



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Estudio de la estabilidad del compuesto

[Ru(1, 8-bis-(2-piridil)- 3, 6-ditioctano) Cl(P(C6H5)3)Cl

en diferentes disolventes

Pdto: 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U Í M I C A
P R E S E N T A
JUANA NATIVIDAD ROBLES AGUILAR



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2004



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. JOSÉ FEDERICO DEL RÍO PORTILLA

SECRETARIO: PROF. ARMANDO MARÍN BECERRA

1ER SUPLENTE: PROF. LUIS ANTONIO ORTÍZ FRADE

2º. SUPLENTE: PROF. EMMA GONZÁLEZ CHIMEO

Sitio donde se desarrollo el tema:

Departamento de Química Inorgánica. División de Estudios de Posgrado.

Facultad de Química UNAM

Asesora del Tema



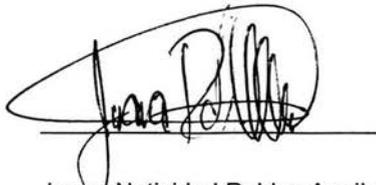
Dra. Lena Ruiz Azuara

Asesor Técnico



Dr. Luis Antonio Ortiz Frade

Sustentante



Juana Natividad Robles Aguilar

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto DGAPA PAPIIT por la Beca otorgada para la realización de este trabajo.

A la Dra. Lena Ruiz por haberme permitido llevar a cabo este proyecto, por todo su apoyo incondicional y por ser una asesora en todo momento.

Al Dr. Luis Antonio Ortiz Frade por ser un guía en el planteamiento de este trabajo.

Al M. en C. Marco Antonio Vera por su valiosa aportación a este trabajo, gracias a la UAM Iztapalapa por el préstamo de sus instalaciones para realizar los experimentos bidimensionales de RMN.

A la QFB. Rosa Isela del Villar por el apoyo técnico en la realización de los experimentos monodimensionales de RMN y gracias a la USAI por permitirnos el uso de sus instalaciones.

A la UNAM y en especial a la Facultad de Química por enseñarme que una carrera universitaria está llena de mucho esfuerzo, gracias por hacerme sentir que en ella tengo un hogar, y gracias a todos aquellos que con sus contribuciones ayudan a formar profesionistas de calidad, espero poder retribuir de la misma forma en un futuro a mi comunidad .

Gracias a mis padres, sin ellos mi vida no sería la misma, he crecido mucho a raíz del curso que tomaron nuestras vidas, espero no desilusionarlos y a mis hermanos gracias por sacrificar parte de su tiempo para dejarme llegar hasta este día, a la familia Robles Aguilar con mucho cariño, solo soy una consecuencia de todos y cada uno de ustedes, los quiero de manera especial a cada uno de ustedes.

Gracias a la familia Vargas Malvaez por dejarme conocerlos y por todo su apoyo incondicional. Gracias a todos y a cada uno de mis amigos, ellos me han hecho creer que esta vida está llena de tantas cosas maravillosas, no quiero omitir el nombre de ninguno de ellos pero cada uno sabe que siempre están en mi mente y tienen un lugar primordial en mi vida. Los quiero a todos, a los que se fueron, los que están y los que vendrán....

Gracias a todos y cada uno de mis maestros, con un cariño muy especial a mis segundos padres, Baldomero y Mauricio, con ustedes he aprendido que la química es más que una ciencia. Gracias Fede por enseñarme que la vida está llena de retos, y lo importante que es afrontar con fuerza las decisiones que tomamos día a día. Gracias al Dr. Victor Ugalde por brindarme un espacio con el fin de concluir este proyecto, muchas gracias.

Gracias Pfizer, por permitirme concluir este ciclo y abrirme las puertas a un mundo nuevo.

Gracias generación 98, ese es un recuerdo que me llevo en el corazón.

ÍNDICE

1 RESUMEN	8
2 ANTECEDENTES	10
2.1 Rutenio	10
2.1.1 Generalidades	10
2.1.2 Complejos de Ru(II) con ligantes fosfina	11
2.1.3 Complejos de Ru(II) con ligantes N ₂ S ₂	12
2.2 Aspectos generales del efecto del disolvente en reacciones de sustitución	15
2.3 Parámetros comúnmente empleados en el estudio de la química de las disoluciones	16
2.4 Estabilidad de iones complejos en disolución	19
2.4.1 El centro metálico	19
2.4.2 Los ligantes	20
2.5 Equilibrio general de un complejo iónico en disolución.	21
2.6 Técnicas no espectroscópicas empleadas en el estudio de las disoluciones de complejos iónicos.	23
2.6.1 Aspectos generales de las disoluciones de electrolitos	23
2.6.2 Conductancia iónica	24
2.7 Técnicas espectroscópicas empleadas en el estudio de complejos iónicos en disolución.	25
2.7.1 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis)	26
2.7.2 Espectroscopia resonancia magnética nuclear (RMN)	26
3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	30
3.1 Objetivo General	30
3.2 Objetivos Particulares:	30
4 SECCIÓN EXPERIMENTAL	32
4.1 Técnicas de análisis	32
4.1.1 Análisis Elemental	32
4.1.2 Espectroscopia de infrarrojo	32
4.1.3 Espectrometría de masas	32
4.1.4 Resonancia magnética nuclear	33
4.1.5 Espectroscopia Ultravioleta Visible	33
4.1.6 Conductividad	33
4.2 Reactivos	33
4.3 Síntesis del ligante 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano, pdto, (C₁₆H₂₀N₂S₂)	34
4.4 Síntesis de la materia prima de Ru (II), diclorotris(trifenilfosfina) de rutenio (II), [RuCl₂(P(C₆H₅)₃)₃]	35
4.5 Síntesis del compuesto de coordinación de Ru (II), cloruro de pdtochlorotris(trifenilfosfina) de rutenio (II), [Ru(pdto)Cl(P(C₆H₅)₃)₃]	35
4.6 Estudios de RMN	36
4.7 Estudios de conductividad	36
4.8 Estudios por espectroscopia UV	36
5 ANÁLISIS DE RESULTADOS	38
5.1 Caracterización de los ligantes y el compuesto [Ru(pdto)Cl(P(C₆H₅)₃)₃].	38
5.1.1 Ligante 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano, pdto, (C ₁₆ H ₂₀ N ₂ S ₂):	38
5.1.2 Ligantes cloruro y trifenilfosfina	44
5.1.3 Caracterización del compuesto de coordinación de Ru (II), cloruro de pdtochlorotris(trifenilfosfina) de rutenio (II), [Ru(pdto)Cl(P(C ₆ H ₅) ₃) ₃].	46

5.1.4	Espectros de RMN ^1H del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$	49
5.1.4.1	Acetonitrilo	50
5.1.4.1.1	Experimento COSY	50
5.1.4.1.2	Experimento TOCSY	55
5.1.4.1.3	Experimento HMQC	57
5.1.4.1.4	Experimento ROESY	59
5.2	Estudios de RMN	65
5.2.1	Metanol	65
5.2.1.1	Experimento COSY	66
5.2.1.2	Experimento TOCSY	68
5.2.1.3	Experimento HMQC	69
5.2.1.4	Experimento ROESY	71
5.2.2	Cloroformo	74
5.2.2.1	Experimento COSY	74
5.2.2.2	Experimento HMQC	76
5.2.2.3	Experimento ROESY	79
5.3	Estudios de RMN de ^1H y ^{31}P a tiempo y Temperatura variable.	84
5.3.1	Acetonitrilo	85
5.3.1.1	Tiempo variable	85
5.3.1.1.1	RMN ^1H	85
5.3.1.2	Temperatura variable	86
5.3.1.3	RMN ^{31}P	88
5.3.2	Metanol	90
5.3.2.1	Tiempo variable. RMN ^1H .	90
5.3.2.2	Temperatura variable	91
5.3.2.2.1	RMN ^1H	91
5.3.2.3	RMN ^{31}P	92
5.3.3	Cloroformo	93
5.3.3.1	Tiempo variable RMN ^1H	93
5.3.3.2	Temperatura variable RMN ^1H	94
5.3.3.3	RMN ^{31}P	95
5.4	Estudios de conductividad	96
5.5	Estudios de espectroscopia UV	97
5.5.1	Metanol	97
5.5.2	Cloroformo	99
5.5.3	Acetonitrilo	100
6	CONCLUSIONES	103
7	APÉNDICE I	105
7.1	Resonancia Nuclear Magnética en dos dimensiones	105
7.2	Experimentos en dos dimensiones	105
7.2.1	Experimentos Homonucleares en 2D	107
7.2.1.1	COSY (Correlation Spectroscopy)	107
7.2.1.2	DQ-COSY (Double Quantum Correlation Spectroscopy) o DQF-COSY (Double Quantum Filtered Correlation Spectroscopy)	107
7.2.1.3	TOCSY (Total Correlation Spectroscopy) o HOHAHA (Homonuclear Hartman Hanh Experiment)	107
7.2.1.4	NOESY (Two dimensional Nuclear Overhauser Spectroscopy)	107
7.2.1.5	EXSY (Two dimensional Exchange Spectroscopy)	108
7.2.1.6	ROESY (Rotating-frame Overhauser Enhancement Spectroscopy)	108
7.2.2	Experimentos Heteronucleares en 2D	108
7.2.2.1	HETCOR (Heteronuclear Correlation Spectroscopy)	108

7.2.2.2	COLOC (Correlated Spectroscopy via Long Range Coupling)	108
7.2.2.3	.LRHETCOR (Long Range HÉCTOR)	108
7.2.2.4	FLOCK (Multiple Bird Long Range Correlation Spectroscopy)	109
7.2.2.5	HMQC (Heteronuclear Múltiple Quantum Correlation)	109
7.2.2.6	HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation Spectroscopy)	109
7.2.2.7	HMBC (Heteronuclear Múltiple Bond Correlation)	109
8	APÉNDICE II	111
8.1	ESPECTROS Y ESQUEMAS	111
8.2	TABLAS	114

ABREVIATURAS

pdto: 1.8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano

MeOH: Metanol

MeCN: Acetonitrilo

CHCl₃: Cloroformo

ϵ_R : Constante dieléctrica

UV-Vis: Ultravioleta Visible

MLCT: Metal Ligand Charge Transfer

RMN: Resonancia Nuclear Magnética

COSY: Correlation Spectroscopy

TOCSY: Total Correlation Spectroscopy

HMQC: Heteronuclear Multiple Quantum Correlation

ROESY: Rotating-frame Overhauser Enhancement Spectroscopy

J: Constante de Acoplamiento

δH_i : Desplazamiento Químico de protón

Hz: Hertz

K: Grados Kelvin

Resumen

1 RESUMEN

El presente trabajo muestra los estudios de estabilidad del complejo iónico $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$ en diferentes disolventes.

Los disolventes empleados son metanol, cloroformo y acetonitrilo, estos fueron elegidos considerando que son los de mayor empleo en la síntesis de complejos de rutenio (II), además de que resulta atractivo comparar el comportamiento del complejo en disolventes de distinta naturaleza química.

Las técnicas empleadas para llevar a cabo este objetivo son la espectroscopia RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P , el UV -visible y la conductividad como técnica no espectroscópica.

Para analizar el comportamiento del complejo iónico en disolución, se presentan los resultados de los experimentos de cada una de las técnicas espectroscópicas, empleando como variables experimentales la temperatura y el tiempo.

El antecedente inmediato a este trabajo es que el complejo en acetonitrilo, sufre un proceso de sustitución de los ligantes monodentados (cloruro y trifenilfosfina) por dos moléculas del disolvente (acetonitrilo), cambiando la estructura química y la naturaleza iónica del mismo.

La importancia de este trabajo radica en observar si en disolventes de distinta naturaleza a la del acetonitrilo, también ocurre un proceso de sustitución de los ligantes monodentados por moléculas del disolvente.

Antecedentes

2 ANTECEDENTES

2.1 Rutenio

2.1.1 Generalidades

En 1844 el químico ruso Karl Karlovich Klaus¹ lo identifica como un nuevo elemento. Sus características químicas son las siguientes: número atómico 44, masa atómica 101.07, número de coordinación 6, configuración electrónica [Kr]d⁸.

En el área de Química Inorgánica se ha desarrollado un amplio estudio sobre la química del rutenio². A su vez existen varias líneas de investigación dedicadas al estudio de complejos de coordinación con ligandos donadores por nitrógeno. Existen cuatro grupos importantes de este tipo de compuestos, el primero incluye a los complejos con ligandos dinitrúgeno; el segundo, a los complejos Creutz-Tab³, los cuales tienen aplicación en el estudio del transporte de electrones, acoplado a modelos proteicos; el tercer grupo está enfocado al estudio fotoquímico de compuestos del tipo [Ru(bipy)₃]²⁺, con el fin de desarrollar celdas fotovoltaicas que permitan observar el fenómeno de intercalación en DNA; por último, el cuarto grupo es de interés en oxidaciones aeróbicas de alquenos, empleando derivados de rutenio con porfirinas.

La forma de obtención⁴ más común de complejos de coordinación de Ru(II) es a partir de la reducción del tricloruro de Ru(III), RuCl₃·3H₂O, o de complejos halogenados de Ru(IV), ambos métodos requieren de la elección adecuada de los ligandos que se desean coordinar al metal. Los complejos hexacoordinados (NC 6) presentan una estabilidad mayor y el Ru(II) participa en muchos complejos de este tipo.

¹ Bruce, R., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1994, Vol. 6, p. 3515.

² Seddon, E. A. and Seddon, K. R., *The Chemistry of Rutenium*, ed. R. J. H. Clark, Elsevier, Amsterdam, 1984.

³ Bruce, R., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1994, Vol. 6, p. 3520.

⁴ Mercer, E. E. and Gray L. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 6, 6426-6429.

2.1.2 Complejos de Ru(II) con ligantes fosfina

La materia prima de uso más común en la síntesis de compuestos de rutenio con ligantes fosfina es $\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$, la cual es sintetizada a partir del $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y trifenilfosfina en metanol⁵. La estructura química del $\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ puede ser considerada como un arreglo octaédrico, en dónde uno de los hidrógenos de la fosfina está ocupando uno de los sitios de coordinación. La distancia del enlace Ru-H es de (2.59 Å), lo cual indica una interacción débil de tipo agóstica⁶.

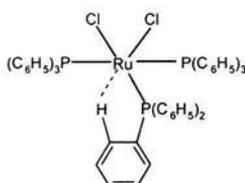
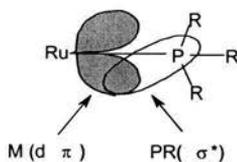


Fig. 2.1 Estructura química del $\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$

La importancia de emplear fosfinas terciarias en la síntesis de complejos de rutenio (II), radica en el hecho de que sus propiedades electrónicas y estéricas pueden ser alteradas de manera sistemática variando la funcionalidad de los grupos R de la fosfina, a su vez son excelentes donadoras σ yceptoras π , factor que interviene en la estabilidad que presentan la mayoría de los complejos octaédricos⁷.



⁵ Gilbert, J. D. and Wilkinson G., *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 1749-1753.

⁶ Bruce, R., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1994, Vol. 6, p. 3526.

⁷ Crabtree, Robert H., *The organometallic chemistry of the transition metals*, John Wiley & Sons Ltd., New York, 2nd edition, p.82-84.

Fig. 2.2 Esquema de retrodonación σ - π en complejos de Ru(II) con fosfinas terciarias

2.1.3 Complejos de Ru(II) con ligantes N_2S_2

Muy pocas estructuras de ligantes tetradentados del tipo N_2S_2 están reportadas en la literatura^{8a)}; siendo las porfirinas^{8b)} Fig. 2.3, los más comunes, debido al gran interés que tienen en diversas líneas de investigación.^{8c)}

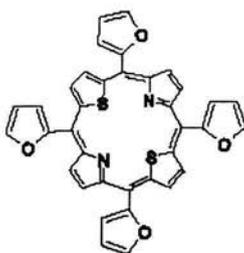


Fig. 2.3 Porfirina macrocíclica de tipo N_2S_2

Entre las aplicaciones de complejos de rutenio con ligantes del tipo N_2S_2 se ha observado que son de interés como modelos funcionales para nitrogenasas⁹, tienen bajos potenciales de oxidación y son buenos conductores¹⁰, y muchos de ellos sirven como materia prima para la obtención de nuevos compuestos de rutenio.^{11a), 11b), 11c)}

^{8a)} Charrier, J., Reliquet, A. and Meslin, J., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 8654-8646. ^{8b)} Gupta, I., and Ravikanth, M., *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 9453-9455. ^{8c)} Gupta, I., and Ravikanth, M., *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 59, 6131-6139.

⁹ Sellmann, D., Gottschalk-Gaudig, T. and Heinemann, F. W., *Inorg. Chim. Act.*, **1998**, 269, 63-72.

¹⁰ Natsuaki, K., Nakano, M., Matsubayashi, G., Arakawa, R., *Inorg. Chim. Act.*, **2000**, 299, 112-117.

^{11a)} Sellmann, D., Hille, A., Heinemann, F. W., *Inorg. Chim. Act.*, **2003**, 348, 194-198. ^{11b)}

Sellmann, D. and Sutter, J., *Anorg. Alg. Chem.*, **2003**, 629, 893-901. ^{11c)} Gilbert, J. D. and Wilkinson, G., *J. Chem. Soc.*, **1969**, A, 1749-1753.

En 1960 Godwin y Lions¹² sintetizan una serie de ligantes tetradentados que tienen la capacidad de coordinarse según sea la geometría preferencial del metal, dándoles el nombre de "quelatos facultativos". Entre esta serie de ligantes se encuentra el 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano, (pdto), Fig. 2.4, el cual es un ligante "facultativo"; en este mismo reporte aparece el primer complejo de rutenio con este nuevo ligante, el perclorato de bipyridinapdtorutenio (II) Fig. 2.5.

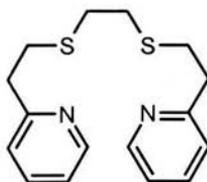


Fig. 2.4 Ligante 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano, (pdto)

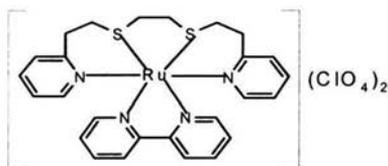


Fig. 2.5 Perclorato de bipyridinapdtorutenio(II)

En 2003 Ortiz-Frade y colaboradores¹³ sintetizan y estudian las propiedades electroquímicas de complejos quirales de rutenio (II) con pdto y 1,10-fenantrolinas sustituidas. En dicho trabajo se observa la sustitución de ambos ligandos monodentados en el complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]\text{Cl}$ Fig. 2.6, por dos moléculas de acetonitrilo, originando el compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$. Fig. 2.7.

¹² Goodwin, H. A. and Lions, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 5013-5023.

¹³ Ortiz-Frade, L.A., Ruiz-Ramírez, L., González, I., *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 1825-1834.

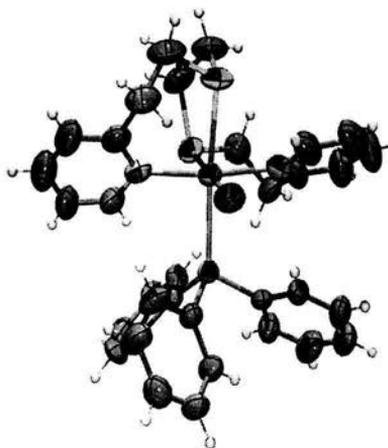


Fig. 2.6 Diagrama ORTEP del catión $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]^+$

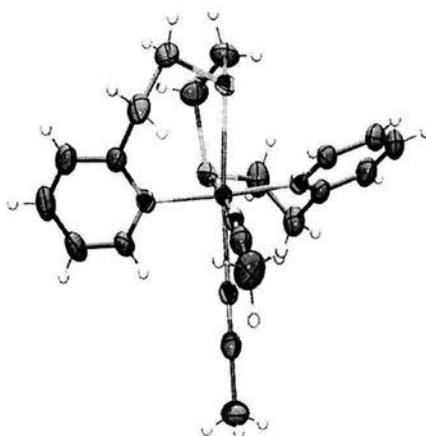


Fig. 2.7 Diagrama ORTEP del catión $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$

Estos resultados en particular, nos llevan a estudiar el efecto que tiene el disolvente en el proceso de sustitución de los ligandos monodentados por moléculas de disolvente, en el caso específico de emplear acetonitrilo.

2.2 Aspectos generales del efecto del disolvente en reacciones de sustitución

En términos de química de coordinación, una reacción de sustitución¹⁴ puede definirse como un proceso en el que un ligante coordinado al complejo es remplazado por otro ligante del exterior Fig. 2.8, Los complejos que experimentan un intercambio rápido de sus ligantes por otros reciben el nombre de complejos *lábiles*, los complejos que experimentan un intercambio lento se denominan complejos *inertes*¹⁵,



Fig. 2.8 Esquema general de una reacción de sustitución, donde M representa el metal y L, X y Y diferentes ligantes

Las reacciones de sustitución en medio acuoso es uno de los métodos empleados en síntesis de compuestos de coordinación, éste involucra una reacción entre el ión metálico y una sal en disolución acuosa en presencia de un agente coordinante¹⁶; debido a la afinidad que algunos centros metálicos presentan por el agua y considerando que no todos los ligantes empleados son solubles en medio acuoso, existe un gran número de reacciones que se realizan en medios no acuosos.

Para comprender los procesos químicos que atraviesa un complejo iónico en disolución, es importante conocer el tipo de interacciones que establecen con el disolvente el centro metálico y los ligantes, esto último es un factor determinante en cualquier proceso de sustitución.

¹⁴ Wilkinson, G., Gillard, R., Cleverty, J., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, England, 1987, Vol. 2, p. 282.

¹⁵ Wulfsberg, G., *Inorganic Chemistry*, University Science Books, California 2000, p. 54-58.

¹⁶ Basolo, F. and Johnson, R. C., *Coordination Chemistry*, Science Reviews, Second edition, England, 1986, p. 64.

2.3 Parámetros comúnmente empleados en el estudio de la química de las disoluciones

Probablemente el parámetro más empleado al estudiar el efecto del disolvente en química de coordinación sea la constante dieléctrica del medio, también conocida con el nombre de permitividad relativa ϵ_R , ($\epsilon_R = \epsilon / \epsilon_0$) donde ϵ_0 es la permitividad del vacío y tiene un valor constante¹⁷. La constante dieléctrica representa la capacidad del disolvente para separar cargas en el medio de disolución y orientar los dipolos. Los disolventes cuyas moléculas poseen un momento dipolar permanente se denominan polares, contrariamente a esto, aquellas que carecen de un momento dipolar se denominan no polares. Lo más relevante en lo que concierne al término de la polaridad de un disolvente es la capacidad de solvatación total que ejerce en el soluto al momento de la disolución Fig. 2.9.

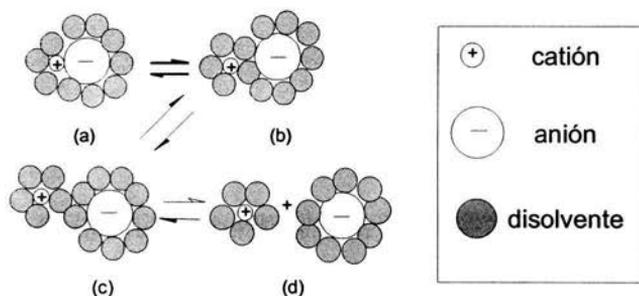


Fig. 2.9 Representación esquemática del equilibrio entre (a) el par iónico (+)(-) solvatado, (b) la esfera de solvatación compartida en la interfase del par iónico, (c) separación de la esfera de solvatación compartida por ambos iones y (d) los pares iónicos solvatados totalmente separados.

Aquellos disolventes con un valor de ϵ_R alto pueden actuar como disolventes disociantes; algunos textos los nombran también como disolventes polares, pero el que un disolvente sea polar no implica que deba tener un alto poder disociante, son dos términos totalmente distintos.

¹⁷ Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, 2nd edition, Federal Republic of Germany, 1988, p. 59.

El valor de las constantes dieléctricas del disolvente por lo general establecen una correlación con el poder de disolución, por ejemplo, en el caso de solutos iónicos (ionóforos), los disolventes de valor mayor de constante dieléctrica facilitan el proceso de disolución, separando eficazmente a los componentes iónicos, pero experimentalmente, no siempre se observa esta correlación. Como consecuencia del gran número de evidencias experimentales al respecto, se dice que un disolvente muy ionizante no sólo debe ser un buen EPD (electron pair donors) o EPA (electron pair acceptor), si no que además debe tener un valor alto de constante dieléctrica.

Aunque son de gran importancia los términos de constante dieléctrica (ϵ_R) y el momento dipolar (μ), se ha recomendado en los últimos años clasificar a los disolventes en términos de *factores electrostáticos*, (definido como el producto de ϵ_R por μ), con el fin de tomar en cuenta la influencia de ambas propiedades.

La acidez y la basicidad de un disolvente son dos términos muy comunes en química de las disoluciones. De acuerdo con el modelo de ácidos y bases de Lewis, un ácido es capaz de aceptar un par de electrones, (EPA), mientras que una base es aquella que puede donar un par de electrones (EPD), Fig. 2.10. De igual manera, Pearson¹⁸ los clasifica en parámetros de dureza o blandura, (HSAB) en relación a los parámetros de electronegatividad y polarizabilidad.

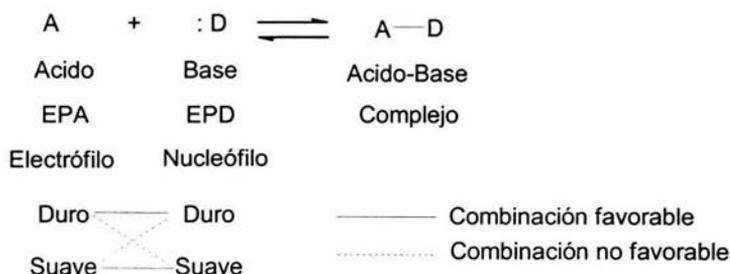


Fig. 2.10 Esquema general de una reacción ácido-base

¹⁸ Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, 2nd edition, Federal Republic of Germany, 1990, p. 66.

Gutmann,¹⁹ introduce los términos de número de donación (ND) y número de aceptación (NA), como una medida cuantitativa de la capacidad donadora o aceptora, respectivamente, de un disolvente; en otras palabras al hablar del ND de un disolvente nos estamos refiriendo al carácter básico o nucleofílico que presenta, mientras que el NA es una medida de el comportamiento ácido o electrofílico. Sin embargo esto no quiere decir que exista una correlación directa entre el número de donación y la constante dieléctrica, ya que algunos disolventes con ϵ_R relativamente alta, pueden ser donadores muy polares, por ejemplo, el nitrometano, por el contrario los mejores donadores no siempre tiene un valor de ϵ_R alta, tal es el caso de la piridina²⁰ Tabla 2.1.

Disolvente	ND	NA	ϵ_R	μ (10^{-30} Cm) ^{a)}
Acetona (C ₃ H ₆ O)	17,0	12,5	20.56	9.0
Acetonitrilo (C ₂ H ₃ N)	14,1	19,3	35.94	11.8
Cloroformo (CHCl ₃)	No reportado	23,1	4.81	3.8
Dimetilformamida (C ₃ H ₇ NO)	24,0	16,0	36.71	10.8
Dimetilsulfóxido (C ₂ H ₆ OS)	29,8	19,3	46.45	13.5
Éter dietílico (C ₄ H ₁₀ O)	19,2	3,9	4.20	3.8
Metanol (CH ₄ O)	20,0	41,3	32.66	5.7
Piridina (C ₅ H ₅ N)	33,1	14,2	12.91	7.9

Tabla 2.1 Números de donación (ND), números de aceptación (NA) constante dieléctrica (ϵ_R) y momento dipolar (μ) de algunos disolventes²¹.

a) Coulomb metro (Cm); 1 Debye= 3.36 X 10⁻³⁰ Cm

Estas evidencias experimentales permiten recordar que la solubilidad no es una simple interacción electrostática, sino que el proceso de solvatación también involucra la posible formación de enlaces covalentes entre el soluto y el disolvente. Drago²² ha

¹⁹ Gutmann, V. *Electrochim. Acta.* **1976**, 21, 661-670.

²⁰ Huheey, J. H. *Química Inorgánica*, Oxford University Press Harla, 4ª ed., México, 1997, p. 392.

²¹ Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, 2nd edition, Federal Republic of Germany, 1990, p 408-411.

²² Drago, R. S., Needham. T. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6014.

criticado este modelo, ya que no es capaz de explicar las diferencias entre dureza y blandura, de acuerdo con el modelo de HSAB de Pearson, por lo que ha propuesto al "modelo de coordinación"²³ como una alternativa para explicar el sistema del disolvente.

2.4 Estabilidad de iones complejos en disolución

Para entender la química de los complejos de coordinación²⁴ en disolución, es necesario conocer las interacciones que presentan el ión metálico y los ligantes en el medio de disolución y aunque existe en la literatura bastante información disponible al respecto, lo más relevante es que la estabilidad del complejo depende, en su mayoría, de la naturaleza del metal y los ligantes.

