



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPLEJOS
CICLOMETALADOS DE RUTENIO(II) CON LIGANTES
FOSFINICOS"

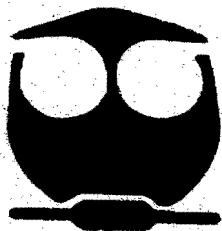
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

CECILIA FRANCO RODRIGUEZ



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

MEXICO, D.F.

2004

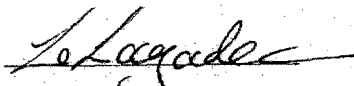
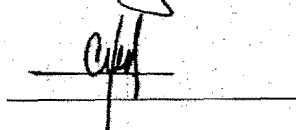
JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Armando Cabrera Ortiz
Vocal: Dra. Silvia Castillo Blum
Secretario: Dr. Ronan Le Lagadec
Primer suplente: Dr. David Morales Morales
Segundo suplente: Dra. Elizabeth Gomes Pérez

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Inorgánica -2
Instituto de Química, UNAM

Asesor del tema: Dr. Ronan Le Lagadec

Sustentante: Cecilia Franco Rodriguez

GRACIAS

A Dios por darme la vida y permitir que concluyera una etapa más de ella. Porque cuando cada siempre estuviste ahí y me ayudaste a levantar.

A mis padres

Por enseñarme que luchando y con esfuerzos puedo alcanzar mis metas. Sin ustedes jamás lo hubiera logrado. No saben cuanto los admiro. Estoy orgullosa de ustedes.

A mis hermanos

Por compartir alegrías y tristezas. Por ser parte de mi vida.

A mis tíos Estela, María y Eliseo

Por su apoyo incondicional y porque sin pedirselos siempre estuvieron conmigo.

Al Dr. Ronan

Por compartirme sus conocimientos y por su apoyo para el desarrollo de este trabajo.

A Ale, Laura y Hebert

Por su amistad y por su apoyo en el trabajo de laboratorio. Por compartir tantos momentos conmigo.

INDICE

Contenido	Página
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	3
2.1 Rutenio como metal de transición.	3
2.2 Complejos (areno)rutenio(II).	4
2.3 Reacciones de ciclometalación vía activación del enlace C-H.	5
2.4 Adición de ligantes fosfínicos mono- y bidentados a complejos de rutenio.	7
2.5 Complejos de rutenio como catalizadores en fase homogénea.	8
2.6 Complejos de rutenio como mediadores para biosensores amperométricos.	9
III. OBJETIVOS	12
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	13
4.1 Síntesis de materias primas.	13
4.2 Síntesis de complejos ciclometalados de rutenio(II).	13
4.3 Síntesis de rutenociclos mononucleares con ligantes monodentados.	14
4.4 Síntesis de rutenociclos binucleares con ligantes bidentados.	31
4.5 Síntesis de rutenociclos mononucleares con ligantes bidentados.	35
4.6 Voltamperometría cíclica.	48

V. DESARROLLO EXPERIMENTAL	50
5.1 Reactivos y disolventes.	50
5.2 Secado de disolventes.	50
5.3 Caracterización y equipo.	51
5.4 Síntesis de rutenociclos.	51
VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	58
VII. BIBLIOGRAFÍA	59
VIII. APÉNDICE	62

I. INTRODUCCIÓN

Existen múltiples aplicaciones de complejos con metales de transición, su función radica en la presencia de los distintos ligantes unidos en la esfera de coordinación del metal, así como en las propiedades electrónicas y estéricas del complejo, entre otras. Se ha demostrado que los complejos de rutenio tienen una importancia relevante en el desarrollo de diferentes procesos, entre ellos se encuentra la catálisis homogénea y la bioelectrocatalisis.

Los catalizadores homogéneos basados en compuestos organometálicos han sido empleados en procesos dentro de la industria farmacéutica, agroquímica, de saborizantes, fragancias, semiconductores y cerámicos¹. Las reacciones de hidroformilación de alquenos utilizando catalizadores de metales de transición en fase homogénea han sido ampliamente estudiadas², y permiten añadir un átomo de hidrógeno y un grupo formilo (hidro-formil) a los carbonos de un doble enlace mediante CO e H₂, y así generar el aldehído con un carbono más que el alqueno de partida. La importancia de los catalizadores en este campo de la química radica en el tipo de ligantes coordinados al centro metálico, así como su fácil desplazamiento y regeneración.

Por otro lado, recientemente Ryabov y colaboradores³ han demostrado que complejos de rutenio(II) tienen una gran actividad como mediadores en la transferencia de electrones con enzimas redox, por ejemplo, peroxidasa de rábano y glucosa oxidasa. Estos complejos deben cumplir con tres características importantes para su aplicación como mediadores, éstas son: su potencial redox, su tamaño y su estabilidad en su forma oxidada y reducida.

Nuestro equipo de trabajo ha llevado a cabo el desarrollo sintético de distintos complejos de rutenio (II) y (III) con ligantes nitrogenados con los cuales ha obtenido importantes resultados en los dos campos de la química antes mencionados^{4,5}. Debido a esto se desea modificar el potencial redox de los rutenociclos así como la labilidad de sus ligantes con la adición de ligantes fosfínicos y obtener complejos que cumplan con las características requeridas para una mayor eficiencia como catalizadores homogéneos y mediadores para biosensores amperométricos.

De esta manera en el presente trabajo se lleva a cabo el desarrollo sintético y la caracterización de siete complejos de rutenio(II) mononucleares y un complejo de rutenio(II) binuclear. Se inicia con la reacción entre la *N,N*-dimetilbencilamina (dmbaH) y la 2-fenilpiridina (PhpyH) con el dímero $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ vía activación del enlace C-H de la posición orto a la amina correspondiente para generar las materias primas principales: $[(\text{Phpy})(\text{NCMe})_4\text{Ru}]\text{PF}_6$ y $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NCMe})\text{Ru}]\text{PF}_6$. Posteriormente estas materias primas se hacen reaccionar con los ligantes fosfinicos, trifenilfosfina (PPh₃) y 1,2-bis-(difenilfosfino)etano (dppe). Es a través del desplazamiento de los ligantes acetonitrilo o del areno por los ligantes fosfinicos que se obtienen los rutenacilos de interés: $[(\text{Phpy})(\text{PPh}_3)_m(\text{NCMe})_m\text{Ru}]\text{PF}_6$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{PPh}_3)\text{Ru}]\text{PF}_6$, $[(\text{dmba})(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_3\text{Ru}]\text{PF}_6$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{dppe})\text{Ru}]\text{PF}_6$, $[(\text{C-N})(\text{dppe})(\text{NCMe})_2\text{Ru}]\text{PF}_6$, donde C-N es dmba o Phpy, y $[(\text{Phpy})\text{Ru}(\text{NCMe})_3]_2(\text{dppe})(\text{PF}_6)_2$. La caracterización de cada rutenacilo es efectuada a través de distintas técnicas como espectrometría de masas (EM), espectroscopia infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear de protón y de fósforo (RMN, ¹H y ³¹P) y difracción de rayos X (R-X). Finalmente se exponen los resultados obtenidos a través de voltamperometría cíclica para dos de los complejos.

II. ANTECEDENTES

Los compuestos organometálicos generalmente se definen como aquellos compuestos de coordinación en los cuales existen enlaces M-C⁶. De esta manera la química organometálica de los metales de transición pueden ser considerados como el puente de unión entre la química orgánica clásica y la química inorgánica ya que estudia la interacción entre iones de metales inorgánicos con moléculas orgánicas. La química organometálica es un subcampo dentro de la química de coordinación⁷. En la química organometálica los enlaces M-C tienden a ser más covalentes y en muchos casos tienen una componente π . Los ligandos organometálicos pueden polarizarse al enlazarse al metal y, por tanto, ser activados (debilitados o incluso rotos) en reacciones químicas. Esta reactividad química es una de las características principales de la química organometálica.

2.1 Rutenio como metal de transición⁸

El rutenio forma parte de la segunda serie de transición, tiene una configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^75s^1$, pertenece al grupo VIIIA de la tabla periódica. Sus estados de oxidación más importantes son 0, II y III mientras que su estereoquímica es variada (Tabla 1). Se conocen un gran número de complejos con este metal de transición en su estado de oxidación II, los cuales son octaédricos y diamagnéticos.

Tabla 1. Estereoquímica presentada por diferentes complejos de rutenio

Estado de oxidación	Número de coordinación	Geometría	Ejemplo
Ru^0	5	Bipirámide trigonal	$\text{Ru}(\text{CO})_5$, $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$
$\text{Ru}^{\text{II}}, d^6$	5	Bipirámide trigonal	$\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$
	6 ^a	Octaédrica	$[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$, $[\text{Ru}(\text{bipi})_2]^{2+}$ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
$\text{Ru}^{\text{III}}, d^5$	6 ^a	Octaédrica	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$

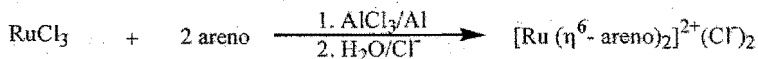
^a Estado más común del rutenio

El halogenuro de rutenio(III), $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ es un compuesto comercialmente disponible y ha sido empleado como materia prima para la síntesis de numerosos complejos de rutenio(II) y (III).

2.2 Complejos (areno)rutenio(II)⁹

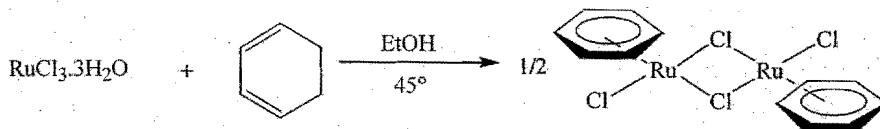
Los arenos suelen unirse al metal cediendo 6 electrones, en forma η^6 , aunque las formas η^4 y η^2 también se conocen. En la coordinación η^4 el anillo está plegado, mientras que los arenos η^6 tienden a ser planos. Las distancias C-C suelen ser prácticamente iguales, pero algo más largas que las de los arenos libres. Los arenos son grupos mucho más reactivos que los grupos ciclopentadieno (Cp), y se disocian con mayor facilidad. Lo cual implica que los arenos no pueden ser utilizados como ligandos estabilizadores de complejos metálicos como en el caso del Cp.

Los complejos metálicos (η^6 -areno)rutenio(II) causaron gran interés debido a su participación como catalizadores homogéneos y a su uso como materia prima para la síntesis de diversos complejos de rutenio (II). Fischer y colaboradores¹⁰, desarrollaron el método general para llevar a cabo la síntesis de esta clase de complejos empleando tricloruro de rutenio(III) en presencia de arenos (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis del complejo de rutenio (II) desarrollada por Fischer y colaboradores.

El método utilizado en este trabajo para sintetizar este tipo de complejos es el publicado por Zelonka y colaboradores¹¹ (Esquema 2), la deshidrogenación del ciclohexadieno se lleva a cabo en disolución etanólica.

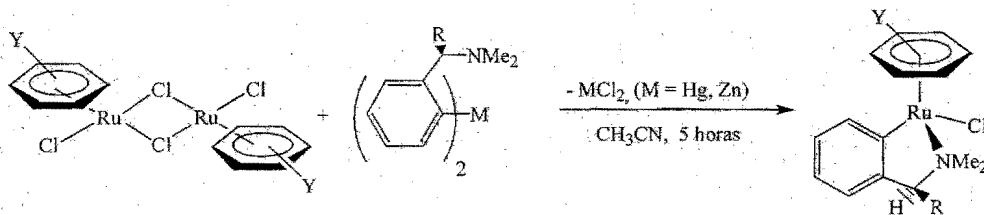


Esquema 2. Síntesis del dímero de rutenio.

La adición de una gran variedad de ligantes mono- y bidentados, (L y L-L), σ donadores como las fosfinas, piridinas, monóxido de carbono, entre otros, conduce a la ruptura de los puentes que forman los átomos de cloro dando origen a complejos mono- y binucleares.

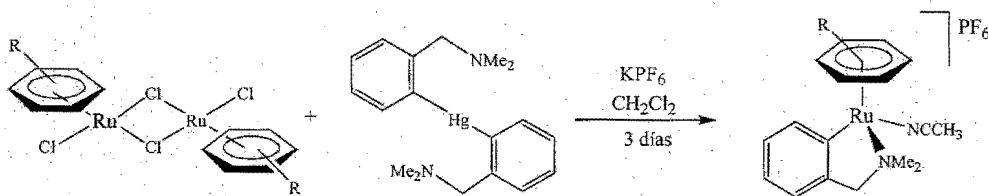
2.3 Reacciones de ciclometalación vía activación del enlace C-H.

La activación del enlace C-H en complejos con metales de transición como paladio fue estudiada entre otros por el grupo de Pfeffer¹². Posteriormente investigaron este proceso en complejos de rutenio(II)¹³ a través de reacciones de transmetalación obteniendo rendimientos de aproximadamente 20%, en donde a partir del dímero de rutenio $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ y derivados de bencilaminas de zinc o mercurio obtienen los correspondientes rutenacilos (Esquema 3).



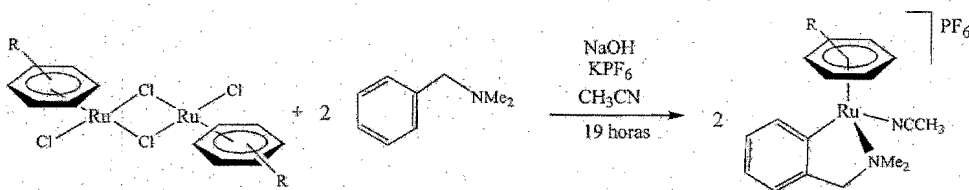
Esquema 3. Síntesis de rutenacilos por transmetalación.

Algunas modificaciones realizadas a la ruta sintética anterior permitieron obtener el complejo con un rendimiento del 38-40%. Se emplea CH_2Cl_2 como disolvente y hexafluorofosfato de potasio (KPF_6) para generar el contraión en el rutenacilo (Esquema 4)¹⁴.



Esquema 4. Síntesis de rutenacilos por transmetalación.

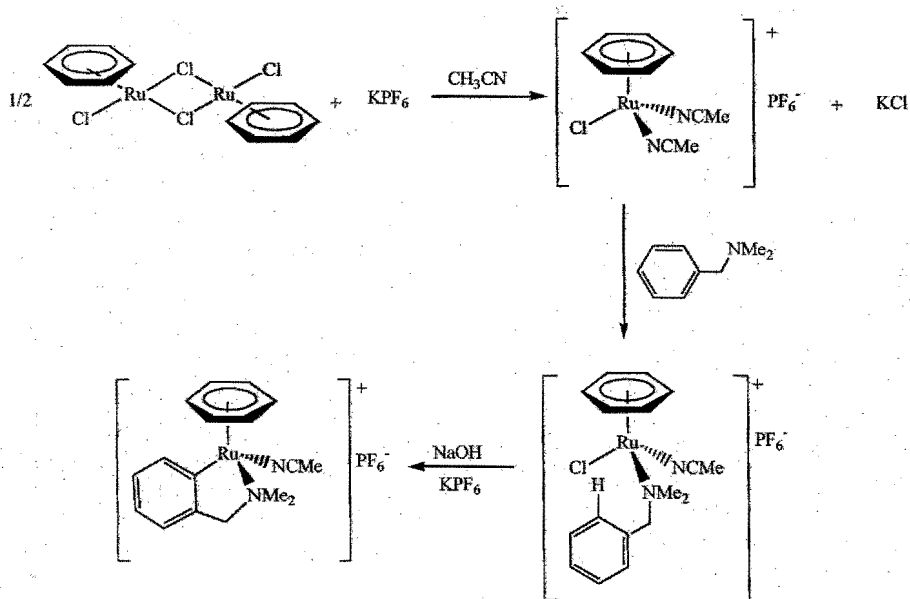
Hoy día podemos llevar a cabo la activación del enlace de manera sencilla, con mejores rendimientos (aproximadamente 60%) y sin el empleo de un compuesto mercurado ya que se utiliza directamente la amina. Esto es gracias a las investigaciones realizadas por Pfeffer y colaboradores (Esquema 5)¹⁵.



Esquema 5. Síntesis general de rutenacilos.

El mecanismo de activación propuesto se muestra en el Esquema 6 en el cual el enlace C-H se activa vía sustitución electrofílica, en donde el rutenio actúa como centro electrofílico y la amina como nucleófilo, el medio básico favorece la activación del enlace C-H.

