vez que el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo de esta molécula se coordina con el átomo de rutenio;¹⁵ se presenta además una banda ancha alrededor de 3500 cm^{-1} debida a la vibración de estiramiento del enlace O-H del alcohol.

Los isómeros *facial* y *meridional* del compuesto $[RuCl_3(P(C_6H_5)_3)_2(MeOH)]$ pudieron distinguirse a partir del análisis en la región de la vibración Ru-Cl en el infrarrojo lejano. El isómero *facial* presenta una sola banda correspondiente a esta vibración a 320 cm^{-1} debido a que cada cloruro se encuentra en posición *cis* respecto a los otros dos y se puede considerar, aunque no sea estrictamente cierto, que los tres son equivalentes, mientras que el isómero *meridional* presenta dos bandas a 335 cm^{-1} , debido a que los cloruros que guardan una relación *trans* dan una señal distinta del tercer cloruro que se encuentra en posición *cis* respecto a estos dos.

En lo que respecta a los productos finales, se confirma la presencia de la base de Schiff por la banda cerca de 1600 cm^{-1} , debida al estiramiento del enlace C=N.¹¹ Para las bases 5,5'-MeO-sustituidas, se observa una banda a 2830 cm^{-1} asignada al estiramiento simétrico de los enlaces C-H del grupo metilo del metoxilo.¹⁸

Al igual que para las materias primas, en los espectros de los compuestos con bases de Schiff se observan las dos bandas entre 690 y 760 cm^{-1} debidas a la monosustitución de los anillos aromáticos en el ligante axial $E(C_6H_5)_3$, así como la banda alrededor de 1440 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace E-C₆H₅ en dicho ligante.

3.2.2 Espectroscopia de ultravioleta-visible

Se emplearon las disoluciones descritas en la tabla 2.2 para obtener los espectros de UV-visible (ver apéndice II).

Todos los compuestos presentan un patrón de comportamiento característico de compuestos hexacoordinados de rutenio (III) con geometría octaédrica.^{11, 17}

En la tabla 3.6 se muestran las longitudes de onda de las bandas de absorción de cada compuesto.

Se puede notar que todos presentan una banda fina en el ultravioleta alrededor de 260 nm, correspondiente a transiciones electrónicas dentro de los ligantes, y una banda de menor intensidad entre 300 y 400 nm, la cual se asigna a transferencias de carga de los ligantes al átomo metálico central.¹⁶

Compuesto	$\lambda(\text{nm})$
salen-P	260(22357), 344(12501), 656(3532)
salen-As	256(14823), 348(7719), 384(6998), 610(2107)
salen-Sb	260(26194), 336(13008), 384(10840), 614(4037)
m-salen-P	260(17751), 368(9045), 670(1694)
m-salen-As	258(16974), 374(9551), 706(2009)
m-salen-Sb	260(24504), 362(11334), 670(2789)
saltm-P	256(18292), 338(6509), 386(5365), 622(2098)
saltm-As	256(12249), 350(5411), 392(5376), 598(1527)
saltm-Sb	262(30352), 336(17479), 396(16508), 622(6144)
m-saltm-P	260(16842), 366(6281), 678(1665)
m-saltm-As	256(14283), 386(5630), 648(1424)
m-saltm-Sb	262(24716), 356(11496), 402(11467), 684(2564)

Tabla 3.6. Bandas de absorción en el ultravioleta-visible para compuestos de coordinación de rutenio de fórmula $[\text{Ru}(\text{BS})(\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$ (E = P, As ó Sb). El valor entre paréntesis corresponde al coeficiente de absortividad molar en $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

También se presenta una banda ancha de muy baja intensidad en la región del visible, en el intervalo de 600 a 700 nm, la cual es responsable del color verde que presentan los compuestos al disolverse en metanol y otros disolventes. Esta banda se asigna a una transición $d-d$ de un orbital t_{2g} a un orbital e_g del metal por parte del único electrón desapareado en el mismo.

3.2.3 Conductividad

Se midieron las conductancias en MeOH, a 20 °C, de las disoluciones presentadas en la tabla 2.2. Con estas medidas y conociendo el valor de la constante de celda del equipo, además del peso molecular teórico de los compuestos, fue posible determinar las conductividades molares y el tipo de electrolito para cada uno de ellos. Los resultados se presentan en la tabla 3.7.