2.4.1 El centro metálico

Los factores que se enlistan a continuación, son los que tienen un mayor impacto en el estudio de la estabilidad de compuestos de coordinación en disolución:

- (a) **La carga y el tamaño:** debido a la influencia de las fuerzas electrostáticas en estos sistemas, mientras más pequeño sea el tamaño del radio iónico del metal y mayor sea la carga, se favorecerá la relación carga/radio; mientras menor sea el valor de esta relación mayor será la estabilidad del complejo. Esta premisa aplica de forma efectiva para aquellos cationes duros, descritos bajo el modelo HSAB propuesto por Pearson²⁵, los cuales son principalmente cationes de las primeras familias, (Li^+ , Na^+ , K^+ , etc).
- (b) **Efectos de campo cristalino:** Los efectos de campo cristalino tienen un papel muy importante en lo que se refiere a la estabilidad de complejos, además se ha observado que éstos efectos son responsables del orden de estabilización, en complejos de metales de la primera serie. En muchos casos los compuestos con

²³ Huheey, J. H, *Química Inorgánica*, Oxford University Press Harla, 4ª ed., México, 1997, p. 395.

²⁴ Basolo, F. and Johnson, R. C., *Coordination Chemistry*, Science Reviews, Second edition, England, 1986, p. 81-96.

²⁵ HSAB: Hard Soft Acid Base, categoría para clasificar ácidos y bases de Lewis.

geometría octaédrica presentan mayor estabilidad que cualquier otro tipo de geometría, pero no siempre aplica este criterio.+

- (c) **Clase a y clase b de metales:** Los metales más electropositivos, pertenecen a la clase a²⁶, por ejemplo Na, Ca, Al, los lantánidos, Ti y Fe. Los metales menos electropositivos, pertenecen a la clase b, por ejemplo Pt, Pd y Rh. Los metales *clase a*, forman complejos muy estables con ligantes en los cuáles sus átomos donadores son N, O ó F; mientras que los metales *clase b*, prefieren ligantes en los cuáles el átomo donador es uno de los elementos de éstas familias. La estabilidad en los complejos *clase b* se cree que es debida a interacciones de tipo covalente entre los enlaces metal-ligante, originándose una transferencia de densidad electrónica del metal hacia los ligantes a través de enlaces π .

2.4.2 Los ligantes

Los factores que se mencionan a continuación son algunos de los más relevantes en lo que se refiere a la estabilidad de complejos provocada por los ligantes.

- (a) **La fuerza de la base:** Se ha observado que mientras más fuerte es el carácter básico del ligante, (de acuerdo con el modelo de Lewis), la tendencia a formar complejos de mayor estabilidad es más grande²⁷.
- (b) **Efecto quelato:** La estabilidad que le confiere al complejo un ligante que puede formar quelatos, es de mayor orden que el que pueden proporcionar ligantes monodentados. Un quelato es un ligante con dos o más átomos donadores, los cuales pueden coordinarse simultáneamente al centro metálico, ocupando así, dos o más sitios de coordinación, dando origen a estructuras de gran estabilidad energética, esto se debe a un cambio de entropía más favorable, ya que éstos tienen la capacidad de formar anillos, lo cual resulta ser más estable que las uniones a un solo átomo donador.

²⁶ Basolo, F. and Johnson, R. C., Coordination Chemistry, Science Reviews, Second edition, England, 1986, p. 91.

²⁷ Basolo, F. and Johnson, R. C., Coordination Chemistry, Science Reviews, Second edition, England, 1986, p. 85.

- (c) **Tamaño del anillo del quelato:** A diferencia de los sistemas de anillos orgánicos, generalmente, la estabilidad máxima se alcanza en los anillos de cinco miembros, dado que el átomo metálico es más voluminoso que un átomo de carbono y los ángulos de enlace, ligante-metal-ligante, (L-M-L), son diferentes a 109.5° , valor del ángulo máximo de enlace para el carbono tetraédrico²⁸. En anillos que presentan efectos de resonancia, como los acetilacetatos, por ejemplo, los anillos de seis miembros son muy estables. Aunque en la literatura se reportan un gran número de quelatos capaces de formar anillos más grandes, se ha observado que las especies de cinco y seis miembros son las de mayor estabilidad.
- (d) **Efectos estéricos:** Si entran en competencia dos ligantes monodentados contra un ligante de tipo quelato, éste último se unirá con mayor facilidad al metal, éste punto ya se discutió en párrafos anteriores.

La estabilidad de los complejos iónicos en disolución es una de las áreas más importantes dentro de la química de compuestos de coordinación. La estructura del disolvente, las fórmulas y la naturaleza de las especies químicas en disolución, así como los equilibrios existentes en la formación de nuevas especies, han sido tema de investigación durante muchos años

2.5 Equilibrio general de un complejo iónico en disolución.

Cuando un complejo iónico del tipo ML_n es disuelto en un disolvente donador D la formación del complejo solvatado ocurre de acuerdo al equilibrio [1] mostrado en la Fig. 2.11. El complejo solvatado²⁹ reacciona inmediatamente con los ligantes competitivos L. Dichos desplazamientos pueden llevarse a cabo si a) se adiciona un donador fuerte o b) el equilibrio es perturbado, por ejemplo, ocasionando diferencias en volatilidad, solubilidad o por una adición en exceso de donadores reemplazantes.

²⁸ Huheey, J. H., *Química Inorgánica*, Oxford University Press Harla, 4ª ed., México, 1997, p. 555.

²⁹ Gutmann, V., *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, Springer-Verlag, New York, 1968, p.24.

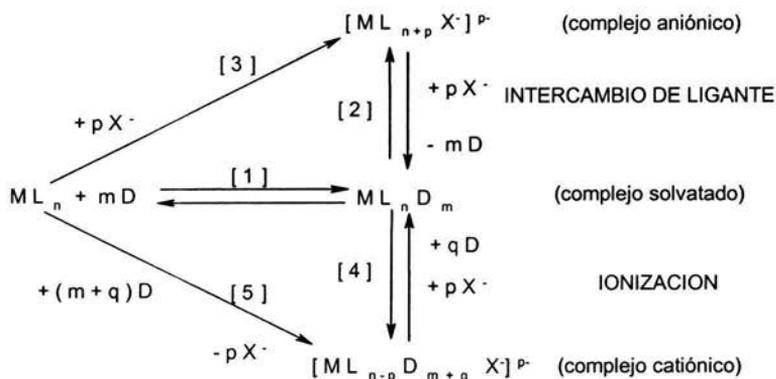


Fig. 2.11 Esquema general de los equilibrios propuestos en disolución, para un ión complejo del tipo ML_n , en un disolvente donador, donde M es el metal y L cualquier ligante.

Si L^- es un anión de tipo X^- , (donde X^- puede ser, por ejemplo, un halogenuro), la formación del complejo iónico se lleva a cabo porque, moléculas de disolvente D, que actúan como ligantes en el complejo solvatado, ahora pueden reemplazar a X^- de acuerdo con la propuesta del equilibrio [2]. La reacción total, descrita como los procesos [1] y [2], frecuentemente es representada en un solo equilibrio [3].

La formación del complejo aniónico es favorable si el ligante competitivo X^- tiene propiedades donadoras más fuertes que las moléculas del disolvente. Esta condición se favorecerá si se usa un disolvente aceptor, evitando alguna competencia entre L o X para coordinarse.

Si las propiedades donadoras del disolvente son relativamente más fuertes que las de los ligantes competitivos, la sustitución de X^- en el complejo solvatado por D, se llevará a cabo en mayor proporción o completamente junto con la formación de cationes solvatados.

El equilibrio general de este proceso es representado por [5] y recibe el nombre de ionización del compuesto en el disolvente. Es muy común encontrar en muchos textos, el uso indistinto de ionización como sinónimo de disociación, aunque físicamente no signifiquen lo mismo.

Mientras que los equilibrios [1] y [2] ejemplifican la formación del complejo iónico en disolución, [1] y [4] se refieren al proceso de ionización, el cual ocurre seguido de la disociación que al mismo tiempo está relacionado con el valor de la constante dieléctrica del medio. Analizando el proceso donde [1] simultáneamente es seguido por [2] y [4], se observa que en este último se puede originar en disolución cierta cantidad de X^- que puede ser consumido durante el equilibrio [2]. Esto es aproximadamente lo que ocurre cuando las propiedades donadoras del disolvente y los ligandos competitivos no son suficientemente diferentes entre ellos. Este tipo de ionización también se conoce con el nombre de "auto-complejación", y se sabe que ocurre en muchos procesos de disolución.³⁰

2.6 Técnicas no espectroscópicas empleadas en el estudio de las disoluciones de complejos iónicos.

A través de las propiedades eléctricas de un compuesto de coordinación en disolución, podemos obtener más información sobre la naturaleza electrolítica del complejo. Este tipo de estudios son de uso común en la caracterización de compuestos de coordinación.

2.6.1 Aspectos generales de las disoluciones de electrolitos

Una de las propiedades más importantes empleadas en el estudio de disoluciones de electrolitos, es la *conductividad molar* Λ , (conocida anteriormente con el nombre de conductividad equivalente), y se define como la conductividad cuando un mol de electrolitos se encuentra entre dos electrodos que están separados una distancia estándar³¹.

Dependiendo del grado de disociación en disolución del electrolito, se emplean diferentes modelos para su estudio, por ejemplo para los electrolitos débiles, los cuales

³⁰ Gutmann, V., *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, Springer-Verlag, New York, 1968, p.24.

³¹ Laidler, K. J., *Fisicoquímica*, CECSA, México 1997, p 255.

están levemente disociados, la teoría de Arrhenius explica satisfactoriamente como es que la disociación se desplaza a medida que la concentración del electrolito varía. Esta teoría se expresa de manera cuantitativa en la ley de dilución de Ostwald, que relaciona con la conductividad molar Λ , a cualquier concentración con la conductividad a dilución infinita Λ° . La relación Λ/Λ° , es el grado de disociación α .

Sin embargo, para el estudio de electrolitos fuertes el estudio es a partir de un modelo propuesto por Debye y Hückel, el cual enfoca su atención en la distribución de iones positivos y negativos en disolución, como resultado de fuerzas electrostáticas.

2.6.2 Conductancia iónica

La naturaleza química de las disoluciones se divide en tres grupos importantes: los no electrolitos, (los cuales tienen el mismo valor de conductividad eléctrica que el agua), electrolitos fuertes y electrolitos débiles. Para la mejor comprensión de este tema, a lo largo de muchos años se ha estudiado la manera en que las conductividades eléctricas de las disoluciones varían con la concentración del soluto.

Según la ley de Ohm, la resistencia R de un trozo de material es igual a la diferencia de potencial eléctrico V dividida entre la corriente eléctrica I :

$$R = \frac{V}{I}$$

La unidad de potencial en el sistema SI es el volt (V) y la de corriente es el amper (A). La unidad de resistencia eléctrica es el ohm (Ω). El recíproco de la resistencia es la conductancia eléctrica G , cuya unidad en el sistema SI es el siemens ($S = \Omega^{-1}$). La conductancia eléctrica de un material de longitud l y área de sección transversal A es proporcional a A e inversamente proporcional a l :

$$G \text{ (conductancia)} = \kappa \frac{A}{l}$$

La constante de proporcionalidad κ , se conoce como conductividad, para el caso particular de una disolución electrolítica se denomina conductividad electrolítica. Su

unidad en el sistema SI es $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ (= S m^{-1}), pero la unidad que se emplea con más frecuencia es $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (= S cm^{-1}).

La conductividad electrolítica no es una cantidad adecuada para comparar las conductividades de diferentes disoluciones. Si una disolución de cierto electrolito está mucho más concentrada que otra, puede tener una conductividad más alta simplemente por contener más iones en disolución. Lo que se requiere es una propiedad en la que se efectúe cierta compensación para la diferencia de concentraciones. En la década de 1880, el físico alemán Friedrich Wilhelm Kohlrausch (1840 - 1910) aclaró la antigua teoría empleando el concepto de lo que ahora se denomina conductividad molar Λ , la cual se define como la conductividad eléctrica κ dividida entre la concentración C :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C}$$

La importancia que tiene el determinar la conductividad molar de una disolución electrolítica es que nos da información acerca de la conductividad de los iones producidos en la disolución por 1 mol de una sustancia. En todos los casos la conductividad molar disminuye a medida que la concentración aumenta, en el caso de un electrolito fuerte, el descenso en valor de Λ es poco apreciable a medida que la concentración aumenta, mientras que para un electrolito débil, el producir menos iones presentan un descenso más pronunciado de Λ al aumentar la concentración.

2.7 Técnicas espectroscópicas empleadas en el estudio de complejos iónicos en disolución.

Al estudiar los procesos químicos que puede sufrir un complejo iónico en disolución, es necesario conocer que tipo de técnicas nos pueden ser útiles para poder explicar, lo que está ocurriendo en la disolución, o bien, en muchas de éstas técnicas, podemos encontrarnos con ciertas limitantes que nos impidan analizar el sistema. En química de coordinación se hace uso muy frecuente tanto de las técnicas espectroscópicas como de las no espectroscópicas. En este apartado mencionaremos tan sólo algunas de las más comunes.

2.7.1 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis)

La mayoría de los complejos de los metales de transición, se caracterizan por presentarse en una amplia gama de colores, en otras palabras, poseen la propiedad de absorber luz en la región del ultravioleta visible³². La cantidad de luz absorbida por una muestra como función de la longitud de onda se conoce como espectro de absorción. A través de un espectro de absorción se puede obtener información de la naturaleza química del complejo, específicamente sobre los orbitales *d*.

La espectroscopia UV es de importancia para obtener información al respecto, de las interacciones, metal-disolvente³³, pero está restringida para el estudio exclusivo de cationes metálicos de transición.

En un compuesto de coordinación los orbitales *d* del metal son afectados de diferente manera según sea la naturaleza de los ligantes a los cual está enlazado el centro metálico. En un espectro de absorción se pueden observar frecuencias de máxima absorción, que indican la fuerza de interacción entre el ión metálico y los ligantes coordinados, las cuales son conocidas con el nombre de transiciones MLCT (Metal Ligand Charge Transfer)

2.7.2 Espectroscopia resonancia magnética nuclear (RMN)

Hoy en día la espectroscopia RMN permite llevar a cabo un gran número de estudios en disolución, esta es una de las técnicas más completas en cuanto a la gama de experimentos que pueden llevarse a cabo para monitorear cambios en la estructura química de un compuesto; desde caracterizar una molécula, hasta observar que ocurre al variar la temperatura o su comportamiento en diferentes medios de disolución³⁴. Siendo una de las técnicas más finas y precisas en cuanto a la información

³² Sutton, D., *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*, McGraw-Hill, London 1968, p.1.

³³ Burgess, J., *Metal ions in solution*, John Wiley & Sons, England, 1978, p. 74.

³⁴ *Idem*, p 311.

que proporciona de un sistema, ya que ayuda a comprender y visualizar con mayor precisión lo que ocurre en el sistema químico en estudio.

La RMN es el resultado de la absorción de energía por un núcleo que cambia su orientación dentro de un campo magnético. El estudio del comportamiento de los núcleos de ^1H es el más común y a raíz de esto hay un gran número de técnicas experimentales que permiten su estudio, no obstante núcleos como ^{13}C y ^{31}P también pueden ser estudiados a partir de esta técnica espectroscópica.

Isótopo	Espín	Abundancia	Radio	Sensibilidad ¹ Relativa	Sensibilidad ²	Frecuencia NMR Relativa
		Natural (%)	Giromagnético (10^7 rad/sec-T)		Relativa en Abundancia Natural	
^1H	$\frac{1}{2}$	99.98	26.7522	1.00	1.00	100.00
^{13}C	$\frac{1}{2}$	1.108	6.7823	1.59×10^{-2}	1.76×10^{-4}	25.144
^{31}P	$\frac{1}{2}$	100	10.8394	6.63×10^{-2}	6.62×10^{-2}	40.481

Tabla 2.2 Propiedades magnéticas de los núcleos más comunes en RMN

1 A campo constante para un número equivalente de núcleos

2 Es el producto de la sensibilidad relativa y la abundancia natural

El acoplamiento escalar y bipolar³⁵ son propiedades espectroscópicas relacionadas directamente con la interpretación de espectros de RMN de alta complejidad.

El acoplamiento escalar se representa como la influencia que ejerce un núcleo activo en RMN sobre otro activo, si el número de espín cambia, los efectos cambiarían. Al tener dos núcleos acoplados, uno de ellos siente a través de los enlaces químicos un incremento o decremento del campo magnético debido al espín a favor o en contra del núcleo vecino. La distancia entre estas dos señales se conoce como la constante de acoplamiento definida por la letra J. El acoplamiento escalar se observa generalmente

³⁵ Del Río Portilla, J. Federico, *Mensaje Bioquímico*, 2003 Vol XXVII, 65-82. Depto Bioquímica, Fac. Medicina, UNAM. Cd. Universitaria, México, D.F.

de 1 a 3 enlaces de distancia y no se manifiesta entre núcleos equivalentes. Este tipo de acoplamiento indica la presencia del número de núcleos vecinos.

El acoplamiento que se presenta a través del espacio se le llama dipolar, esto es, sólo se requiere de su proximidad espacial y depende de la orientación con respecto al campo magnético. En disolución este acoplamiento no se observa, dado que el promedio de los diferentes acoplamientos en moléculas que se encuentran en movimiento aleatorio con respecto al campo magnético se promedian obteniendo un valor de cero. Pese a ello, este acoplamiento se manifiesta a través del efecto nuclear Overhauser (NOE) por sus siglas en inglés.

Planteamiento

del

Problema

3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

3.1 Objetivo General

Realizar un estudio de estabilidad en disolución del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$ por medio de las técnicas RMN, conductividad y UV-Vis, empleando como variables experimentales tiempo y temperatura, con el fin de analizar la estabilidad de los ligantes monodentados (cloruro y trifenilfosfina) en los siguientes medios de disolución: Acetonitrilo, Metanol y Cloroformo.

3.2 Objetivos Particulares:

Comprobar si en los tres disolventes de trabajo ocurren procesos de sustitución como en el acetonitrilo.

Analizar los espectros mono y bidimensionales de RMN ^1H para determinar los cambios en la estructura química del complejo.

Monitorear por la técnica de RMN ^{31}P la salida del ligante trifenilfosfina de la esfera de coordinación.

Cuantificar a través de la conductividad la naturaleza iónica del complejo en disolución.

Detectar por medio de los espectros de UV-Vis los cambios de absorción y la existencia de posibles especies en equilibrio.

Concluir sobre la estabilidad observada en cada uno de los disolventes de trabajo.

Sección

Experimental

4 SECCIÓN EXPERIMENTAL

En este capítulo se especifican las características del equipo empleado en el análisis y caracterización de los compuestos de trabajo. Así como una descripción de los métodos de síntesis efectuados en la obtención de los ligantes y el compuesto de coordinación de Ru (II)

4.1 Técnicas de análisis

Los estudios de análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear a temperatura variable, se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), ubicada en el edificio B de la Facultad de Química, UNAM. Mientras que los estudios bidimensionales de RMN fueron realizados en la UAM Iztapalapa.

4.1.1 Análisis Elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno, fósforo y azufre se adquirieron con un analizador elemental FISOONS EA 1108.

4.1.2 Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se realizaron a partir de muestras preparadas en pastillas de KBr, en un espectrómetro Perkin Elmer con transformada de Fourier (FTIR 1600) con una ventana de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.1.3 Espectrometría de masas

Los espectros de masas fueron obtenidos por el método de FAB⁺ en un espectrómetro de masas JEOL JMS-SX102A, en una matriz de alcohol nitrobenílico, disolviendo las muestras en CH_3CN .

4.1.4 Resonancia magnética nuclear

Para los estudios de temperatura y tiempo variable se empleó un equipo de RMN de 300 MHz VARIAN UNITY Innova, operando a 300 MHz para ^1H y a 121 MHz para ^{31}P . Los experimentos bidimensionales fueron adquiridos con un espectrómetro Bruker Avance DMX500, probe broadband de 5mm de detección indirecta con gradiente de campo en el eje Z, frecuencia de resonancia del ^1H 500 MHz, ^{13}C 125 MHz.

4.1.5 Espectroscopia Ultravioleta Visible

Los espectros de UV-Vis se adquirieron en la región de 190-820 nm en un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8452 A de arreglo de diodos. La temperatura de trabajo fue 25 °C, manteniéndose constante a lo largo de las mediciones por medio de un recirculador de agua con control de temperatura Fisher Scientific modelo 900.

4.1.6 Conductividad

Las medidas de conductividad se obtuvieron a partir de disoluciones 10^{-3} M, empleando un conductímetro YSI 3100 con un electrodo de combinación, con una impedancia de entrada de 10^{12} ohms.

4.2 Reactivos

Las especificaciones de los disolventes empleados se enlistan a continuación:

Disolvente	Marca	Características
CHCl_3	® J. T. Baker	ACS® Reactivo Baker
Éter	® J. T. Baker	ACS® Reactivo Baker
Éter de petróleo	® J. T. Baker	ACS® Reactivo Baker
MeCN	© Sigma-Aldrich Co	99.8% anhidro
MeOH	® J. T. Baker	ACS® Reactivo Baker

En la síntesis de los ligantes y el compuesto de coordinación de Ru (II) se utilizaron reactivos de la marca © *Sigma-Aldrich Co*, a excepción de la 2-vinilpiridina, la cual es de la marca *Fluka and Riedel-de Haën*.

4.3 Síntesis del ligante 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano, pdto, (C₁₆H₂₀N₂S₂)

La síntesis del ligante (pdto) se lleva a cabo siguiendo la técnica descrita por Goodwin y Lions.³⁶ La 2-vinilpiridina es destilada en línea de vacío, debido a su alto punto de ebullición (bp₁₂ 48.51°) y para separarla del 4-terbutilcatecol, el cual impide su polimerización. Una vez destilada, se adiciona al 1, 2-etanoditio y ambos se ponen a reaccionar de acuerdo con la siguiente reacción:

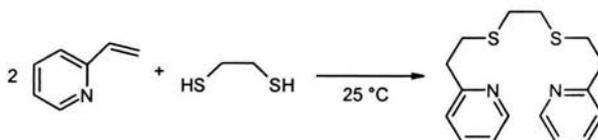


Figura 4.3.1 Esquema de reacción de la síntesis del ligante pdto

Experimentalmente se destilaron 75 mL de 2-vinilpiridina (0.6955 mol) y se adicionaron a 29.17mL de 1, 2-etanoditio (0.3478mol). La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente y es de naturaleza exotérmica. La mezcla de reacción se deja en agitación toda la noche, hasta la formación de un sólido blanco. Este sólido es el ligante pdto, el cual se recrystaliza de éter de petróleo, a la temperatura de ebullición del mismo disolvente. El exceso de materia prima que no reaccionó se presenta en la disolución en forma de una nata, la cual no es soluble en éter de petróleo y por lo cual es necesario retirarla por filtración en caliente. Para precipitar el ligante, se coloca en un baño de hielo la disolución final.

36 Goodwin H. A., Lions F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 5013-5023.

4.4 Síntesis de la materia prima de Ru (II), diclorotristrifenílfosfina de rutenio (II), [RuCl₂(P(C₆H₅)₃)₃]

La síntesis se lleva a cabo con una modificación a la técnica descrita por Stephenson y Wilkinson,³⁷ la cual consiste en añadir un exceso de trifenílfosfina.³⁸ La metodología de síntesis es la siguiente: 1g de [RuCl₃(H₂O)₃] se disuelven en 50mL de MeOH. A esta disolución se le adicionan seis equivalentes de trifenílfosfina (22.86 mmol, 6.00g) previamente disueltos en 200 mL de MeOH. La mezcla de reacción se calienta a reflujo en un tiempo total de 4 hrs. hasta observar la aparición de un precipitado con coloración café, el cual es el producto [RuCl₂(P(C₆H₅)₃)₃]. El esquema de reacción se muestra a continuación:

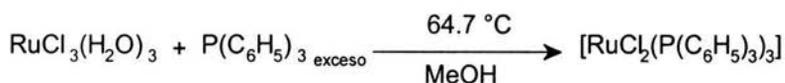


Figura 4.4.1 Esquema de reacción de la síntesis de la diclorotristrifenílfosfina de rutenio (II)

El producto obtenido se filtra y se lava varias veces con éter para eliminar el exceso de materia prima que no reacciona. En las aguas madres está disuelto el [RuCl₃(H₂O)₃], el cual le confiere una coloración azul a la disolución³⁹.

4.5 Síntesis del compuesto de coordinación de Ru (II), cloruro de pdtochlorotristrifenílfosfina de rutenio (II), [Ru(pdto)Cl(P(C₆H₅)₃)₃]

La síntesis del compuesto en estudio se realizó de acuerdo a lo descrito por Ortiz-Frade y colaboradores.⁴⁰ Se adiciona 1 mmol de pdto (0.304g) a una disolución previamente

³⁷ Stephenson, T. A., Wilkinson, J. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1966**, 28, 945-956.

³⁸ López, J., *Tesis de licenciatura: Síntesis y caracterización de compuestos de rutenio (III) con bases de Schiff tetradentadas*, UNAM, **1999**, 19.

³⁹ Mercer, E.E and Dumas, P., *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 2755-2759.

⁴⁰ Ortiz-Frade, L., Ruiz-Ramírez, L., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1825-1834.

preparada de $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$, disolviendo 1.0 mmol (0.957g) en 50 mL de MeOH. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante un tiempo de 3 hrs., hasta la aparición de el producto $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$, el cual es un precipitado amarillo. Este producto es filtrado y lavado varias veces con éter para eliminar el exceso de trifenilfosfina que no reaccionó. El proceso de purificación consiste en disolver el compuesto en CH_2Cl_2 , haciéndolo pasara a través de una columna de alúmina, empleando como eluyente una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{MeOH}$ (5:1)

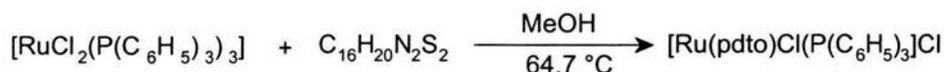


Figura 4.5.1 Esquema de reacción de la síntesis de el cloruro de pdtoclorotrifenílfosfina de rutenio (II)

4.6 Estudios de RMN

Los espectros monodimensionales de RMN de ^1H y ^{31}P se adquirieron al tiempo cero, después de veinticuatro horas, a temperatura ambiente (aprox. $25\text{ }^\circ\text{C}$) y a 10° antes de la temperatura de ebullición del respectivo disolvente deuterado. Los espectros bidimensionales se adquirieron solo a temperatura ambiente.

4.7 Estudios de conductividad

Se prepararon disoluciones 1×10^{-3} M para observar la naturaleza electrolítica del $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]\text{Cl}$ en los disolventes de trabajo. La temperatura de trabajo fue $25\text{ }^\circ\text{C}$ y se hicieron mediciones al tiempo cero y después de veinticuatro horas.

4.8 Estudios por espectroscopia UV

Se prepararon disoluciones 1×10^{-4} M del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]\text{Cl}$ en los siguientes disolventes: MeOH, CHCl_3 y MeCN. Los espectros de UV-Vis de estas disoluciones se adquirieron cada 10 minutos en un tiempo total de veinticuatro horas. La temperatura de trabajo fué $25\text{ }^\circ\text{C}$, manteniéndose constante con la ayuda de un recirculador de agua adaptado a la celda.

Análisis
de
Resultados

5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En éste capítulo se presenta el análisis de la caracterización de las materias primas y el producto en estudio; del mismo modo se muestran los análisis de cada una de las técnicas realizadas en el estudio de estabilidad en los diferentes disolventes de trabajo.

5.1 Caracterización de los ligantes y el compuesto [Ru(pdto)Cl(P(C₆H₅)₃)Cl].

5.1.1 Ligante 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano, pdto, (C₁₆H₂₀N₂S₂):

La elección del ligante pdto, Fig. 5.1, para la síntesis del compuesto de coordinación de Ru (II) se realizó en función de la propiedad que tiene en formar un quelato de gran estabilidad, ocupando así cuatro sitios de coordinación dentro del complejo octaédrico, de esta manera, la movilidad que tiene el ligante una vez coordinado al complejo es relativamente baja.

El ligante se caracterizó por medio de las técnicas: análisis elemental⁴¹, espectroscopia infrarrojo, espectroscopia UV- vis, espectrometría de masas y RMN ¹H. De estas técnicas se obtuvieron los siguientes resultados:

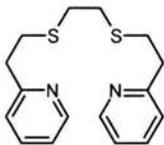


Fig. 5.1 Ligante pdto (C₁₆H₂₀N₂S₂)

	Encontrado	Calculado	% Error
%C	62.7424	63.1579	0.65
%H	6.7215	6.5789	2.17
%N	9.2255	9.2105	0.16
%S	21.2292	21.05263	0.84

Tabla 5.1 Resultados del análisis elemental del ligante pdto

PM = 304.475 g mol⁻¹

⁴¹ Brown, T., Química la Ciencia Central, 5ª ed., Prentice-Hall Hispanoamericana, México 1993, pp. 88.