La reacción entre la dmbaH con el dímero de rutenio $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ siguiendo esta ruta sintética, condujo a la formación de la materia prima (II): $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NCMe})\text{Ru}]\text{PF}_6$ con un rendimiento del 51%, mientras que, la reacción del dímero con la PhpyH por la misma ruta nos lleva a la materia prima I: $[(\text{Phpy})(\text{NCMe})_4\text{Ru}]\text{PF}_6$ con la pérdida de C_6H_6 y un rendimiento del 61%.



Esquema 6. Propuesta mecanística de activación del enlace C-H en la ciclometalación vía sustitución electrofílica aromática.

2.4 Adición de ligandos fosfínicos mono- y bidentados a complejos de rutenio.

La coordinación de ligandos a centros metálicos requiere de que éstos sean especies donadoras de electrones. Las fosfinas son compuestos de fórmula general PR_3 , -donde R puede ser átomos de hidrógeno, grupos alquilo y/o arilo-, que al igual que el NH_3 tienen un par solitario de electrones sobre el átomo central que puede ser cedido al metal y formar un enlace $P-M$ ¹⁶.

Las fosfinas también pueden estabilizar una gran variedad de metales de transición formando complejos del tipo $(R_3P)_nM-L$. Las difosfinas, $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$, tienen dos átomos donadores de electrones por lo cual han sido ampliamente utilizadas como ligandos bidentados en la síntesis de diversos complejos de rutenio. Recientemente Bruce y colaboradores¹⁷ informaron sobre algunos de estos complejos.

Se ha demostrado que en las fosfinas los orbitales σ^* de los enlaces P-R hacen el papel de aceptores de densidad electrónica¹⁸ (Fig.1). Cuanto más electronegativo es el grupo R, más estable es el orbital que R utiliza para enlazarse con el fósforo. Esto implica que el orbital σ^* del enlace P-R también se hace más estable. Al mismo tiempo, la contribución de los orbitales del fósforo a los orbitales σ^* se hace mayor, por lo que el tamaño del lóbulo de σ^* que se orienta hacia el metal aumenta. Ambos factores hacen que el orbital σ^* se haga más accesible para la retrodonación.

La ocupación del orbital σ^* por retrodonación implica una elongación ligera del enlace P-R al formarse el enlace con el metal. En la práctica esto no sucede ya que también se produce una disminución simultánea de longitud de enlace P-R debido a la donación del par solitario del fósforo al metal, con la consiguiente desminución de la repulsión par solitario-par enlace.

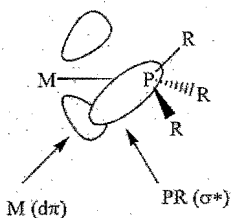
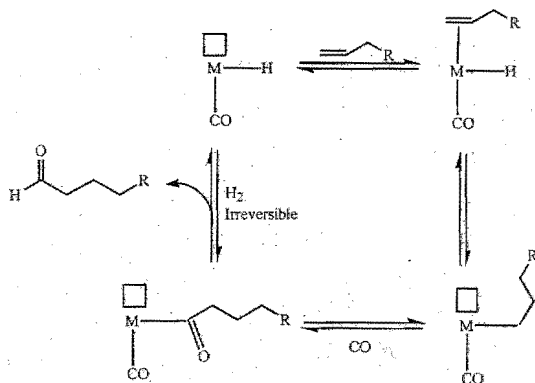


Fig. 1. Los orbitales σ^* de los enlaces P-R son aceptores en los complejos con ligantes P-dadores.

2.5 Complejos de rutenio como catalizadores en fase homogénea..

Fue en 1938 cuando Otto Röelen trabajando en la reacción de Fischer-Tropsch observó una proporción apreciable de aldehídos y cetonas al intentar alargar la cadena de olefinas inicialmente obtenidas.

En un principio estos productos se atribuyeron a la actividad del catalizador heterogéneo empleado en el proceso, el cual era una mezcla de óxidos metálicos entre los cuales se incluía el cobalto. Tiempo después se descubrió la naturaleza homogénea del catalizador. El óxido de cobalto reaccionaba con el CO e H_2 para formar el catalizador de la reacción, la especie soluble $CoH(CO)_4$ (Esquema 7)⁷.



Esquema 7. Propuesta del ciclo catalítico para hidroformilación con el catalizador $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

Posteriormente se desarrollaron distintos complejos de metales de transición, los cuales son utilizados como catalizadores homogéneos en distintos procesos como son, catálisis asimétrica¹⁹, reacciones de hidroformilación²⁰, reacciones asimétricas tipo Diels-Alder²¹, entre otros. El desarrollo de estos procesos conduce a la formación de diversos compuestos como aldehídos, alcoholes, ácidos carboxílicos y derivados de ácidos, algunos de los cuales como se mencionó con anterioridad son utilizados en la industria.

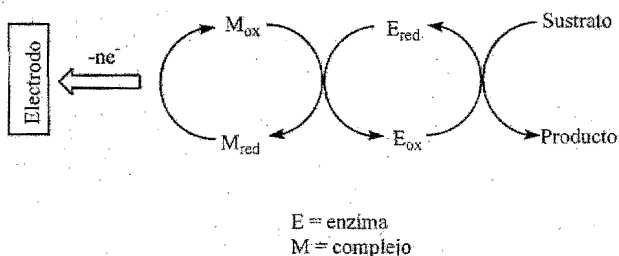
Recientemente, nuestro grupo de investigación observó que al emplear complejos ciclometalados de rutenio(II) con ligantes nitrogenados como son las materias primas I y II utilizadas en este trabajo y ligantes nitrogenados del tipo N-N, se obtienen resultados eficientes tanto en la conversión como en la selectividad en el proceso de hidroformilación de alquenos. La trifenilfosfina es el aditivo con el cual estos parámetros aumentan⁴.

2.6 Complejos de rutenio como mediadores para biosensores amperométricos.

Los complejos ciclometalados de metales de transición también tienen importantes aplicaciones dentro de la química bioorganometálica²². Complejos de hierro(III) fueron los primeros mediadores artificiales informados²³.

El problema de estos compuestos radica en la formación de hidróxido de hierro(III), $\text{Fe}(\text{OH})_3$, el cual es insoluble. Este problema condujo a la búsqueda de nuevos complejos de hierro que fueran estables, como los ferrocenos. Posteriormente se encontró que el osmio y el rutenio^{24,25} tenían también el comportamiento de agente mediador.

Nuestro equipo de trabajo ha informado que complejos ciclometalados de rutenio(II) con ligantes nitrogenados como son $[(\text{C-N})(\text{N-N})(\text{NCMe})_2\text{Ru}]$ y $[(\text{C-N})_2(\text{N-N})\text{Ru}]$, (donde C-N = fenilpiridina o *N,N*-dimetilbencilaminas y N-N = 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina), pueden funcionar como mediadores en la transferencia de electrones, entre un electrodo y una enzima de tipo redox (Esquema 8)^{3,5}.



Esquema 8. Transferencia de electrónica en un biosensor de glucosa con un mediador metálico.

Se ha observado que el fragmento $[(\text{C-N}) - \text{Ru}]$ dentro de estos complejos es de gran importancia debido a que confiere rigidez a la estructura molecular del rutenacio así como estabilidad de las especies $\text{Ru}(\text{II})$ y $\text{Ru}(\text{III})$.

Es el oxígeno quien funciona como dador de electrones dentro de procesos naturales. Estos mediadores resultan ser de gran importancia debido a que pueden reemplazarlo haciendo más eficientes los procesos óxido-reducción ya que, la velocidad de reacción es mayor, el potencial de óxido-reducción puede ser manipulado y la concentración del agente redox puede ser controlada.

Con el propósito de mejorar la eficiencia de complejos de rutenio(II) dentro de la catálisis homogénea y de la bioelectrocatalisis, en el presente trabajo se efectúa la síntesis de distintos rutenociclos que contienen ligantes fosfínicos mono- y bidentados dentro de la esfera de coordinación del rutenio.

III. OBJETIVOS

Objetivo General

Llevar a cabo el desarrollo de nuevas rutas sintéticas para la obtención de complejos de rutenio(II) que cumplan con las características requeridas para su aplicación dentro de la catálisis homogénea, (como catalizadores en la hidroformilación de alquenos) y dentro de la química bioinorgánica, (como mediadores en la transferencia de electrones).

Objetivos Particulares

- Obtener rutenociclos mononucleares que contengan ligantes fosfinicos monodentados dentro de la esfera de coordinación del metal $[(C-N)(PPh_3)_n(NCMe)_mRu]PF_6$, mediante el desplazamiento de ligantes acetronitrilo y/o areno.
- Realizar la síntesis de complejos binucleares del tipo $\{[(Phpy)Ru(NCMe)_3]_2(dppe)\} (PF_6)_2$, mediante la adición de ligantes fosfinicos bidentados.
- Desarrollar rutas sintéticas para generar rutenociclos mononucleares $[(C-N)(dppe)(NCMe)_2Ru]PF_6$, mediante el desplazamiento de dos ligantes acetronitrilo o un ligante areno por un ligante fosfinico bidentado.
- Llevar a cabo la caracterización de cada uno de los rutenociclos sintetizados mediante técnicas de espectrometría de masas, espectroscopia infrarrojo, resonancia magnética nuclear (1H y ^{31}P) y difracción de rayos X.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

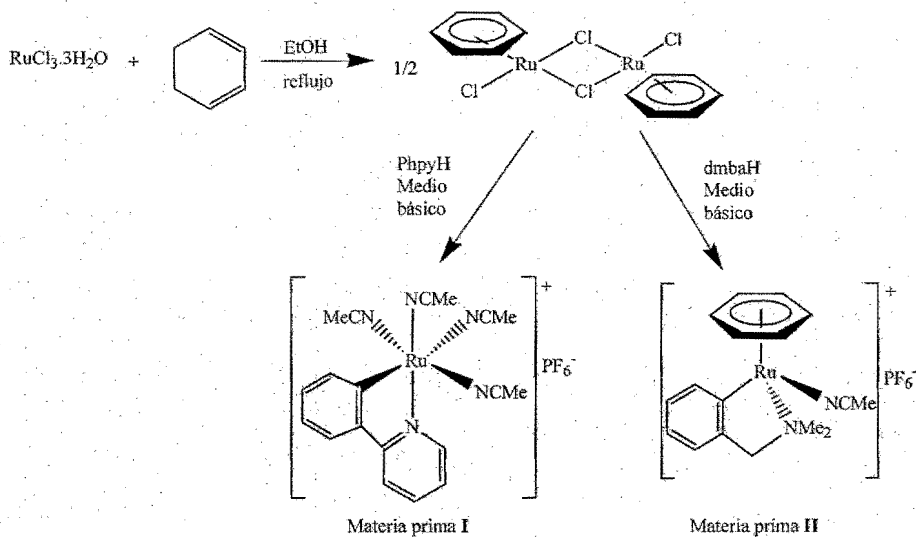
Debido a la variación en las condiciones de reacción se obtuvo una serie de complejos ciclometalados de rutenio(II), los cuales fueron caracterizados a través de técnicas como espectrometría de masas FAB⁺, espectroscopia de infrarrojo (IR), y resonancia magnética nuclear (RMN, ¹H y ³¹P) y en algunos casos difracción de rayos X. En este capítulo se llevará a cabo el análisis de los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de cada uno de los complejos sintetizados y se presentan los resultados obtenidos a través del análisis voltamperométrico de dos de los complejos sintetizados.

4.1 Síntesis de materias primas.

La síntesis de las dos materias primas utilizadas durante el desarrollo de este trabajo se llevó a cabo de acuerdo con lo informado en la literatura (Esquema 9). El complejo $[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2]_2$ fue sintetizado a partir de la reacción entre el $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y el 1,4-ciclohexadieno¹¹. Posteriormente se hizo reaccionar dicho complejo con 2-fenilpiridina o *N,N*-dimetilbencilamina en medio básico para obtener las materias primas correspondientes, $[(\text{Phpy})(\text{NCMe})_4\text{Ru}]\text{PF}_6$ y $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NCMe})\text{Ru}]\text{PF}_6$ ¹⁵.

4.2 Síntesis de complejos ciclometalados de rutenio(II).

Para obtener cada uno de los rutenacilos se hizo reaccionar el complejo $[(\text{Phpy})(\text{NCMe})_4\text{Ru}]\text{PF}_6$ y el complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NCMe})\text{Ru}]\text{PF}_6$ con los ligantes fosfinicos, mono- y bidentados. A través de un mecanismo de adición-eliminación los ligantes acetonitrilo y/o el ligante areno son desplazados por estos ligates. Las condiciones de reacción son las que nos permiten manipular el número de átomos de fósforo coordinados al metal.

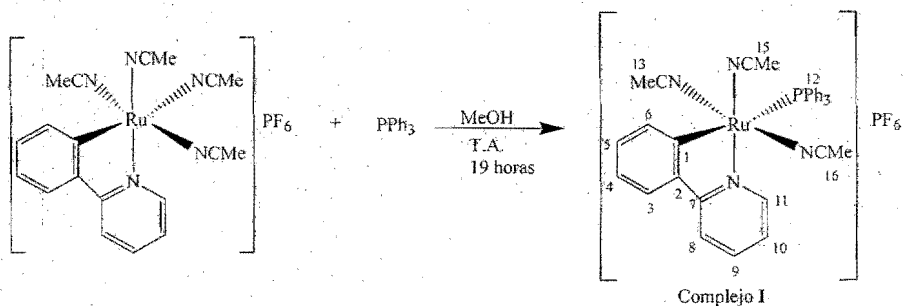


Esquema 9. Síntesis de materias primas.

4.3 Síntesis de rutenocielos mononucleares con ligantes monodentados.

4.3.1 Síntesis del complejo [(Phpy)(PPh₃)(NCMe)₃Ru]PF₆ (I).

Reacción:



Esquema 10. Nomenclatura utilizada en RMN (¹H).

Son las condiciones suaves de reacción, temperatura ambiente, las que nos permiten llevar a cabo el desplazamiento de un solo ligante acetonitrilo por un ligante fosfinico, trifenilfosfina, generando el complejo de interés (Esquema 10). Este complejo se obtiene en forma de cristales de color amarillo los cuales son sensibles a la presencia de oxígeno pasando a color verde; son solubles en diclorometano y acetonitrilo. En solución su sensibilidad al O₂ es mayor.

4.3.1.1 Espectroscopia de infrarrojo

En el espectro de infrarrojo para este complejo podemos observar claramente una banda intensa con un máximo de absorción en 842 cm⁻¹ que corresponde a la presencia del contraión PF₆⁻. Así también se observa otra banda de mediana intensidad con un máximo de absorción en 2273 cm⁻¹ correspondiente a la triple ligadura C-N de los ligantes acetonitrilos. La mayoría de grupos funcionales presentes en la molécula pueden ser inferidos en este espectro. El anillo aromático es uno de estos grupos funcionales que puede ser caracterizado cualitativamente con una banda de mediana intensidad en un intervalo de 3000 a 3060 cm⁻¹ y varias bandas de mediana intensidad en un intervalo de 1450 a 1600 cm⁻¹.

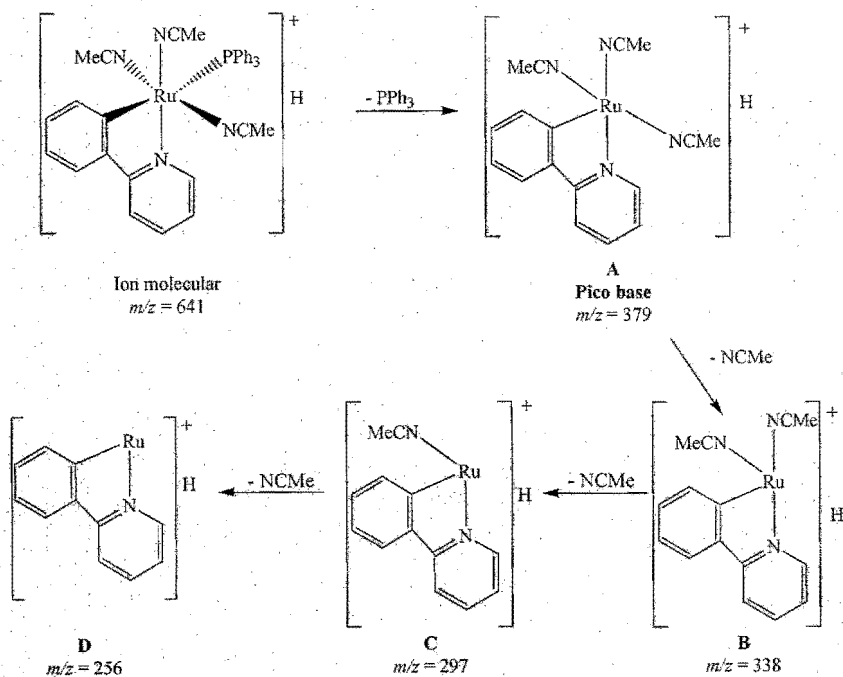
4.3.1.2 Espectrometría de masas

En el análisis a través de espectrometría de masas utilizando la técnica de FAB⁺, el ion molecular que se obtiene corresponde al peso molecular de la parte catiónica del complejo propuesto. De acuerdo con los picos observados es posible proponer dos mecanismos de fragmentación: en el primero la primer pérdida corresponde a la pérdida de los acetonitrilos y en el segundo, la primer pérdida sería la de la trifenilfosfina. En la siguiente tabla se presentan las relaciones *m/z* obtenidas en el espectro.