Se determinó que en disolución de metanol algunos de estos compuestos presentan un claro comportamiento correspondiente a un electrolito 1:1 (el intervalo de conductividad molar para un electrolito 1:1 en metanol, con una concentración $\sim 10^{-3}$ M, es 80-115 $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$),¹⁹ lo cual permite establecer que hay una disociación de un ion cloruro para dar una especie solvatada, lo cual había sido postulado con anterioridad.¹¹

Por otra parte, para observar el efecto sobre el valor de la conductividad al cambiar la concentración, se eligieron los compuestos con ligante axial $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Para $[\text{Ru}(\text{MeO-Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$ y $[\text{Ru}(\text{MeO-Sal}_2\text{tm})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$ el comportamiento es prácticamente lineal, mientras que para $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$ se observa un comportamiento logarítmico a concentraciones muy bajas. Los valores experimentales obtenidos se muestran en las tablas 3.8 y 3.9, y las gráficas correspondientes se pueden observar en las figuras 3.2 y 3.3.

Compuesto	Conductancia (μS)	Conductividad molar, Λ_m ($\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$)	Tipo de electrolito
1	7.5	75.4	< 1:1
m1	7.4	83.2	1:1
2	5	50.6	< 1:1
3	2.6	25.5	< 1:1
salen-P	5.1	50	< 1:1
salen-As	6.2	64.6	< 1:1
salen-Sb	8.5	91.7	1:1
m-salen-P	7.7	77.5	< 1:1
m-salen-As	7.1	82.6	1:1
m-salen-Sb	8.3	89	1:1
saltm-P	8.4	89.1	1:1
saltm-As	7.1	72.5	< 1:1
saltm-Sb	6.5	73	< 1:1
m-saltm-P	8.2	84.2	1:1
m-saltm-As	3.2	34.8	< 1:1
m-saltm-Sb	5	50.6	< 1:1

Tabla 3.7. Conductancia, conductividad molar y tipo de electrolito a 20 °C para compuestos de rutenio (III) en disolución metanólica $\sim 10^{-4}\text{M}$.

Concentración (mol/L)	Conductividad (μScm^{-1})			
	Compuesto: salen-P	Compuesto: m-salen-P	Compuesto: saltm-P	Compuesto: m-saltm-P
1×10^{-5}	2,6	0,3	1,2	0,8
$2,5 \times 10^{-5}$	5,4	0,6	2,7	3,5
5×10^{-5}	7,1	1,9	5	6
$7,5 \times 10^{-5}$	8,4	3,1	5,8	9
1×10^{-4}	8,5	4,8	8	11,8
$2,5 \times 10^{-4}$	9,8	11,7	15,8	27,6

Tabla 3.8. Variación de la conductividad en función de la concentración para disoluciones en metanol a 20 °C de compuestos $[\text{Ru}(\text{BS})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$.

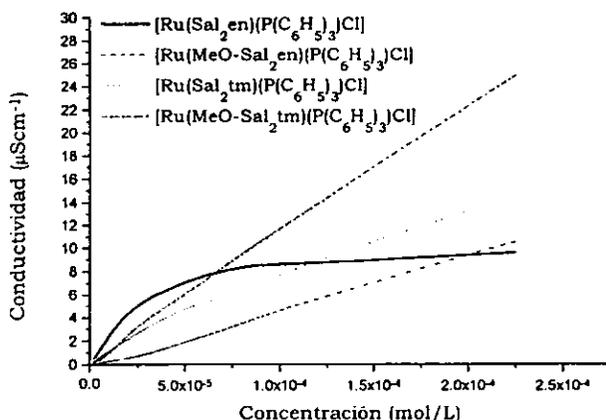


Figura 3.2. Gráfica de conductividad en función de la concentración para disoluciones en metanol de compuestos de fórmula $[Ru(BS)(P(C_6H_5)_3)Cl]$, a $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Concentración (mol/L)	Conductividad promedio ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
1×10^{-3}	26.8
5×10^{-4}	15.7
2.5×10^{-4}	10.2
2×10^{-4}	9.8
1.5×10^{-4}	9.4
1×10^{-4}	8.7
8×10^{-5}	8.5
7.5×10^{-5}	8.4
7×10^{-5}	8.3
6×10^{-5}	8.1
5×10^{-5}	7.8
4×10^{-5}	7.2
3×10^{-5}	6.5
2.5×10^{-5}	5.8
2×10^{-5}	4.8
1×10^{-5}	2.9

Tabla 3.9. Valores promedio de la conductividad en función de la concentración para disoluciones en metanol del compuesto $[Ru(Sal_2en)(P(C_6H_5)_3)Cl]$ a $20\text{ }^\circ\text{C}$.