En el espectro de IR, Fig. 5.2, podemos observar las vibraciones más importantes que me permiten clasificar al ligante dentro del tipo N_2S_2 , tal como se muestra a continuación:

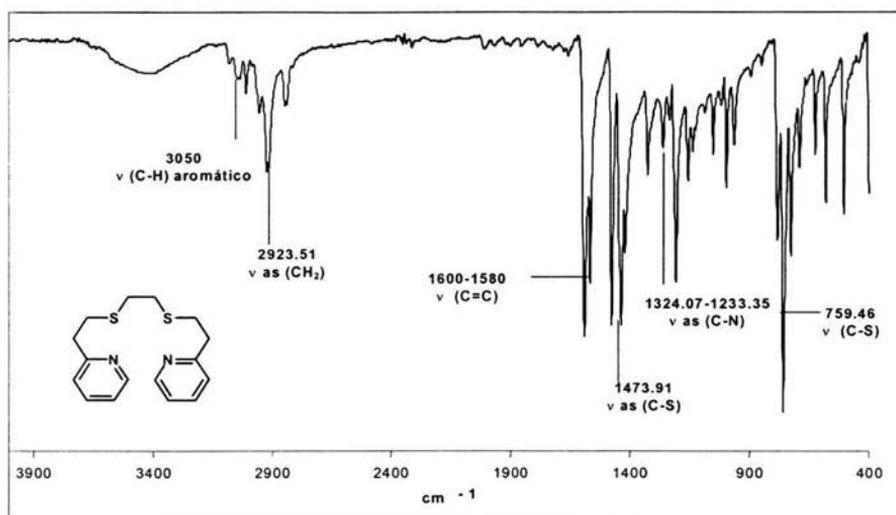


Fig. 5.2 Espectro de IR en KBr, del ligante pdto

El espectro de UV-Vis, Fig. 5.3, se adquirió en metanol a una concentración de 5×10^{-5} M. En éste, se pueden observar dos valores máximos, uno de ellos se muestra en 214 nm y señala que se trata de una transición del tipo $n \rightarrow \pi^*$, al mismo tiempo se observa en 262 nm una transición del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, ambas corresponden al sistema aromático de la piridina.⁴² Para calcular los valores de ϵ_{max} , es necesario emplear la ecuación de Lambert-Beer, la cual se expresa como:

$$A = \epsilon_{max} \ell C$$

Sistema	λ_{max}	ϵ_{max}	Transición electrónica
Pdto	214	19024	$n \rightarrow \pi^*$,
	262	21960	$\pi \rightarrow \pi^*$,

⁴² Silverstein, R., Spectrometric identification of organic compounds, 6th ed., J. Wiley, New York 1998, 56

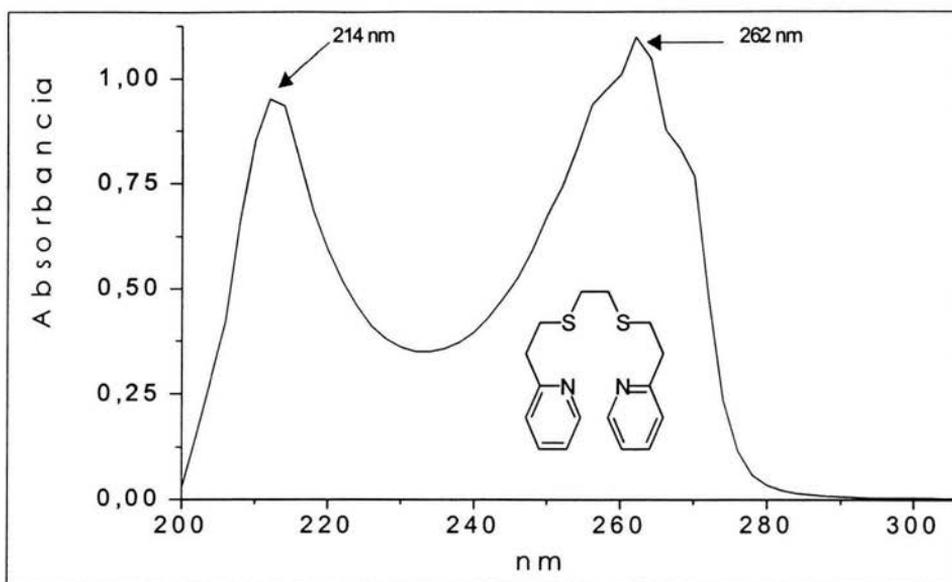


Fig. 5.3 Espectro de UV-Vis en metanol del ligante ptdo $5 \times 10^{-5} \text{ M}$

El ligante libre es una molécula simétrica, Fig. 5.4, por lo que en los espectros de RMN se asignan integrales con valor de dos para los protones equivalentes. Del análisis de RMN ^1H se obtuvieron los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento para cada uno de los protones Tabla 5.2. Las asignaciones de ^{13}C , se conocen de trabajos anteriores realizados en el grupo de trabajo, por lo que no fué necesario la adquisición nuevamente de un espectro de ^{13}C .

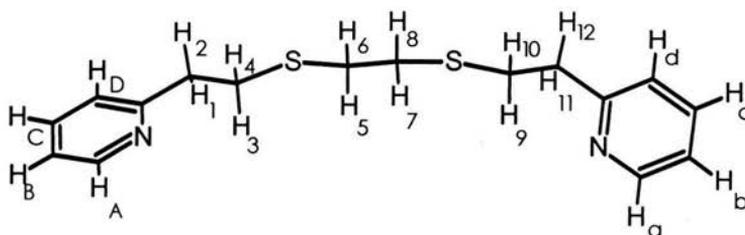


Fig. 5.4 Esquema de las asignaciones para los H en el ptdo

H _i	Multiplicidad	δH _i (ppm)	J _{iA, ia} (Hz)	J _{iB, ib} (Hz)	J _{iC, ic} (Hz)	J _{iD, id} (Hz)
A, a	Doble de doble	8.48	_____	4.503	0.9006	_____
B, b	Triplete dobleteado	7.17	4.503	_____	7.505	1.501
C, c	Doble de doble de doble de doble	7.67	0.9006	7.505	_____	9.006
D, d	Doble de doble	7.24	_____	1.501	9.006	_____

Tabla 5.2 Valores de desplazamientos químicos, δH_i (ppm), y constantes de acoplamiento, J (Hz), de los anillos aromáticos en el ligante pdto

Al analizar la región alifática se observó que el espectro tiene un comportamiento de segundo orden, por lo que se realizó una simulación del espectro teórico a partir del espectro experimental, por medio del programa g-NMR. Este análisis se hizo con el propósito de mostrar que si los resultados de la Tabla 5.2 fueran correctos, el análisis de la simulación debería de reproducir los mismos resultados, pero no es así, debido a que en ambos casos se proponen dos tipos de sistemas diferentes. Los resultados obtenidos de la simulación, confirman que el sistema es de segundo orden y el sistema que mejor describe los resultados experimentales en comparación con los teóricos, es un sistema del tipo AA'BB'WXYZ.

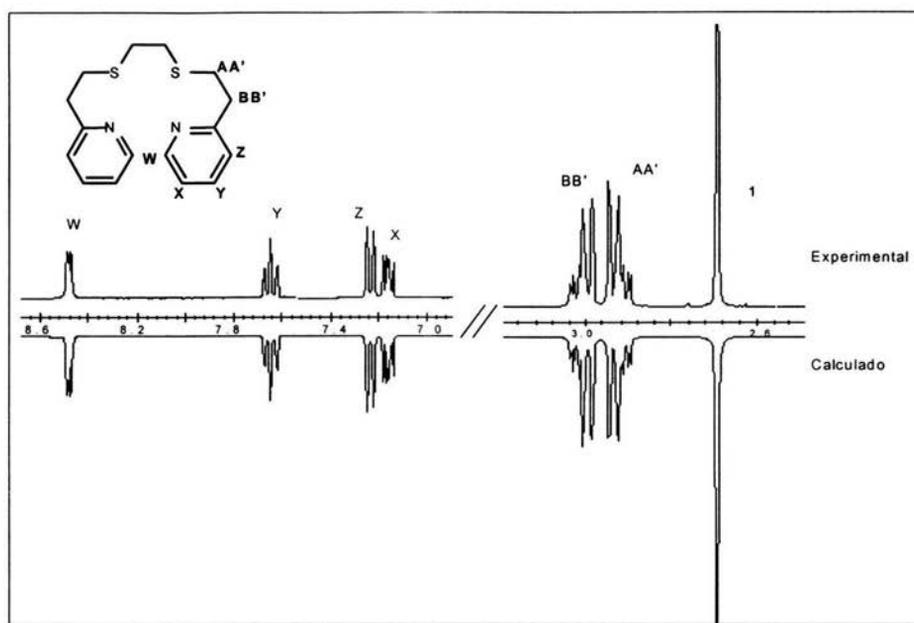


Fig. 5.5 Esquema del espectro del ligante experimental de RMN ^1H del ligante ptdo, comparado con el espectro simulado por el programa *gNMR*.

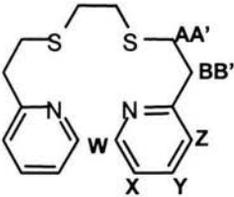
	Valor de la integral	δ (ppm)	1	A	A'	B	B'	X	W	Y
	1	2.691								
	A	2.926	0							
	A'	2.926	0	-20.16						
	B	3.006	0	7.13	7.74					
	B'	3.008	0	7.96	6.86	-20.16				
	W	8.477	0	0	0	0.03	-0.03			
	X	7.159	0	0	0	0	0	4.87		
	Y	7.646	0	0	0	0	0	1.85	7.61	
	Z	7.233	0	0	0	0	0	1	1.11	7.72

Tabla 5.3 Valores de desplazamientos químicos, δH , (ppm), y constantes de acoplamiento, J , (Hz), obtenidas de la simulación, proponiendo un sistema del tipo AA'BB'WXYZ.

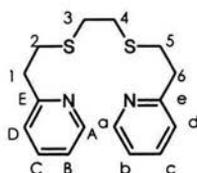


Fig. 5.6 Esquema de las asignaciones para los C en el ptdo

C _i	δ C _i (ppm)
A, a	149.14
B, b	121.22
C, c	136.21
D, d	123.04
E, e	160.04
1, 6	37.97
2, 5	31.67
3, 4	30.90

Tabla 5.4 Valores de desplazamientos químicos, δC_i (ppm) en el ligante ptdo.

Del análisis de espectroscopia de masas, Fig. 5.7 se puede observar que por el método de FAB+ el pico de 305 es el M+1, ya que el peso molecular del ligante es 304, además se muestra en forma esquemática las propuestas para las fragmentaciones más importantes.

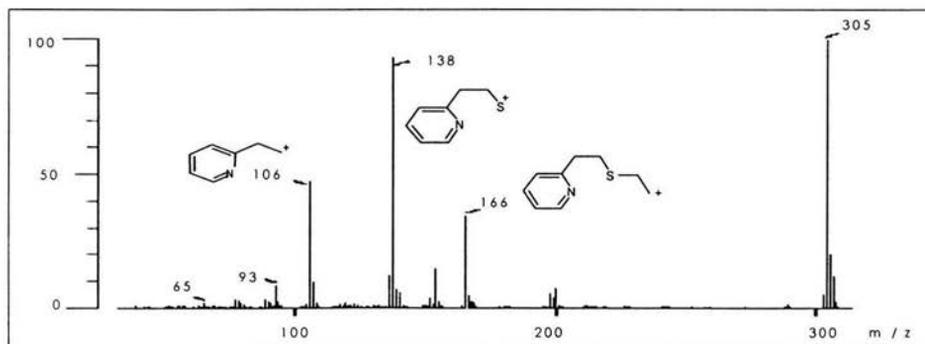
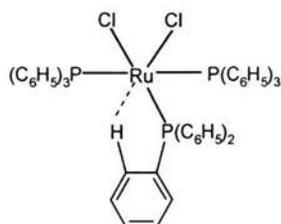


Fig. 5.7 Espectro de masas por el método de (FAB+) para el ligante ptdo.

5.1.2 Ligantes cloruro y trifenilfosfina

De acuerdo con los antecedentes, la $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$, Fig. 5.8, es una de las materias primas más empleadas en la síntesis de complejos de coordinación de Ru (II), y en este caso en particular también nos fue útil porque de ésta provienen los ligantes cloruro y trifenilfosfina, que están coordinados en el complejo de estudio. De acuerdo con el análisis elemental los resultados son los siguientes:



	Encontrado	Calculado	% Error
%C	67.3638	67.6409	0.41
%H	4.7579	4.6973	1.29

Fig. 5.8 $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$
PM = 958.832 g mol⁻¹

Tabla 5.5 Resultados del análisis elemental de la materia prima de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$

Por medio del espectro de IR, Fig. 5.9, fue posible identificar las bandas características para la vibración $\nu\text{P-C}$, ya que ésta me dice si la fosfina está coordinada al ligante.

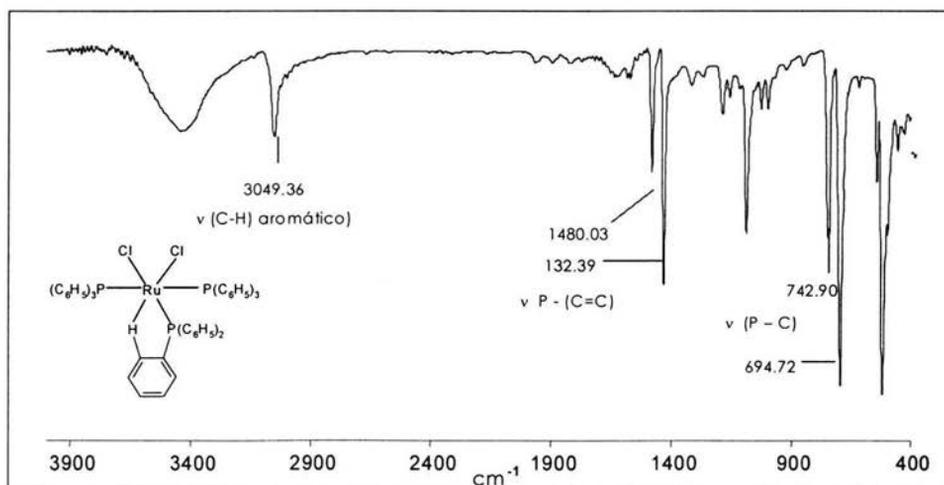


Fig. 5.9 Espectro de IR en KBr, del ligante $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$

El espectro de UV-Vis, Fig. 5.10, se adquirió en metanol a una concentración de 1×10^{-5} M. La principal información que me proporciona es que el Ru está coordinado a los ligandos cloruro y trifenilfosfina, el máximo en 258 nm con un valor de $\epsilon = 9.45 \times 10^3$ me indica una transición de transferencia de carga (MLCT) del tipo $d - \pi^*$.

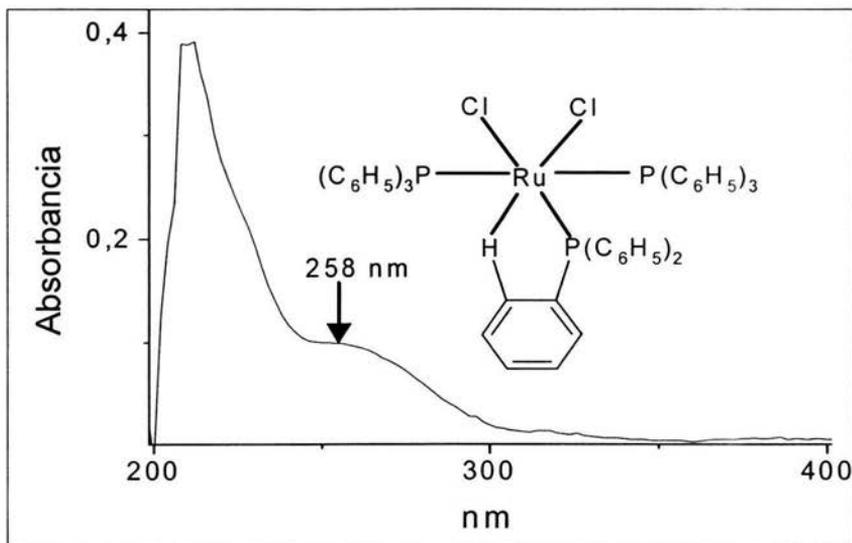
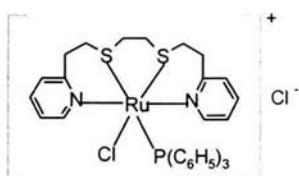


Fig. 5.10 Espectro de UV vis 1×10^{-5} M en metanol de la materia prima Ru (II) $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$

Con el análisis elemental y el espectro de IR fue suficiente para poder concluir que la materia prima estaba en condiciones óptimas para emplearse en la síntesis del complejo de coordinación de Ru (II).

5.1.3 Caracterización del compuesto de coordinación de Ru (II), cloruro de pdtochlorotrifenílfosfina de rutenio (II), $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$:

La primera técnica de análisis realizada para caracterizar el complejo iónico, Fig. 5.11, fue el análisis elemental, para tener una idea aproximada de que el peso molecular del compuesto sintetizado se acercaba al valor teórico.



	Encontrado	Calculado	% Error
% C	55.2756	55.2846	0.02
% H	4.7420	4.7425	0.01
% N	3.7899	3.7940	0.1

Fig. 5.11 $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$

Tabla 5.6 Resultados del análisis elemental del compuesto de coordinación $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$

PM = 738.376 g mol⁻¹

En el espectro de IR, Fig. 5.12 se puede observar que la trifenílfosfina sigue coordinada y que existen sistemas aromáticos, pertenecientes a la trifenílfosfina y al pdto ahora coordinado.

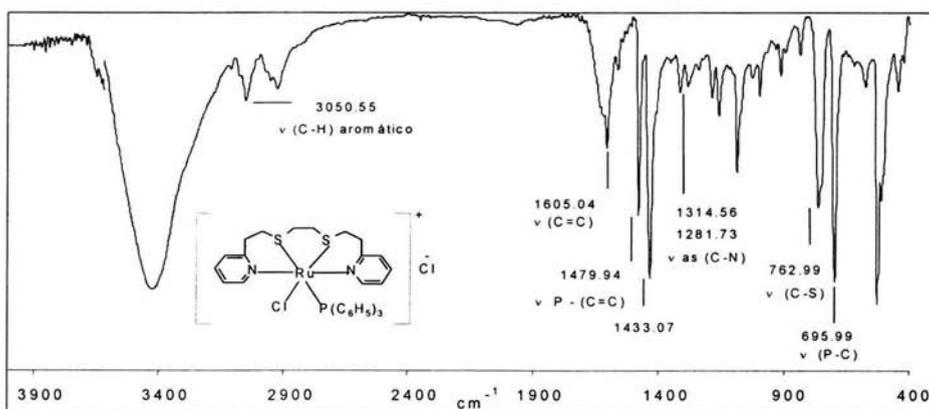


Fig. 5.12 Espectro de IR en KBr, del compuesto de coordinación de Ru (II) $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$

El espectro de UV- vis, Fig. 5.13 se adquirió en metanol a una concentración 1×10^{-4} M, de aquí se observan transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, pertenecientes al sistema aromático del ligante y transiciones MLCT del tipo $d \rightarrow \pi^*$, características del metal coordinado al ligante.

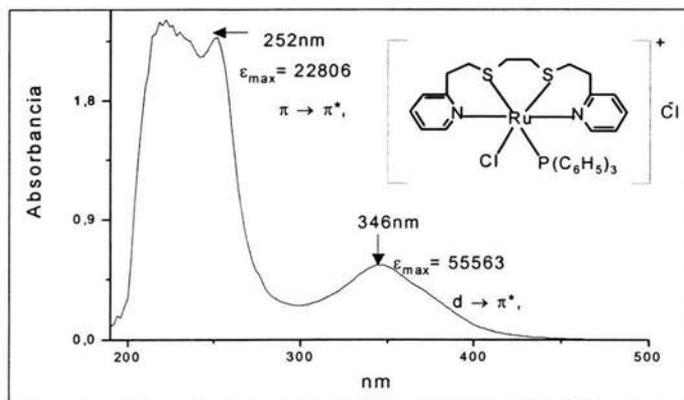


Fig. 5.13 Espectro de UV-Vis en metanol del $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$

en una concentración 1×10^{-4} M

Del análisis por espectrometría de masas, por el método de (FAB)⁺, el cual me permite identificar directamente la parte cargada de un compuesto iónico, se puede observar el fragmento del ión cargado positivamente en 703 m/z, Fig. 5.14. Haciendo una simulación del fragmento esperado se observa que tanto el espectro experimental como el simulado, Fig. 5.15, cumplen con la distribución isotópica esperada.

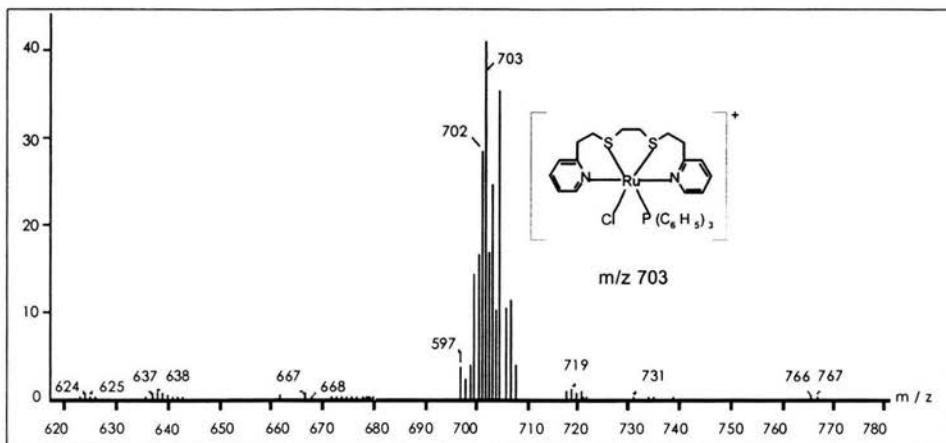


Fig. 5.14 Espectro de masas, obtenido por el método de (FAB⁺), del complejo iónico
 $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$

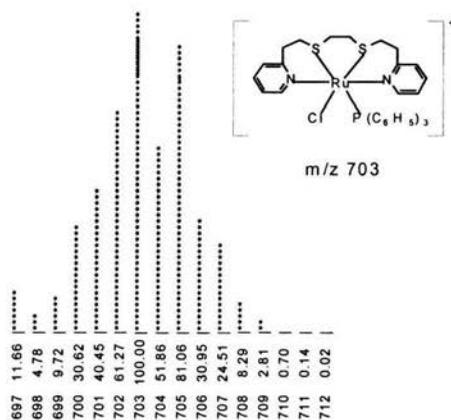


Fig. 5.15 Patrón isotópico simulado para la fragmentación del complejo iónico
 $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$.

Antes de realizar una caracterización por RMN de ^1H , ^{31}P , y ^{13}C , se determinó la conductividad del complejo en disolución, ya que al ser de naturaleza iónica, se espera que tenga la capacidad de conducir electricidad en disolución. El disolvente empleado en este estudio fue metanol y la concentración de trabajo fue 1×10^{-3} M. De esta

manera se pudo calcular la conductividad molar (Λ) de la disolución y se comparó con el valor esperado para un electrolito del tipo 1:1. Tabla 5.7.

Disolvente	C (mol L ⁻¹)	κ (10 ⁻⁶ S cm ⁻¹)	$\Lambda = \kappa / C$ (S mol ⁻¹ cm ²)	Intervalo esperado para Λ	Tipo de electrolito
Metanol	1 X 10 ⁻³	86.1	86.1	80 - 115	1:1

Tabla 5.7 Valores de conductividad específica (κ) y molar (Λ) obtenidos para el complejo iónico
[Ru(pdto)Cl(P(C₆H₅)₃)]Cl

De acuerdo con estos resultados se comprueba que la naturaleza electrolítica del complejo es del tipo 1:1, donde el ion cloruro Cl⁻, está actuando como el contraión del complejo catiónico de rutenio (II), [Ru(pdto)Cl(P(C₆H₅)₃)]⁺.

Para finalizar la caracterización del complejo iónico [Ru(pdto)Cl(P(C₆H₅)₃)]Cl los análisis por la técnica de RMN permitieron conocer los valores de desplazamiento químico de cada carbono y protón en concordancia con la estructura de rayos X reportada.⁴³

5.1.4 Espectros de RMN ¹H del complejo [Ru(pdto)Cl(P(C₆H₅)₃)]Cl

Todos los espectros que se muestran en esta sección del análisis de resultados fueron adquiridos en un equipo de RMN, marca BRUKER, a 500.13 MHz.

Antes de comenzar con el análisis es importante mencionar que todos estos experimentos fueron realizados con el fin de asignar por la técnica de RMN cada uno de los desplazamientos químicos que presentan los diferentes núcleos de protón y carbono en el complejo, para poder cumplir con el objetivo de tener una idea clara, del comportamiento químico del complejo en disolución, en diferentes disolventes.

La manera en como son presentados los resultados a continuación, es de acuerdo al tipo de experimento y disolvente de trabajo, mostrándose en el orden siguiente:

⁴³ Ortiz-Frade, L.A., Ruiz-Ramírez, L., González, I., *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 1825-1834.

acetonitrilo, metanol y cloroformo. La razón por la cual se presentan primero los resultados del estudio en acetonitrilo es porque ya se tienen una referencia del comportamiento del complejo en este disolvente, como se mencionó en los antecedentes el complejo sufre un proceso de sustitución de los ligantes monodentados por dos moléculas de acetonitrilo, de esta manera lo siguiente es observar si en metanol y cloroformo el compuesto también atraviesa por un proceso de sustitución.

5.1.4.1 Acetonitrilo

5.1.4.1.1 Experimento COSY

De este experimento se pudieron asignar sólo las correlaciones H-H a 2 y 3 enlaces de distancia, tanto para la parte aromática como para la parte alifática.

La Fig. 5.16 muestra el espectro COSY del complejo. El trazo de cuadrados, permite tener una idea de cuales son los protones que tienen un acoplamiento a 2 y 3 enlaces de distancia.

acetonitrilo, metanol y cloroformo. La razón por la cual se presentan primero los resultados del estudio en acetonitrilo es porque ya se tienen una referencia del comportamiento del complejo en este disolvente, como se mencionó en los antecedentes el complejo sufre un proceso de sustitución de los ligantes monodentados por dos moléculas de acetonitrilo, de esta manera lo siguiente es observar si en metanol y cloroformo el compuesto también atraviesa por un proceso de sustitución.

5.1.4.1 Acetonitrilo

5.1.4.1.1 Experimento COSY

De este experimento se pudieron asignar sólo las correlaciones H-H a 2 y 3 enlaces de distancia, tanto para la parte aromática como para la parte alifática.

La Fig. 5.16 muestra el espectro COSY del complejo. El trazo de cuadrados, permite tener una idea de cuales son los protones que tienen un acoplamiento a 2 y 3 enlaces de distancia.

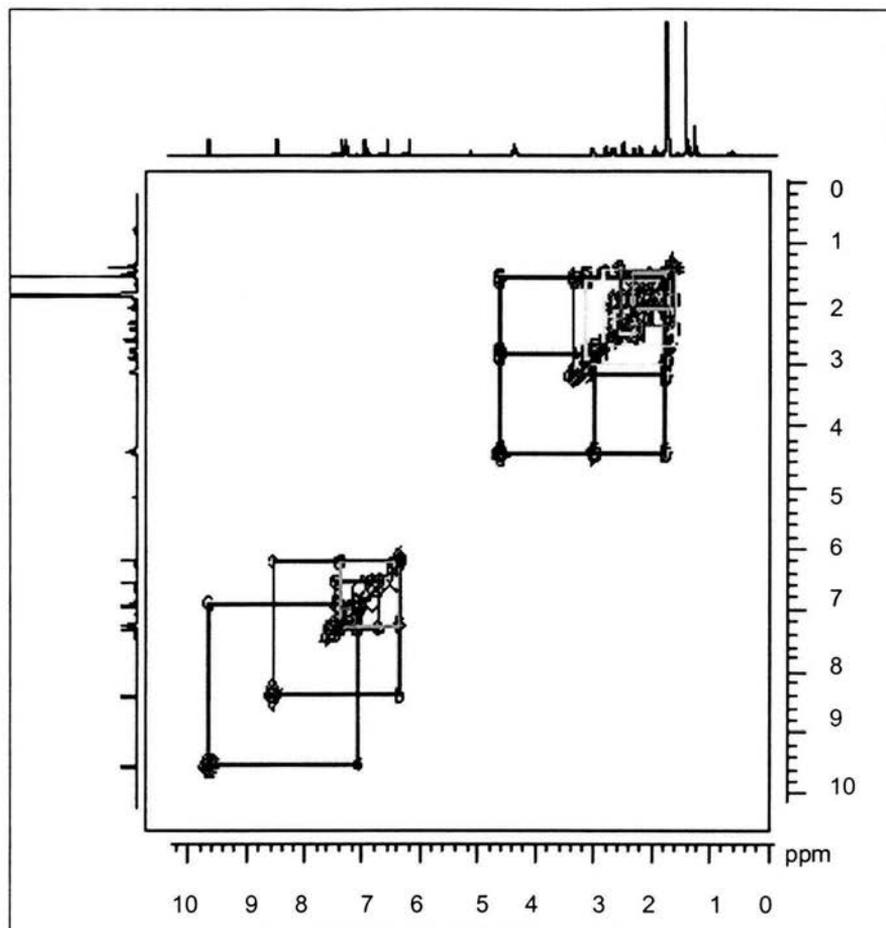


Fig. 5.16 Espectro COSY del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$, adquirido en $\text{MeCN}-d_3$

La Fig. 5.17 es una ampliación de la región alifática del complejo y la Tabla 5.8 resume la información obtenida de este espectro. Las señales de la región alifática se encuentran numeradas mientras que en el región aromática, los protones pertenecientes a los anillos piridínicos, se encuentran identificados por medio de la asignación de letras.