Tabla 2. Fragmentación observada para el complejo I.

Complejo	Ion molecular		Fragmento							
			A (Pico base)		B		C		D	
	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)
I	641	13	379	100	338	60	297	65	256	28

En el esquema 11 se ilustra el mecanismo de fragmentación que genera al ión más estable (pico base) iniciando con la pérdida de la trifenilfosfina, y posteriormente la pérdida de los ligantes acetonitrilo:



Esquema 11. Patrón de fragmentación observado en el espectro de FAB⁺ para el complejo I.

4.3.1.3 Resonancia Magnética Nuclear (^1H y ^{31}P)

En el esquema 10 se muestra la estructura molecular con la numeración correspondiente a cada átomo de hidrógeno, para llevar a cabo la asignación de los desplazamientos químicos de cada protón.

En el espectro de RMN de ^1H las señales observadas a campo bajo corresponden a los protones aromáticos presentes en el complejo. El protón H11, orto al enlace C-N, se observa a campo bajo debido a la influencia electrónica que este enlace ejerce sobre el protón. Posteriormente se observan los desplazamientos de cada uno de los protones aromáticos con diferentes multiplicidades de acuerdo al número de hidrógenos vecinos que tenga cada uno de ellos (Tabla 3). La señal de mayor intensidad en el espectro es un multiplete en 7.64-7.59 ppm correspondiente a los protones de la trifenilfosfina. A campo alto se encuentran las señales de protones de metilos y metilenos; en 1.82 ppm se observa una señal doble que nos indica el acoplamiento que hay entre los hidrógenos de los acetonitrilos (H13 y H14) y el fósforo de la trifenilfosfina. El otro acetonitrilo (H15) se encuentra en 2.00 ppm.

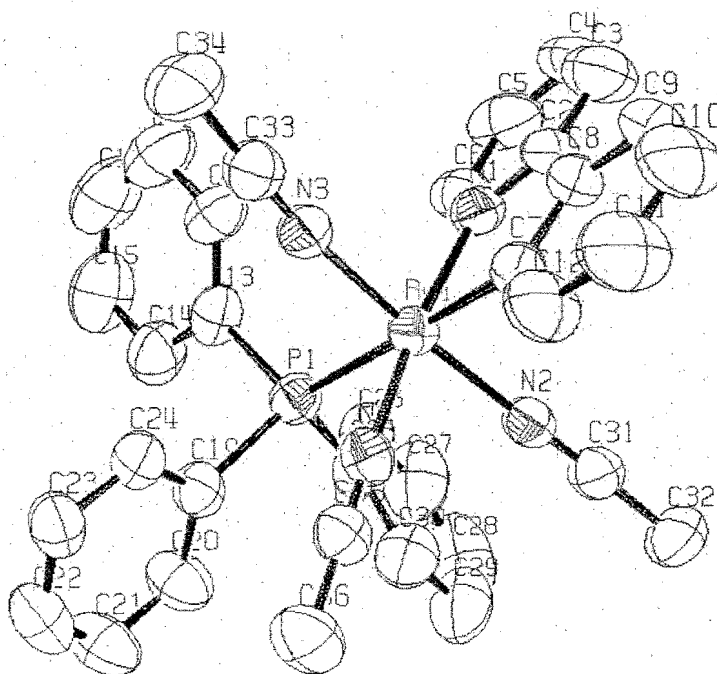
Tabla 3. Algunos desplazamientos químicos observados en RMN de ^1H .

Compuesto	δ H11 (ppm)	δ H12 (ppm)	δ H15 (ppm)	δ H13 y H14 (ppm)
I	(d)8.50	(m)7.54-7.59	(d)2.00	(d)1.82

Para corroborar la presencia de fósforos dentro de nuestra molécula se realizó un análisis a través de RMN de ^{31}P en el cual se observa un heptuplete en -144.03 ppm debido al acoplamiento que existe entre el fósforo y los seis átomos de flúor del contraión hexafluorofosfato. Así también se comprueba la presencia de la trifenilfosfina con una señal simple en 27.35 ppm, desplazamiento químico corrido en comparación con la materia prima libre (-5.3 ppm) debido al cambio en la densidad electrónica conferida por la coordinación al metal.

4.3.1.4 Difracción de rayos X

En la figura 2 se muestra la estructura molecular del complejo **I** obtenida a través de la técnica de difracción de rayos X en monocristal. Se observa una geometría octaédrica distorsionada. Si se compara la distancia de enlace entre Ru(1)-P(1), de nuestro rutenaciclo con la de otros complejos informados podemos observar que debido al efecto *trans* generada por el enlace Ru-C sobre el enlace Ru-P hay un elongamiento del enlace. Las distancias de enlace Ru-N son muy similares. Si comparamos la longitud de enlace Ru(1)-N(1) del complejo, 2.086 Å, con la distancia Ru(1)-N(1) de la materia prima^{5b}, 2.062 Å, podemos ver una ligera elongación de enlace en el complejo en el que se tiene una fosfina coordinada.

Figura 2. Estructura molecular del complejo **I**.

Los parámetros cristalográficos de mayor importancia obtenidos mediante este análisis se reportan en las tablas 4 y 5.

Tabla 4. Parámetros cristalográficos para el complejo I.

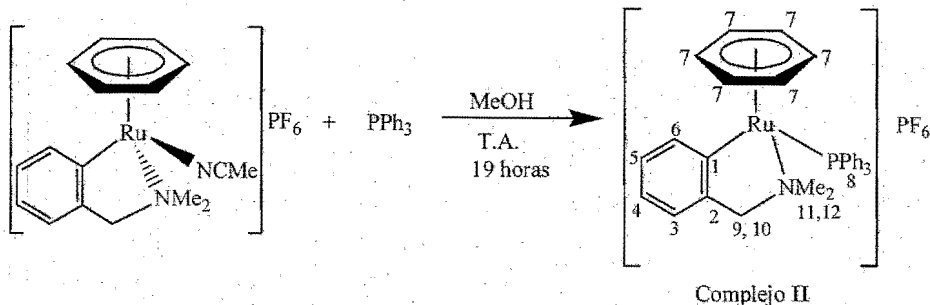
Parámetros	
Difractómetro	Bruker
Fórmula empírica	C ₃₅ H ₃₂ F ₆ N ₄ OP ₂ Ru
Peso fórmula	801.66 g/mol
Temperatura	291 K
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unitaria	a = 12.474 Å α = 90° b = 24.613 Å β = 111.24° c = 13.972 Å γ = 90°
Z	4
Densidad	1.332 g/cm ³
Coefficiente de absorción	0.530 mm ⁻¹
Intervalo	1.94 a 25.00°
Reflexiones colectadas	32439
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa
R final	R1 = 0.0502 wR2 = 0.1408

Tabla 5. Algunas longitudes y ángulos de enlace para el complejo I.

Enlace seleccionado	Longitud (Å)	Enlace seleccionado	Angulo (Å)
Ru(1)-N(2)	2.022	N(2)-Ru(1)-N(4)	87.96
Ru(1)-N(4)	2.029	N(2)-Ru(1)-N(3)	172.61
Ru(1)-N(3)	2.033	N(4)-Ru(1)-N(3)	91.43
Ru(1)-C(7)	2.055	N(2)-Ru(1)-C(7)	87.63
Ru(1)-N(1)	2.086	N(4)-Ru(1)-C(7)	92.93
Ru(1)-P(1)	2.457	N(3)-Ru(1)-C(7)	85.05
		N(2)-Ru(1)-N(1)	87.58
		N(4)-Ru(1)-N(1)	171.48
		N(3)-Ru(1)-N(1)	92.07

4.3.2 Síntesis del complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{PPh}_3)\text{Ru}]\text{PF}_6$ (II).

Reacción:

Esquema 12. Síntesis del complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{PPh}_3)\text{Ru}]\text{PF}_6$.

Al hacer reaccionar el complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NCMe})\text{Ru}]\text{PF}_6$ con la trifenilfosfina en condiciones suaves de reacción, temperatura ambiente, pudimos llevar a cabo el desplazamiento de un acetonitrilo por una trifenilfosfina y así obtener el complejo II (Esquema 12). Este rutenociclo se obtiene como sólido cristalino de color amarillo-naranja estable al aire, soluble en diclorometano y acetonitrilo.

4.3.2.1 Espectroscopia de infrarrojo

A partir del espectro de infrarrojo es posible inferir la presencia de todos los grupos funcionales que constituyen la molécula con excepción de la NMe_2 la cual no absorbe debido a que es una amina terciaria. La banda de mayor intensidad en el espectro con un máximo de absorción en 840 cm^{-1} corresponde a la presencia del contraión PF_6^- .

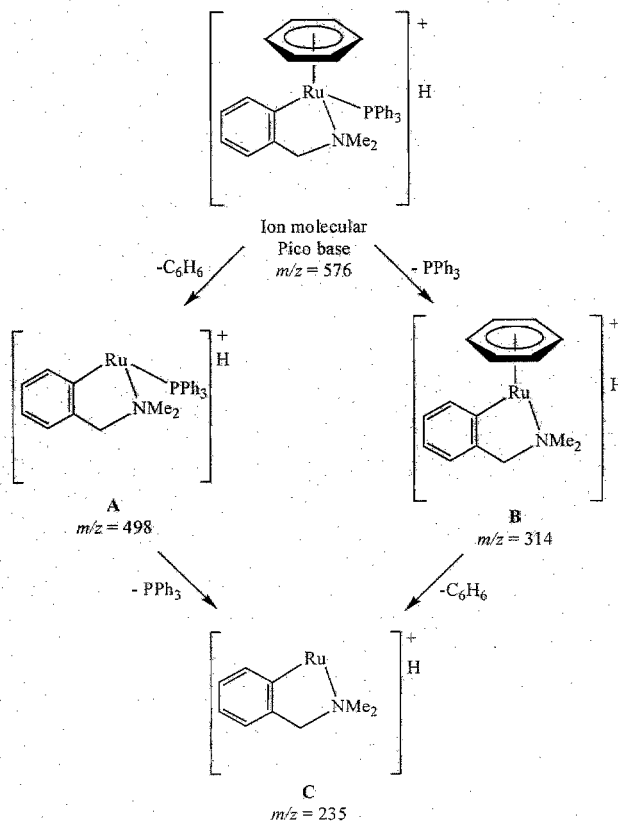
4.3.2.2 Espectrometría de masas

A través de este análisis utilizando la técnica de FAB^+ , se obtuvo el ion molecular ($m/z = 576$), el cual corresponde a la parte catiónica del complejo propuesto, con un peso molecular de 575 g/mol más una unidad debida al tipo de análisis realizado (Tabla 6).

En este caso la fragmentación no es consecutiva, por un lado se tiene una pérdida de 78 unidades correspondientes al ligante C_6H_6 (A) y por otro lado se pierde la PPh_3 . De esta manera podemos proponer un mecanismo de fragmentación con dos posibles rutas las cuales dan finalmente un fragmento $[(dmba)Ru]^+$ (Esquema 13).

Tabla 6. Fragmentación observada para el complejo II

Complejo	Ion molecular Pico base		Fragmento					
			A		B		C	
II	m/z	(%a.r.)	m/z	(%a.r.)	m/z	(%a.r.)	m/z	(%a.r.)
	576	100	498	48	314	56	235	11



Esquema 13. Fragmentación molecular propuesta para el complejo II.

4.3.2.3 Resonancia Magnética Nuclear (^1H y ^{31}P)

En el espectro de resonancia magnética nuclear de protón es posible distinguir los protones de anillos aromáticos, así como los de metilos y metilenos presentes en la estructura molecular. En el esquema 12 se muestran la nomenclatura correspondiente para asignar desplazamientos químicos, δ , y multiplicidad de los protones (Tabla 7).

Tabla 7. Algunos desplazamientos químicos observados en RMN de ^1H .

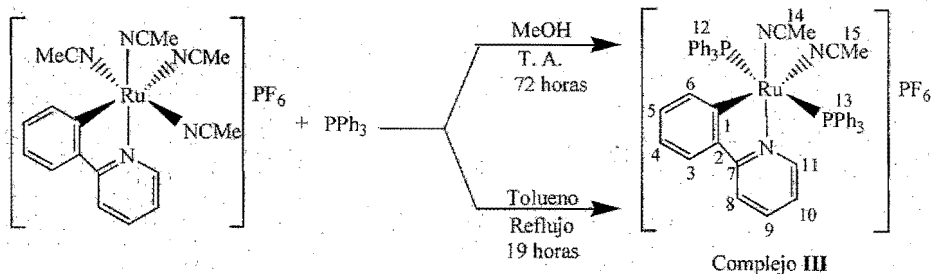
Compuesto	δ H6 (ppm)	δ H7 (ppm)	δ H11 u H12 (ppm)	δ H11 o H12 (ppm)	δ H9 o H10 (ppm)	δ H9 o H10 (ppm)
II	(d)8.02	(s)5.61	(s) 2.86	(s) 2.67	(d) 2.66	(d) 2.34

Si el espectro es analizado de menor a mayor campo se puede observar que a menor campo se encuentra el protón H6. Posteriormente se tiene un multiplete en el que se encuentran los protones de la trifenilfosfina. La señal simple en 5.61 ppm corresponde a los protones del $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ (H7) los cuales son idénticos debido a que se encuentran en el mismo entorno electrónico. Las siguientes son dos señales dobles que integran para tres protones cada una correspondientes a los metilos unidos al nitrógeno (H11 y H12). De acuerdo con la estructura propuesta, la *N,N*-dimetilbencilamina forma un anillo quelato de cinco miembros con el centro metálico el cual impide que los dos átomos de hidrógeno del metileno (H9 y H10) tengan libre rotación provocando de esta manera un acoplamiento hidrógeno-hidrógeno que se verifica con la presencia de dos señales dobles con una constante de acoplamiento de 14.3 Hz.

En el análisis por RMN de ^{31}P se observa un singulete en 34.1 ppm que corresponde al fósforo del ligante trifenilfosfina presente en la estructura molecular, así como el hepteto en -144.0 ppm correspondiente al anión hexafluorofosfato.

4.3.3 Síntesis del complejo [(Phpy)(PPh₃)₂(NCMe)₂Ru]PF₆ (III).

Reacción:



Esquema 14. Síntesis del complejo [(Phpy)(PPh₃)₂(NCMe)₂Ru]PF₆.
(Nomenclatura utilizada en RMN, ¹H)

El prolongado tiempo de reacción permite llevar a cabo el desplazamiento de dos ligantes acetonitrilo por dos trifenílfosfinas obteniendo así el complejo **III** con un rendimiento del 48% (Esquema 14). También fue posible obtener este complejo, llevando a cabo la reacción en menos tiempo utilizando condiciones de reacción más drásticas, tolueno a reflujo durante 19 horas. Sin embargo, bajo estas condiciones el rendimiento fue menor (37%). Los cristales de color amarillo obtenidos se tornan verdosos en presencia de oxígeno, son solubles en diclorometano y acetonitrilo, su sensibilidad es mayor cuando se encuentran en solución.