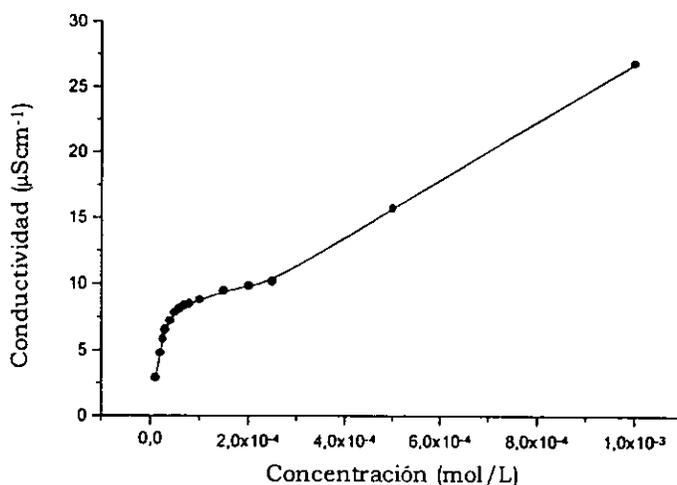


Figura 3.3. Gráfica de conductividad en función de la concentración para disoluciones en metanol del compuesto $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, a 20 °C.

De la figura 3.2 se desprende que en disolución de metanol el enlace Ru-Cl es menos lábil en $[\text{Ru}(\text{MeO-Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, aumenta la labilidad en $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$ y alcanza un máximo en $[\text{Ru}(\text{MeO-Sal}_2\text{tm})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, es decir, se produce un incremento en la capacidad de disociación del ligante cloruro solvatándose el complejo.

A partir de estos resultados parece que no es relevante la diferencia que existe en estos compuestos respecto a la tendencia del cloruro para disociarse, ya que para el compuesto $[\text{Ru}(\text{MeO-Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$ que es donde se presentó la menor labilidad del enlace Ru-Cl, se tiene un porcentaje de conversión de 99.3 cuando se utiliza como catalizador en la hidrogenación de ciclohexeno, mientras que para $[\text{Ru}(\text{MeO-Sal}_2\text{tm})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$ donde existe una mayor tendencia del metanol a sustituir al cloruro, se tiene una conversión del 94.8%,^{2,3} hecho que no es del todo lógico, pues es

más razonable pensar que el ciclo catalítico se inicie con la solvatación del catalizador.

3.2.4 Propiedades magnéticas

3.2.4.1 Susceptibilidad magnética

Para cada compuesto con átomos de rutenio en su molécula se midió la susceptibilidad por gramo a temperatura ambiente. Con este valor se calculó la susceptibilidad molar, a la cual se le hizo la corrección por las contribuciones diamagnéticas por medio de las constantes de Pascal.^{20,21,22} Finalmente, se determinó el momento magnético efectivo correspondiente (ver tabla 3.10).