En el espectro en una dimensión de ^1H se encontró que en la región alifática sólo la señal asignada como 11 y 12 integra para dos protones, mientras que las demás integran para uno.

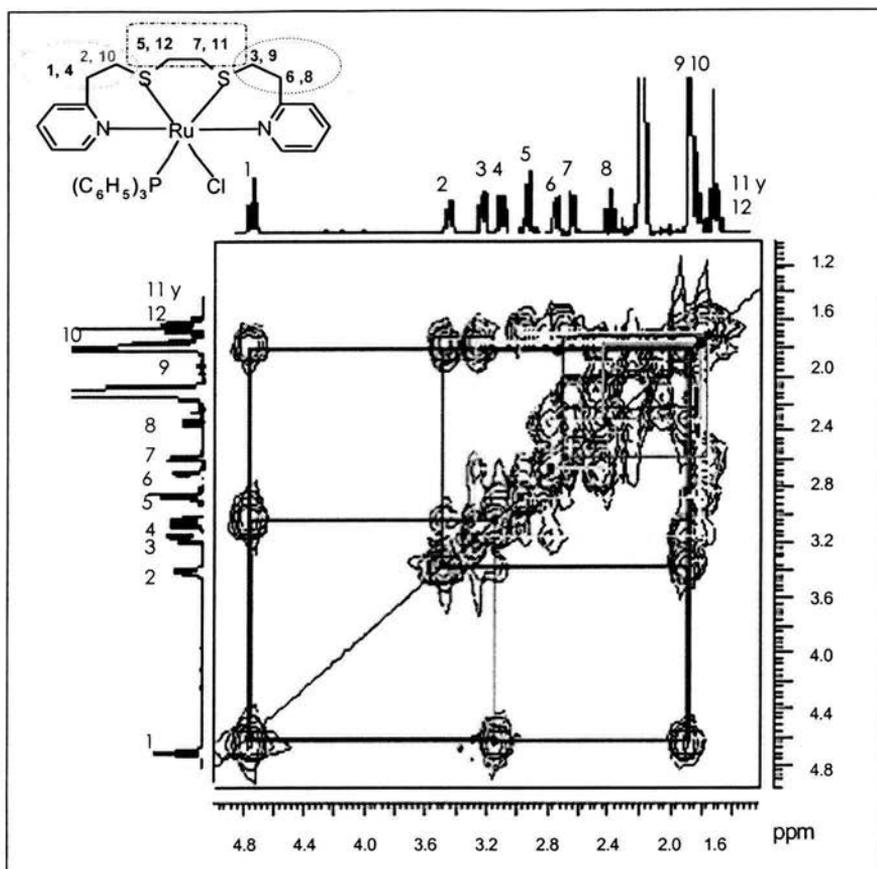


Fig. 5.17 Expansión del espectro COSY en la región alifática. Disolvente: MeCN - d_3 .

La primer información hasta el momento es la confirmación de tres sistemas alifáticos químicamente diferentes.

Sistema	H _{i,j}	Acoplado a H _{k,l}
1, 2, 4, 10	1, 2	4, 10
5, 7, 11, 12	5, 7	11 y/ o 12
3, 6, 8, 9	3, 6	8, 9

Tabla 5.8 Acoplamientos a 2 y 3 enlaces de distancia en la región alifática.

Disolvente: MeCN - d_3 .

La expansión del espectro en la región aromática se muestra en la Fig. 5.18 y la Tabla 5.9 resume la información obtenida del espectro. La naturaleza química de los anillos piridínicos en el complejo es diferente, ya que uno de ellos se encuentra trans a la fosfina, es por esta razón que en RMN se pueden distinguir fácilmente los dos anillos aromáticos.

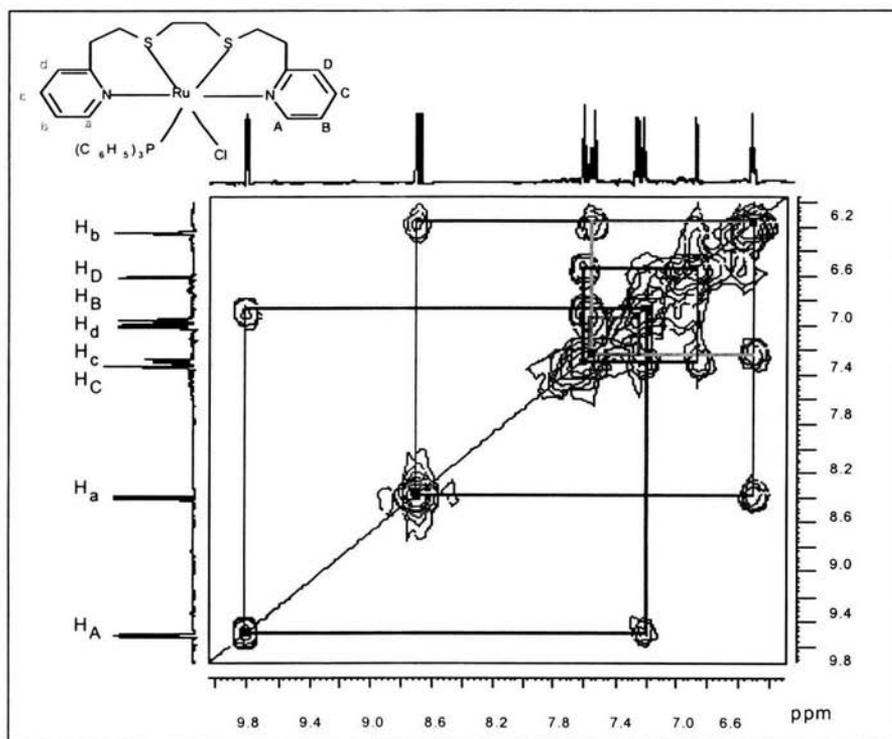


Fig. 5.18 Expansión del espectro COSY en la región aromática. Disolvente: MeCN - d_3 .

Anillo	H_i	Acoplado a H_j	H_i	Acoplado a H_j
A, B, C, D	B	A, C	C	D
A, b, C, d	b	a, c	c	d

Tabla 5.9 Acoplamientos a 2 y 3 enlaces de distancia en la región aromática.

Disolvente: MeCN - d_3 .

Los resultados que se muestran en las siguientes tablas resumen la información obtenida en la región aromática del espectro COSY y el espectro en una dimensión de ^1H .

H_i	Multiplicidad	δH_i (ppm)	J_{iA} (Hz)	J_{iB} (Hz)	J_{iC} (Hz)	J_{iD} (Hz)
A	Doble de doble	9.821	_____	6.0866	1.3554	_____
B	Triplete dobleteado	7.2270	8.0021	_____	1.5004	_____
C	Doble de doble de doble	7.6192	_____	1.5904	_____	7.5620
D	Doble de doble	6.8736	_____	1.4554	7.7670	_____

Tabla 5.10 Desplazamientos químicos δH (ppm) y constantes de acoplamiento J (Hz) para uno de los anillos aromáticos. Disolvente: MeCN- d_3 .

El orden de desplazamiento químico para este sistema es: $\delta H_A > \delta H_C > \delta H_B > \delta H_D$.

H_i	Multiplicidad	δH_i (ppm)	J_{ia} (Hz)	J_{ib} (Hz)	J_{ic} (Hz)	J_{id} (Hz)
a	Doblete	8.7077	_____	6.0416	_____	_____
b	Triplete dobleteado	6.5174	7.3919	_____	1.4904	_____
c	Doble de doble de doble	7.5614	_____	1.5554	_____	7.6020
d	Doble de doble	7.2689	_____	1.3554	7.6920	_____

Tabla 5.11 Desplazamientos químicos δH (ppm) y constantes de acoplamiento J (Hz) para el segundo anillo aromático. Disolvente: MeCN- d_3 .

En este sistema el orden de desplazamiento químico es: $\delta H_a > \delta H_c > \delta H_d > \delta H_b$.

En ambas tablas se puede observar que no hay una correspondencia directa entre las constantes de acoplamiento para los sistemas equivalentes, en otras palabras la J_{AB} es diferente a la J_{BA} , lo que indica en primer instancia que hace falta considerar que pueden existir más interacciones, tal vez a más de 3 enlaces de distancia, ya que los anillos aromáticos presentan interacción espacial con los sistemas alifáticos.

Para confirmar esta primer hipótesis, se realizó un experimento ROESY, para ver los acoplamientos espaciales existentes en el complejo, pero antes de mostrar estos resultados un experimento TOCSY ayudo a definir los sistemas de espín presentes, esta información al compararse con los resultados obtenidos del experimento COSY permite de manera definitiva concluir que protones pertenecen a cada sistema alifático y aromático.

5.1.4.1.2 Experimento TOCSY

El experimento TOCSY permite identificar los sistemas de espín que hay en una molécula; de acuerdo con la estructura química del complejo, a partir de este experimento se espera obtener 3 sistemas de espín para la región alifática y 2 sistemas de espín para la región aromática.

Los espectros obtenidos fueron tratados con el programa Mestrec nd, para tener una mejor resolución de los mismos y mostrar con más claridad la información que proporciona cada experimento de RMN ^1H .

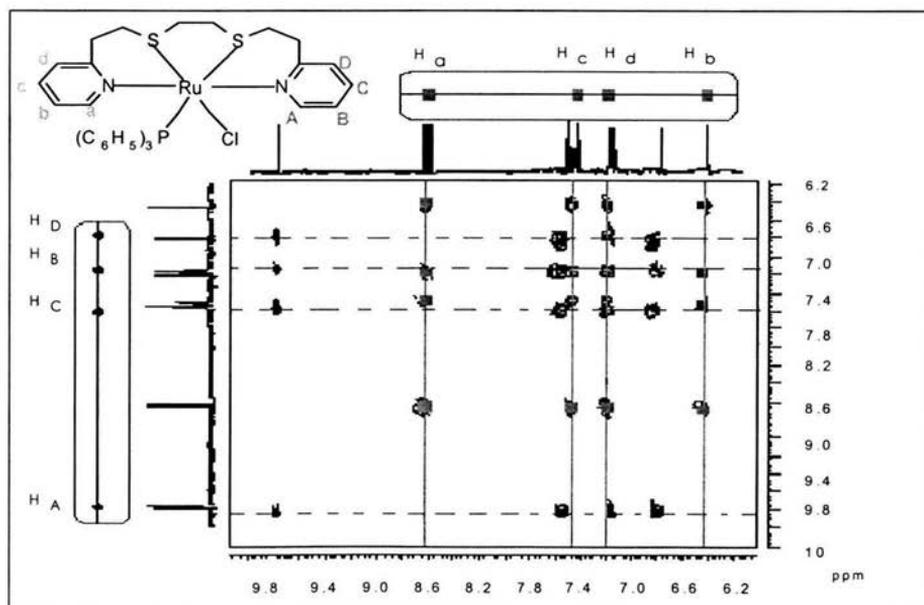


Fig. 5.19 Expansión de la región aromática del espectro TOCSY. Disolvente: MeCN - d_3

Cómo se puede observar en la expansión de la región aromática Fig. 5.19, hay 2 sistemas de espín, esto corrobora la información obtenida del espectro COSY. Los sistemas de espín los distingo por el trazo de líneas punteadas horizontales y líneas verticales, además de que puedo observar que sobre las líneas hay 4 manchas del mismo tipo que se reproducen en ambas dimensiones, los cuadrados y círculos sobre las manchas indican que hay 4 protones en cada uno de los dos anillos aromáticos en el complejo, donde cada anillo es un sistema. Sobre la diagonal pueden comprobarse las 8 señales que pertenecen a ambos anillos aromáticos.

En la Fig. 5.20 se puede observar que en la región alifática existen 3 sistemas de espín, los cuales se identifican a través del trazo de tres cuadrados, y sobre la diagonal pueden observarse 11 señales, las cuales corresponden a todos los protones alifáticos del sistema ya que la señal 11 y 12 integra para dos protones.

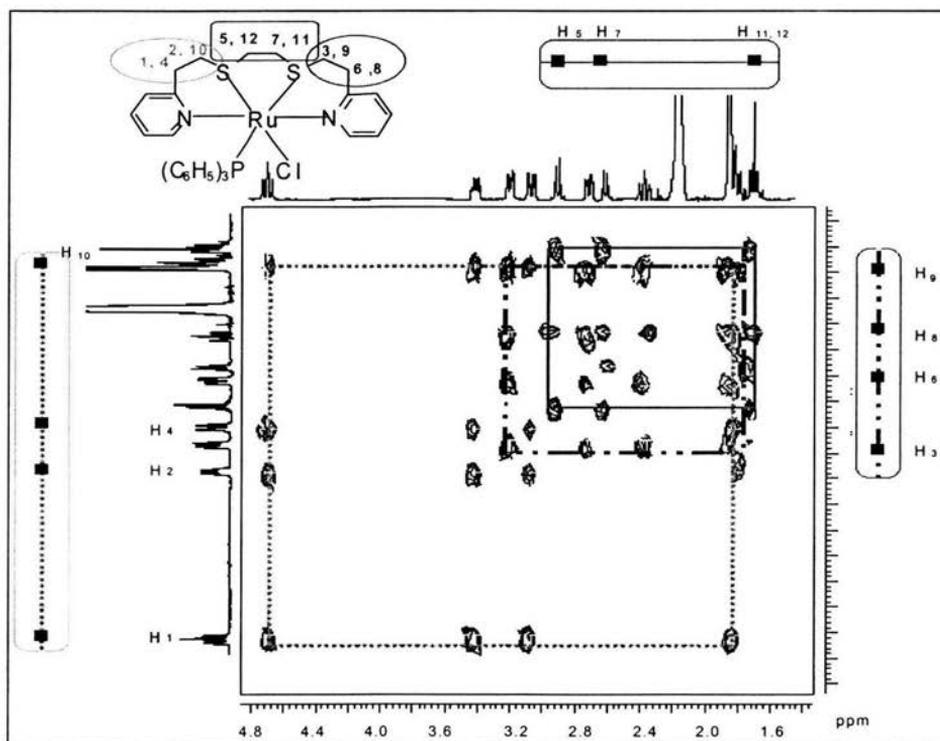


Fig. 5.20 Expansión del espectro TOCSY en la región alifática. Disolvente: MeCN -d3

Los tres sistemas de espín se identifican como los sistemas: (H1, H2, H4, H10), (H3, H6, H8, H9) y (H5, H7, H11, H12). Esta numeración concuerda con la información preliminar obtenida del espectro COSY.

Una vez identificados los sistemas de espín, la interpretación del espectro del experimento ROESY resultara menos complicada y permitirá finalizar la caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$.

5.1.4.1.3 Experimento HMQC

Este experimento muestra los acoplamientos a un enlace de distancia entre carbón y protón, de esta manera es posible conocer la pareja de protones que están enlazados a un solo carbón, en ambas regiones, alifática y aromática.

En el espectro de la Fig. 5.21 se observan los acoplamientos H-C de la región alifática del complejo y la Tabla 5.12 resume la información obtenida del mismo.

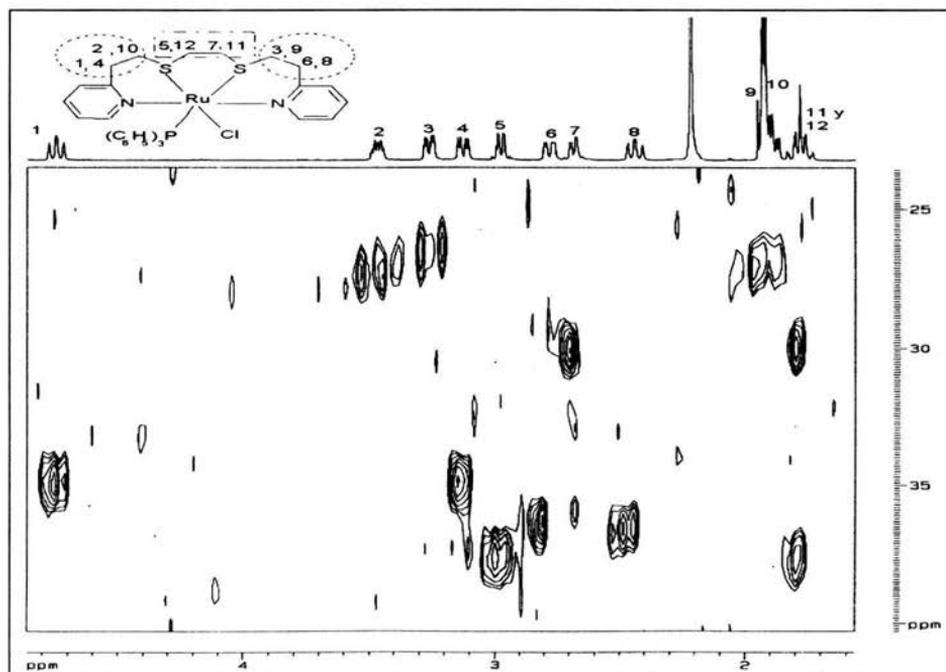


Fig. 5.21 Expansión de la región alifática del espectro HMQC. Disolvente: $\text{MeCN}-d_3$

Protones	Hi	δ Hi (ppm)	δ C (ppm)
(1, 4)	1	4.75	35
	4	3.15	
(2, 10)	2	3.5	27.3
	10	1.9	
(3, 9)	3	3.3	26.4
	9	1.95	
(6, 8)	6	2.8	36.3
	8	2.45	
(5, 12)	5	3.0	37.5
	12	1.8	
(7, 11)	7	2.7	30
	11	1.8	

Tabla 5.12 Desplazamientos en MeCN $-d_3$ (ppm) de H y C en la región alifática del complejo
 $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$

La expansión de la región aromática se puede observar en la Fig. 5.22 y en la Tabla 5.13 se detalla cada uno de los desplazamientos de ambos núcleos.

Anillo	Hi	δ Hi (ppm)	δ C (ppm)
(A, B, C, D)	A	9.8	157
	B	7.2	123
	C	7.7	129
	D	6.9	126
(a, b, c, d)	a	8.6	160
	b	6.5	122
	c	7.5	138
	d	7.3	127

Tabla 5.13 Desplazamientos en MeCN $-d_3$ (ppm) de H y C en la región aromática del complejo
 $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$.

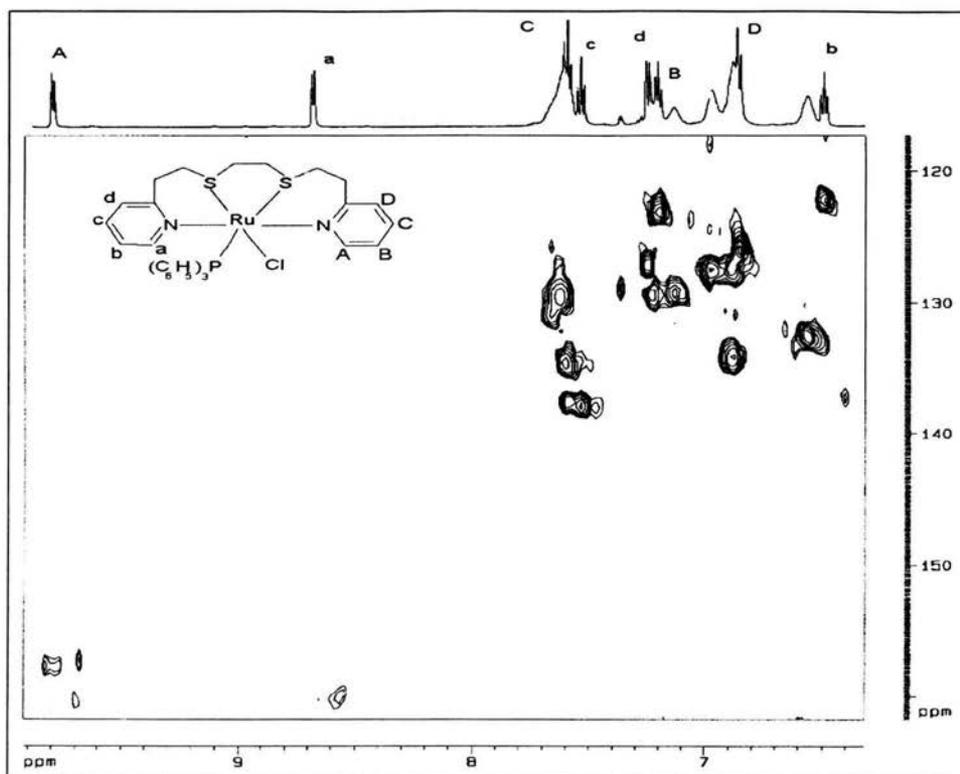


Fig. 5.22 Expansión de la región aromática del espectro HMQC. Disolvente: MeCN - d_3

Con estos resultados será más fácil localizar los acoplamientos espaciales que tienen algunos protones alifáticos con cada anillo aromático.

5.1.4.1.4 Experimento ROESY

Debido a que el complejo en estudio no es una molécula simétrica,⁴⁴ este experimento es de suma importancia, ya que la principal información que proporciona son los acoplamientos espaciales en todo el sistema, en otras palabras, podrán distinguirse los acoplamientos que tienen los protones alifáticos con los anillos aromáticos.

⁴⁴ Ver estructura de rayos X en la sección: Antecedentes, pág.

El primer espectro que se muestra es el de la región alifática acoplada a los anillos aromáticos.

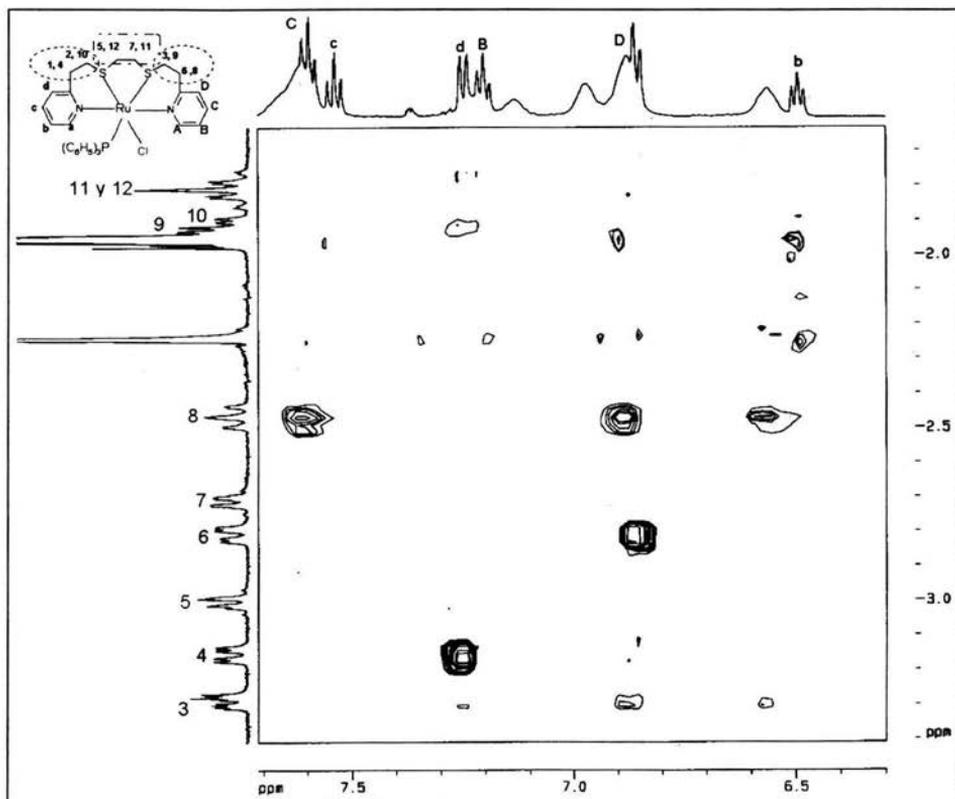


Fig. 5.23 Espectro ROESY de la región alifática acoplada a los anillos aromáticos. Disolvente: MeCN- d_3 .

La Tabla 5.14 muestra el resumen de los acoplamientos mostrados en la figura anterior.

H alifático	Acoplado a H aromático
4 y 10	d
8	C y D
6, 3 y 9	D

Tabla 5.14 Acoplamientos entre los H alifáticos y los H aromáticos del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$.

Con esta información se comprueba la hipótesis de que cada anillo aromático está acoplado a un sistema alifático diferente.

La apreciación de los acoplamientos espaciales, no es tan clara en los siguientes espectros y esto es de esperarse, ya que como se mencionó al principio del análisis, el compuesto entra en un equilibrio de sustitución con el disolvente y esto trae consigo un grado de dificultad en la interpretación.

Los acoplamientos entre los anillos aromáticos se muestran a continuación en la Fig. 5.24.

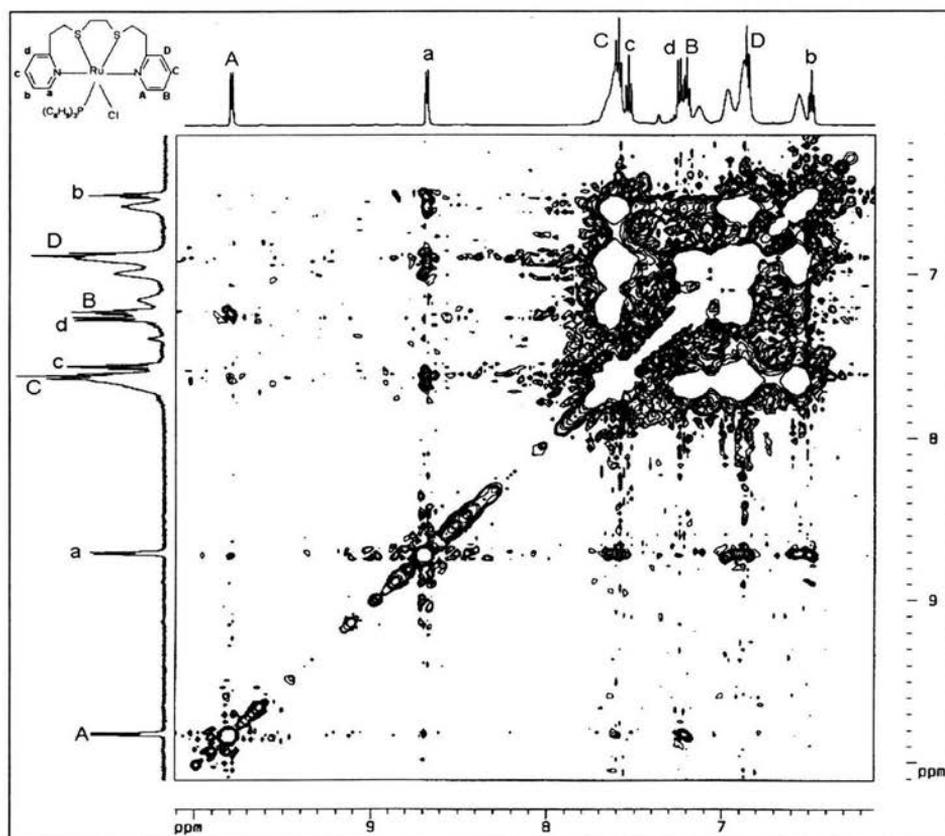


Fig. 5.24 Expansión de la región aromática del espectro ROESY. Disolvente: MeCN- d_3 .

En este espectro se puede comprobar que los anillos aromáticos son independientes entre ellos mismos, es decir, solamente hay acoplamientos espaciales entre los protones de un mismo anillo.

Los acoplamientos entre los sistemas alifáticos se aprecian a continuación en la Fig. 5.25.