4.3.3.1 Espectroscopia de infrarrojo

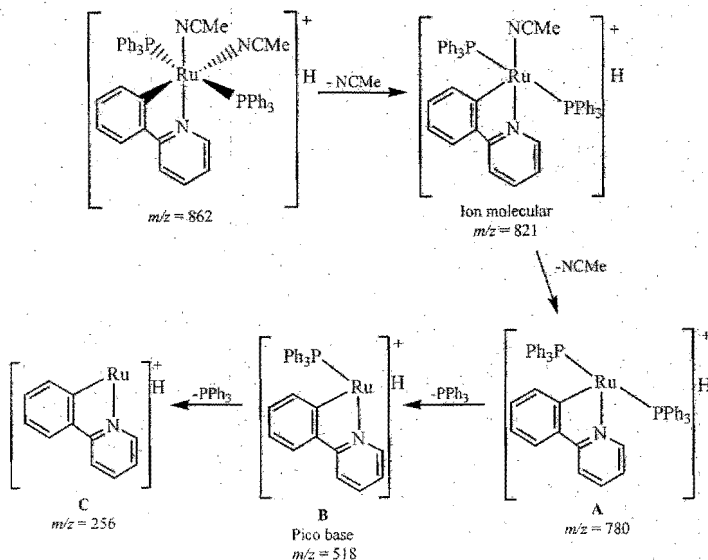
En el espectro obtenido a través de este análisis se observa una banda intensa con un máximo de absorción en 840 cm⁻¹ la cual corresponde a la presencia del contraión PF₆⁻. Así también se observa otra banda de mediana intensidad con un máximo de absorción en 2257 cm⁻¹ correspondiente a la triple ligadura C-N de los ligantes acetonitrilos.

4.3.3.2 Espectrometría de masas

Mediante la técnica de ionización FAB⁺, obtuvimos el ion molecular correspondiente a la parte catiónica del complejo menos un ligante acetonitrilo. El primer fragmento es generado cuando se pierde un segundo ligante acetonitrilo unido a la esfera de coordinación del rutenio(II) (A). El fragmento B, pico base, es generado por la pérdida de una trifenilfosfina, que a su vez da origen a un último fragmento C con la pérdida de una segunda trifenilfosfina (Esquema 15).

Tabla 8. Fragmentación observada para el complejo III.

Complejo	Ion molecular		Fragmento					
			A		B (pico base)		C	
	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)
III	821	20	780	95	518	100	256	9

Esquema 15. Patrón de fragmentación observado en el espectro de FAB⁺ del complejo III.

4.3.3.3 Resonancia Magnética Nuclear (^1H y ^{31}P)

Al analizar el espectro de RMN ^1H se observa que es el H11 quien se encuentra a más bajo campo debido a que el enlace Ru-N genera una desprotección sobre este protón. A más alto campo se presentan dos señales simples con distintos desplazamientos, que integran para tres protones cada uno correspondientes a los acetonitrilos, H14 y H15. La presencia de los protones correspondientes a las dos trifenilfosfinas así como los de la fenilpiridina se comprueban con una señal múltiple en un desplazamiento de 7.35-6.98 ppm. En el esquema 14 se muestra la estructura molecular con la numeración utilizada para asignar señales a cada uno de los hidrógenos enlazados a los átomos de carbono del complejo propuesto.

Tabla 9. Algunos desplazamientos químicos observados en RMN de ^1H .

Compuesto	δ H11 (ppm)	δ H12 + H13 (ppm)	δ H14 o H15 (ppm)	δ H14 o H15 (ppm)
III	(d) 7.94	(m) 7.35 - 6.98	(s) 2.15	(s) 1.95

A través del espectro de RMN de ^{31}P es posible comprobar la presencia del ion hexafluorofosfato. Se observa un hepteto en -144.0 ppm debido al acoplamiento del fósforo con los seis átomos de flúor. Por otro lado, el singulete en 34.7 ppm nos indica que las dos trifenilfosfinas son idénticas.

4.3.3.4 Difracción de rayos X

Al analizar la estructura del complejo propuesto obtenida a través del análisis por difracción de rayos X en monocristal (Figura 3) se hace notar que éste presenta una estructura molecular octaédrica distorsionada en la que los enlaces el efecto *trans* generado por los fósforos se anula debido a la posición en que se encuentran y por tanto, las longitudes de enlace Ru(1)-P(1) y Ru(1)-P(2) son menores a la obtenida en el complejo I. Al comparar las distancias de enlace R-N podemos ver que la longitud del enlace Ru(1)-N(1) es mayor que las demás debido al efecto *trans* generado por el enlace Ru(1)-C(7).

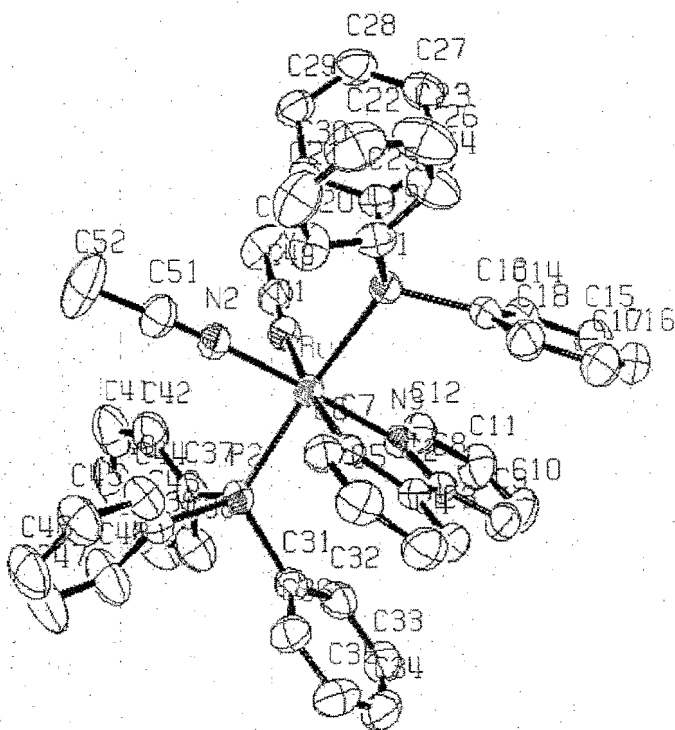


Figura 3. Estructura molecular obtenida por difracción de RX del compuesto III.

Los parámetros cristalográficos de mayor importancia para este complejo se presentan en las tablas 10, 11 y 12.

Tabla 10. Algunas longitudes de enlace del complejo III.

Enlace seleccionado	Longitud (Å)
Ru(1)-N(2)	2.026
Ru(1)-C(7)	2.058
Ru(1)-N(3)	2.065
Ru(1)-N(1)	2.134
Ru(1)-P(1)	2.3765
Ru(1)-P(2)	2.3781

Tabla 11. Parámetros cristalográficos del complejo III.

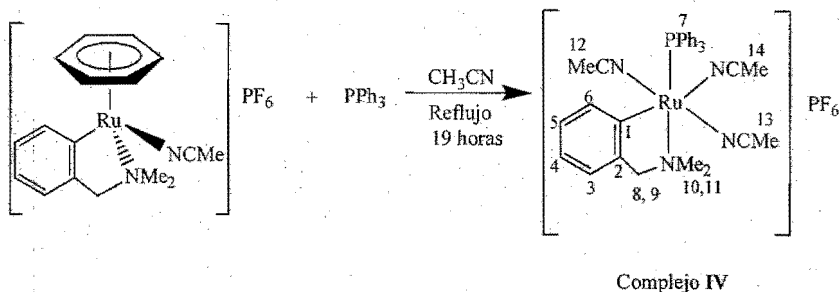
Parámetros	
Difractómetro	Bruker Apex AXS CCD
Fórmula empírica	$C_{51}H_{44}F_6N_3P_3Ru$
Peso fórmula	1006.87 g/mol
Temperatura	291 K
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 16.798 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.938 \text{ \AA}$ $\beta = 90.677^\circ$ $c = 17.377 \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Z	4
Densidad	1.438 g/cm^3
Coefficiente de absorción	0.503 mm^{-1}
Intervalo	$1.73 \text{ a } 25.00^\circ$
Reflexiones colectadas	37593
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa
R final	$R1 = 0.0564$ $wR2 = 0.1017$

Tabla 12. Algunos ángulos de enlace del complejo III

Enlace seleccionado	Ángulo ($^\circ$)	Enlace seleccionado	Ángulo ($^\circ$)
N(2)-Ru(1)-C(7)	101.57	N(3)-Ru(1)-P(1)	89.78
N(2)-Ru(1)-N(3)	177.20	N(1)-Ru(1)-P(1)	90.06
C(7)-Ru(1)-N(3)	79.22	N(2)-Ru(1)-P(2)	88.61
N(2)-Ru(1)-N(1)	86.19	C(7)-Ru(1)-P(2)	88.04
C(7)-Ru(1)-N(1)	171.72	N(3)-Ru(1)-P(2)	88.73
N(3)-Ru(1)-N(1)	93.17	N(1)-Ru(1)-P(2)	95.11
N(2)-Ru(1)-P(1)	92.94	P(1)-Ru(1)-P(2)	174.70
C(7)-Ru(1)-P(1)	86.68		

4.3.4 Síntesis del complejo $[(\text{dmba})(\text{NCMe})_3(\text{PPh}_3)\text{Ru}]\text{PF}_6$ (IV).

Reacción:



Esquema 16. Síntesis del complejo tipo $[(\text{dmba})(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_3\text{Ru}]\text{PF}_6$.
(Nomenclatura utilizada en RMN)

El desplazamiento del areno por una trifenilfosfina se logra cuando las condiciones de reacción son más drásticas, reflujo de acetonitrilo. El ligante acetonitrilo es desplazado por una trifenilfosfina y el incremento en la temperatura provoca el desplazamiento del ligante areno por tres acetonitrilos los cuales están en el medio de reacción como disolvente. El rutenaciclo es obtenido en forma de polvo sólido cristalino de color amarillo estable al aire, soluble en diclorometano y acetonitrilo.

4.3.4.1 Espectroscopia de infrarrojo

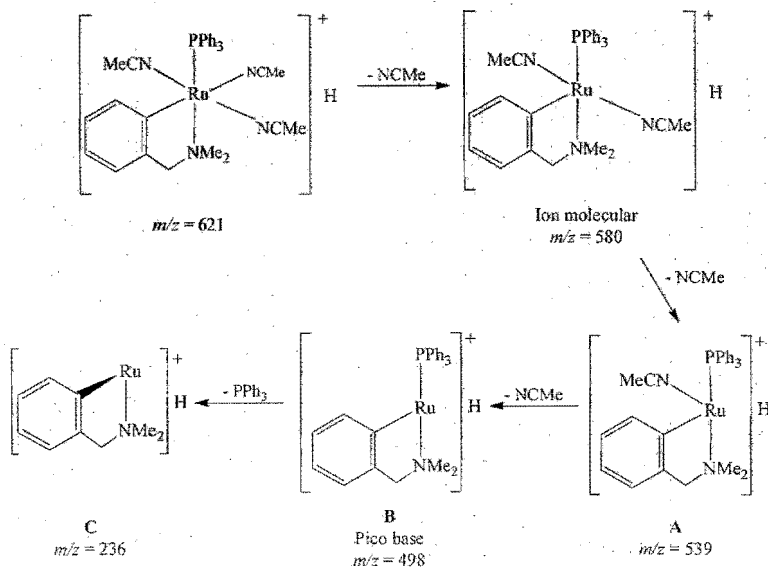
A través de esta técnica podemos caracterizar cualitativamente grupos funcionales presentes en el compuesto sintetizado, anillos aromáticos de la trifenilfosfina y de la *N,N*-dimetilbencilamina. La presencia del ión PF_6 es corroborada con la banda de mayor intensidad en el espectro en 842 cm^{-1} , mientras que el estiramiento del triple enlace C-N de los acetonitrilos es comprobado con la banda de mediana intensidad en 2248 cm^{-1} .

4.3.4.2 Espectrometría de masas

Los resultados obtenidos a través de esta técnica nos permiten diseñar un patrón de fragmentación consecutiva del rutenaciclo obtenido (Esquema 17). Se obtiene el ion molecular correspondiente a la parte catiónica del mismo menos cuarenta y un unidades debidas a la pérdida de un acetonitrilo. El pico base **B** es obtenido en el momento en que la molécula pierde sus ligantes acetonitrilos para generar un fragmento $[(\text{dmba})(\text{PPh}_3)\text{Ru}]^+$. El último ligante en perderse es la trifenilfosfina generando el fragmento $[(\text{dmba})\text{Ru}]^+$. A continuación se presentan las pérdidas obtenidas a través de este análisis, las cuales nos permitieron diseñar el anterior patrón de fragmentación.

Tabla 13. Fragmentación observada para el complejo IV.

Complejo	Ion molecular		Fragmento					
	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)
IV	580	13	539	14	498	100	236	7

Esquema 17. Patrón de fragmentación observado en el espectro de FAB⁺.

4.3.4.3 Resonancia Magnética Nuclear (^1H y ^{31}P)

En el esquema 16 se muestra la nomenclatura utilizada para asignar las señales correspondientes a cada protón. A campo bajo se observa una señal múltiple que corresponde a los hidrógenos de la trifenilfosfina. En 3.91 ppm se observa una señal simple que integra para los dos protones del metileno (H8 y H9) los cuales se encuentran en el mismo entorno electrónico. Cada uno de los protones de los metilos (H10 y H11) tienen distintos desplazamientos, 2.61 y 2.60, debido a su posición en la estructura molecular. A campos más altos. Así mismo se observan los dos señales simples en 2.07 y 1.95 ppm, los cuales integran para tres y seis protones correspondientes a los acetonitrilos presentes en el complejo.

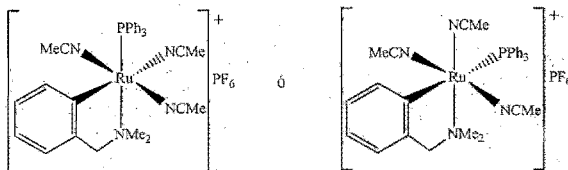
En la siguiente tabla se muestran algunos de los desplazamientos así como la multiplicidad de los protones presentes en el complejo.

Tabla 14. Algunos desplazamientos químicos observados en RMN de ^1H .

Compuesto	δ H7 (ppm)	δ H8 + H9 (ppm)	δ H10 o H11 (ppm)	δ H(CH ₃ CN) (ppm)	δ H(CH ₃ CN) δ (ppm)
IV	(m) 7.53–7.33	(s) 3.91	(s) 2.60	(d) 2.07	(d) 1.95

El singulete obtenido en RMN de ^{31}P nos indica la presencia de la trifenilfosfina en 61.65 ppm y el heptuplete en -144.00 ppm nos indica el acoplamiento P – F del contraión PF_6^- .

De acuerdo con la información obtenida en el espectro de resonancia es posible proponer dos posibles estructuras geométricas del complejo obtenido (Esquema 18).

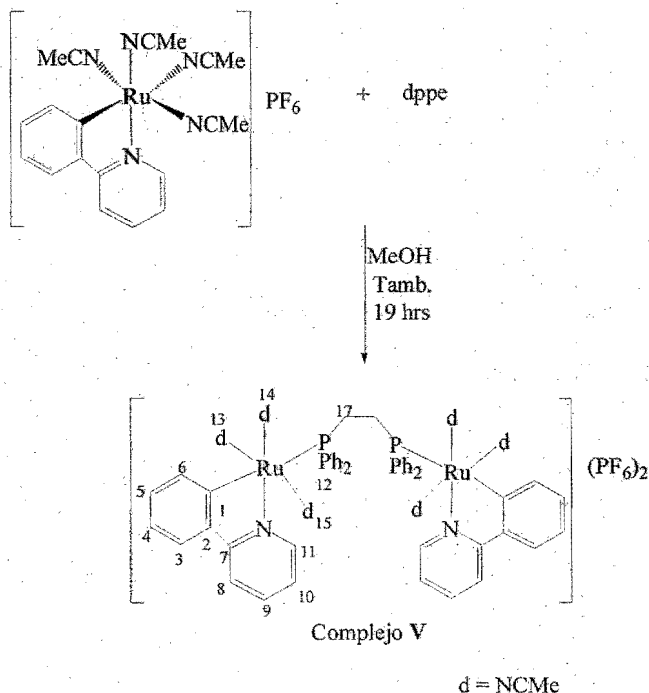


Esquema 18. Geometría propuesta para el complejo IV.

Una de las principales señales que nos permite hacer la predicción anterior es la integración y la multiplicidad correspondiente a los acetonitrilos, en 1.95 ppm la integración es para seis protones mientras que en 2.07 sólo es para tres. Estos valores de integración nos indican que existen dos acetonitrilos idénticos y uno distinto. En las estructuras anteriores se muestran dos posibles distribuciones geométricas en las que sólo dos acetonitrilos son idénticos.

4.4 Síntesis de rutenociclos binucleares con ligantes bidentados.

4.4.1 Síntesis del complejo bimetalico $[\{(\text{Phy})\text{Ru}(\text{NCMe})_3\}_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)_2$ (V).