Compuesto	χ_g (cm ³ g ⁻¹)	χ_M (cm ³ mol ⁻¹)	χ'_M (cm ³ mol ⁻¹)	T (K)	μ_{eff} (MB)
1	0.139x10 ⁻⁵	1.06x10 ⁻³	1.52x10 ⁻³	298	1.91
m1	0.140x10 ⁻⁵	1.07x10 ⁻³	1.53x10 ⁻³	298	1.92
2	0.138x10 ⁻⁵	1.17x10 ⁻³	1.63x10 ⁻³	298	1.98
3	0.129x10 ⁻⁵	1.22x10 ⁻³	1.78x10 ⁻³	298	2.07
salen-P	0.182x10 ⁻⁵	1.21x10 ⁻³	1.57x10 ⁻³	298	1.94
salen-As	0.170x10 ⁻⁵	1.20x10 ⁻³	1.56x10 ⁻³	294	1.92
salen-Sb	0.112x10 ⁻⁵	8.46x10 ⁻⁴	1.26x10 ⁻³	295	1.73
m-salen-P	0.102x10 ⁻⁵	7.39x10 ⁻⁴	1.13x10 ⁻³	295	1.64
m-salen-As	0.143x10 ⁻⁵	1.09x10 ⁻³	1.49x10 ⁻³	295	1.88
m-salen-Sb	0.086x10 ⁻⁵	7.01x10 ⁻⁴	1.14x10 ⁻³	296	1.65
saltm-P	0.141x10 ⁻⁵	9.57x10 ⁻⁴	1.33x10 ⁻³	296	1.78
saltm-As	0.136x10 ⁻⁵	9.44x10 ⁻⁴	1.31x10 ⁻³	295.5	1.77
saltm-Sb	0.132x10 ⁻⁵	9.78x10 ⁻⁴	1.40x10 ⁻³	295.5	1.83
m-saltm-P	0.130x10 ⁻⁵	9.60x10 ⁻⁴	1.37x10 ⁻³	295.5	1.80
m-saltm-As	0.100x10 ⁻⁵	7.83x10 ⁻⁴	1.18x10 ⁻³	295.5	1.68
m-saltm-Sb	0.147x10 ⁻⁵	1.22x10 ⁻³	1.67x10 ⁻³	295.5	1.99

Tabla 3.10. Comportamiento magnético de compuestos de rutenio (III), donde χ_g = susceptibilidad por gramo, χ_M = susceptibilidad molar, χ'_M = susceptibilidad molar corregida, T = temperatura absoluta y μ_{eff} = momento magnético efectivo.

Los momentos magnéticos molares permiten deducir que en todos los compuestos se tienen átomos de rutenio con un electrón desapareado (el momento magnético de sólo espín para un electrón desapareado es de 1.73 MB), lo cual es congruente con el estado de oxidación (III) para el metal. A su vez, lo anterior permite establecer una configuración d^5 ($t_{2g}^5 e_g^0$) para el rutenio.

3.2.4.2 Resonancia paramagnética electrónica

En el apéndice III se encuentran los espectros de RPE de los compuestos de coordinación, obtenidos en disolución de metanol congelada a -140 °C. También se presenta el espectro del polvo sin diluir del compuesto $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$ a -196 °C.

El espectro del polvo de $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$ no permite obtener demasiada información, ya que presenta un comportamiento casi isotrópico con una línea de $g = 2.0544$.

En contraste, los espectros en disolución congelada presentan un patrón anisotrópico con tres valores distintos de g , los cuales se muestran para cada compuesto en la tabla 3.11.

Compuesto	g_1	g_2	g_3
$[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$	2.2338	2.0933	1.8929
$[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$	2.2786	2.0955	1.8666
$[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$	2.1979	2.0789	1.9090
$[\text{Ru}(\text{MeO-Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$	2.2016	2.0775	1.9005
$[\text{Ru}(\text{MeO-Sal}_2\text{en})(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$	2.2493	2.0763	1.8847
$[\text{Ru}(\text{MeO-Sal}_2\text{en})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$	2.1541	2.0566	1.8813
$[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$	2.1708	2.0875	1.7955
$[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$	2.2619	2.1563	2.0021
$[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$	2.1666	2.0775	1.8829
$[\text{Ru}(\text{MeO-Sal}_2\text{tm})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$	2.2103	2.1225	1.8936
$[\text{Ru}(\text{MeO-Sal}_2\text{tm})(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$	2.2164	2.1212	1.9367
$[\text{Ru}(\text{MeO-Sal}_2\text{tm})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$	2.1734	2.0900	1.8852

Tabla 3.11. Valores de g para compuestos del tipo $[\text{Ru}(\text{BS})(\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl})]$.

En las condiciones experimentales bajo las cuales se realizó el estudio, no fue posible observar el desdoblamiento hiperfino que se esperaría tomando en cuenta que puede haber acoplamiento con el espín nuclear del rutenio y con los átomos de nitrógeno de la base de Schiff.

No obstante, la forma de cada espectro con tres valores de g hace evidente la presencia de un componente de campo ligante rómico con tres ejes principales a lo largo de la molécula ($x \neq y \neq z$).

Lo anterior es congruente con la geometría octaédrica esperada para cada compuesto en vista de la naturaleza de los ligantes alrededor del centro metálico.