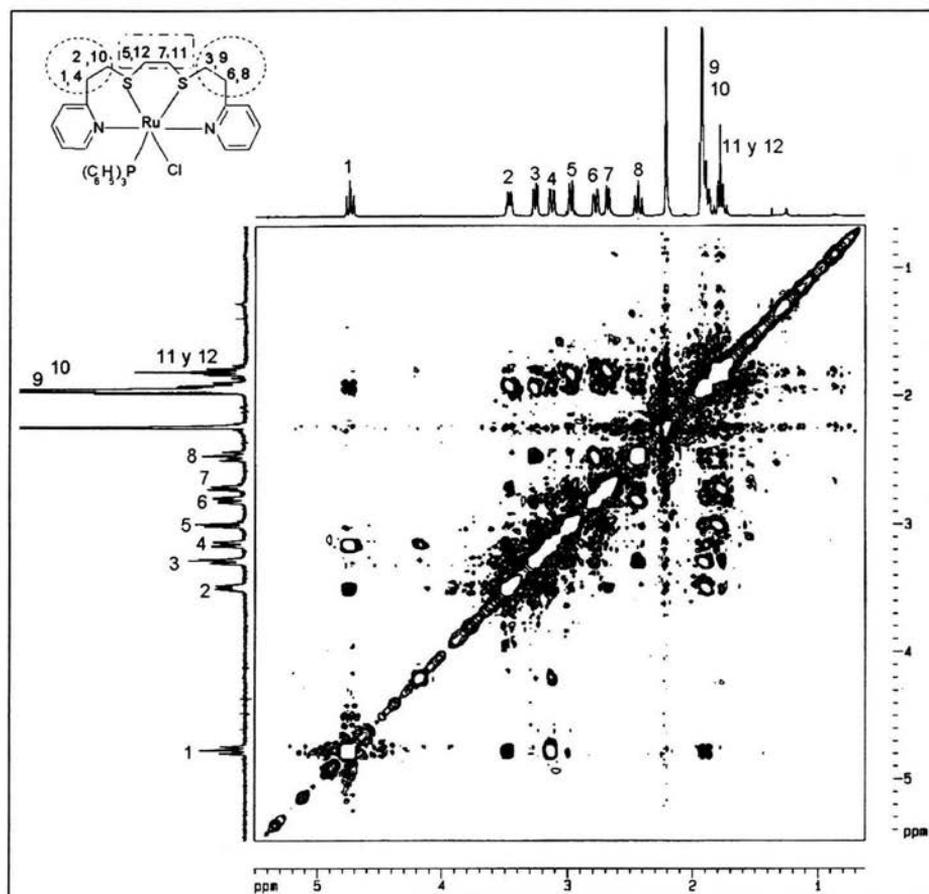


Fig. 5.25 Expansión de la región alifática del espectro ROESY. Disolvente: MeCN - d_3 .

La Tabla 5.15 pretende mostrar a través de diferentes colores los tres sistemas alifáticos, identificados ya anteriormente como [(1, 4), (2, 10)], [(3, 9), (6, 8)] y [(5, 12), (7, 11)], para que de esta manera puedan correlacionarse con los acoplamientos

encontrados de la Fig. 5.25 y sea más práctico distinguir a cada sistema para su final asignación.

H _i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1		X		X						X		
2	X			X			X			X		
3						X		X	X			
4	X	X								X		
5							X		X		X	X
6			X					X	X			
7		X			X					X	X	X
8			X			X			X			
9			X		X	X		X			X	
10	X	X		X			X					X
11					X		X		X			
12					X		X			X		

Tabla 5.15 Acoplamientos espaciales encontrados en los sistemas alifáticos del complejo.

Disolvente: MeCN-*d*3.

Los espectros anteriores permiten finalizar la caracterización del complejo [Ru(pdto)Cl(P(C₆H₅)₃)]Cl por la técnica de RMN en MeCN -*d*3. a una temperatura de 292 K.

Sobre el diagrama ORTEP de la estructura de rayos X se indica en cada protón la nomenclatura seguida durante todo el análisis, para que pueda verificarse con los resultados presentados.

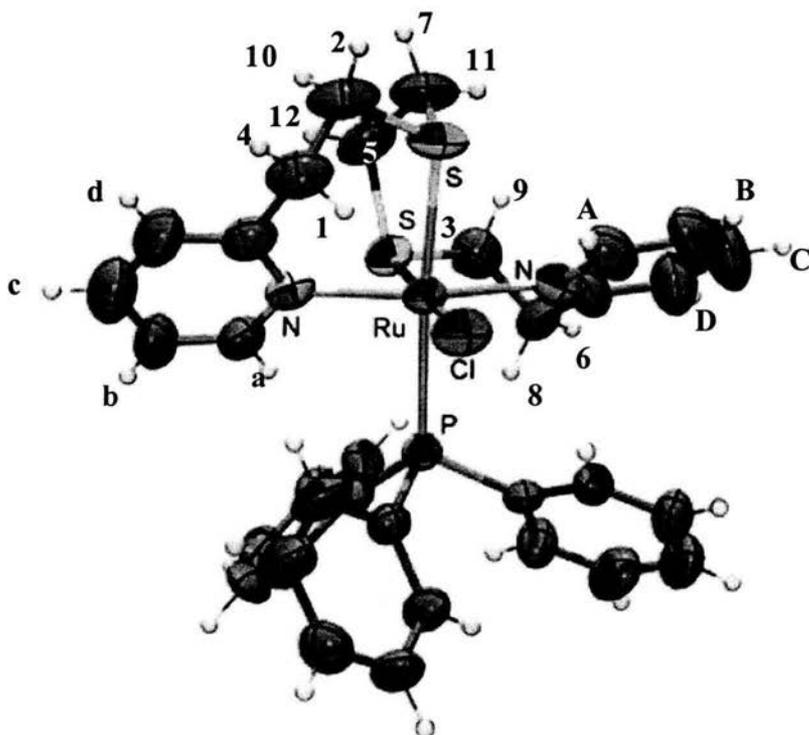


Fig. 5.26 Asignaciones para ^1H sobre el diagrama ORTEP del catión $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$.

Del espectro en una dimensión de ^1H pudieron medirse las constantes de acoplamiento y recopilando la información de todos los experimentos presentados anteriormente, la Tabla 5.16 muestra los desplazamientos químicos encontrados para cada protón, así como los valores de sus respectivas constantes de acoplamiento.

H _i	δH _i	JH _i (Hz)											
	(ppm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	4.75	—	2.29		15.96						13.35		
2	3.5	2.03	—		5.66			12.79			16.23		
3	3.3			—			4.95		2.41				
4	3.15	15.16	4.86		—					4.86			
5	3.0					—		3.50					13.50
6	2.8			4.52			—		15.53				
7	2.7		11.22			3.01		—					
8	2.45			2.63			16.15		—				
9	1.95						3.79			—			
10	1.9				1.37				1.76		—		3.43
11	1.8							12.35				—	
12	1.8					12.35					3.35		—

Tabla 5.16 Desplazamientos químicos δH_i (ppm), y constantes de acoplamiento JH_i (Hz),

en la región alifática del complejo [Ru(pdto)Cl(P(C₆H₅)₃)Cl] Disolvente: MeCN-d₃

5.2 Estudios de RMN

En la sección anterior, con el fin de caracterizar el complejo Ru(pdto)Cl(P(C₆H₅)₃)Cl por medio de la técnica de RMN, se presentó un análisis detallado de su comportamiento en acetonitrilo, pero aún falta por analizar la estabilidad del mismo en metanol y cloroformo.

5.2.1 Metanol

Se discutirán primero los resultados obtenidos en metanol porque es un disolvente de naturaleza poco coordinante, en comparación con el acetonitrilo, y este hecho sugiere que la estabilidad del complejo en disolución, será mucho mayor. El desglose de los resultados seguirá el mismo orden que los experimentos de acetonitrilo y de igual manera todos los espectros presentados en esta sección, fueron adquiridos en un equipo de RMN, marca BRUKER, a 500.13 MHz.

5.2.1.1 Experimento COSY

Los espectros obtenidos de este experimento, permitieron identificar los acoplamientos de protón, a dos y tres enlaces de distancia.

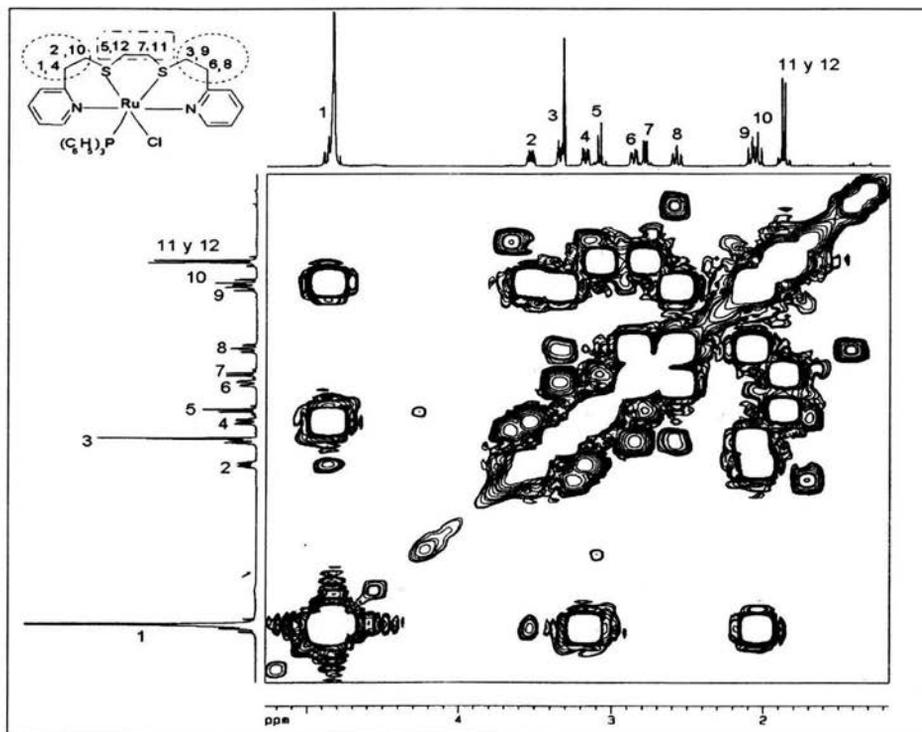


Fig. 5.27 Expansión del espectro COSY en la región alifática. Disolvente: MeOH -*d*4.

En este primer espectro puede observarse claramente como las señales tienen una mejor definición, este hecho hace suponer que en efecto, el complejo es mucho más estable en metanol que en acetonitrilo.

Si se comparan las señales 9 y 10 de la Fig. 5.17 y la Fig. 5.27, la definición de las señales es más clara en metanol que en acetonitrilo, de hecho es distinguible que el protón 9 es de menor desplazamiento que el 10 y esto comprueba por segunda ocasión que uno de los sistemas alifáticos está conformado por los protones (1, 2, 4, 10)

El espectro de la región aromática se muestra en la Fig. 5.28.

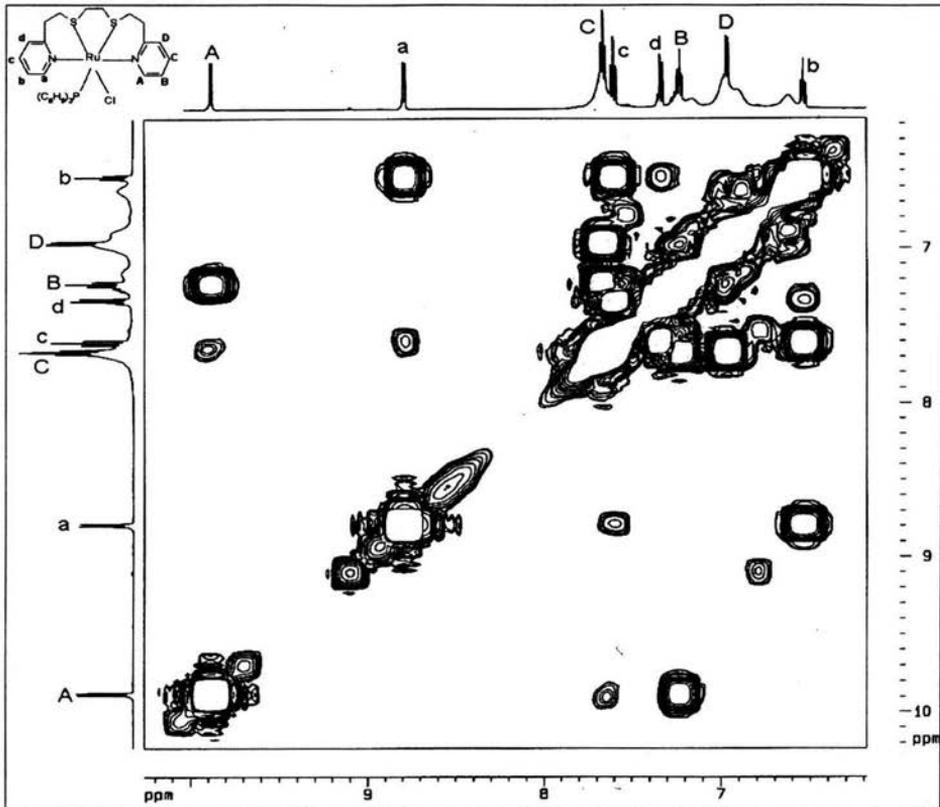


Fig. 5.28 Expansión del espectro COSY en la región aromática. Disolvente: MeOH- d_4 .

La aportación más importante de este espectro es que se pueden observar todos los acoplamientos de cada anillo aromático, es decir para el sistema (A, B, C, D), A está acoplado con C y B, mientras que C ve a D y B. En el espectro de la Fig. 5.18 ni siquiera se observa el acoplamiento que tiene A con B.

Otra diferencia provocada por efecto del disolvente, es que en acetonitrilo las señales tienen una pequeña distorsión, lo que me indica en primer instancia que el mecanismo de sustitución con el disolvente ocurre de manera favorable, mientras que en metanol no existen señales adicionales a los acoplamientos que presentan entre sí cada sistema y además no hay esa presencia de interferencia en las señales,

La información obtenida de estos espectros es nuevamente la confirmación de tres sistemas alifáticos, los cuales están compuestos por los siguientes protones (1, 2, 4, 10), (3, 6, 8, 9) y (5, 7, 11, 12), mientras que en la región aromática los protones de cada sistema son (A, B, C, D) y (a, b, c, d). Los desplazamientos químicos en general, permanecen en los mismos valores que fueron reportados en acetonitrilo.

5.2.1.2 Experimento TOCSY

Al igual que se analizó con el acetonitrilo, en metanol se pretende a través de este experimento comprobar los sistemas de espín y su correlación con la información de los espectros anteriormente presentados.

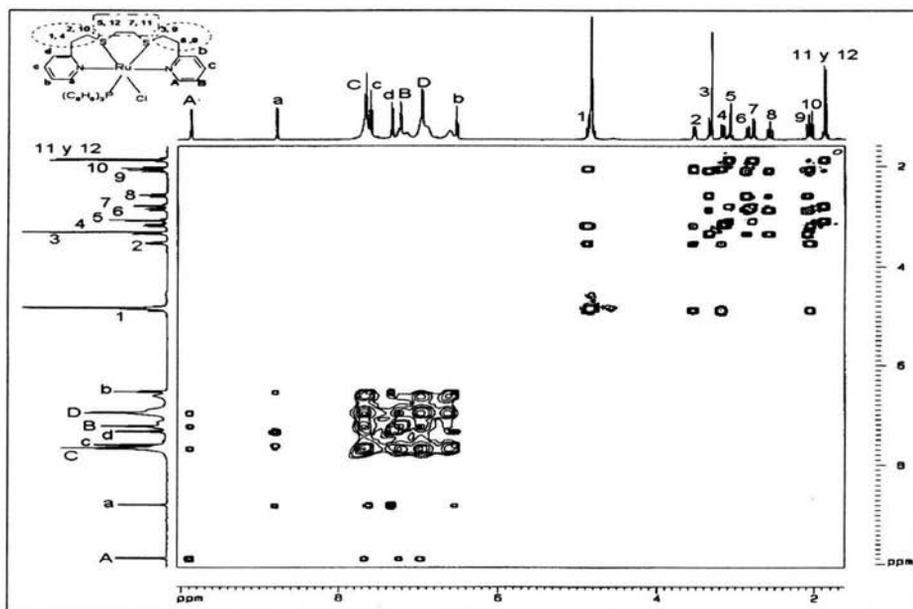


Fig. 5.29 Espectro TOCSY del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: $\text{MeOH}-d_4$.

En el espectro de la Fig. 5.29 se comprueba que hay 3 sistemas de espín en la región alifática, los cuales se identifican como (1,2,4,10), (3,6,8,9) y (5,7,11,12) y en la región aromática existen 2 sistemas, pertenecientes a cada anillo aromático, (A, B, C, D) y (a, b, c, d.).

5.2.1.3 Experimento HMQC

La interpretación de los espectros de la Fig. 5.30 y la Fig. 5.31 puede consultarse en la Tabla 5.17 y la Tabla 5.18 respectivamente.

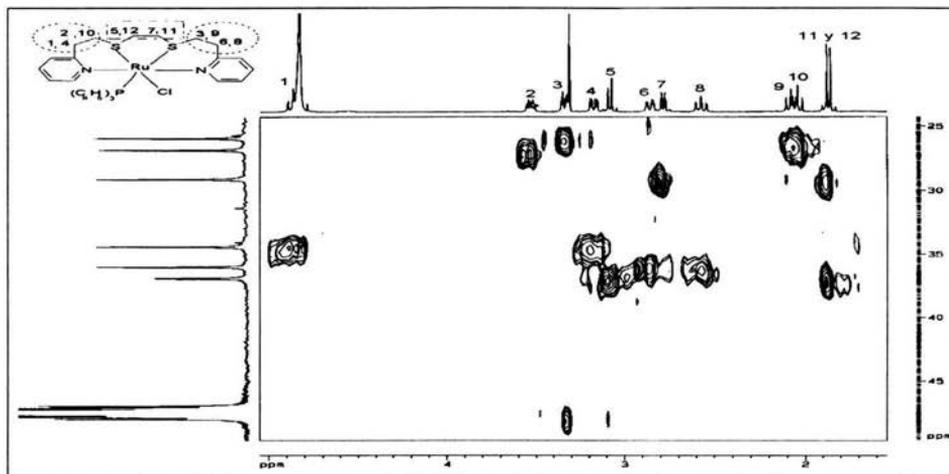


Fig. 5.30 Expansión de la región alifática del espectro HMQC. Disolvente: MeOH $-d_4$.

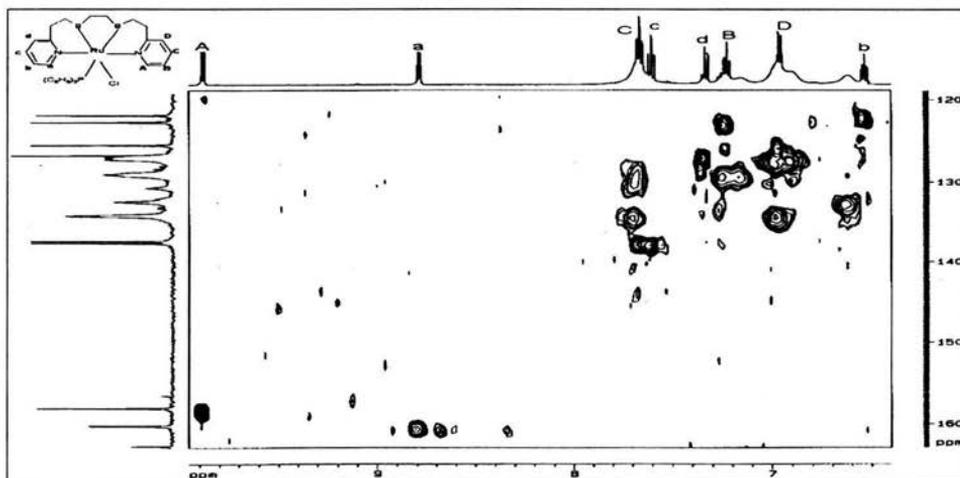


Fig. 5.31 Expansión de la región aromática del espectro HMQC. Disolvente: MeOH $-d_4$.

En las tablas que se presentan a continuación puede verificarse la información obtenida de los espectros anteriores.

Protones	Hi	δ Hi (ppm)	δ C (ppm)
(1, 4)	1	4.88	34.42
	4	3.16	
(2, 10)	2	3.52	26.85
	10	2.02	
(3, 9)	3	3.33	25.93
	9	2.07	
(6, 8)	6	2.85	36.01
	8	2.56	
(5, 12)	5	3.07	36.92
	12	1.85	
(7, 11)	7	2.77	29.14
	11	1.85	

Tabla 5.17 Desplazamientos en MeOH -d4 (ppm) de H y C en la región alifática del complejo
[Ru(pdto)Cl(P(C₆H₅)₃)]Cl Disolvente: MeOH-d4

Anillo	Hi	δ Hi (ppm)	δ C (ppm)
(A, B, C, D)	A	9.8	158.08
	B	7.2	122.69
	C	7.7	137.44
	D	6.9	125.46
(a, b, c, d)	a	8.6	160.23
	b	6.5	121.85
	c	7.5	137.68
	d	7.3	126.72

Tabla 5.18 Desplazamientos en MeOH -d4 (ppm) de H y C en la región aromática del complejo
[Ru(pdto)Cl(P(C₆H₅)₃)]Cl Disolvente: MeOH-d4

5.2.1.4 Experimento ROESY

En metanol se observa que los espectros obtenidos, confirman las asignaciones reportadas en acetonitrilo, además de que la resolución del espectro es mucho mejor en este disolvente.

El espectro de la Fig. 5.32 puede compararse junto con el esquema, los acoplamientos espaciales que presentan entre si los protones alifáticos y a su vez, los acoplamientos entre los anillos aromáticos y la región alifática.

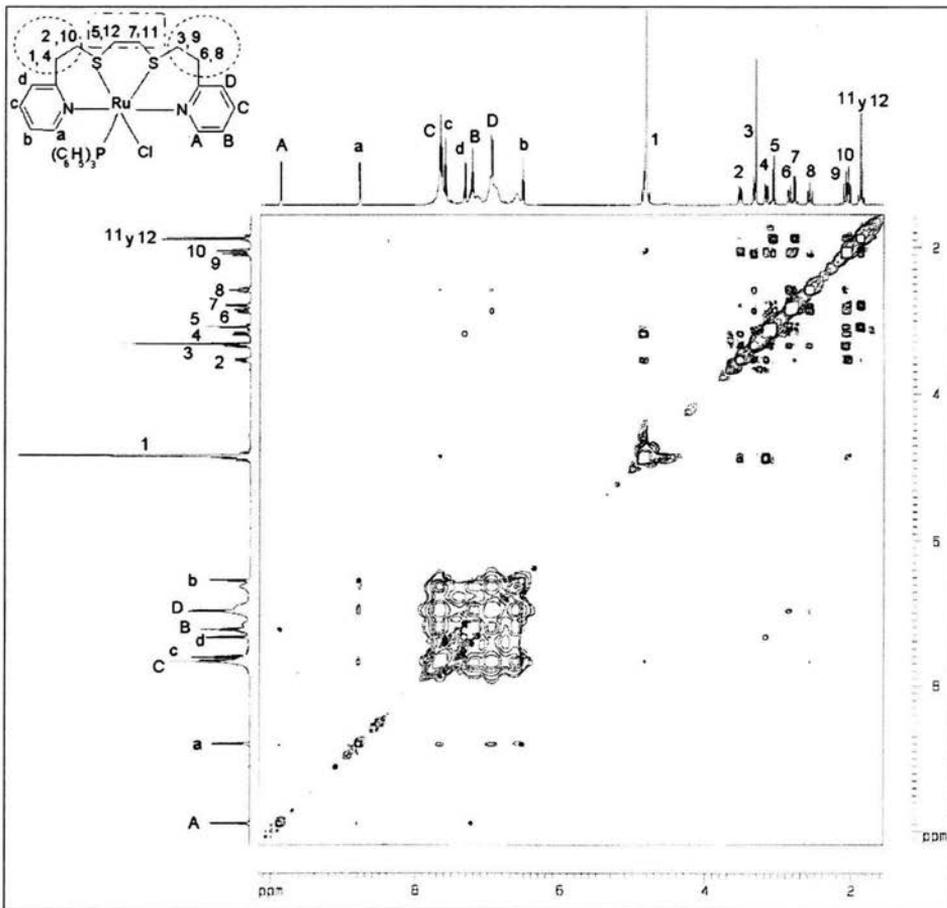


Fig. 5.32 Espectro ROESY del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: $\text{MeOH}-d_4$.

Las ampliaciones de la región alifática y aromática se muestran a continuación.

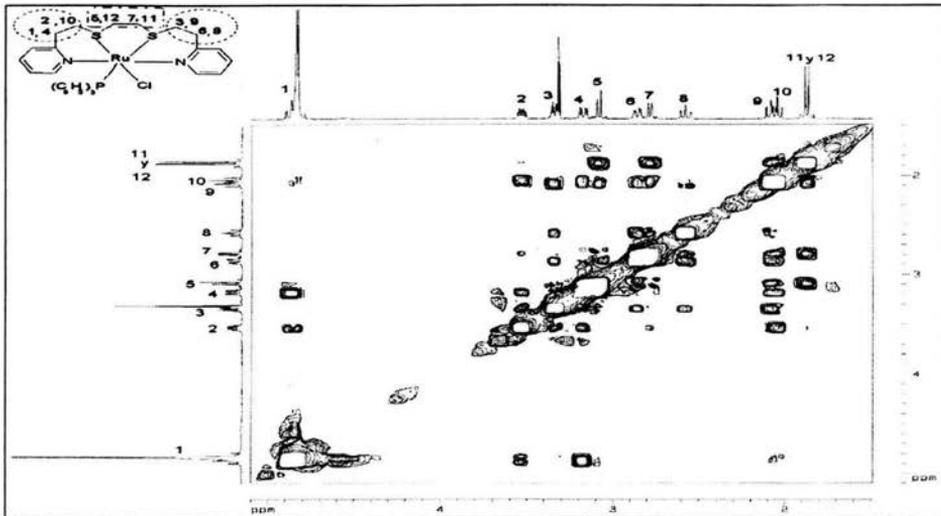


Fig. 5.33 Expansión de la región alifática del espectro ROESY. Disolvente: MeOH - d_4 .

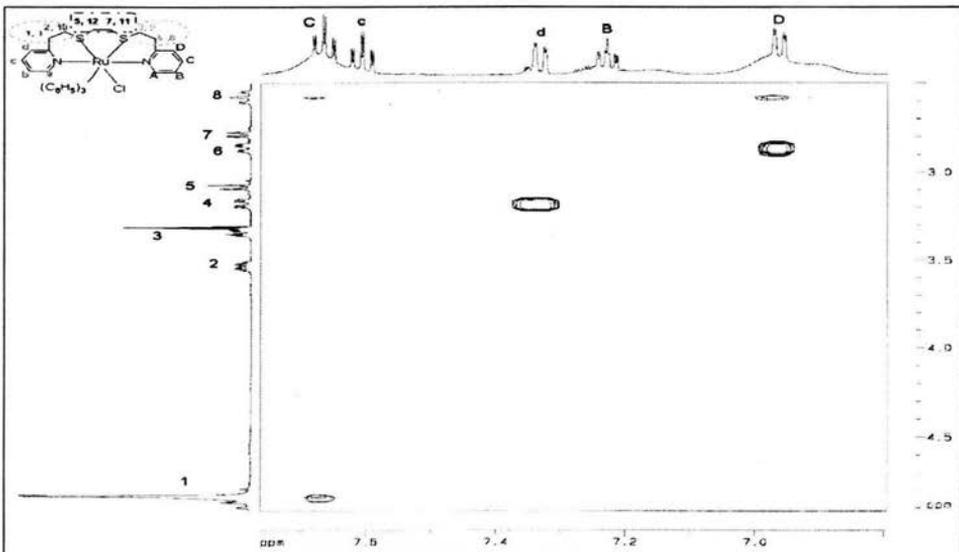


Fig. 5.34 Espectro ROESY de la región alifática acoplada a los anillos aromáticos. Disolvente: MeOH - d_4 .

El cambio de disolvente implicó que en el espectro mono dimensional, se pudieran distinguir los protones 9 y 10, mientras que la señal 1 cae dentro del área correspondiente a la señal del agua remanente del metanol deuterado.

Estos cambios provocaron también un mejor cálculo de las constantes de acoplamiento, esta información se presenta a continuación.

H _i	δH _i	JH _i (Hz)											
	(ppm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	4.88	—	2.00										
2	3.52	2.17	—		5.48			11.29			13.28		
3	3.33			—			4.10		2.49				
4	3.16	15.26	4.36		—								
5	3.07					—						10.33	
6	2.85			4.43			—		15.39				
7	2.85					2.03		—					10.36
8	2.56			2.35			15.26		—				
9	2.07			14.29		1.69				—			
10	2.02		13.79					1.30			—		
11	1.85					10.09		13.83				—	
12	1.85					13.83		10.09					—

Tabla 5.19 Desplazamientos químicos δH_i (ppm), y constantes de acoplamiento JH_i (Hz),

en la región alifática del complejo [Ru(pdto)Cl(P(C₆H₅)₃)]Cl Disolvente: MeOH-d₄

La conclusión preliminar obtenida de todos los espectros presentados anteriormente es que en metanol la estabilidad del complejo es mucho mayor que en acetonitrilo y no ocurre un proceso de sustitución de los ligantes monodentados por moléculas del disolvente.