Esquema 19. Síntesis del complejo bimetalico $[\{(\text{Phy})(\text{NCMe})_3\text{Ru}\}_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)_2$.
(Nomenclatura utilizada en RMN)

El complejo bimetalico se obtiene cuando la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente, lo cual permite el desplazamiento de solamente un acetonitrilo por un átomo de fósforo del ligante bidentado. El sólido amorfo de color amarillo obtenido es soluble en acetonitrilo y diclorometano, sensible a la presencia de oxígeno pasando a un sólido verdoso, su sensibilidad aumenta cuando se encuentra en solución. Se obtiene como precipitado en la mezcla de reacción lo cual indica su insolubilidad en metanol. Al intentar ser recristalizado se descompone en un aceite verdoso.

4.4.1.1 Espectroscopia de infrarrojo

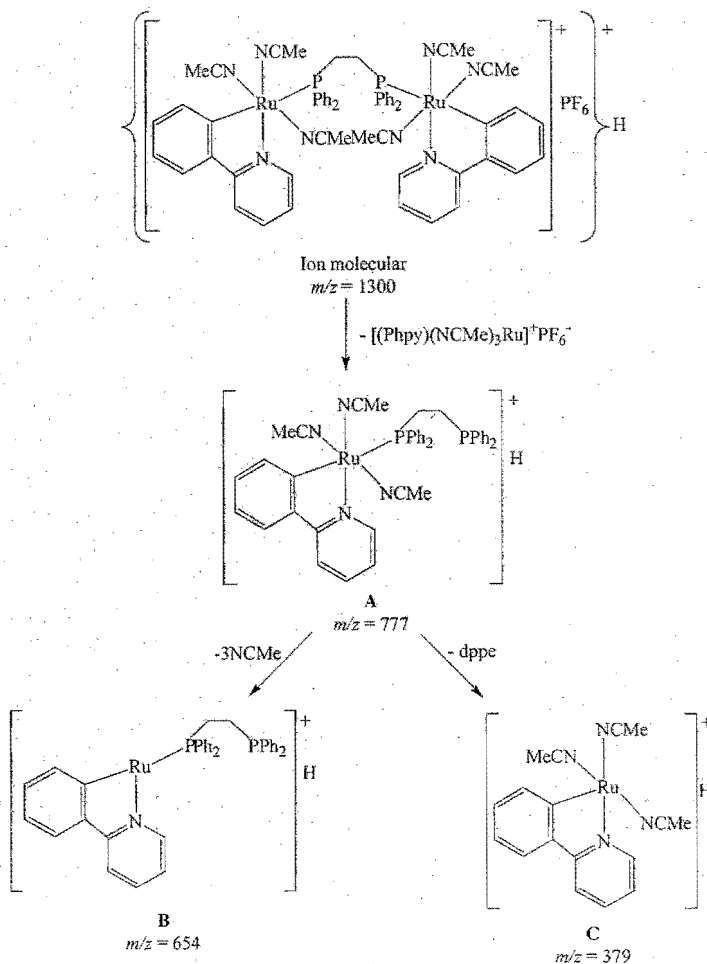
En el espectro de IR, para el grupo PF_6^- se observa una banda de absorción de intensidad fuerte en 842 cm^{-1} , mientras que el estiramiento del triple enlace C-N de los acetonitrilos es comprobado con la banda de mediana intensidad en 2248 cm^{-1} . La presencia de saturaciones se observa en los picos obtenidos entre $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ y se comprueba con los obtenidos en 1380 y 1470 cm^{-1} . La presencia de insaturaciones se observa con las señales obtenidas en $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ y se comprueba con las señales en $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$.

4.4.1.2 Espectrometría de masas

La señal con mayor relación m/z registrada en el espectro de masas (Tabla 15) corresponden a la parte aniónica más la parte catiónica del complejo como si la molécula fuera covalente y no iónica. La primer pérdida de unidades corresponde al fragmento $[(\text{Phpy})(\text{NCMe})_3\text{Ru}]^+\text{PF}_6^-$, generando un fragmento $[(\text{Phpy})(\text{NCMe})_3(\text{dppe})\text{Ru}]$ (A) del cual parten dos posibilidades de fragmentación: a) la pérdida de 129 unidades correspondientes a los tres acetonitrilos (B) y b) la pérdida de 398 unidades correspondientes a la 1,2-bis(difenilfosfino)etano (C) (Esquema 20). La abundancia relativa es la que nos indica la mayor probabilidad de que sea generado uno u otro

Tabla 15. Fragmentaciones moleculares para el complejo V

Complejo	Ion molecular		Fragmentos					
	<i>m/z</i>	(%a.r.)	A		B		C	
V	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)
	1300	1	777	4	654	6	379	8

Esquema 20. Patrón de fragmentación observado en el espectro de FAB⁺ para el complejo V.

4.4.1.3 Resonancia Magnética Nuclear (^1H y ^{31}P)

En este complejo al igual que en el resto de los complejos que contienen Phpy dentro de la esfera de coordinación del metal, es el protón orto al enlace Ru – N el que se encuentra desplazada a campos más bajos. Posteriormente se observa la presencia de todos los protones aromáticos 7.9-7.2 ppm. Debido a la simetría del complejo se observan sólo dos protones correspondientes al metileno de la dppe en 2.49 ppm. A campos más altos se encuentran dos singuletes que corresponden a los hidrógenos de los acetonitrilos en 2.03 y 1.60 ppm, con una integración de 3 y 6 respectivamente.

Tabla 16 . Algunos desplazamientos químicos observados en RMN de ^1H .

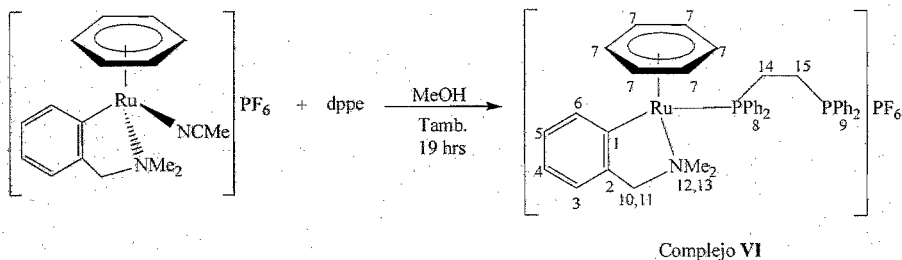
Compuesto	δ H11(ppm)	δ H12.037 (ppm)	δ H(CH ₃ CN) (ppm)	δ H(CH ₃ CN) ppm)
V	(d)8.33	(m)2.49	(s)2.03	(s)1.60

A través de RMN de ^{31}P se comprobó la presencia de fósforos presentes en nuestro rutenacilo. Debido a que los dos fósforos de la dppe son idénticos, en 23.3 ppm se observa sólo una señal, la cual esta desplazada con respecto al valor de la materia prima pura (-12 ppm) debido a la coordinación al metal. El contraíón , PF_6^- , es corroborado con la presencia de un heptuplete en -144.0 ppm.

4.5 Síntesis de rutenociclos mononucleares con ligantes bidentados.

4.5.1 Síntesis del complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{dppe})\text{Ru}]\text{PF}_6$ (VI).

Reacción:



Esquema 21. Síntesis del complejo bimetálico $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{dppe})\text{Ru}]\text{PF}_6$.
(Nomenclatura utilizada en RMN)

Bajo condiciones suaves de reacción, se observa el desplazamiento de solo un ligante acetonitrilo y la coordinación de la dppe. Sin embargo es importante hacer notar que, a diferencia del compuesto V, no hay formación de un complejo bimetálico si no un complejo en el cual solo un átomo de fósforo de la dppe se coordina al rutenio. Efectos estéricos pueden explicar esta diferencia. El complejo se obtiene como precipitado de color amarillo estable al aire, es soluble en acetonitrilo y diclorometano. Al intentar ser recristalizado forma un aceite verdoso en el fondo del tubo de Schlenk.

4.5.1.1 Espectroscopia de infrarrojo

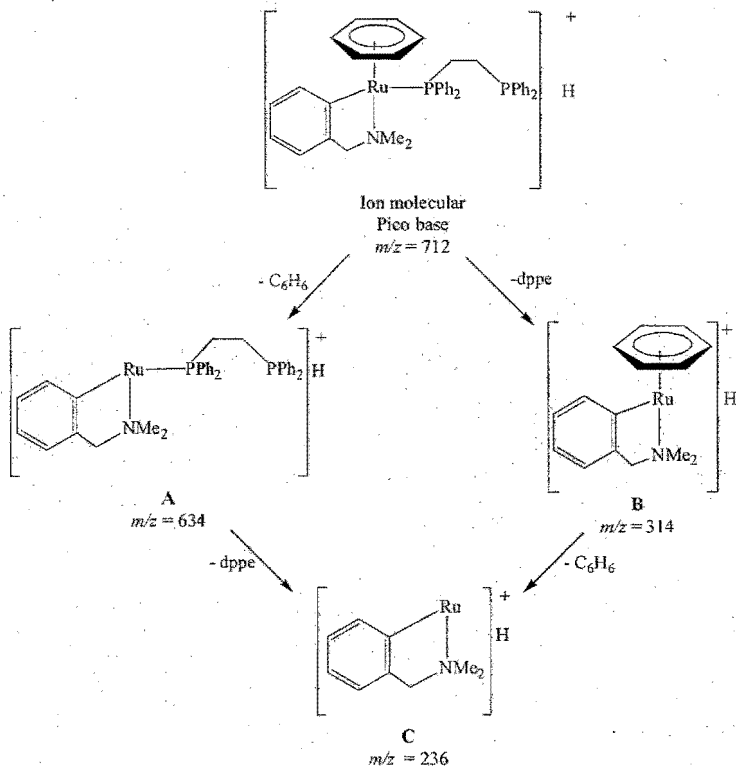
Las absorciones obtenidas a través de este tipo de análisis nos permiten caracterizar cualitativamente los grupos funcionales presentes en el compuesto sintetizado. La señal de mayor intensidad observada con un máximo de absorción en 841 cm^{-1} corresponde a la presencia del contraión PF_6^- .

4.5.1.2 Espectrometría de masas

Las picos de mayor abundancia obtenidos en este espectro (Tabla 17) son los que nos permiten proponer un patrón de fragmentación para este rutenaciclo (Esquema 22). El ion molecular obtenido corresponde al peso molecular del catión $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{dppe})\text{Ru}]^+$. A partir de este fragmento se tienen dos posibles pérdidas las cuales conducen a un último fragmento C. Una pérdida es de 78 unidades correspondientes al ligante areno, B, y la otra es de 398 unidades correspondientes a la dppe, A. Al comparar los valores de abundancia relativa podemos decir el fragmento B tiene una mayor estabilidad que A. El último fragmento C se genera cuando cualquiera de los dos fragmentos anteriores pierde al areno o a la dppe.

Tabla 17. Fragmentaciones moleculares para el complejo VI

Complejo	Ion molecular (pico base)		Fragmentos					
			A		B		C	
	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)
VI	712	100	634	41	314	63	236	20



Esquema 22. Patrón de fragmentación observado en el espectro de FAB⁺ para el complejo VI

4.5.1.3 Resonancia Magnética Nuclear (¹H y ³¹P)

El espectro de RMN de ¹H del compuesto sintetizado muestra además de los protones aromáticos, la presencia de metilos y metilenos. Los metilos de la dmba (H12 y H13) se observan como señales simples en 2.66 y 2.37 ppm. En este caso los metilos de la dppe son diastereotópicos y por lo tanto se observa una señal múltiple para cada uno en 1.90-1.43 ppm. Las dos señales dobles en 3.02 y 2.69 ppm son debidas al acoplamiento que existe entre los hidrógenos del metileno correspondiente a la dmba (H10 y H11). Al igual que en los complejos anteriores que contienen *N,N*-dimetilbencilamina la señal más desplazada corresponde al H6 y para los hidrógenos del ligante η^6 -C₆H₆ (H7) se observan una señal simple en 5.6 ppm.

A valores de campo alto se obtienen varios multipletes que nos indican el acoplamiento H – P de los metilenos de la dppe. En la siguiente tabla se reportan los desplazamientos químicos representativos obtenidos en el espectro para este complejo

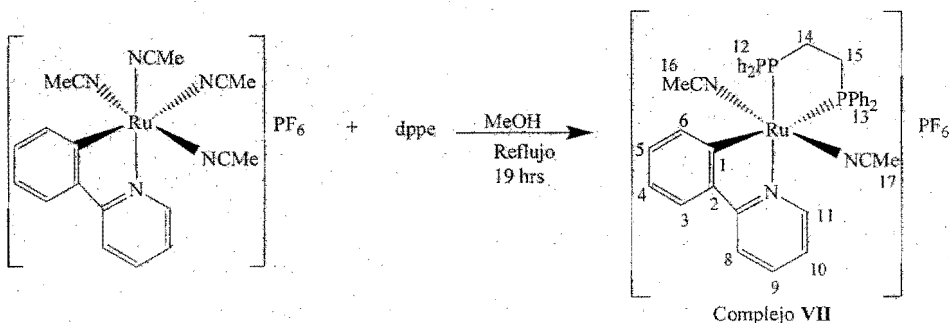
Tabla 18 . Algunos desplazamientos químicos observados en RMN de ¹H.

Compuesto	δ H6 (ppm)	δ H7 (ppm)	δ H10 u H11 (ppm)	δ H10 u H11 (ppm)	δ H12 u H13 (ppm)	δ H12 u H13 (ppm)
VI	(d)7.73	(s)5.64	(s) 3.02	(s) 2.69	(d) 2.66	(d) 2.37

En el espectro de RMN de ³¹P se observan dos señales dobles en 32.75 y -11.90 ppm, con una constante de acoplamiento de 30 Hz, que corresponden al átomo de fósforo coordinado al rutenio y al de fósforo libre respectivamente. En -144.0 ppm se presenta el hepteto que corresponde al acoplamiento entre el fósforo y los seis átomos de flúor del contraión PF₆.

4.5.2 Síntesis del complejo [(Phpy)(dppe)(NCMe)₂Ru]PF₆ (VII).

Reacción:



Esquema 23. Síntesis del complejo [(Phpy)(dppe)(NCMe)₂Ru]PF₆.

El sólido amorfo de color amarillo se obtiene por desplazamiento de dos acetonitrilos, lo cual se logra cuando la reacción es sometida a reflujo en metanol por 19 horas. El complejo no presenta sensibilidad a la presencia de oxígeno y en solución se descompone lentamente pasando de color amarillo a color verde.

4.5.2.1 Espectroscopia de infrarrojo

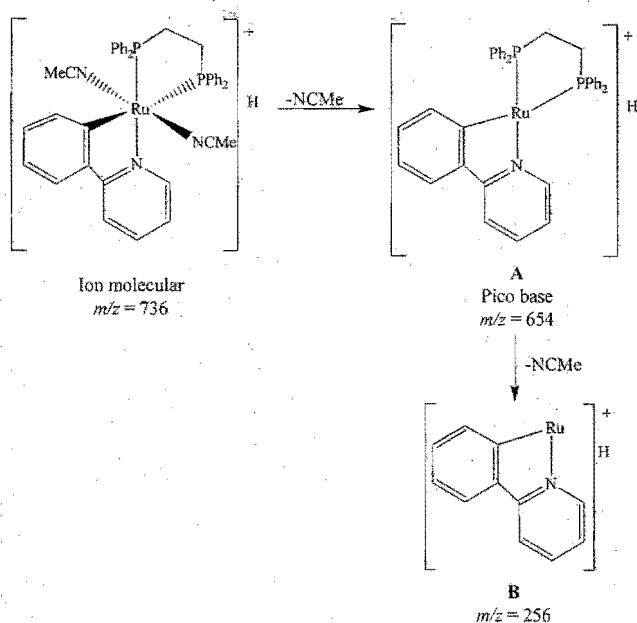
Mediante este análisis observamos la presencia de los acetonitrilos y del contraión PF_6^- , debido a que el triple enlace C-N presenta una frecuencia de vibración en 2270 cm^{-1} y el enlace P-F también presenta frecuencias de vibración en 840 cm^{-1} . De la misma manera observamos la presencia de anillos aromáticos y de metilos y metilenos de acuerdo con las diferentes bandas en el espectro, cada una de las cuales corresponde a la vibración característica de los enlaces dentro del rutenaciclo.