3.2.5 Análisis Elemental

El contenido porcentual de nitrógeno, carbono e hidrógeno para los compuestos preparados se muestra en la tabla 3.12.

Compuesto	Fórmula propuesta	% N	% C	% H
salen-P	C ₃₄ H ₂₉ N ₂ O ₂ Cl P Ru	2.87 (4.21)	62.24 (61.35)	4.59 (4.39)
salen-As	C ₃₄ H ₂₉ N ₂ O ₂ Cl As Ru	3.78 (3.95)	50.98 (57.54)	3.96 (4.12)
salen-Sb	C ₃₄ H ₂₉ N ₂ O ₂ Cl Sb Ru	3.41 (3.71)	49.86 (54.04)	3.87 (3.87)
m-salen-P	C ₃₆ H ₃₃ N ₂ O ₄ Cl P Ru	3.02 (3.86)	54.75 (59.58)	4.38 (4.59)
m-salen-As	C ₃₆ H ₃₃ N ₂ O ₄ Cl As Ru	4.22 (3.64)	46.38 (56.17)	3.99 (4.32)
m-salen-Sb	C ₃₆ H ₃₃ N ₂ O ₄ Cl Sb Ru	4.09 (3.44)	48.05 (53.00)	4.19 (4.08)
saltm-P	C ₃₅ H ₃₁ N ₂ O ₂ Cl P Ru	2.94 (4.12)	54.93 (61.85)	4.29 (4.60)
saltm-As	C ₃₅ H ₃₁ N ₂ O ₂ Cl As Ru	4.03 (3.87)	45.65 (58.09)	3.91 (4.32)
saltm-Sb	C ₃₅ H ₃₁ N ₂ O ₂ Cl Sb Ru	5.18 (3.64)	50.14 (54.62)	4.03 (4.06)
m-saltm-P	C ₃₇ H ₃₅ N ₂ O ₄ Cl P Ru	3.38 (3.79)	50.77 (60.07)	4.24 (4.77)
m-saltm-As	C ₃₇ H ₃₅ N ₂ O ₄ Cl As Ru	3.42 (3.58)	44.82 (56.70)	3.98 (4.50)
m-saltm-Sb	C ₃₇ H ₃₅ N ₂ O ₄ Cl Sb Ru	5.33 (3.38)	50.70 (53.56)	4.50 (4.25)

Tabla 3.12. Composición porcentual de N, C e H para compuestos de coordinación de rutenio (III). Los valores entre paréntesis son los porcentajes teóricos.

El análisis elemental sugiere una fórmula mínima $[\text{Ru}(\text{BS})(\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$ para los compuestos, ya que aun cuando los porcentajes teóricos no coinciden del todo con los porcentajes encontrados experimentalmente, es poco probable que las proporciones de los ligantes unidos directamente al rutenio sean distintas de las que aquí se postulan, ya que al hacer el cálculo con otras proporciones de los ligantes, los porcentajes se alejan demasiado de los resultados obtenidos.

La desviación observada se debe sin duda a que el proceso de purificación todavía no es del todo satisfactorio, no obstante que se logró un avance importante con respecto a la pureza de los productos, en comparación con lo que se esperaría al emplear los métodos de síntesis que se seguían tradicionalmente, y también hay incertidumbre porque las muestras se almacenaron un lapso considerable debido a cuestiones relacionadas con la disponibilidad del equipo de análisis.

Algunos de estos compuestos han sido utilizados como catalizadores en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno, en un estudio que se ha estado haciendo paralelamente a este, y entre ellos $[\text{Ru}(5\text{MeO-Sal}_2\text{en})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$ y $[\text{Ru}(5\text{MeO-Sal}_2\text{tm})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$ han presentado los porcentajes de conversión más elevados, lo que indica que las bases de Schiff con grupos electrodonadores sobre los anillos aromáticos y los ligantes axiales $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ incrementan la eficiencia de los catalizadores.

Igualmente se realizan estudios con estos compuestos en la hidrogenación de cinamaldehído, en los cuales se ha observado que además de los altos porcentajes de conversión estos compuestos muestran cierta selectividad ya sea a dobles ligaduras alifáticas o a grupos carbonilo.

No obstante, los estudios catalíticos para los compuestos de rutenio (III) con bases de Schiff se encuentran en pleno desarrollo.