5.2.2 Cloroformo

El fin de realizar un estudio de estabilidad en cloroformo, es para analizar el comportamiento del complejo en un disolvente de polaridad menor al metanol y el acetonitrilo, además de que muchas reacciones de síntesis de compuestos derivados de este complejo, son efectuadas en este disolvente. Estas son algunas de las razones por las cuales resulta atractivo efectuar un estudio de estabilidad en disolución.

5.2.2.1 Experimento COSY

En este experimento podemos ver los acoplamientos a 2 y 3 enlaces de distancia que establecen cada uno de los núcleos de ^1H , y el primer cambio que se aprecia en el espectro de la Fig. 5.35 es que ahora la señal asignada como 11 y 12 en los espectros de metanol y acetonitrilo se desdobra en dos señales independientes, mientras que la señal aquí asignada como 5 y 6 integra para 2 protones, estos cambios implican un cambio de asignación de señales en el complejo.

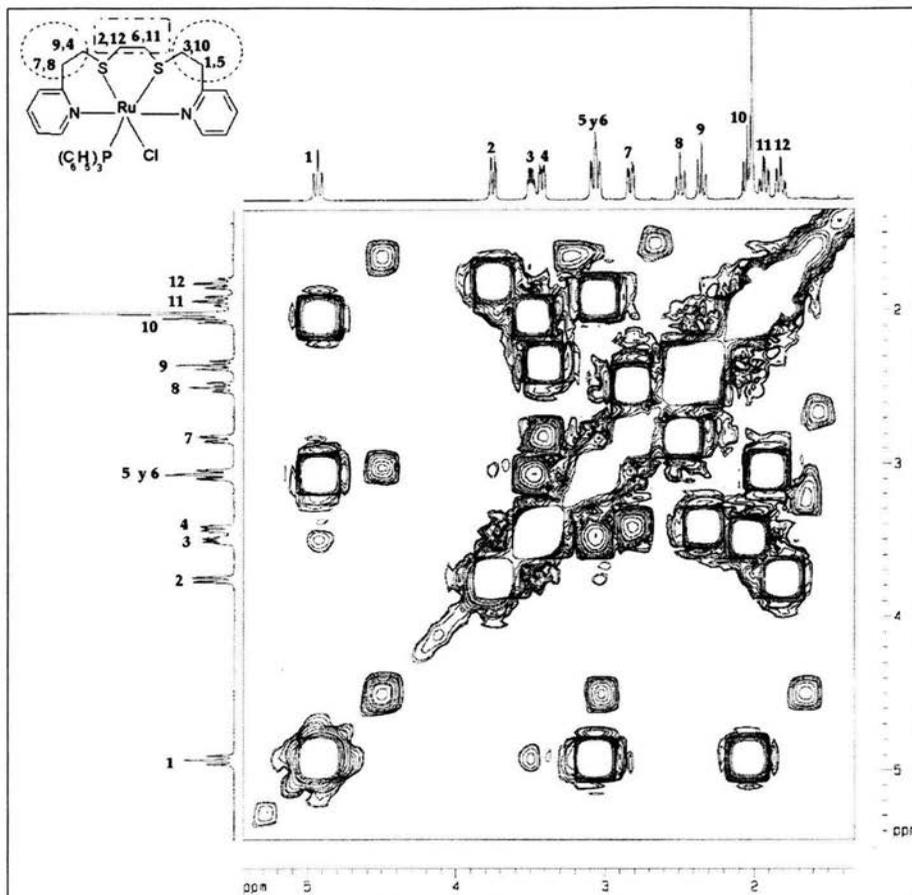


Fig. 5.35 Expansión del espectro COSY en la región alifática complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$.
Disolvente: CHCl_3-d_1 .

En la región aromática no se observan cambios en la asignación de las señales y cada señal integra para un protón.

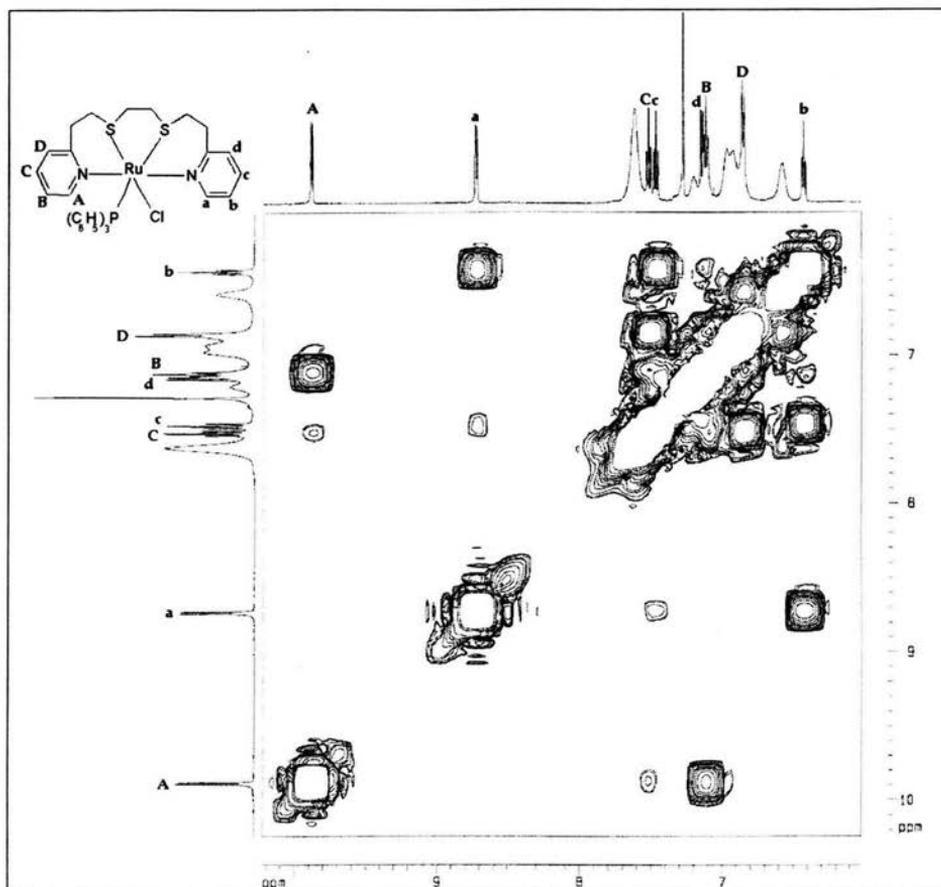


Fig. 5.36 Expansión del espectro COSY en la región aromática del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: CHCl_3-d_1 .

5.2.2.2 Experimento HMQC

Con este experimento es posible identificar las correlaciones ^1H - ^{13}C a un enlace de distancia. La mayor aportación de realizar este experimento, es la identificación perfecta del sistema complementario a los protones asignados como 5 y 6, ya que en el espectro monodimensional la integración es del doble.

Las expansiones del espectro en la región alifática Fig. 5.35 y en la región aromática Fig. 5.36, muestran las correlaciones de cada pareja de protones con su carbono respectivo.

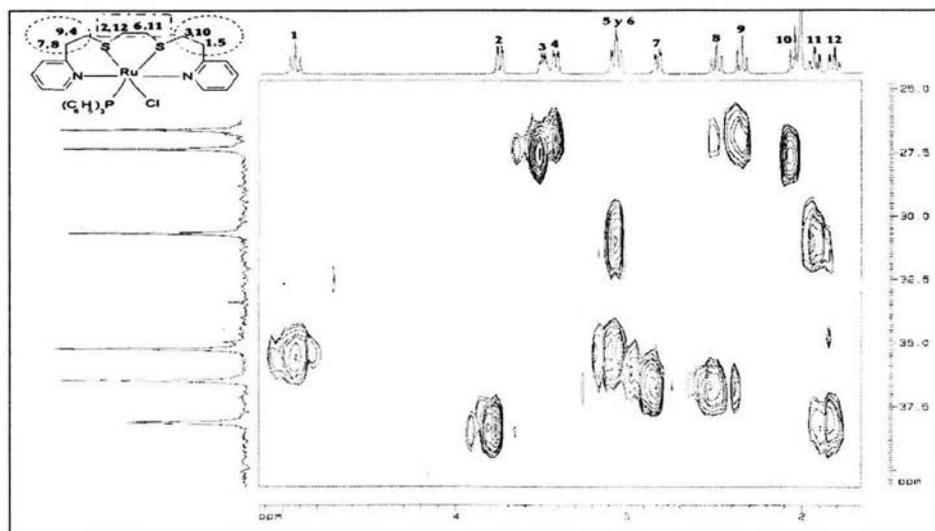


Fig. 5.37 Expansión de la región alifática del espectro HMQC. Disolvente: CHCl_3-d_1 .

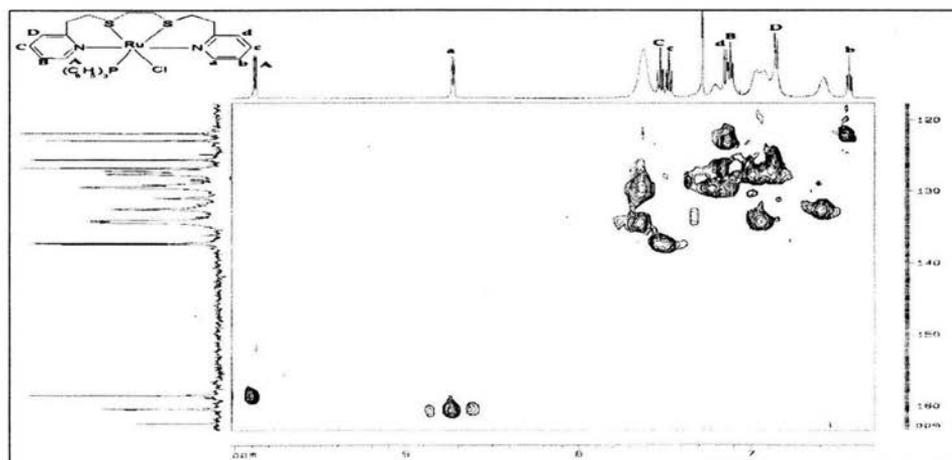


Fig. 5.38 Expansión de la región aromática del espectro HMQC. Disolvente: CHCl_3-d_1 .

Con los espectros anteriores fue fácil identificar los sistemas de espín en el complejo. La Tabla 5.20 muestra los desplazamientos de los protones en la región alifática, así como los desplazamientos de todos los núcleos de ^{13}C . La primer evidencia de que la estabilidad del complejo en cloroformo es diferente a la observada en metanol y acetonitrilo es el cambio de desplazamiento químico en las señales.

Protones	Hi	δ Hi (ppm)	δ C (ppm)
(1, 5)	1	4.93	35.24
	5	3.07	
(2, 12)	2	3.75	38.14
	12	1.82	
(3, 10)	3	3.49	27.36
	10	2.05	
(4, 9)	4	3.42	26.62
	9	2.35	
(6, 11)	6	3.07	30.69
	11	1.93	
(7, 8)	7	2.83	36.48
	8	2.49	

Tabla 5.20 Desplazamientos en (ppm) de H y C en la región alifática del complejo
 $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]\text{Cl}$ Disolvente: $\text{CHCl}_3\text{-d1}$

Anillo	Hi	δ Hi (ppm)	δ C (ppm)
(A, B, C, D)	A	9.88	158.44
	B	7.12	122.90
	C	7.52	134.19
	D	6.86	125.64
(a, b, c, d)	a	8.73	160.36
	b	6.43	121.89
	c	7.47	137.29
	d	7.15	126.81

Tabla 5.21 Desplazamientos en (ppm) de H y C en la región aromática del complejo
 $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]\text{Cl}$ Disolvente: $\text{CHCl}_3\text{-d1}$

5.2.2.3 Experimento ROESY

Con la realización de este experimento es posible la confirmación de cada uno de los sistemas de espín, ya que permite ver los acoplamientos espaciales que tienen los protones de la región alifática con la región aromática.

A partir de los resultados obtenidos, se tienen dos hipótesis respecto a la estructura química del complejo, ya que por los acoplamientos que se muestran en la región alifática, parece que el azufre que está entre los sistemas (11,6) y (3,10) se descoordina del rutenio, originándose en el complejo un anillo de nueve átomos.

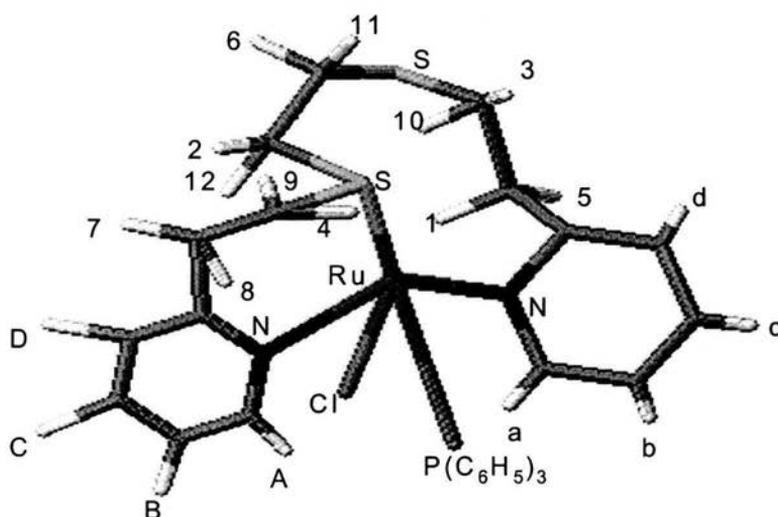


Fig. 5.39 Simulación de la probable conformación que adquiere la región alifática en el complejo $\text{Ru}(\text{pdt})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}$. Disolvente: CHCl_3-d_1 . Software: ACD/ChemSketch Version 5.12.

La otra propuesta es que el complejo tenga una geometría de octaedro distorsionado, y el esquema que muestra el espectro de la Fig. 5.40 refleja esta hipótesis. La probabilidad de que se descoordine el azufre se sustenta con la labilidad que presenta este átomo, pero la probabilidad de que sea más estable el octaedro distorsionado, se basa en que no desaparecería el anillo quelato de 6 miembros, el cual es más estable que el de nueve, tal como lo propone el esquema de la Fig. 5.39.

El espectro de la Fig. 5.40 muestra el espectro completo, del experimento ROESY, del complejo en cloroformo.

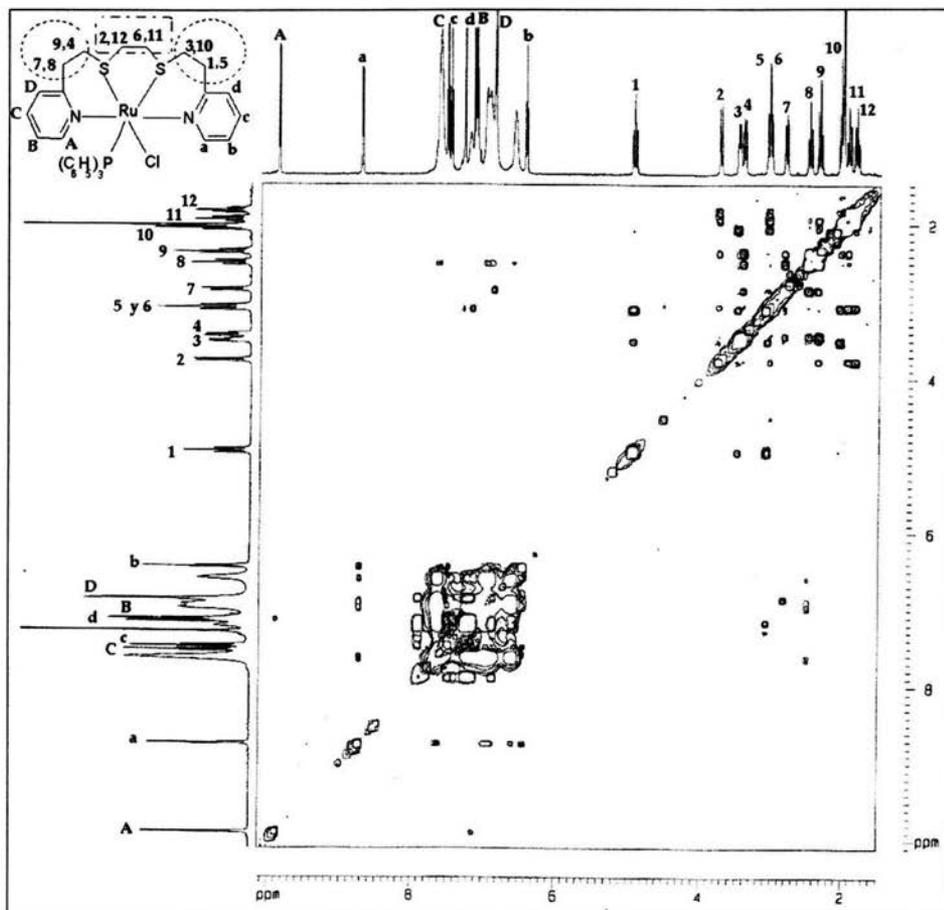


Fig. 5.40 Espectro ROESY del complejo $[Ru(pdto)Cl(P(C_6H_5)_3)]Cl$. Disolvente: $CHCl_3-d_1$.

Las expansiones de la región alifática Fig. 5.41 y los acoplamientos de la región aromática con la alifática Fig. 5.42 se muestran a continuación.

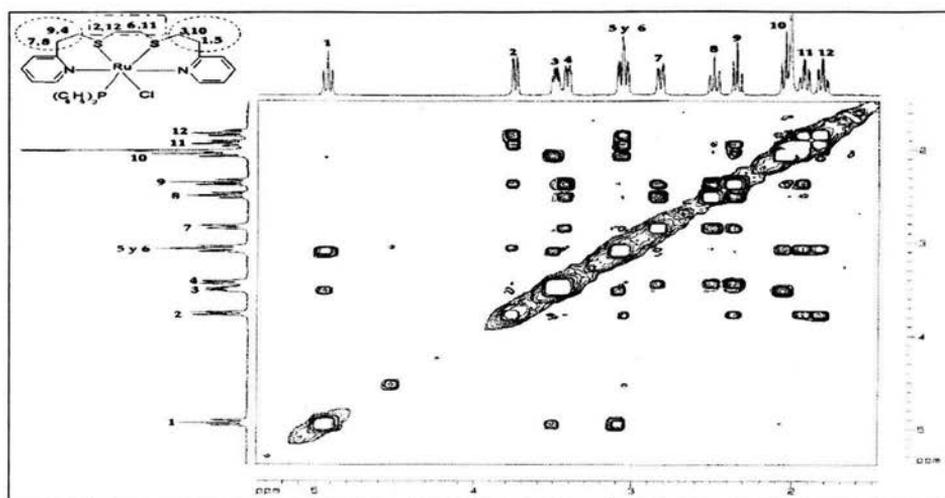


Fig. 5.41 Expansión de la región alifática del espectro ROESY. Disolvente: CHCl_3-d_1 .

La Tabla 5.22 muestra los acoplamientos de los protones de la región alifática.

H_i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	—		X		X							
2		—				X			X		X	X
3	X		—		X					X		
4				—			X	X	X			
5	X		X		—					X		
6		X				—					X	X
7				X			—	X	X			
8				X			X	—	X			
9		X		X			X	X	—	X	X	
10			X		X				X	—	X	X
11		X				X			X		—	X
12		X				X				X	X	—

Tabla 5.22 Acoplamientos espaciales encontrados en los sistemas alifáticos del complejo.

Disolvente: CHCl_3-d_1 .

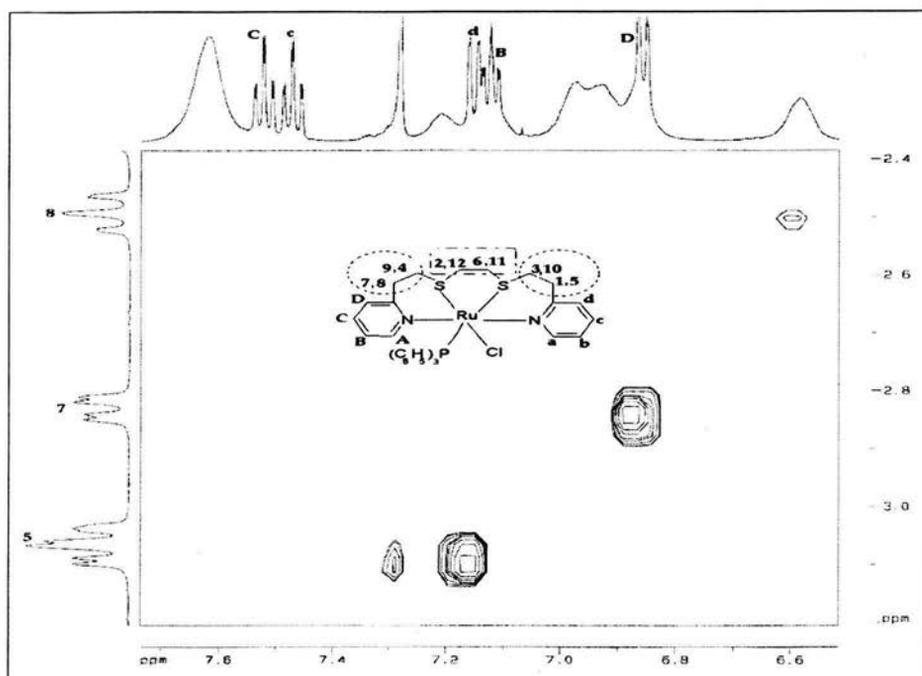


Fig. 5.42 Espectro ROESY de la región alifática acoplada a los anillos aromáticos. Disolvente: CHCl_3-d_1 .

Con la expansión de la región alifática acoplada a los sistemas aromáticos, se concluyó la asignación de todos los sistemas de espín del complejo. Esta sección del espectro es de utilidad para definir cuales son los protones que están acoplados a cada anillo aromático, ya que esto permite definir los acoplamientos de la región alifática y concluir sobre la estructura que adquiere en disolución el complejo.

Como se mencionó anteriormente, en cloroformo a diferencia del metanol y el acetonitrilo, el compuesto presenta un cambio en el desplazamiento químico de sus señales, esto nos hace suponer que hay un cambio conformacional.

La muestra los valores de las constantes de acoplamiento en la región alifática.

H _i	δH _i	JH _i (Hz)											
	(ppm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	4.93	—				13.72							
2	3.75		—				3.47						14.14
3	3.49	2.02		—		5.49					16.18		
4	3.42				—			2.22	4.77	13.02			
5	3.07	15.55		4.89		—							
6	3.07						—					15.55	4.89
7	2.83							—	15.07	4.31			
8	2.49							14.03	—				
9	2.35				13.21					—			
10	2.05			12.73							—		
11	1.93					14.25						—	3.80
12	1.82		13.98									3.91	—

Tabla 5.23 Desplazamientos químicos δH_i (ppm), y constantes de acoplamiento JH_i (Hz), en la región alifática del complejo [Ru(pdto)Cl(P(C₆H₅)₃)]Cl Disolvente: CHCl₃-d₁.

La conclusión preliminar de los estudios realizados en cloroformo es que el complejo no sufre un proceso de sustitución de los ligantes monodentados por moléculas del disolvente, pero el cloroformo es capaz de ocasionar un cambio conformacional en el complejo.

Para concluir con los estudios de RMN se realizaron experimentos a tiempo y temperatura variable, para observar si un incremento en el tiempo de disolución o un incremento de energía eran lo suficientemente capaz de lograr un proceso de sustitución de los ligantes monodentados por moléculas del disolvente.

A continuación se presentan los resultados de estos estudios.

5.3 Estudios de RMN de ^1H y ^{31}P a tiempo y Temperatura variable.

El objetivo de efectuar este tipo de estudio es con el fin de comprobar si el disolvente es lo suficientemente capaz de influir en un mecanismo de sustitución de los ligantes monodentados por moléculas del disolvente. El antecedente inmediato a este propósito es que en acetonitrilo, el complejo intercambia el ión cloruro y la trifenilfosfina coordinados, por dos moléculas de acetonitrilo. Esto lleva a proponer un estudio de tiempos y Temperatura variable para observar si ambos o alguno de los dos ligantes monodentados son tan lábiles como para salir de la esfera de coordinación. Al monitorear los núcleos de ^1H y ^{31}P , por la técnica de RMN se tiene una idea bastante clara de los cambios en la estructura química del complejo; los espectros de ^1H ayudaran a cuantificar los protones totales en el complejo mientras que los espectros de ^{31}P permitirán concluir de manera definitiva la salida de la trifenilfosfina de la esfera de coordinación.

Todos los experimentos de esta sección, fueron realizados en un equipo de RMN marca VARIAN a 300.2 MHz. Los espectros de ^1H y ^{31}P fueron adquiridos al tiempo cero y a las 24 hrs. a la Temperatura de 25°C (298 K), en cada uno de los disolventes de trabajo deuterados (MeOH , CHCl_3 y MeCN).

5.3.1 Acetonitrilo

El acetonitrilo, al ser el disolvente del cual se tienen antecedentes del proceso de sustitución de los ligantes monodentados por moléculas de disolvente, resulta necesario incluir los resultados obtenidos del estudio de RMN de ^1H y ^{31}P a tiempo y temperatura variables, con el fin de confirmar de manera definitiva que de los tres disolventes presentados en este trabajo, es el que ejerce un mayor efecto coordinante en el complejo en estudio.

5.3.1.1 Tiempo variable

5.3.1.1.1 RMN ^1H

El primer aspecto a resaltar de los estudios obtenidos por la técnica de RMN, es que desde el momento en que la muestra es preparada, inicia notablemente el proceso de sustitución por moléculas del medio, ¿cómo es posible afirmar este hecho? ,al observar detalladamente los espectros de la Fig. 5.47 y la Fig. 5.43, puede distinguirse una distorsión mayor en el área de las señales, este fenómeno indica la existencia de equilibrios en el medio de disolución. El efecto coordinante del disolvente es de gran fuerza, que incluso sin la aplicación de calor, después de 24 hrs. Fig. 5.43, la región aromática correspondiente a la trifenilfosfina (7.2 - 7.4ppm), presenta un cambio de intensidad en las señales, esto puede ser consecuencia de que la trifenilfosfina ha sido sustituida por una molécula de acetonitrilo, adicionalmente el área bajo las señales disminuye conforme transcurre el tiempo, esto podría implicar que a hora el complejo con dos moléculas de acetonitrilo es de gran estabilidad en el medio y ha terminado el proceso de sustitución.

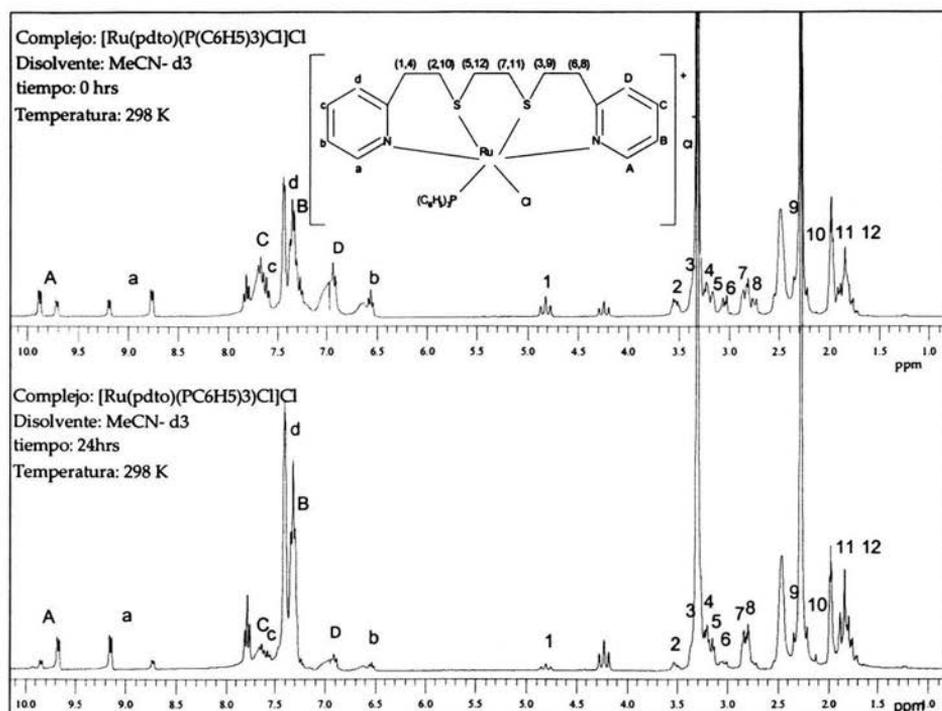


Fig. 5.43 Estudio de RMN ^1H en tiempo 0 hrs. y 24 hrs. a 298 K del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: $\text{MeCN-}d_3$.