4.5.2.2 Espectrometría de masas

En la siguiente tabla se presentan las fragmentaciones correspondientes al complejo VII. Se obtiene un ion molecular correspondiente a la parte catiónica del complejo propuesto. Este complejo se ioniza de tal manera que genera una serie de fragmentos correspondientes a las pérdidas de cada uno de sus ligantes. Las primeras pérdidas de 41 unidades corresponden a los acetonitrilos. El fragmento A es el pico base y es generado mediante la pérdida de los dos acetonitrilos. Posteriormente se obtiene el fragmento B con la pérdida de la dppe.

Tabla 19. Fragmentaciones moleculares para el complejo VII.

Complejo	Ion molecular		Fragmentos			
			A		B (Pico base)	
VII	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)	<i>m/z</i>	(%a.r.)
	736	20	654	100	256	5



Esquema 24. Patrón de fragmentación observado en el espectro de FAB⁺ para el complejo VII

4.5.2.3 Resonancia Magnética Nuclear (¹H y ³¹P)

En el espectro de RMN de ¹H se observan dos señales múltiples en distintos desplazamientos en valores de campo alto las cuales nos indican el acoplamiento H – P para los metilenos de la dppe. Así mismo se tienen dos acetonitrilos idénticos por lo cual sólo se observa una señal simple en 1.50 ppm. Todos los protones aromáticos se encuentran en campo bajo. Las dos señales múltiples observadas en 2.73 y 2.66 nos indican que los metilenos de la dppe son distintos (Esquema 23).

Tabla 20. Algunos desplazamientos químicos observados en RMN de ¹H.

Compuesto	δ H11 (ppm)	δ H14 o H15 (ppm)	δ H14 o H15 (ppm)	δ H16 + H17 (ppm)
VII	(d)8.08	(m) 2.73	(m)2.66	(s)1.50

En el espectro de RMN de ^{31}P podemos corroborar la presencia de los átomos de fósforo de la dppe. Las dos señales dobles observadas en distintos desplazamientos, nos indican que estos átomos son distintos, el valor de su constante de acoplamiento $J_{\text{P-P}} = 8 \text{ Hz}$ nos indica que los átomos de fósforo se encuentran en posición *cis*. La presencia del contraión, PF_6^- se corrobora con el heptuplete obtenido en -144.00 ppm .

4.5.2.4 Difracción de rayos X.

En la figura 4 se presenta la estructura del complejo, octaédrico distorsionado. Las distancias de enlace Ru(1)-P(2) y Ru(1)-P(1) son prácticamente iguales debido a que los efectos *trans* se anulan. Al comparar las longitudes de enlace R-N observamos que Ru(1)-N(1) presenta mayor elongación debido a la influencia *trans* ejercida por el enlace Ru(1)-P(1).

Los parámetros cristalográficos de mayor importancia se presentan en las tablas 21, 22 y 23.

Tabla 21. Parámetros cristalográficos del complejo VII.

Parámetros	
Difractómetro	Bruker Apex AXS CCD
Fórmula empírica	$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{F}_6\text{N}_3\text{P}_3\text{Ru}$
Peso fórmula	965.63 g/mol
Temperatura	291 K
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{n}$
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 11.7961 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 16.3996 \text{ \AA}$ $\beta = 90.341^\circ$ $c = 22.226 \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Z	4
Densidad	1.489 g/cm^3
Coefficiente de absorción	0.661 mm^{-1}
Intervalo	1.95 a 25.00°
Reflexiones colectadas	34603
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa
R final	$\text{R1} = 0.0638$ $\text{wR2} = 0.1137$

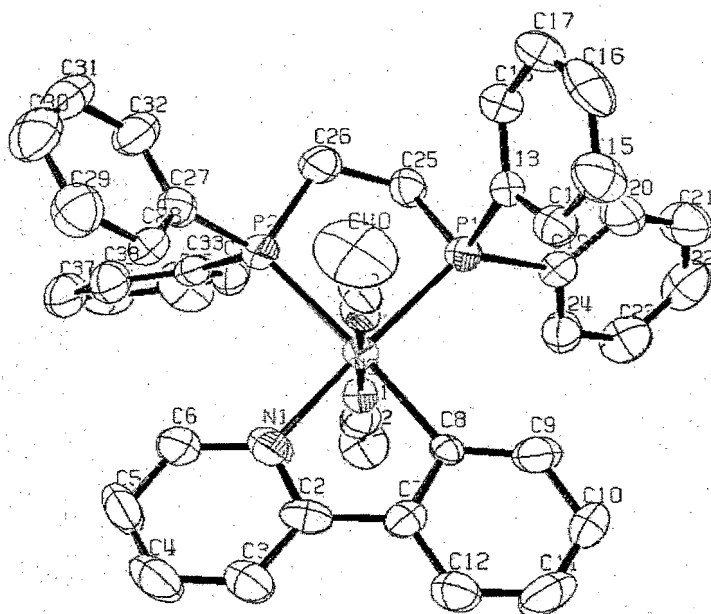


Figura 4. Estructura molecular obtenida por difracción de RX del compuesto VII.

Tabla 22. Longitudes de enlace del complejo VII.

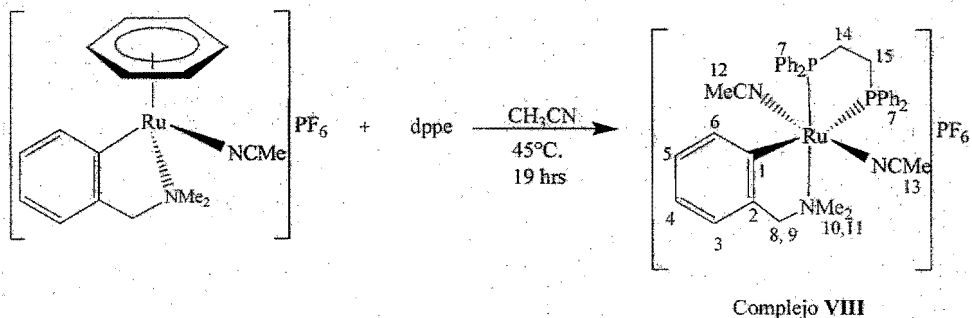
Enlace seleccionado	Longitud (Å)
Ru(1)-N(3)	2.006
Ru(1)-N(2)	2.009
Ru(1)-C(8)	2.097
Ru(1)-N(1)	2.119
Ru(1)-P(2)	2.334
Ru(1)-P(1)	2.372

Tabla 23. Ángulos de enlace del complejo VII.

Enlace seleccionado	Angulo (°)	Enlace seleccionado	Angulo (°)
N(3)-Ru(1)-N(2)	176.2	C(8)-Ru(1)-P(1)	100.39
N(3)-Ru(1)-C(8)	89.7	N(1)-Ru(1)-P(1)	177.31
N(2)-Ru(1)-C(8)	87.6	N(3)-Ru(1)-P(2)	91.15
N(3)-Ru(1)-N(1)	89.6	N(2)-Ru(1)-P(2)	92.29
N(2)-Ru(1)-N(1)	87.2	C(8)-Ru(1)-P(2)	176.3
C(8)-Ru(1)-N(1)	77.6	N(1)-Ru(1)-P(2)	98.81
N(3)-Ru(1)-P(1)	92.18	P(1)-Ru(1)-P(2)	83.20
N(2)-Ru(1)-P(1)	90.96		

4.5.3 Síntesis del complejo [(dmba)(dppe)(NCMe)₂Ru]PF₆. (VIII)

Reacción:

Esquema 25. Síntesis del complejo [(dmba)(dppe)(NCMe)₂Ru]PF₆.
(Nomenclatura utilizada en RMN)

El complejo obtenido es soluble en acetonitrilo y diclorometano e insoluble en metanol. Sus cristales de color crema son sensibles al contacto con oxígeno pasando lentamente a una coloración ligeramente verdosa. El complejo se obtiene gracias a que el incremento de temperatura en la mezcla de reacción favorece el desplazamiento del areno, generando así tres sitios vacantes, dos átomos de fósforo de la difosfina ocupan esos sitios y el tercer sitio es ocupado por un acetonitrilo el cual está presente como disolvente.

4.5.3.1 Espectroscopia de infrarrojo

En este espectro, son dos bandas las de mayor importancia las que se observan (además de las generadas por los grupos aromáticos). Una banda intensa tiene un máximo de absorción en 842 cm^{-1} y es generada por la presencia del anión PF_6^- y la otra que corresponde a la triple ligadura C-N de los ligantes acetonitrilo con un máximo de absorción en 2268 cm^{-1} .

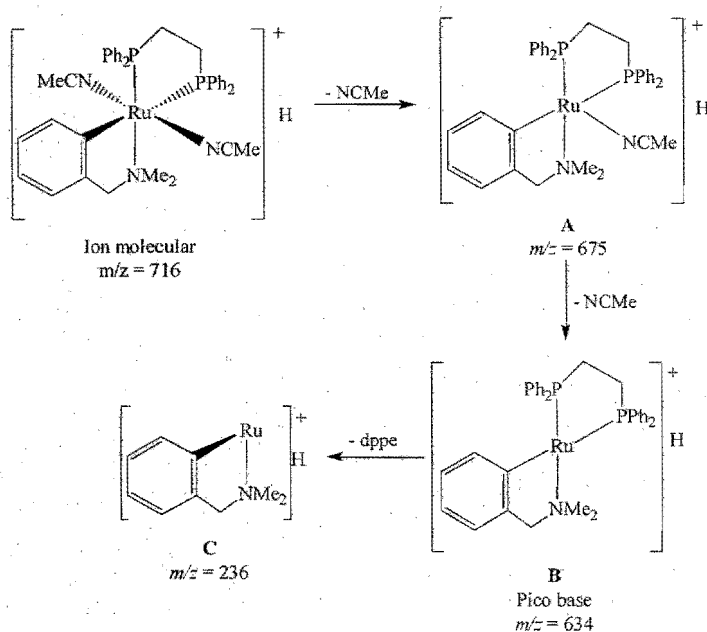
4.5.3.2 Espectrometría de masas

El compuesto sintetizado fue analizado por espectrometría de masas utilizando la técnica de FAB^+ con el fin de confirmar su estructura. A través de este análisis podemos conocer su peso molecular el cual corresponde al valor del ion molecular registrado por el equipo (A), posteriormente se observan las fragmentaciones consecutivas del complejo presentadas en la tabla 24, a través de las cuales podemos proponer un patrón de fragmentación (Esquema 26)

Tabla 24. Fragmentaciones moleculares para el complejo VIII

Complejo	Ion molecular		Fragmentos					
			A		B (pico base)		C	
VIII	m/z	(%a.r.)	m/z	(%a.r.)	m/z	(%a.r.)	m/z	(%a.r.)
	716	17	675	2	634	100	236	4

Con la pérdida de 82 unidades correspondientes a los dos ligantes acetonitrilo se genera el pico base, **B**, con una abundancia relativa de 100%, lo cual implica que éste es el fragmento de mayor estabilidad. La última pérdida de 398 unidades corresponde al ligante 1,2-bis(difenilfosfino)etano.



Esquema 26. Patrón de fragmentación observado en el espectro de FAB⁺ para el complejo VIII.

4.5.3.3 Resonancia Magnética Nuclear (^1H y ^{31}P)

La señal simple que se observa en 2.46 ppm nos indican que los protones de metilos de la dmba son idénticos. La otra señal simple en 3.76 ppm nos indica la igualdad en los metilenos de la dmba. La señal multiple en 2.65 ppm nos comprueba la existencia de los metilenos de la dppe. Los protones más desplazados a campos bajos son los de los acetonitrilos, los cuales son idénticos y sólo se observa una señal simple. En campos bajos se corrobora la presencia de los protones aromáticos tanto de la dppe como de la dmba.

En la siguiente tabla se muestran algunos de los desplazamientos químicos así como su multiplicidad para el complejo obtenido.

Tabla 25. Algunos desplazamientos químicos observados en RMN de ^1H .

Compuesto	$\delta \text{H6} + \text{H7}$ (ppm)	$\delta \text{H8} +$ H9 (ppm)	$\delta \text{H14} +$ H15 (ppm)	$\delta \text{H2} +$ H13 (ppm)
VIII	(m)7.50-7.30	(s) 3.75	(s) 2.65	(s) 1.68

El espectro de RMN de ^{31}P obtenido nos ayuda a corroborar la presencia de fósforos dentro de nuestro rutenacilo. Al igual que en el complejo anterior se tienen dos señales dobles en diferentes desplazamientos, 71.3 y 41.54 ppm, que corresponden a los dos átomos de fósforo de la dppe rodeados por distinta densidad electrónica. La constante de acoplamiento $J_{\text{P-P}} = 7.8$ Hz, nos indica que los fósforos se encuentran en posición *cis*. En -144.01 ppm se observa el acoplamiento fósforo-fluor correspondiente al contraión, PF_6^- .

4.5.3.4 Difracción de rayos X

La estructura del complejo propuesto fue corroborada al llevar a cabo el análisis por difracción de rayos X a través de la técnica en monocristal (Figura 5). La estructura es un octaedro distorsionado. Se observa claramente que la mayor longitud de enlace es la que presenta los enlace Ru(1)-P(1) en comparación con Ru(1)-P(2) debido al efecto *trans* que genera el enlace R-C sobre el enlace Ru(1)-P(1). Por otro lado, el enlace Ru(1)-N(1) es el que presenta mayor longitud de enlace en comparación con el resto de los enlace Ru-N debido a que, al igual que en el complejo **VII**, el enlace Ru(1)-P(2) ejerce influencia *trans* sobre el enlace R-N.

Los parámetros cristalográficos de mayor importancia se presentan en las tablas 26, 27 y 28.

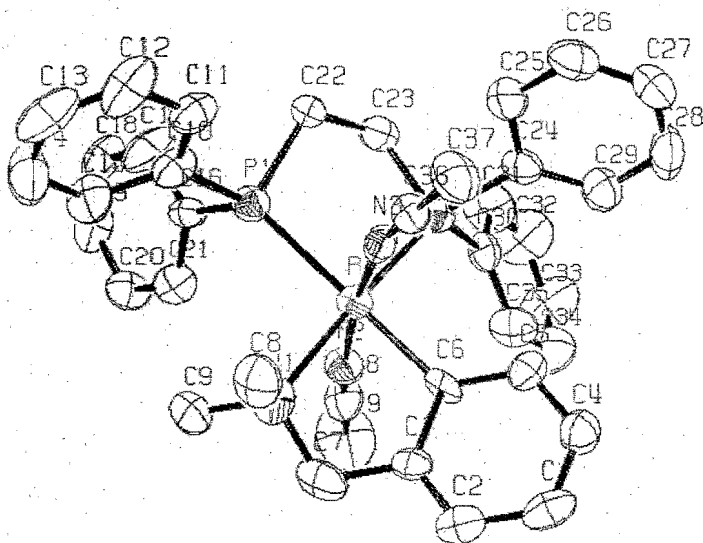


Figura 5. Estructura molecular obtenida por difracción de RX del compuesto VIII.

Tabla 26. Parámetros cristalográficos del complejo VIII.

Parámetros	
Difractómetro	Bruker Apex AXS CCD
Fórmula empírica	$C_{39}H_{42}F_6N_3P_2Ru$
Peso fórmula	860.74 g/mol
Temperatura	291 K
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1$
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 9.6939 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 18.4098 \text{ \AA}$ $\beta = 100.270^\circ$ $c = 11.3431 \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Z	2
Densidad	1.435 g/cm^3
Coefficiente de absorción	0.574 mm^{-1}
Intervalo	1.82 a 25.00°
Reflexiones colectadas	16313
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa
R final	$R1 = 0.0550$ $wR2 = 0.0773$

Tabla 27. Longitudes de enlace del complejo VIII.