Capítulo 4

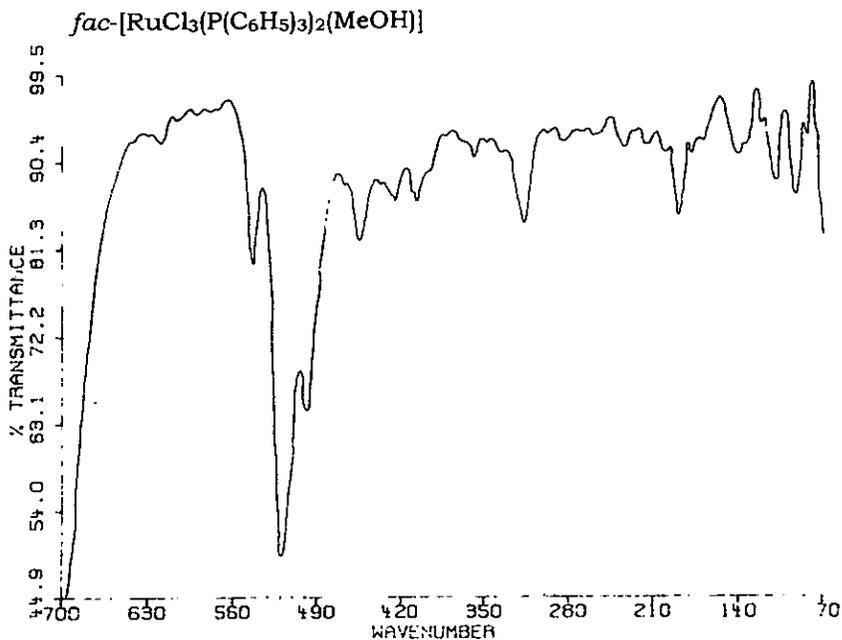
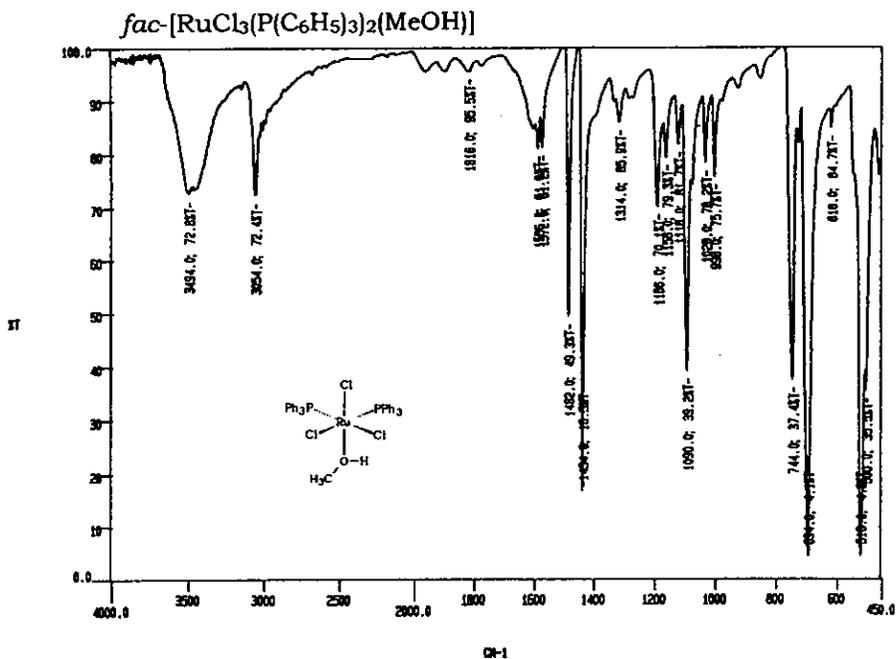
Conclusiones