5.3.1.2 Temperatura variable

Si al transcurrir 24 hrs se presentaron evidencias experimentales demostrando que el complejo inicia un proceso de disociación de uno de los ligandos monodentados por la entrada de la trifenilfosfina a la esfera de coordinación, es de esperarse que un incremento de temperatura logre inducir la coordinación de dos moléculas de acetonitrilo, ocupando por completo las posiciones de los ligandos monodentados.

La Fig. 5.44 muestra los espectros de RMN ^1H del complejo, adquiridos en acetonitrilo a las temperaturas de 25°C (298K) y 55°C (353K)

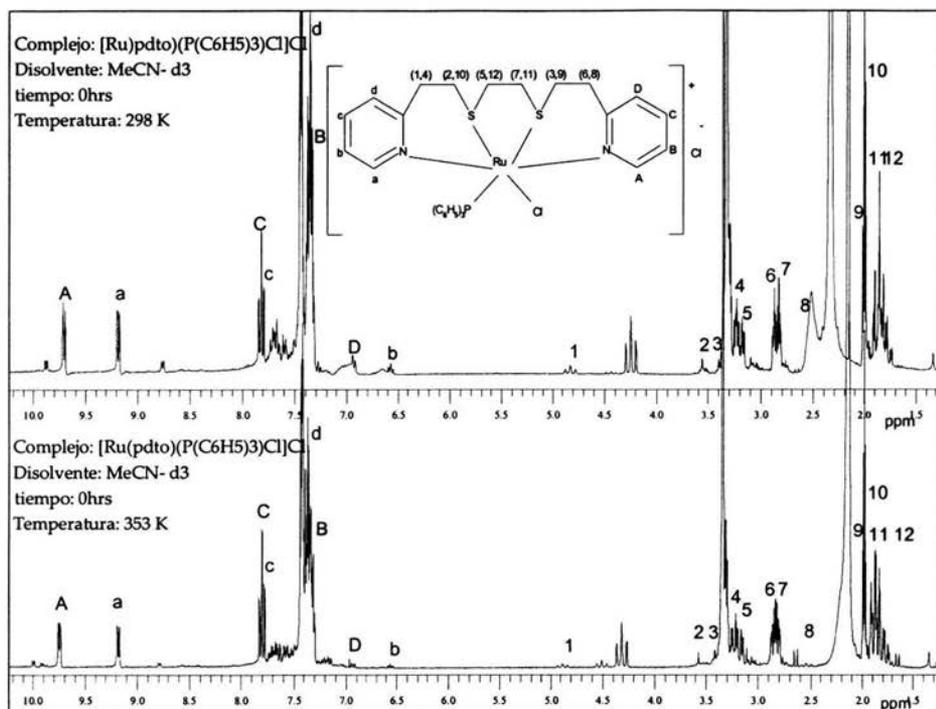


Fig. 5.44 Estudio de RMN ^1H en tiempo 0 hrs. a las temperaturas de 298 K y 353 K del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: MeOH- d_4 . $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: MeCN- d_3 .

El espectro adquirido a 353 K (53 °C) muestra una distorsión menor en el área bajo las señales, la región aromática donde aparecen los ^1H de la trifenilfosfina tiene un descenso en el número de señales, indicando de manera previa la salida de la trifenilfosfina de la esfera de coordinación. Los espectros de RMN ^{31}P confirmarán esta hipótesis. En cuanto a los desplazamientos del resto de las señales no se ven alterados de manera significativa, confirmando que el pdto sigue coordinado, en este caso parece vencer el efecto quelato del ligante polidentado sobre la fuerza coordinante del acetonitrilo.

5.3.1.3 RMN 31 P

Los espectros de la Fig. 5.45 confirman que la salida de la trifenilfosfina de la esfera de coordinación, se aprecia a partir de las 24 hrs, un aumento en la temperatura favorece la salida total.

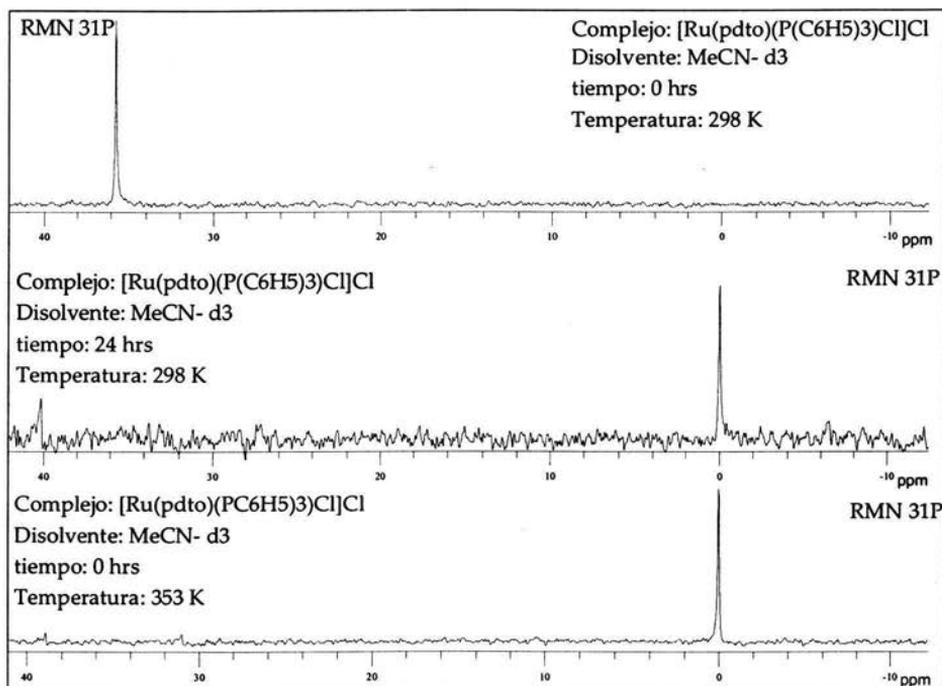


Fig. 5.45 Estudio de RMN ^{31}P a tiempo y temperatura variable del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: $\text{MeCN}-d_3$

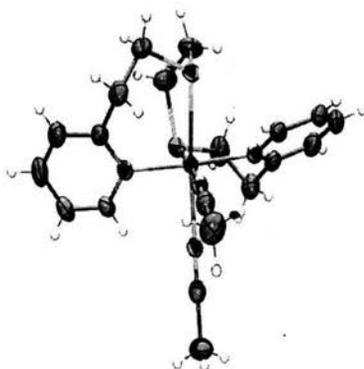


Fig. 5.46 Diagrama ORTEP del catión $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$

El comportamiento en disolución del complejo en acetonitrilo fue el antecedente que llevo a realizar todos los experimentos mostrados anteriormente, ya se tenía confirmación de que en acetonitrilo la sustitución de los ligantes monodentados era por dos moléculas de acetonitrilo Fig. 2.7, sólo que no se tenían estudios a temperatura y tiempo variable para confirmar que el acetonitrilo ejerce un gran efecto coordinante sobre el complejo $\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}$., provocando la salida tanto del ligante cloruro como de la trifenilfosfina y dando origen a un nuevo complejo con fórmula $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$.

5.3.2 Metanol

5.3.2.1 Tiempo variable. RMN ^1H .

La Fig. 5.47 muestra los espectros de RMN ^1H obtenidos.

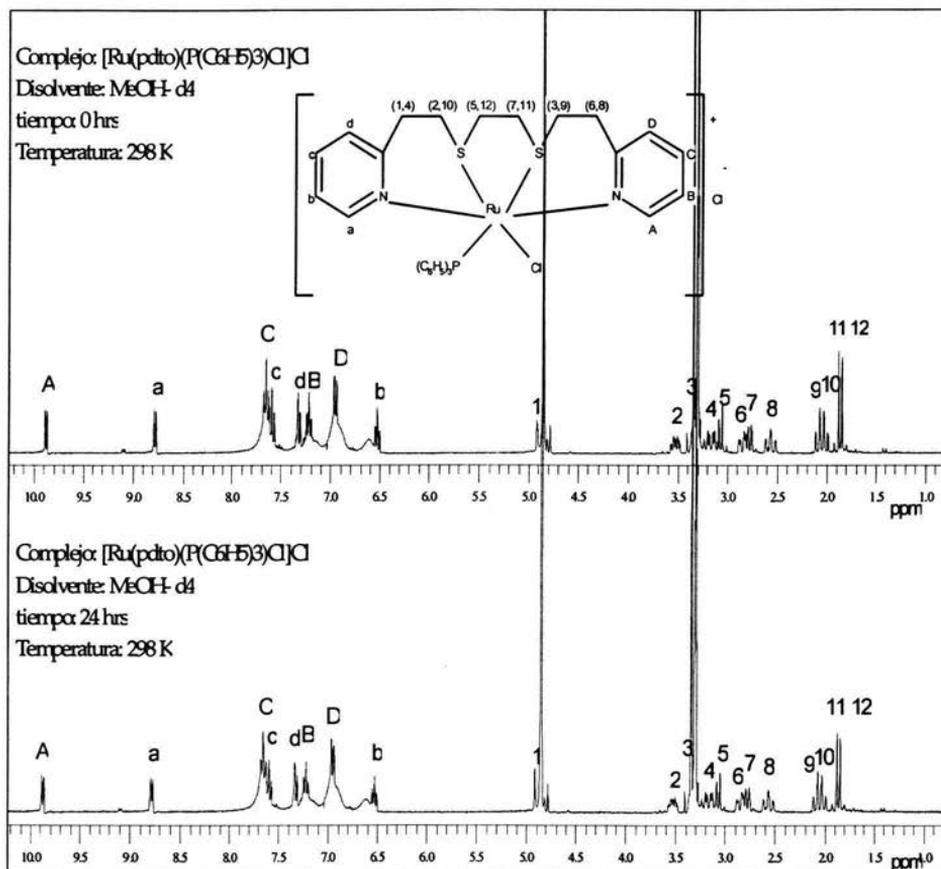


Fig. 5.47 Estudio de RMN ^1H en tiempo 0 hrs. y 24 hrs. a 298 K del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: $\text{MeOH}-d_4$.

De acuerdo a lo presentado anteriormente en la sección se observa de nueva cuenta que la estabilidad del complejo en metanol es bastante, ya que no hay cambios en la asignación de las señales y ambos espectros son completamente parecidos.

5.3.2.2 Temperatura variable

5.3.2.2.1 RMN 1H

La Fig. 5.48 muestra los espectros de RMN ^1H del complejo, adquiridos en metanol a las temperaturas de 25°C (298K) y 35°C (333K)

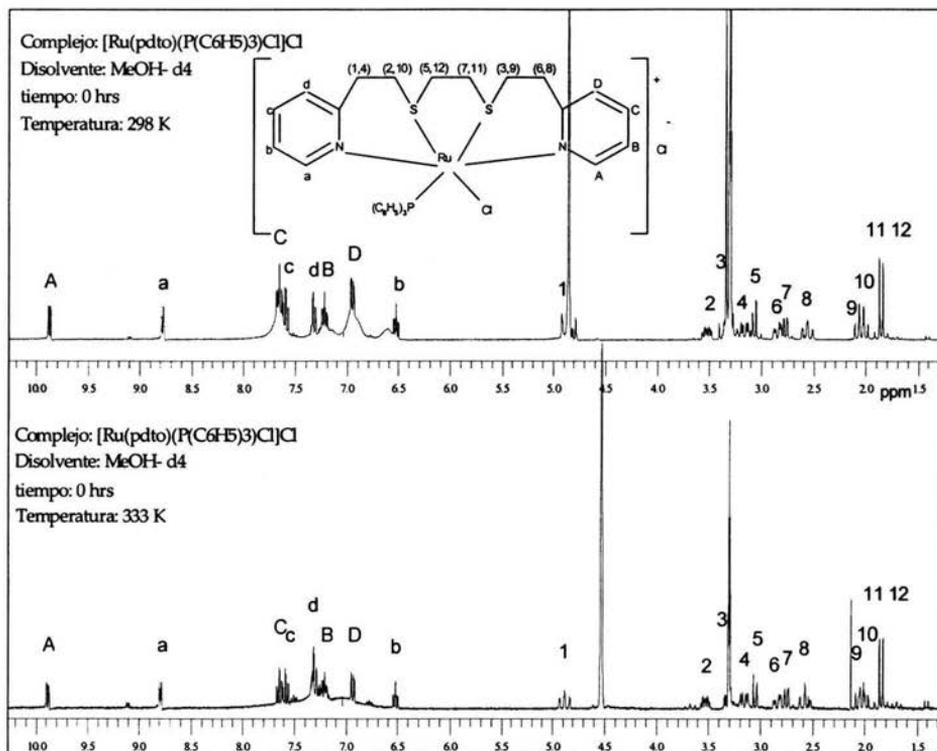


Fig. 5.48 Estudio de RMN ^1H en tiempo 0 hrs. a las temperaturas de 298 K y 333 K del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: MeOH -d₄.

Una vez más se observa que aún con un incremento en la temperatura de trabajo el complejo en metanol, permanece estable en disolución. La única diferencia visible es que la señal del disolvente

5.3.2.3 RMN ^{31}P

En este experimento se pretende observar una sola señal alrededor de 35-40 ppm, correspondiente a la trifenilfosfina coordinada, si la trifenilfosfina es sustituida por moléculas de disolvente, deberá aparecer una señal en 0 ppm, lo cual indicaría la presencia de trifenilfosfina libre en el medio de disolución.

Este último estudio permitirá concluir si en efecto la estabilidad del complejo en metanol es alta y si la trifenilfosfina no sufre un proceso de sustitución por moléculas del disolvente.

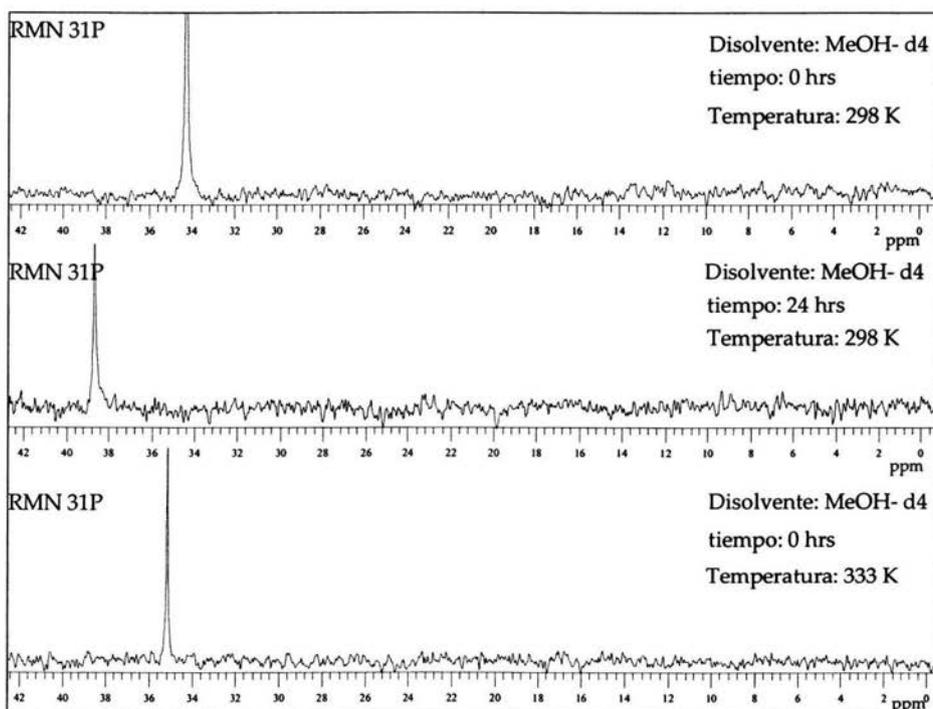


Fig. 5.49 Estudio de RMN ^{31}P a tiempo y temperatura variable del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]\text{Cl}$. Disolvente: MeOH -d4.

Los espectros anteriores de RMN ^{31}P , confirman que la trifenilfosfina en ningún momento sale de la esfera de coordinación, por lo tanto se puede concluir que en metanol el complejo presenta la estabilidad más alta en disolución.

5.3.3 Cloroformo

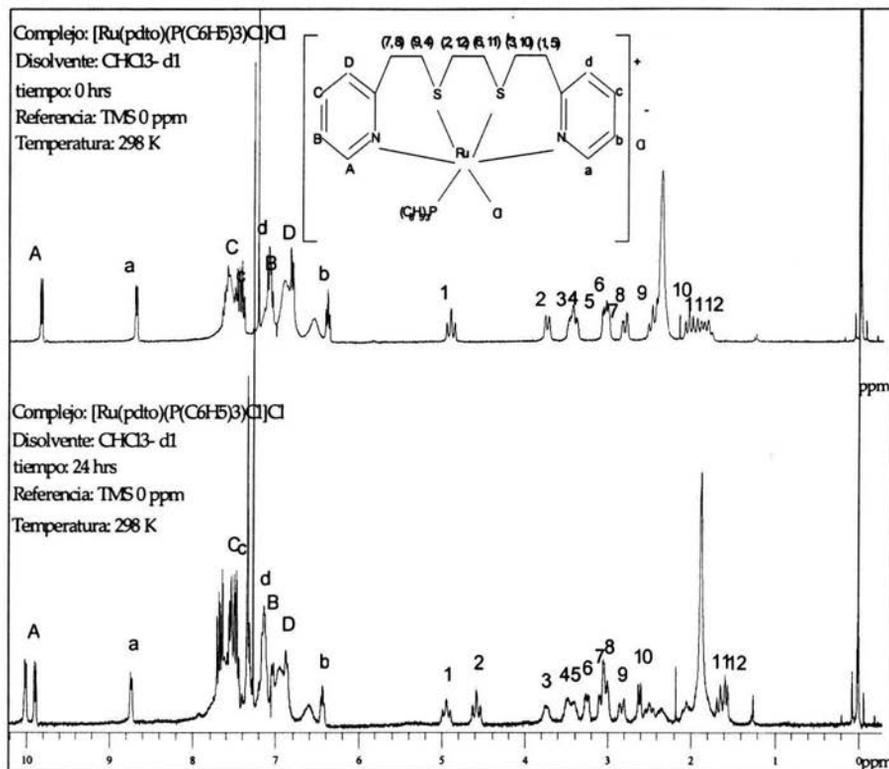
5.3.3.1 Tiempo variable RMN ^1H 

Fig. 5.50 Estudio de RMN ^1H en tiempo 0 hrs. y 24 hrs. a 298 K del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: $\text{CHCl}_3\text{-}d_1$.

Como se mostró en los espectros bidimensionales de la sección 5.2.2 el espectro muestra un cambio de desplazamiento químico en las señales en comparación con el metanol, además se confirma la hipótesis de que el compuesto sufre un cambio conformacional, ya que al transcurrir el tiempo las señales comienzan a ser más anchas y el espectro ya no tiene la misma apariencia que al tiempo cero.

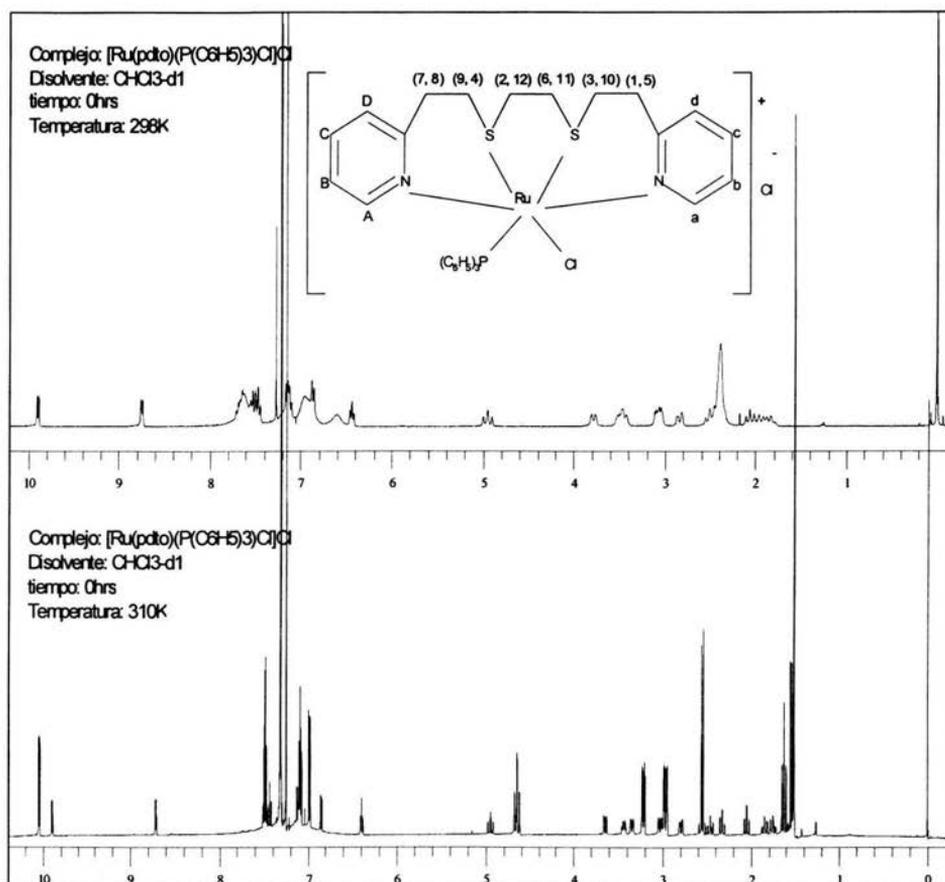
5.3.3.2 Temperatura variable RMN ^1H 

Fig. 5.51 Estudio de RMN ^1H en tiempo 0 hrs. a las temperaturas de 298 K y 310 K del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$.

El espectro anterior muestra como el complejo con el incremento de temperatura comienza a cambiar su estructura química en disolución, esto se refleja en el cambio del desplazamiento químico de las señales y en la multiplicidad que presenta cada una de ellas.

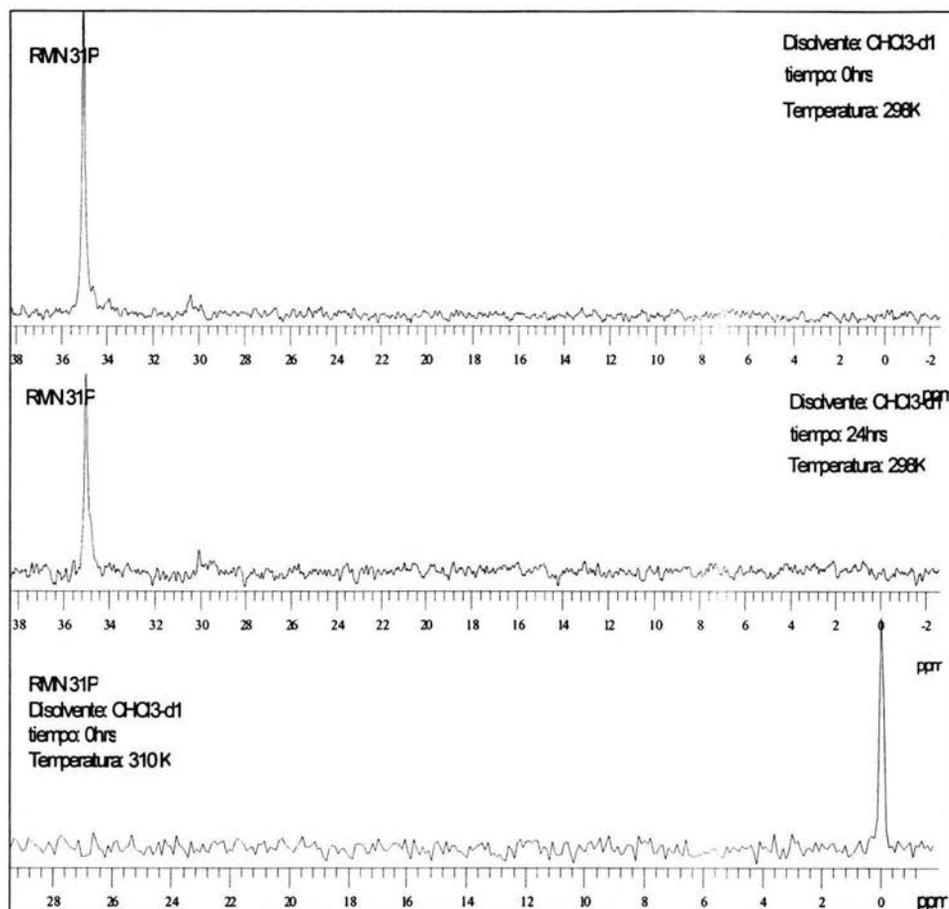
5.3.3.3 RMN ^{31}P 

Fig. 5.52 Estudio de RMN ^{31}P a tiempo y temperatura variable del complejo $[\text{Ru}(\text{pdt})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$.

Con este último estudio se confirma que el complejo en cloroformo no presenta un proceso de disociación hasta que hay un incremento en la temperatura. El cual provoca que el ligante fosfina salga de la esfera de coordinación.

5.4 Estudios de conductividad

La técnica de RMN no permite monitorear la salida del ión cloruro, el cual hace falta demostrar que ha sido sustituido, una técnica no espectroscópica como la conductividad permite ver el cambio en el valor que se ha reportado para electrolitos del tipo 1:1 como lo es el complejo en estudio, si ambos ligantes monodentados han dejado la esfera de coordinación y en su lugar ahora hay dos ligantes neutros (MeCN) coordinados, teniendo como evidencia única que la trifenilfosfina está libre, entonces el cloruro antes coordinado ahora es un contraión más del complejo, cambiando la naturaleza del electrolito 1:1 por la de un electrolito del tipo 1:2, en donde el Ru^{2+} le confiere la carga positiva al complejo y los 2 iones Cl^- son el contraión que neutraliza esta carga. De acuerdo con los estudios de RMN, esta hipótesis se cumple única y exclusivamente teniendo acetonitrilo como medio de disolución, pero falta comprobar que en metanol y cloroformo el complejo no presenta cambios de naturaleza electrolítica.

Se prepararon disoluciones del complejo en todos los disolventes de trabajo, con una concentración $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ monitoreándose el cambio en el valor de la conductividad en un valor de temperatura constante a 25 C al tiempo cero y después de 24 h. Otro de los experimentos consistió calentar a reflujo las disoluciones, todo esto con el fin de tener una equivalencia experimental con los estudios de RMN y poder realizar un análisis comparativo bajo las mismas variables experimentales. Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 5.24.

Disolvente	t (hrs) y T (°C)	κ (10^{-6}Scm^{-1})	$\Lambda = \kappa / C$ ($\text{S mol}^{-1} \text{cm}^2$)	Rango esperado para Λ	Tipo de electrolito
Metanol	0	86.1	86.1	80 - 115	1:1
	24	84.7	84.7		
	60 °C	93.7	93.7		
Cloroformo	0	0.44	0.44	0.30-0.50	1:1
	24	0.32	0.32		
	61 °C	0.30	0.30		
Acetonitrilo	0	136	136	120-160	1:1
	24	225.2	225.2	220-300	2:2
	70 °C	225.0	225.0		

Tabla 5.24 Valores de conductividad específica (κ) y molar (Λ) obtenidos en Metanol, Cloroformo y Acetonitrilo a tiempo y temperatura variable, para el complejo iónico $[\text{Ru}(\text{pdt})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$

5.5 Estudios de espectroscopia UV

Este estudio se realizó con el fin de confirmar los resultados obtenidos de las técnicas anteriores. Los espectros de UV-Vis se adquirieron en un tiempo total de 24 hrs a la temperatura de 298K.

5.5.1 Metanol

Los espectros de UV en metanol muestran que hay un ligero desplazamiento en el máximo de absorción, pero el espectro es el mismo, no se observa la presencia de equilibrios y a que no hay isosbéticos, lo cual indica el equilibrio entre dos especies diferentes.