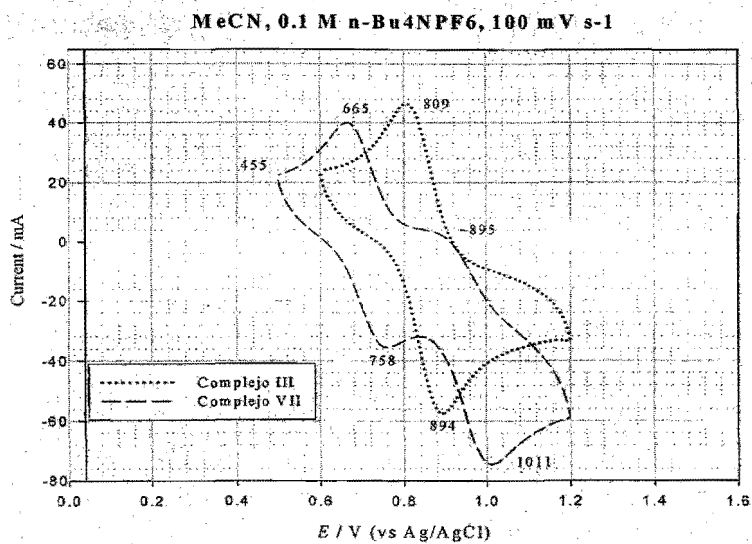
Enlace seleccionado	Longitud (Å)
Ru(1)-N(3)	1.998
Ru(1)-N(2)	2.004
Ru(1)-C(6)	2.095
Ru(1)-N(1)	2.247
Ru(1)-P(2)	2.2863
Ru(1)-P(1)	2.3995

Tabla 28. Ángulos de enlace del complejo VIII

Enlace seleccionado	Angulo (°)	Enlace seleccionado	Angulo (°)
N(3)-Ru(1)-N(2)	172.3	N(3)-Ru(1)-P(1)	90.00
N(3)-Ru(1)-C(6)	82.2	N(2)-Ru(1)-P(1)	97.69
N(2)-Ru(1)-C(6)	90.2	C(6)-Ru(1)-P(1)	171.41
N(3)-Ru(1)-N(1)	93.5	N(1)-Ru(1)-P(1)	99.09
C(6)-Ru(1)-P(2)	99.3	P(2)-Ru(1)-P(1)	84.18
N(1)-Ru(1)-P(2)	174.99		

4.6 Voltamperometría cíclica.

Como se mencionó anteriormente, para que un complejo funcione eficientemente como mediador en la transferencia de electrones con enzimas redox, una de las características de mayor importancia es el potencial redox Ru(II)/Ru(III). Por lo tanto se midió este potencial redox de dos de los complejos preparados. En acetonitrilo el compuesto [(Phpy)(dppe)(NCMe)₂Ru]PF₆ (**VII**) tiene un potencial redox $E^0 = 711$ mV (vs Ag/AgCl) y para [(Phpy)(PPh₃)₂(NCMe)₂Ru]PF₆ (**III**) $E^0 = 851$ mV (vs Ag/AgCl). En el esquema 27 se muestran los voltamperogramas obtenidos para los dos complejos.



Esquema 27. Voltamperometría cíclica para los complejos III y VII.

Es importante notar que los valores obtenidos son más altos que en el caso de los compuestos preparados anteriormente con ligantes nitrogenados^{5b}, debido a la presencia de las fosfinas.

V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Reactivos y disolventes.

Los reactivos tricloruro de rutenio, 1,4-ciclohexadieno, 2-fenilpiridina (PhpyH), hexafluorofosfato de potasio, *N,N*-dimetilbencilamina (dmbaH), 1,2-bis(difenilfosfina)etano (dppe), trifenilfosfina y pentóxido de fósforo fueron obtenidos comercialmente en Aldrich Chemical Co y se usaron como se recibieron.

Los disolventes diclorometano y metanol y tolueno fueron secados de acuerdo con lo informado en la literatura; mientras que el acetonitrilo grado HPLC así como el acetonitrilo anhidro (99.8%) bajo N₂ y dietil éter anhidro (99.5%) bajo N₂ se utilizaron como se recibieron. Todos fueron adquiridos comercialmente en Aldrich Chemical Co., Merck o J. T. Baker.

5.2 Secado de disolventes.

Los disolventes como diclorometano, metanol y tolueno se sometieron a reflujo en presencia de un agente desecante y bajo atmósfera inerte para eliminar los vestigios de agua que pudieran contener.

El diclorometano fue destilado de acuerdo con la técnica informada en la literatura²⁶ la cual consiste en colocar el disolvente en un matraz bola y adicionar pentóxido de fósforo como agente desecante. El matraz acoplado a un colector con dos llaves y el colector a su vez acoplado a un refrigerante se coloca en una canastilla calefactora la cual está conectada a un reóstato. El reflujo es llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno con el propósito de eliminar el oxígeno disuelto en el disolvente.

El metanol y el tolueno también fueron secados acorde con lo informado en la literatura²⁶. El metanol es colocado en un matraz bola junto con él magnesio y un cristal de yodo, bajo atmósfera de nitrógeno y el tolueno es colocado en el matraz bola junto con sodio metálico y benzofenona. Se monta el equipo antes descrito y se someten a reflujo bajo atmósfera inerte (argón o nitrógeno).

5.3 Caracterización y equipo.

Todas las reacciones fueron llevadas a cabo utilizando técnicas tipo Schlenk²⁷ y bajo atmósfera inerte la cual fue generada a través de una línea mixta de vacío-argón. Cada complejo obtenido fue caracterizado a través de distintas técnicas.

La caracterización a través de espectrometría de masas se llevó a cabo en un espectrómetro JEOL de alta resolución modelo JMS-SX102A mediante el método de FAB⁺ (Fast Atom Bombardement).

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) fueron obtenidos en un equipo JEOL GX 300 (300.5311 MHz para ¹H y 121.6565 MHz para ³¹P) empleando como disolvente CD₃CN, los desplazamientos químicos de cada protón en el espectro se expresan en partes por millón (ppm).

La espectroscopia infrarroja (IR) se llevó a cabo en un espectrofotómetro marca Nicolet FTIR modelo MAGNA 750 en pastilla de KBr, las absorciones de cada grupo funcional están dadas en cm⁻¹.

Para determinar la geometría de los complejos sintetizados se llevaron a cabo estudios por difracción de rayos X utilizando un equipo Bruker Smart Apex CCD.

Los análisis por voltamperometría cíclica (VC) se realizaron con un analizador electroquímico Bioanalytical Systems IPC BAS modelo 50W acoplado a un sistema de cómputo. Se utilizaron los siguientes electrodos: carbón vítreo (trabajo), platino (auxiliar) y Ag/AgCl (referencia), en las siguientes condiciones experimentales: MeOH, 0.1M (n-Bu)₄NPF₆, 20°C con una velocidad de barrido de 100mV/s.

5.4 Síntesis de rutenaciclos.

La síntesis de las materias primas, [(Phpy)(NCMe)₄Ru]PF₆ y [(η^6 -C₆H₆)(dmba)(NCMe)Ru]PF₆, se llevó a cabo de acuerdo con lo informado en la literatura¹⁵ bajo atmósfera inerte de argón.

5.4.1 Síntesis del complejo [(Phpy)(PPh₃)(NCMe)₃Ru]PF₆ (I).

En un tubo de Schlenk previamente purgado y provisto de agitación magnética se colocan 0.2 g (0.35 mmol) del complejo [(Phpy)(NCMe)₄Ru]PF₆ y 0.186 g (0.70 mmol) de trifenilfosfina. Se adicionan 30 mL de metanol. La mezcla de reacción de color amarillo se deja en agitación constante por 19 horas a temperatura ambiente. Pasado el tiempo de reacción el disolvente es evaporado por completo a presión reducida y el producto es purificado a través de cromatografía en columna empacada de alúmina utilizando diclorometano como eluyente. Se colecta la fracción de color amarillo en un tubo de Schlenk y posteriormente se evapora nuevamente el disolvente a presión reducida. El producto se recristaliza por difusión disolviéndose en 3 o 4 ml de una mezcla de CH₃CN/CH₂Cl₂ (1:1), posteriormente se adicionan por las paredes del tubo y con ayuda de una jeringa 5mL de una mezcla que contiene 50% de una mezcla anterior y 50 % de dietil éter, por último se adicionan 70 mL de dietil éter. Los cristales de color amarillo se lavan por triplicado con dietil éter y se secan al vacío. Rendimiento 41% (114 mg).

EM[FAB⁺, m/z(a.r.%)]: 641(13)[M + H]⁺, 600(3)[M + H - NCMe]⁺, 559(12)[M + H - 2NCMe]⁺, 518(68)[M + H - 3NCMe]⁺, 379(100)[M + H - PPh₃]⁺, 338(60)[M + H - PPh₃ - NCMe]⁺, 297(65)[M + H - PPh₃ - 2NCMe]⁺, 256(28)[M + H - PPh₃ - 3NCMe]⁺. IR: 842(ℓ, PF₆), 2273(m, NCMe). RMN-¹H: 8.50(d, 1H, ³J = 5.8 Hz, H11), 8.10(ddd, 1H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 4.6 Hz, ⁵J = 1.2 Hz, H6), 7.94(d, 1H, ³J = 8 Hz, H8), 7.85(dd, 1H, ³J = 7.7, ⁴J = 1.3 Hz, H3), 7.70(ddd, 1H, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 7.4 Hz, ⁵J = 1.4 Hz, H9), 7.64-7.59(m, 6H, H(PPh₃)), 7.49-7.44(m, 9H, H(PPh₃)), 7.24(tt, 1H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H4 o H5), 7.10(td, 1H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H4 o H5), 6.76(ddd, 1H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 5.8 Hz, ⁵J = 1.4 Hz, H10), 2.00(d, J_{PH} = 1.3 Hz, H15), 1.82(d, 6H, J_{PH} = 1.3 Hz, H13 + H14). RMN-³¹P: 27.35(s, PPh₃(Ru)), -144.03(h, PF₆).

5.4.2 Síntesis del complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{PPh}_3)\text{Ru}]\text{PF}_6$ (II).

Se introducen 0.2 g (0.40 mmol) del complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NCMe})\text{Ru}]\text{PF}_6$ y 0.210 g (0.80 mmol) en un tubo de Schlenk previamente purgado y provisto de agitación magnética junto con 30 mL de metanol. Después de 19 horas de agitación constante a temperatura ambiente, la mezcla es de color amarillo y el disolvente es evaporado por completo a presión reducida. El producto se purifica a través de cromatografía en columna empacada de alúmina utilizando diclorometano como eluyente, y se precipita con la adición de dietil éter. Se obtiene un sólido cristalino de color amarillo el cual es lavado por triplicado con dietil éter y secado al vacío. Rendimiento 67% (193 mg).

EM[FAB⁺, m/z(a.r.%)]: 576(100)[M + H]⁺, 498(48)[M + H - ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)]⁺, 314(56)[M + H - (PPh₃)]⁺, 235(11)[M + H - ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$) - (PPh₃)]⁺. IR: 840(f, PF₆). RMN-¹H: 8.02(d, 1H, ³J = 7.4 Hz, H6), 7.48-7.25(m, 15H, H(PPh₃)), 7.12(t, 1H, ³J = 7.4 Hz, H4 o H5), 6.93 (t, 1H, ³J = 7.4 Hz, H4 o H5), 6.57(d, 1H, ³J = 7.4 Hz, H3), 5.61(s, 6H, H($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)), 2.86(s, 3H, H11 o H12), 2.67(s, 3H, H11 o H12), 2.66(d, 1H, ³J = 14.3 Hz, H9 o H10), 2.34(d, 1H, ³J = 14.3 Hz, H9 o H10). RMN-³¹P: 34.08(s, PPh₃(Ru)), -144.00(h, PF₆).

5.4.3 Síntesis del complejo $[(\text{Phpy})(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})_2\text{Ru}]\text{PF}_6$ (III).

El complejo III fue sintetizado siguiendo el mismo desarrollo experimental que se siguió en la síntesis del complejo I solo que el tiempo de reacción fue de 72 horas. Se obtienen cristales de color amarillo. Este complejo también es obtenido cuando la reacción se lleva a cabo durante 19 horas a reflujo utilizando tolueno como disolvente. Rendimiento en metanol 48% (170 mg). Rendimiento en tolueno 37% (131 mg).

EM[FAB⁺, m/z(a.r.%)]: 821(20)[M + H - NCMe]⁺, 780(95)[M + H - 2NCMe]⁺, 518(100)[M + H - 2NCMe - PPh₃]⁺, 256(9)[M + H - 2NCMe - 2PPh₃]⁺. IR: 840(f, PF₆), 2257(m, NCMe).

RMN-¹H: 7.94(d, 1H, ³J = 5.8 Hz, H11), 7.26(d, 1H, ³J = 7.4 Hz, H6), 7.35-6.98(m, 33H, H(PPh₃) + H3 + H8 + H9), 6.74(td, 1H, ³J = 7.4 Hz, H4 o H5), 6.66(td, 1H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, H4 o H5), 6.46(td, 1H, ³J = 5.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H10), 2.15(s, 3H, H14 o H15), 1.95(s, 3H, H14 o H15). RMN-³¹P: 34.07(s, PPh₃(Ru)), -143.99(h, PF₆).

5.4.4 Síntesis del complejo [(dmba)(PPh₃)(NCMe)₃Ru]PF₆ (IV).

En un tubo de Schlenk previamente purgado y provisto de agitación magnética se colocan 0.2 g (0.40 mmol) del complejo [(η⁶-C₆H₆)(dmba)(NCMe)Ru]PF₆ y 0.210 g (0.80 mmol) de trifenilfosfina. Se adicionan 30 mL de acetonitrilo. La mezcla de reacción de color amarillo se deja en agitación constante por 19 horas a reflujo. Pasado el tiempo de reacción el disolvente es evaporado totalmente a presión reducida y el producto es purificado a través de cromatografía en columna empacada de alúmina utilizando diclorometano como eluyente. La fracción de color amarillo colectada en otro tubo de Schlenk se concentra a presión reducida y el producto se precipita con la adición de dietil éter. Se obtiene un sólido cristalino de color amarillo el cual es lavado por triplicado con dietil éter y secado al vacío. Rendimiento 85% (261 mg).

EM[FAB⁺, m/z(a.r.%): 580(13)[M + H - NCMe]⁺, 539(14)[M + H - 2NCMe]⁺, 498(100)[M + H - 3NCMe]⁺, 236(7)[M + H - 3NCMe - PPh₃]⁺. IR: 842(f, PF₆), 2248(m, NCMe). RMN ¹H: 7.53-7.33(m, 15H, (η⁶-C₆H₆)), 6.98(t, 2H, H3 + H6), 6.71(td, 1H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, H4 o H5), 6.51(td, 1H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, H4 o H5), 3.91(s, 2H, H8 + H9), 2.61(s, 3H, H10 o H11), 2.60(d, 3H, H10 o H11), 2.07(s, 3H, CH₃CN), 1.95(s, 6H, 2CH₃CN). RMN-³¹P: 61.65(s, PPh₃(Ru)), -144.01(h, PF₆).

5.4.5 Síntesis del complejo bimetalico $[\{(\text{Phpy})\text{Ru}(\text{NCMe})_3\}_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)_2$ (V).

Se colocan 200 mg (0.35 mmol) del complejo $[(\text{Phpy})(\text{NCMe})_4\text{Ru}]\text{PF}_6$ y 141 mg (0.35 mmol) de dppe en un tubo de Schlenk previamente purgado. El disolvente utilizado es metanol, 30 mL. La mezcla de reacción de color amarillo se deja en agitación constante por 19 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción se evapora todo el disolvente a presión reducida y el producto es purificado a través de cromatografía en columna empacada de alúmina utilizando diclorometano como eluyente. Se colecta la fracción de color amarillo en otro tubo de Schlenk la cual se concentra nuevamente a presión reducida y el producto se precipita con la adición de dietil éter. Se obtiene un sólido amorfo de color amarillo el cual es lavado por triplicado con dietil éter y secado al vacío. Rendimiento 31% (142 mg).

EM[FAB⁺, m/z(a.r.%): 1300(1)[M + H + PF₆]⁺, 777(4)[M + H - (-Ru(Phpy)(NCMe)₃]⁺, 654(6)[M + H - (-Ru(Phpy)(NCMe) - 3NCMe]⁺, 379(7)[M + H - (-Ru(Phpy)(NCMe)₃) - (dppe)]⁺. IR: 842(f, PF₆), 2269(m, NCMe). RMN-¹H: 8.33(d, 1H, ³J = 5.5 Hz, H11), 7.97(m, 1H, H6), 7.89(d, 1H, ³J = 8.0 Hz, H8), 7.79(d, 1H, ³J = 7.4 Hz, H3), 7.66(dd, 1H, ³J = 8.0, ⁴J = 7.4 Hz, ⁵J = 1.40 Hz, H9), 7.55-7.48(m, 10H, H(PPh₂)), 7.19(dd, 1H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H4 o H5), 7.06(dd, 1H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, ⁵J = 1.4, H4 o H5), 6.68(ddd, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 5.8 Hz, ⁵J = 1.1, H10), 2.49(m, 2H, H(dppe)), 2.03(s, 3H H(CH₃CN)), 1.60(s, 6H, H(2CH₃CN)). RMN-³¹P: 23.31(s, PPh₂(Ru)), -144.01(h, PF₆).

5.4.6 Síntesis del complejo bimetalico $[\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{dmba})\}_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)_2$ (VI).