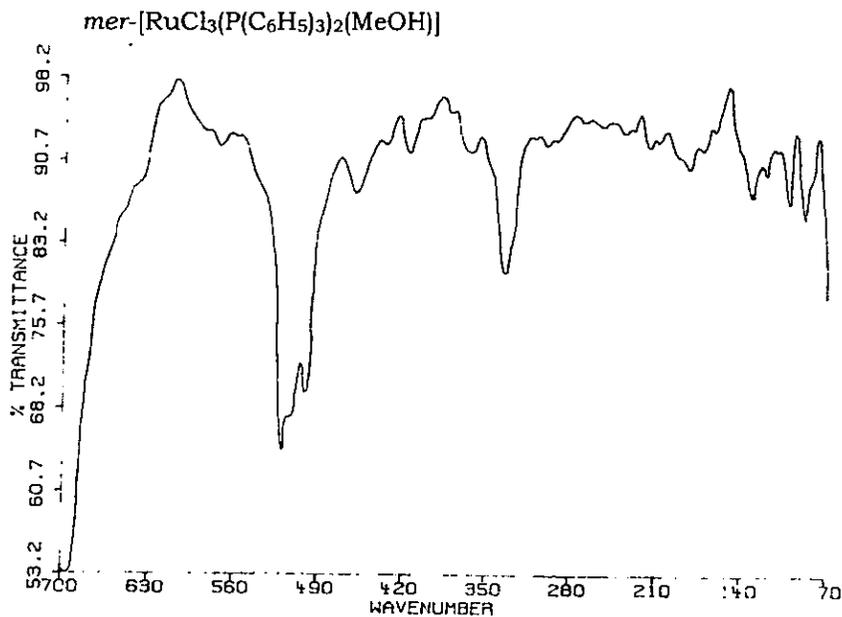
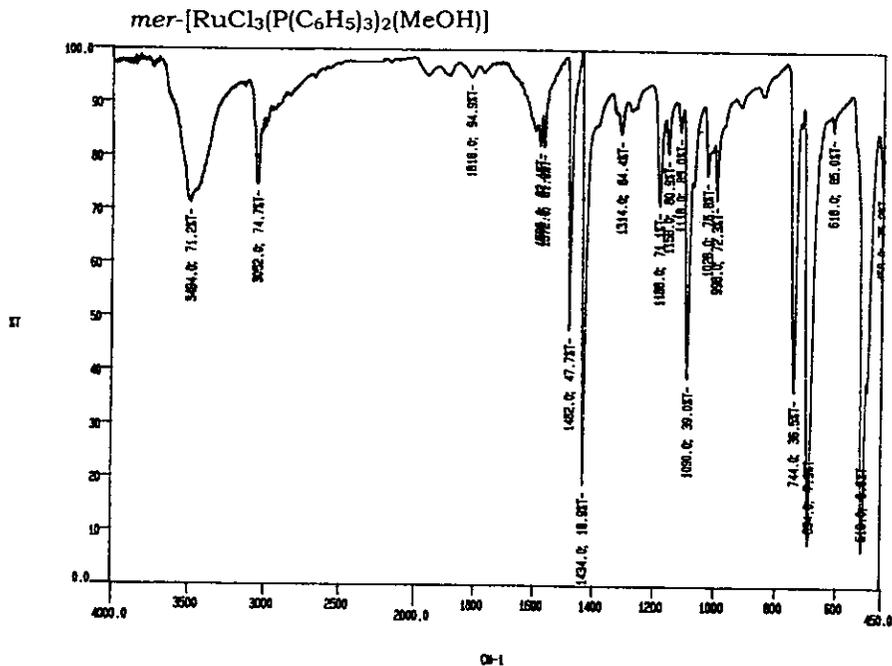
4. CONCLUSIONES

- Se desarrolló una ruta de síntesis alterna para el compuesto $[\text{RuCl}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{MeOH})]$, la cual es una excelente materia prima de partida para obtener compuestos de rutenio (III) con bases de Schiff, debido a que ya se tiene al metal en el estado de oxidación deseado.
- Se optimizó la ruta de síntesis de los compuestos $[\text{Ru}(\text{BS})(\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$ al partir de materias primas de rutenio (III), lo que permitió obtener los productos ya reportados con un rendimiento mayor.
- Se redujo el tiempo de reacción para obtener compuestos de rutenio (III) con bases de Schiff al utilizar las sales de sodio Na_2BS en lugar de los ligantes protonados H_2BS , ya que se incrementa el poder nucleofílico de estos ligantes.
- Al mejorar el rendimiento de la síntesis de compuestos de coordinación ya reportados del tipo $[\text{Ru}(\text{BS})(\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, con base en las modificaciones antes descritas, es ahora posible preparar nuevos compuestos de la serie para pruebas catalíticas.
- La caracterización de esta clase de compuestos sugiere que todos ellos tienen fórmula mínima $[\text{Ru}(\text{BS})(\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]$, son hexacoordinados y presentan una geometría octaédrica. Presentan además propiedades paramagnéticas debido a que los átomos de rutenio (III) presentan una configuración $t_{2g}^5 e_g^0$ con un electrón desapareado.
- En todos los compuestos se produce la disociación del cloruro en medios polares con entrada de una molécula de disolvente.