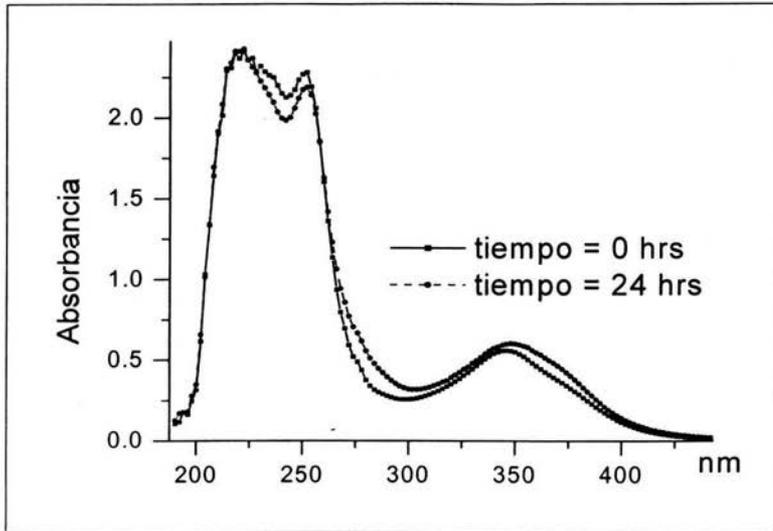


Fig. 5.53 Espectro de UV-Vis del complejo $[\text{Ru}(\text{pdt})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$ en un tiempo total de 24 hrs a 298K Disolvente: MeOH - d_4

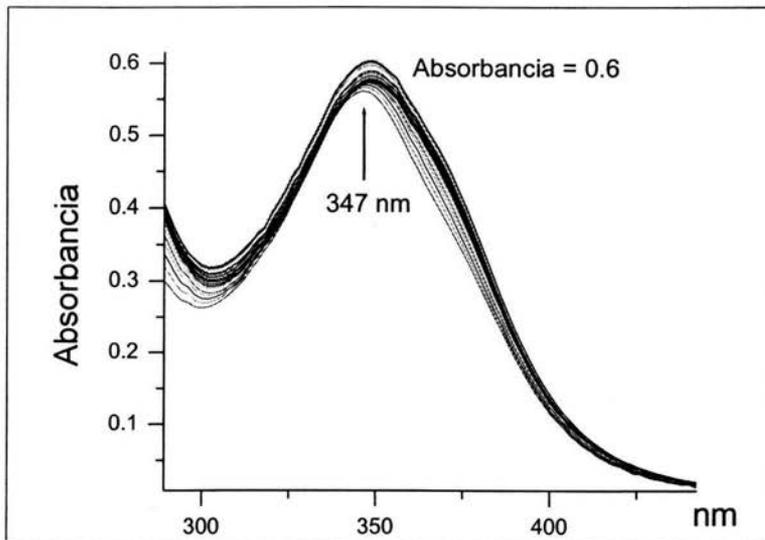


Fig. 5.54 Expansión del espectro de UV-Vis del complejo $[\text{Ru}(\text{pdt})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$ en un tiempo total de 24 hrs a 298K Disolvente: MeOH - d_4

5.5.2 Cloroformo

Con la técnica de UV-Vis se confirma por completo que el complejo primero atraviesa por un cambio conformacional y después ocurre la disociación del ligante trifenilfosfina de la esfera de coordinación. Esto es cierto ya que se observan dos puntos isobésticos, lo que equivale al equilibrio entre dos especies químicas diferentes.

Se sustenta que primero ocurre el cambio conformacional y después la disociación ya que es hasta el incremento de temperatura que se observa la salida de la trifenilfosfina.

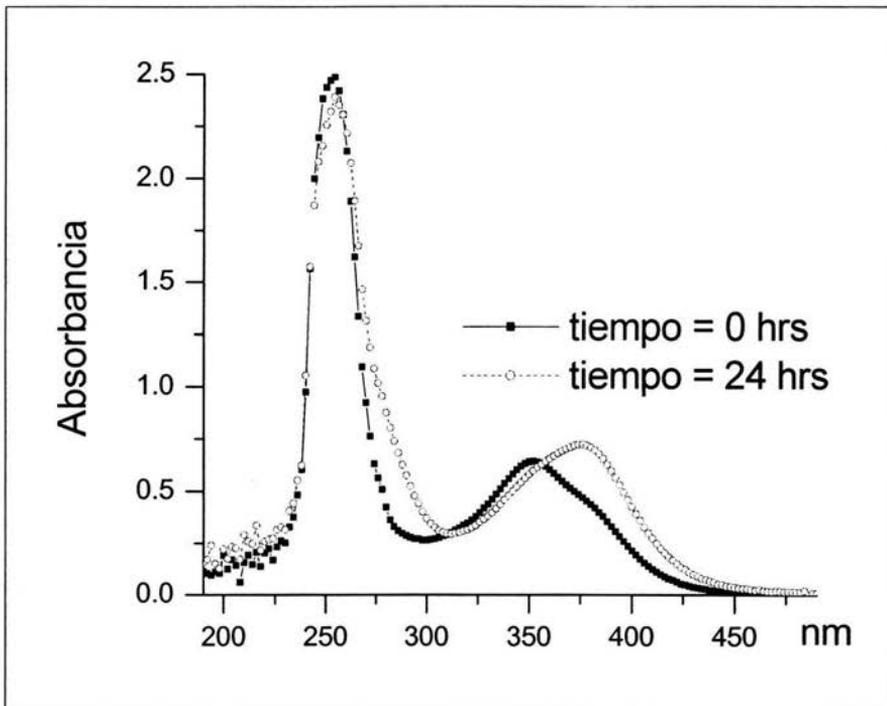


Fig. 5.55 Espectro de UV-Vis del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$ en un tiempo total de 24 hrs a 298K Disolvente: $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$.

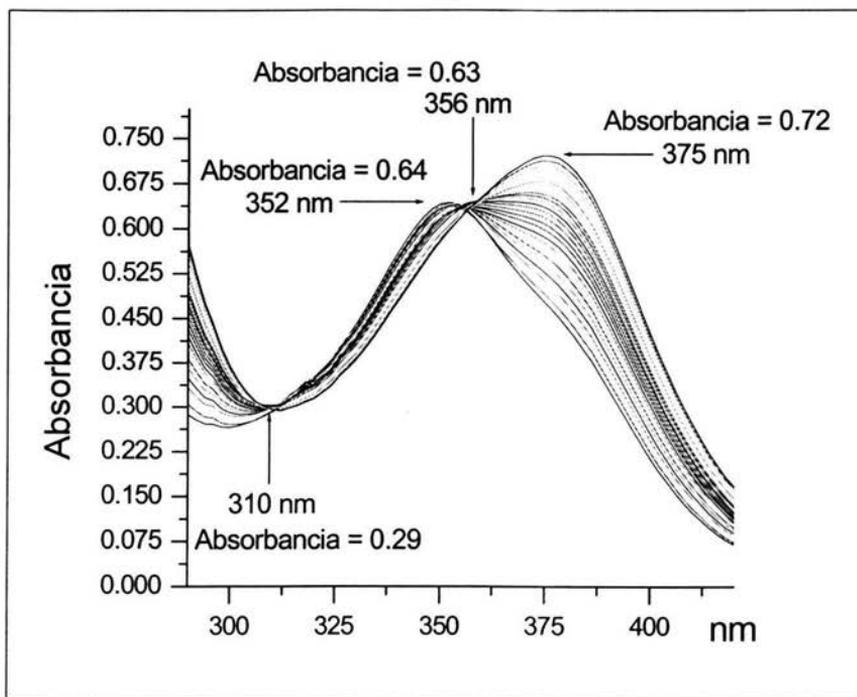


Fig. 5.56 Expansión del espectro de UV-Vis del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$ en un tiempo total de 24 hrs a 298K Disolvente: $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$.

5.5.3 Acetonitrilo

En acetonitrilo se confirmó con el espectro de UV-Vis que la existencia de un solo punto isobéptico refleja el equilibrio entre la especie química en la cual se sustituyen los dos ligandos monodentados por dos moléculas del disolvente que en este caso es el acetonitrilo.

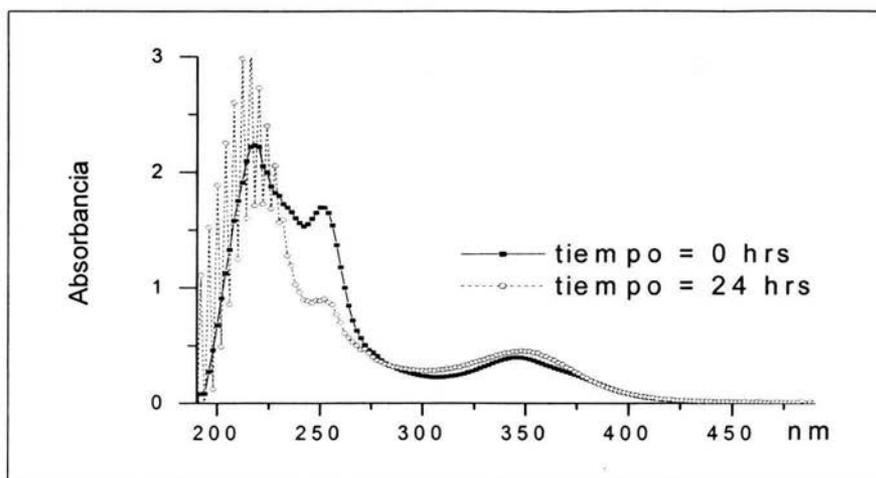


Fig. 5.57 Espectro de UV-Vis del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$ en un tiempo total de 24 hrs a 298K Disolvente: MeCN-d3.

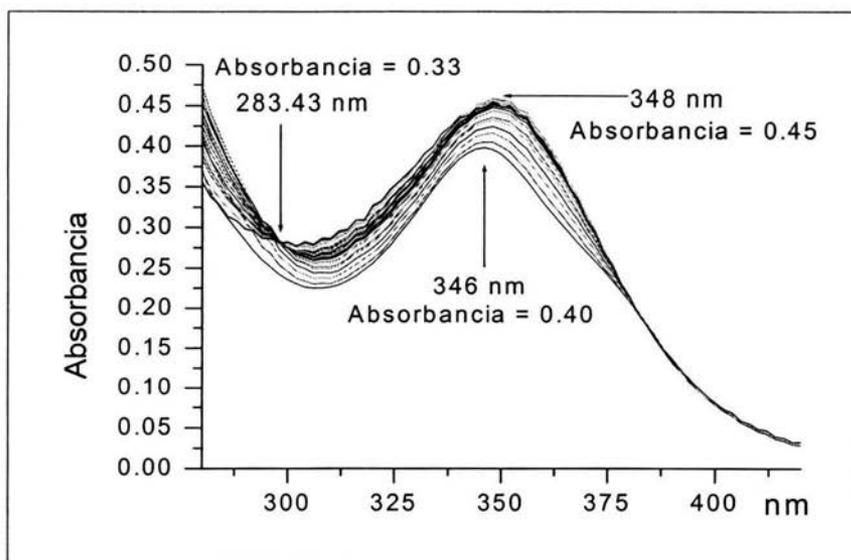


Fig. 5.58 Expansión del espectro de UV-Vis del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$ en un tiempo total de 24 hrs a 298K Disolvente: MeCN-d3.

Conclusiones

6 CONCLUSIONES

Los resultados de los estudios de estabilidad del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$ en los disolventes MeOH, MeCN y CHCl_3 , permiten concluir lo siguiente.

- En metanol el complejo no sufre procesos de disociación y tampoco presenta cambios conformacionales en la estructura química.
- En acetonitrilo, el poder coordinante del disolvente es un factor de mayor influencia en la disociación de los ligantes monodentados, provocando la coordinación de dos moléculas del disolvente y cambiando la naturaleza electrolítica del complejo iónico.
- En cloroformo el complejo atraviesa primero por un cambio conformacional y después sólo la trifenilfosfina sale de la esfera de coordinación, la naturaleza electrolítica no cambia, ya que siempre presenta un comportamiento del tipo electrolito 1:1
- A pesar de que el metanol es el disolvente con mayor valor de constante dieléctrica, este no es factor suficiente para cambiar la estructura iónica del complejo.
- En el caso del acetonitrilo el poder coordinante, es mucho más fuerte que el valor de constante dieléctrica por eso ocurre el proceso de disociación de los ligantes monodentados por moléculas del mismo disolvente.
- El cloroformo parece influir en la labilidad del azufre trans a la fosfina, ya que el efecto por retrodonación que ejerce la misma, ocasionó un cambio conformacional en la estructura química del complejo, este es el primer paso para que ocurra posteriormente la disociación del ligante trifenilfosfina.
- Todo lo anterior permite diseñar experimentos para la obtención de derivados del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$ y a su vez utilizarlo como materia prima de nuevos compuestos heterolépticos de Rutenio (II) quirales.

Apéndice I

7 APÉNDICE I

7.1 Resonancia Nuclear Magnética en dos dimensiones

Cuando se trabaja con moléculas de gran peso molecular y estructuras químicas con demasiado impedimento estérico, los espectros de RMN en una dimensión muestran señales más anchas y con mayor número de traslapes, lo que complica su interpretación. Con el fin de lograr la interpretación de este tipo de estructuras químicas, es necesario realizar experimentos que permitan la obtención de espectros multidimensionales.⁴⁵.

Con este tipo de experimentos es factible determinar los acoplamientos que existen entre todos los núcleos de una molécula. Esto a su vez permite determinar el número y tipo de protones que se encuentran acoplados a dos o más enlaces de distancia.

Para la interpretación de una estructura química es necesario determinar el conjunto de núcleos que se acoplan entre ellos mismos, los cuales se denominan como sistemas de espín.

La representación gráfica de un espectro en dos dimensiones es como un diagrama de contornos. La interpretación de los experimentos en dos dimensiones es similar para todos ellos. Se requiere conocer las coordenadas de una señal fuera de la diagonal para conocer a los núcleos que están mostrando una correlación particular. Esta correlación particular la determina el tipo de experimento en dos dimensiones.

7.2 Experimentos en dos dimensiones

El siguiente diagrama resume los experimentos en dos dimensiones más empleados para la resolución de estructuras químicas.

⁴⁵ Del Río Portilla, J. Federico, *Mensaje Bioquímico*, 2003 Vol XXVII, 65-82. Depto Bioquímica, Fac. Medicina, UNAM. Cd. Universitaria, México, D.F.

Experimentos en 2D

Homonucleares



Coherencia por acoplamiento

Escalar

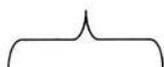


COSY

DQ-COSY

TOCSY

Dipolar



NOESY

ROESY

XESY

Heteronucleares



Detección

Directa



HETCOR

XCORFE

ACORDEÓN

Indirecta



HMQC

HSQC

HMBC

CIGAR

Correlación a un enlace de distancia

Correlación a dos y tres enlaces

de distancia

FLOCK

7.2.1 Experimentos Homonucleares en 2D

7.2.1.1 COSY (Correlation Spectroscopy)

Experimento que indica la correlación entre dos protones que se encuentran acoplados escalaramente entre ellos. Si la constante de acoplamiento es pequeña la correlación es pequeña. Si la constante de acoplamiento es grande, a pesar de existir más de 4 enlaces de distancia entre los núcleos involucrados, la correlación existe y es intensa.

7.2.1.2 DQ-COSY (Double Quantum Correlation Spectroscopy) o DQF-COSY (Double Quantum Filtered Correlation Spectroscopy)

Experimento muy similar al COSY, solo que es 4 veces menos sensible, pero la intensidad de la señal de la diagonal se reduce en un factor de 8. Ideal para observar correlaciones cerca de la diagonal.

7.2.1.3 TOCSY (Total Correlation Spectroscopy) o HOHAHA (Homonuclear Hartman Hanh Experiment)

Experimento que muestra la correlación de núcleos que se encuentran formando un sistema de espín.

7.2.1.4 NOESY (Two dimensional Nuclear Overhauser Spectroscopy)

Experimento que muestra el efecto nuclear Overhauser entre dos protones. La intensidad de la señal depende de la masa molecular del compuesto. Este efecto es factible observarlo dado que requiere un tiempo muy largo que permita el intercambio de información sobre la proximidad de los núcleos que se encuentran ceca a través del espacio. A este tiempo se le llama de mezclado.

7.2.1.5 EXSY (Two dimensional Exchange Spectroscopy)

Experimento similar al NOESY con tiempos de mezclado mayores a los utilizados en este experimento.

7.2.1.6 ROESY (Rotating-frame Overhauser Enhancement Spectroscopy)

Experimento que muestra el efecto en el marco rotante de coordenadas, similar al NOE, solo que este efecto *no depende* de la masa molecular del compuesto.

7.2.2 Experimentos Heteronucleares en 2D

7.2.2.1 HETCOR (Heteronuclear Correlation Spectroscopy)

Experimento que detecta al núcleo menos sensible y muestra la correlación a un enlace de distancia entre núcleos distintos; esto es, muestra que núcleos están acoplados a un enlace de distancia.

7.2.2.2 COLOC (Correlated Spectroscopy via Long Range Coupling)

Experimento de detección directa que determina las correlaciones a larga distancia entre protón y un heteronúcleo. No suprime las correlaciones a un enlace de distancia

7.2.2.3 .LRHETCOR (Long Range HÉCTOR)

Experimento de detección directa que muestra las correlaciones a dos y a tres enlaces de distancia entre núcleos diferentes. Suprime las correlaciones a un enlace de distancia.

7.2.2.4 FLOCK (Multiple Bird Long Range Correlation Spectroscopy)

Experimento de detección directa que muestra la correlación a dos o a tres enlaces de distancia entre núcleos diferentes. Suprime las correlaciones a un enlace de distancia.

7.2.2.5 HMQC (Heteronuclear Múltiple Quantum Correlation)

Experimento que detecta al núcleo más sensible y muestra la correlación a un enlace de distancia entre núcleos distintos vía coherencia cuántica múltiple.

7.2.2.6 HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation Spectroscopy)

Experimento de detección indirecta que muestra la correlación a un enlace de distancia entre núcleos distintos vía coherencia cuántica sencilla.

7.2.2.7 HMBC (Heteronuclear Múltiple Bond Correlation)

Experimento que detecta al núcleo más sensible y muestra la correlación a dos o a tres enlaces de distancia entre núcleos distintos vía coherencia cuántica múltiple.

Apéndice II

8 APÉNDICE II

8.1 ÍNDICE DE ESPECTROS Y ESQUEMAS

Fig. 2.1 Estructura química del $\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$	11
Fig. 2.2 Esquema de retrodonación $\sigma-\pi$ en complejos de Ru(II) con fosfinas terciarias	12
Fig. 2.3 Porphirina macrocíclica de tipo N_2S_2	12
Fig. 2.4 Ligante 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano, (pdto).....	13
Fig. 2.5 Perclorato de bipyridinapdtorutenio(II)	13
Fig. 2.6 Diagrama ORTEP del catión $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]^+$	14
Fig. 2.7 Diagrama ORTEP del catión $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$	14
Fig. 2.8 Esquema general de una reacción de sustitución, donde M representa el metal y L, X y Y diferentes ligantes	15
Fig. 2.9 Representación esquemática del equilibrio entre (a) el par iónico (+)(-) solvatado, (b) la esfera de solvatación compartida en la interfase del par iónico, (c) separación de la esfera de solvatación compartida por ambos iones y (d) los pares iónicos solvatados totalmente separados.....	16
Fig. 2.10 Esquema general de una reacción ácido-base	17
Fig. 2.11 Esquema general de los equilibrios propuestos en disolución, para un ión complejo del tipo ML_n , en un disolvente donador, donde M es el metal y L cualquier ligante.....	22
Fig. 5.1 Ligante pdto ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$)	38
Fig. 5.2 Espectro de IR en KBr, del ligante pdto	39
Fig. 5.3 Espectro de UV-Vis en metanol del ligante pdto $5 \times 10^{-5} \text{ M}$	40
Fig. 5.4 Esquema de las asignaciones para los H en el pdto	40
Fig. 5.5 Esquema del espectro del ligante experimental de RMN ^1H del ligante pdto, comparado con el espectro simulado por el programa <i>gNMR</i>	42
Fig. 5.6 Esquema de las asignaciones para los C en el pdto	43
Fig. 5.7 Espectro de masas por el método de (FAB+) para el ligante pdto.	43
Fig. 5.8 $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$	44
Fig. 5.9 Espectro de IR en KBr, del ligante $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$	44
Fig. 5.10 Espectro de UV vis $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ en metanol de la materia prima Ru (II) $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$	45
Fig. 5.11 $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$	46
Fig. 5.12 Espectro de IR en KBr, del compuesto de coordinación de Ru (II) $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$	46
Fig. 5.13 Espectro de UV-Vis en metanol del $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$	47
Fig. 5.14 Espectro de masas, obtenido por el método de (FAB ⁺), del complejo iónico $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$	48
Fig. 5.15 Patrón isotópico simulado para la fragmentación del complejo iónico $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$	48
Fig. 5.16 Espectro COSY del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$, adquirido en MeCN -d3	51
Fig. 5.17 Expansión del espectro COSY en la región alifática. Disolvente: MeCN -d3.....	52
Fig. 5.18 Expansión del espectro COSY en la región aromática Disolvente: MeCN -d3.....	53
Fig. 5.19 Expansión de la región aromática del espectro TOCSY. Disolvente: MeCN -d3	55
Fig. 5.20 Expansión del espectro TOCSY en la región alifática. Disolvente: MeCN -d3	56

Fig. 5.21 Expansión de la región alifática del espectro HMQC. Disolvente: MeCN -d3	57
Fig. 5.22 Expansión de la región aromática del espectro HMQC. Disolvente: MeCN -d3	59
Fig. 5.23 Espectro ROESY de la región alifática acoplada a los anillos aromáticos. Disolvente: MeCN -d3.	60
Fig. 5.24 Expansión de la región aromática del espectro ROESY. Disolvente: MeCN -d3.	61
Fig. 5.25 Expansión de la región alifática del espectro ROESY. Disolvente: MeCN -d3.	62
Fig. 5.26 Asignaciones para ^1H sobre el diagrama ORTEP del catión $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$..	64
Fig. 5.27 Expansión del espectro COSY en la región alifática. Disolvente: MeOH -d4.	66
Fig. 5.28 Expansión del espectro COSY en la región aromática Disolvente: MeOH -d4.	67
Fig. 5.29 Espectro TOCSY del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: MeOH -d4.	68
Fig. 5.30 Expansión de la región alifática del espectro HMQC. Disolvente: MeOH -d4.	69
Fig. 5.31 Expansión de la región aromática del espectro HMQC. Disolvente: MeOH -d4.	69
Fig. 5.32 Espectro ROESY del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: MeOH -d4.	71
Fig. 5.33 Expansión de la región alifática del espectro ROESY. Disolvente: MeOH -d4.	72
Fig. 5.34 Espectro ROESY de la región alifática acoplada a los anillos aromáticos. Disolvente: MeOH -d4.	72
Fig. 5.35 Expansión del espectro COSY en la región alifática complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: CHCl_3 -d1.	75
Fig. 5.36 Expansión del espectro COSY en la región aromática del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: CHCl_3 -d1.	76
Fig. 5.37 Expansión de la región alifática del espectro HMQC. Disolvente: CHCl_3 -d1.	77
Fig. 5.38 Expansión de la región aromática del espectro HMQC. Disolvente: CHCl_3 -d1.	77
Fig. 5.39 Simulación de la probable conformación que adquiere la región alifática en el complejo $\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: CHCl_3 -d1. Software: ACD/ChemSketch Version 5.12.	79
Fig. 5.40 Espectro ROESY del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: CHCl_3 -d1.	80
Fig. 5.41 Expansión de la región alifática del espectro ROESY. Disolvente: CHCl_3 -d1.	81
Fig. 5.42 Espectro ROESY de la región alifática acoplada a los anillos aromáticos. Disolvente: CHCl_3 -d1.	82
Fig. 5.43 Estudio de RMN ^1H en tiempo 0 hrs. y 24 hrs. a 298 K del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: MeCN -d3.	86
Fig. 5.44 Estudio de RMN ^1H en tiempo 0 hrs. a las temperaturas de 298 K y 353 K del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: MeOH -d4. $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$	87
Fig. 5.45 Estudio de RMN ^{31}P a tiempo y temperatura variable del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: MeCN -d3.	88
Fig. 5.46 Diagrama ORTEP del catión $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$	89
Fig. 5.47 Estudio de RMN ^1H en tiempo 0 hrs. y 24 hrs. a 298 K del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: MeOH -d4.	90
Fig. 5.48 Estudio de RMN ^1H en tiempo 0 hrs. a las temperaturas de 298 K y 333 K del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: MeOH -d4.	91
Fig. 5.49 Estudio de RMN ^{31}P a tiempo y temperatura variable del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: MeOH -d4.	92
Fig. 5.50 Estudio de RMN ^1H en tiempo 0 hrs. y 24 hrs. a 298 K del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: CHCl_3 -d1.	93
Fig. 5.51 Estudio de RMN ^1H en tiempo 0 hrs. a las temperaturas de 298 K y 310 K del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: CHCl_3 -d1.	94
Fig. 5.52 Estudio de RMN ^{31}P a tiempo y temperatura variable del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$. Disolvente: Disolvente: CHCl_3 -d1.	95
Fig. 5.53 Espectro de UV-Vis del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$ en un tiempo total de 24 hrs a 298K Disolvente: MeOH -d4	98

Fig. 5.54 Expansión del espectro de UV-Vis del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$ en un tiempo total de 24 hrs a 298K Disolvente: MeOH -d4	98
Fig. 5.55 Espectro de UV-Vis del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$ en un tiempo total de 24 hrs a 298K Disolvente: $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$	99
Fig. 5.56 Expansión del espectro de UV-Vis del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$ en un tiempo total de 24 hrs a 298K Disolvente: $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$	100
Fig. 5.57 Espectro de UV-Vis del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$ en un tiempo total de 24 hrs a 298K Disolvente: MeCN-d3.	101
Fig. 5.58 Expansión del espectro de UV-Vis del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{Cl}$ en un tiempo total de 24 hrs a 298K Disolvente: MeCN-d3.	101

8.2 ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Números de donación (ND), números de aceptación (NA) constante dieléctrica (ϵ_p) y momento dipolar (μ) de algunos disolventes.....	18
Tabla 2.2 Propiedades magnéticas de los núcleos más comunes en RMN	27
Tabla 5.2 Valores de desplazamientos químicos, δH_i (ppm), y constantes de acoplamiento, J (Hz), de los anillos aromáticos en el ligante pdto.....	41
Tabla 5.3 Valores de desplazamientos químicos, δH_i (ppm), y constantes de acoplamiento, J _i (Hz), obtenidas de la simulación, proponiendo un sistema del tipo AA'BB'WXYZ. .	42
Tabla 5.4 Valores de desplazamientos químicos, δC_i (ppm) en el ligante pdto.....	43
Tabla 5.7 Valores de conductividad específica (κ) y molar (Λ) obtenidos para el complejo iónico [Ru(pdto)Cl(P(C ₆ H ₅) ₃)]Cl.....	49
Tabla 5.8 Acoplamientos a 2 y 3 enlaces de distancia en la región alifática.....	52
Tabla 5.9 Acoplamientos a 2 y 3 enlaces de distancia en la región aromática..	53
Tabla 5.10 Desplazamientos químicos δH (ppm) y constantes de acoplamiento J (Hz) para uno de los anillos aromáticos. Disolvente: MeCN-d ₃ ..	54
Tabla 5.11 Desplazamientos químicos δH (ppm) y constantes de acoplamiento J (Hz) para el segundo anillo aromático. Disolvente: MeCN-d ₃	54
Tabla 5.12 Desplazamientos en MeCN -d ₃ (ppm) de H y C en la región alifática del complejo [Ru(pdto)Cl(P(C ₆ H ₅) ₃)]Cl.....	58
Tabla 5.13 Desplazamientos en MeCN -d ₃ (ppm) de H y C en la región aromática del complejo [Ru(pdto)Cl(P(C ₆ H ₅) ₃)]Cl.....	58
Tabla 5.14 Acoplamientos entre los H alifáticos y los H aromáticos del complejo [Ru(pdto)Cl(P(C ₆ H ₅) ₃)]Cl.....	60
Tabla 5.15 Acoplamientos espaciales encontrados en los sistemas alifáticos del complejo. Disolvente: MeCN-d ₃	63
Tabla 5.16 Desplazamientos químicos δH_i (ppm), y constantes de acoplamiento JH _i (Hz),	65
Tabla 5.17 Desplazamientos en MeOH -d ₄ (ppm) de H y C en la región alifática del complejo [Ru(pdto)Cl(P(C ₆ H ₅) ₃)]Cl Disolvente: MeOH-d ₄	70
Tabla 5.18 Desplazamientos en MeOH -d ₄ (ppm) de H y C en la región aromática del complejo [Ru(pdto)Cl(P(C ₆ H ₅) ₃)]Cl Disolvente: MeOH-d ₄	70
Tabla 5.19 Desplazamientos químicos δH_i (ppm), y constantes de acoplamiento JH _i (Hz),	73
Tabla 5.20 Desplazamientos en (ppm) de H y C en la región alifática del complejo [Ru(pdto)Cl(P(C ₆ H ₅) ₃)]Cl Disolvente: CHCl ₃ -d ₁	78
Tabla 5.21 Desplazamientos en (ppm) de H y C en la región aromática del complejo [Ru(pdto)Cl(P(C ₆ H ₅) ₃)]Cl Disolvente: CHCl ₃ -d ₁	78
Tabla 5.22 Acoplamientos espaciales encontrados en los sistemas alifáticos del complejo. Disolvente: CHCl ₃ -d ₁	81
Tabla 5.23 Desplazamientos químicos δH_i (ppm), y constantes de acoplamiento JH _i (Hz),	83
Tabla 5.24 Valores de conductividad específica (κ) y molar (Λ) obtenidos en Metanol, Cloroformo y Acetonitrilo a tiempo y temperatura variable, para el complejo iónico [Ru(pdto)Cl(P(C ₆ H ₅) ₃)]Cl	97