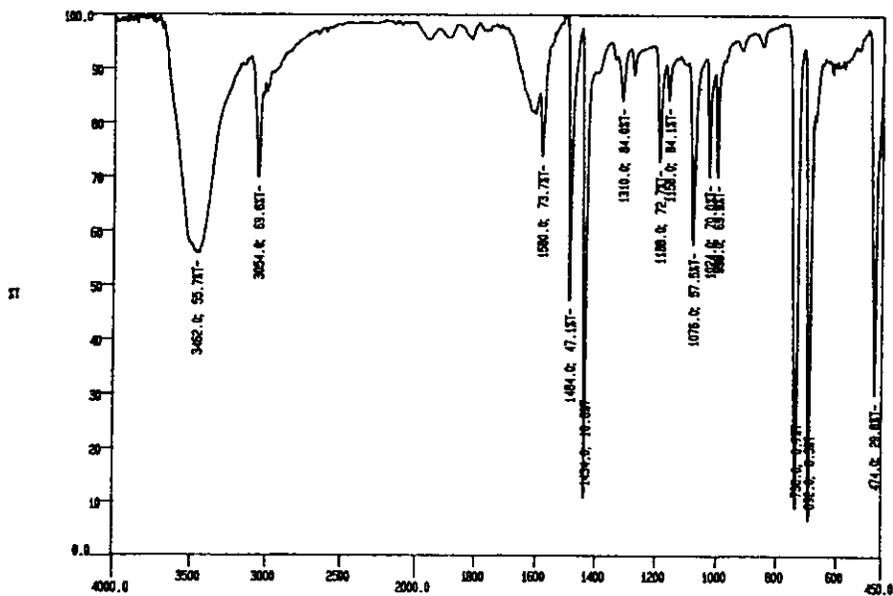
Apêndice I

Espectros de IR



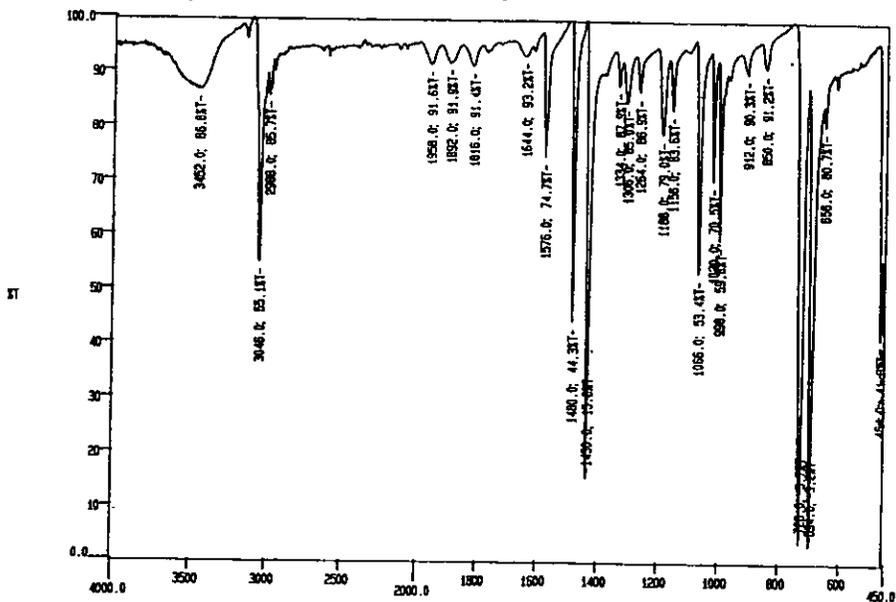


mer-[RuCl₃(As(C₆H₅)₃)₂(MeOH)]



01-1

mer-[RuCl₃(Sb(C₆H₅)₃)₂(MeOH)]



01-1