En un tubo de Schlenk previamente purgado y provisto de una barra magnética se colocan 200 mg (0.40 mmol) del complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NCMe})\text{Ru}]\text{PF}_6$, 159 mg (0.40 mmol) de dppe y 30 mL de metanol. El tiempo de reacción es de 19 horas a temperatura ambiente y agitación constante. El disolvente se evapora por completo a presión reducida y el producto es purificado a través de cromatografía en columna empacada de alúmina utilizando diclorometano como eluyente.

La fracción de color amarillo colectada en otro tubo de Schlenk se concentra a presión reducida y el producto se precipita con la adición de dietil éter. Se obtiene un sólido amorfo de color amarillo el cual es lavado por triplicado con dietil éter y secado al vacío. Rendimiento 37% (174 mg).

EM[FAB⁺, m/z(a.r.%)]: 712(100)[M + H]⁺, 634(41)[M + H - (C₆H₆)]⁺, 314(63)[M + H (- dppe)]⁺, 236(20)[M + H - (C₆H₆) - (dppe)]⁺. IR: 841(f, PF₆). RMN-¹H: 7.73(d, 1H, ³J = 6.61 Hz, H6), 7.61-6.90(m, 23H, H3 + H4 + H5 + H(PPh₂)), 5.64(s, 6H, H7), 3.02(d, 1H, ³J = 14.3 Hz, H10 o H11), 2.69(d, 1H, ³J = 14.3 Hz, H10 o H11), 2.66(s, 3H, H12 o H13), 2.37(s, 3H, H12 o H13), 1.90(m, 1H, H(PCH₂)), 1.72(m, 1H, H(PCH₂)), 1.54(m, 1H, H(PCH₂)), 1.43(m, 1H, H(PCH₂)). RMN-³¹P: 32.79(d, J_{P-P} = 31.30 Hz, (PPh₂(Ru)), -11.90(d, J_{P-P} = 30.0 Hz, (PPh₂(Ru)), -143.98(h, PF₆).

5.4.7 Síntesis del complejo [(Phpy)(dppe)(NCMe)₂Ru]PF₆ (VII).

En el tubo de Schlenk purgado se colocan 200 mg (0.35 mmol) del complejo [(Phpy)(NCMe)₄Ru]PF₆ y 141 mg (0.35 mmol) de dppe. Se adicionan 30 mL de metanol. La mezcla de reacción de color amarillo se deja en agitación constante por 19 horas a reflujo en metanol. Pasado el tiempo de reacción el disolvente se evapora totalmente a presión reducida y el producto es purificado a través de cromatografía en columna empacada de alúmina utilizando diclorometano como eluyente. Se colecta la fracción de color amarillo en otro tubo de Schlenk la cual se concentra nuevamente a presión reducida y el producto se precipita con la adición de dietil éter. Se obtiene un sólido amorfo de color amarillo el cual es lavado por triplicado con dietil éter y secado al vacío. Rendimiento 46% (143 mg).

EM[FAB⁺, m/z (a.r.%)]: 736(%) [M + H]⁺, 654(100){[M + H-2NCMe]. IR: 840(f, PF₆), 2270(m, CNMe).RMN-¹H: 8.08(d, 1H, ³J = 8.0 Hz, H11), 7.90-6.83(m, 3H, H3 + H6 + H8), 7.90-7.83(m, 21H, H(PPh₂) + H9), 7.03(m, 2H, H4 + H5), 6.87(t, 1H, ³J = 7.4 Hz, H10), 2.73(m, 2H, H14 o H15), 2.66(m, 2H, H14 o H15), 1.50(s, 6H, H16 + H17). RMN-³¹P: 67.7(d, J_{P-P} = 8.0 Hz, PPh₂(Ru)), 42.9(d, J_{P-P} = 8.0 Hz, PPh₂(Ru)), -144.00(h, PF₆).

5.4.8 Síntesis del complejo [(dmba)(dppe)(NCMe)₂Ru]PF₆ (VIII).

Se colocan en un tubo de Schlenk previamente purgado y provisto de agitación magnética 200 mg (0.40 mmol) del complejo [(Phy)(NCMe)₄Ru]PF₆, 159 mg (0.40 mmol) de dppe, y 30 mL de metanol. Después de 19 horas de reacción en baño de aceite a 45°C y agitación constante el disolvente se evapora por completo a presión reducida y el producto es purificado a través de cromatografía en columna empacada de alúmina utilizando diclorometano como eluyente. Se evapora nuevamente a presión reducida el disolvente de la fracción de color amarillo colectada en otro tubo Schlenk. El producto se recrystaliza por difusión disolviéndose en 3 o 4 mL de una mezcla de CH₃CN/CH₂Cl₂ (1:1), posteriormente se adicionan por las paredes del tubo y con ayuda de una jeringa 5mL de una mezcla que contiene 50% de una mezcla anterior y 50 % de dietil éter, por último se adicionan 70 mL de dietil éter. Rendimiento 42% (144 mg).

EM[FAB⁺, m/z(a.r.%): 716(17)[M + H]⁺, 675(2)[M + H - NCMe]⁺, 634(100)[M + H - 2NCMe]⁺, 236(4) [M + H - 2NCMe - dppe]⁺. IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 842(f, PF₆), 2267(p, CNMe). RMN-¹H [CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 7.50-7.30(m, 21H, H6 + H(PPh₂)), 7.08(d, 1H, ³J = 6.9 Hz, H3), 6.86(t, , 1H, ³J = 7.4 Hz, H4 o H5) 6.69(t, 1H, ³J = 7.4 Hz, H4 o H5), 3.75(s, 2H, H8 + H9), 2.65(m, 4H, H14 + H15), 2.46(s, 6H, H10 + H11), 1.68(s, 6H, H12 + H13). RMN-³¹P: 71.3(d, J_{P-P} = 7.8 Hz, PPh₂(Ru)), 41.54(d, J_{P-P} = 7.8 Hz, PPh₂(Ru)), -144.01(h, PF₆).

VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

1. Se desarrollaron nuevas rutas sintéticas para la obtención complejos mononucleares de rutenio(II) con ligantes fosfinicos monodentados, $[(\text{Phpy})(\text{PPh}_3)_n(\text{NCMe})_m\text{Ru}]\text{PF}_6$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{PPh}_3)\text{Ru}]\text{PF}_6$ y $[(\text{dmba})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Ru}]\text{PF}_6$.
2. Se desarrollaron rutas sintéticas para obtener complejos binucleares, $[\{(\text{Phpy})\text{Ru}(\text{NCMe})_3\}_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)_2$, mediante la adición de ligantes fosfinicos bidentados.
3. Se desarrollaron nuevas rutas para la síntesis de complejos mononucleares con ligantes fosfinicos bidentados, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{dppe})\text{Ru}]\text{PF}_6$ y $[(\text{C-N})(\text{dppe})(\text{NCMe})_2\text{Ru}]\text{PF}_6$.
4. Son las condiciones de reacción, temperatura, las que nos permiten manipular el número de ligantes dentro de la esfera de coordinación. De manera general se observa que a temperatura ambiente se favorece el desplazamiento de un ligante acetonitrilo y cuando la temperatura se incrementa (45°C o reflujo) podemos obtener el desplazamiento de dos acetonitrilos y/o del areno.
5. Se logró caracterizar cada uno de los complejos a través de distintas técnicas como son espectrometría de masas, espectroscopia infrarrojo, resonancia magnética nuclear (^1H y ^{31}P) y difracción de rayos X, así como voltamperometría cíclica.
6. En un futuro se realizarán las correspondientes pruebas de los complejos sintetizados para observar su comportamiento como catalizadores homogéneos y como mediadores en transferencia de electrones con enzimas redox.

VII. BIBLIOGRAFÍA

1. Huhhey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. 4ª ed., Oxford University Press, Harla México, México, 1997.
2. Ungváty, F.; *Coord. Chem. Rev.*; **2004**, *248*, 867-880.
3. Ryabov, A. D.; Sukharev, V. S.; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6529.
4. Meda, J. Estudio de la catálisis homogénea por medio de compuestos organometálicos de rutenio para reacciones de hidroformilación. Tesis de Licenciatura, Escuela Militar de Ingenieros, **2003**.
5. a) Le Lagadec, R.; Rubio, L.; Alexandrova, L.; Toscano, R. A.; Ivanova, E. V.; Meskys, R.; Laurinavicius, V.; Pfeffer, M.; Ryabov, A. D.; *J. Organometal. Chem.*, **2004**, aceptado.
b) Estévez, H. Síntesis de metalociclos de rutenio (II) y (III) para la bioelectrocatalisis. Tesis de Licenciatura, UNAM, **2004**.
6. Elschenbroich, C.; Salzer, A.; *Organometallics, A Concise Introduction*. 2a ed., VCH: Weinheim, Alemania, **1992**.
7. Crabtree, H. R. ; *The organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Third Edition, Ed. Hohn Wiley and Sons, INC. **2001**
8. Elaine, A. S.; Kenneth, R.S. *The Chemistry of Ruthenium*. Netherlands, **1984**.
9. Le Bozec, H.; Touchard D.; Dixneuf, P.H.; *Adv. Organometal. Chem.*, **1989**, *29*, 163.

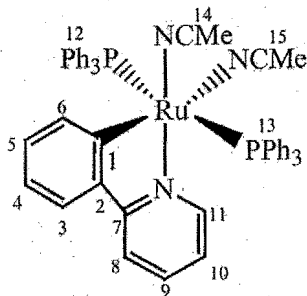
10. Fischer, E. O.; Elschenbroich, C.; Kreiter, C. G. ; *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 481.
11. Zelonka, R. A. ; Baird, M. C. ; *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3063.
12. Beydoun, N.; Pfeffer, M.; *Synthesis.* **1990**, 729.
13. Abbenius, H. C. L.; Pfeffer, M.; Sutter, J. P.; de Cian, A.; Fischer, J. ; Li Ji, H.; Nelson, J. H.; *Organometallics.* **1993**, *12*, 4464.
14. Pfeffer, M.; Sutter, J. P.; Urriolabeitia, E. P.; *Inorg. Chim. Acta.* **1996**, *249*, 63.
15. Fernández, S.; Pfeffer, M.; Ritleng, V.; Sirlin, C.; *Organometallics.* **1999**, *18*, 2390.
16. Collman J. P. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry.* Stanford University. University Science Books, **1980**.
17. Bruce, I. M.; Ellis, G. B.; Low, J. P.; Skelton, W. B.; White, H. A.; *Organometallics.* **2003**, *22*, 3230.
18. a) Orpen, A. G.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, 1310. b) Pacchioni, G.; Bagus, P. S.; *Inorg. Chem.* **1983**, *83*, 557.
19. Ryoji, N.; *Angew. Chem. Int.* **2002**, *41*, 2008-2022
20. Ungváry, F. ; *Coor. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 867-880.
21. Ritleng, V.; Bertani, P.; Pfeffer, M.; Sirlin, C.; Hirschinger, J.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5117-5122.

22. a) Ryabov, A.D.; *Angew. Chem. Int.* **1991**, *30*, 931. b) Jaouen, G.; Vessières, A.; Butler, I.S.; *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 361.
23. Cass, A. E. G.; Davis, G.; Francis, G. D.; Hill, H. A. O.; Aston, W. J.; Higgins, I. J.; Plotkin, E. O.; Scott, L. D. L.; Turner, A. P. F.; *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 667.
24. Allen, L. R.; Craft, P. P.; Durham, B.; Walsh, J.; *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 53.
25. Zakeeruddin, S. M.; Fraser, D. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *337*, 253
26. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of laboratory Chemicals*. 3rd. ed., Pergamon, Press, Great Britain, **1998**, 248.
27. Shriver, D. F.; Dredzon, M.A. *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*, John Wiley and Sons, New York , Estados Unidos, **1986**.

VIII. A P É N D I C E

JEOL

(ppm) 80.0
 70.0
 60.0
 50.0
 40.0
 30.0
 20.0
 10.0

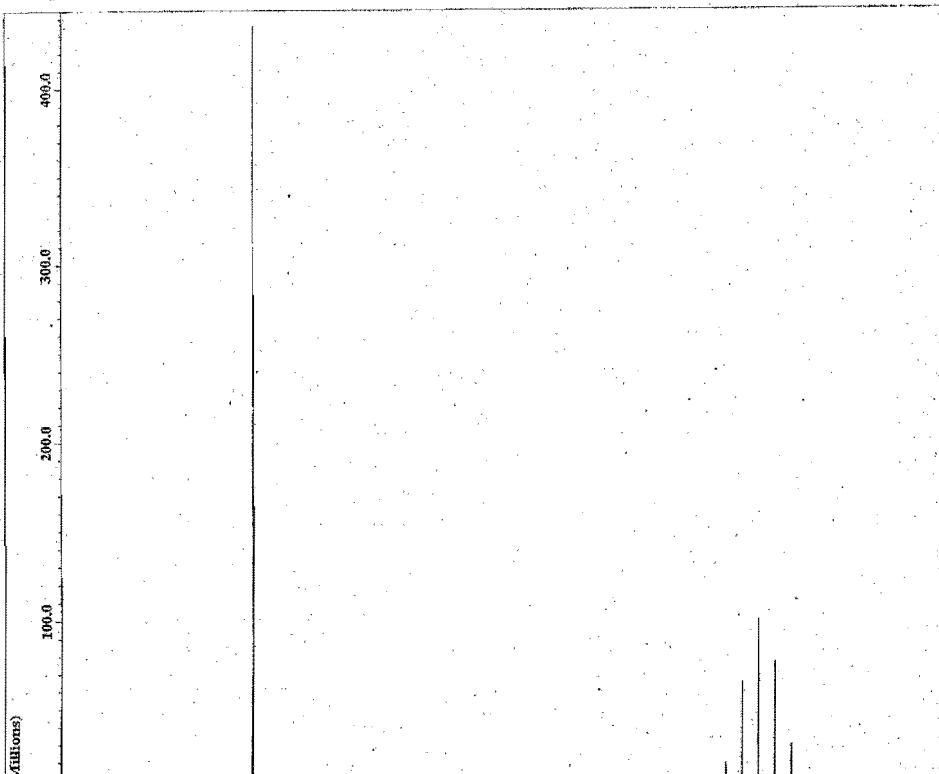


```

----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = Ru004-1H.1
Author         =
Sample ID      = Cecilia
Content        = Single Pulse Experiment
Creation Date  = 5-MAR-2004 17:39:12
Revision Date  = 5-MAR-2004 18:05:19

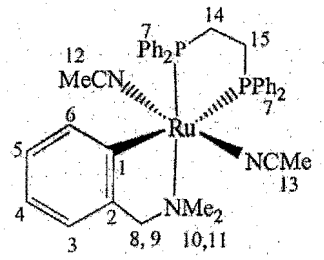
Spec Site      = Eclipse: 300
Spec Type     = DELTA_NMR

Data Format    = 1D_COMPLEX
Dimensions    = X
Dim Title     = 1H
Dim Size      = 16384
Dim Units     = ppm
Jobs          = 20
Mod_return    = 1
X_points      = 16384
X_posacqns    = 0
X_domain      = 1W
X_offset      = 5[ppm]
X_freq        = 300.53115858[MHz]
X_swap        = 4.50856628[kHz]
X_resolution  = 0.27513784[Hz]
X_acq_duration = 3.6339712[s]
Digital_Filter = FALSE
Filter_factor = 1
delay_of_start = 1[s]
Actual_start_time = 5-MAR-2004 17:37
Acq_delay     = 0.2193[ms]
X90           = 10[us]
Tr90          = 10[us]
Tx90         = 10[us]
Qv90         = 10[us]
X90_hi       = 10[us]
Tr90_hi      = 10[us]
Tx90_hi     = 10[us]
Qv90_hi     = 10[us]
X90_lo       = 36[us]
Tr90_lo      = 36[us]
Tx90_lo     = 10[us]
Qv90_lo     = 10[us]
Spin_lock_90 = 0.1[ms]
Spin_lock_atn = 28[db]
Deut_grad_shim_attn = 1[us]
Deut_grad_shim_attn = 10[db]
Adc_gain      = 16[bits/20]
Field_strength = 7.0586013[T]
Filter_mode   = SUPERHORIZON
Filter_width  = 2.25397242[kHz]
Noise_gain    = 23
Irr_mode      = 146
Obs_pwidth    = 3[us]
Obs_noise     = WAGNR
  
```



----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name = R004-31P.2
Author =
Sample ID = Cecilia
Content = Single Pulse with Broe
Creation Date = 5-MAR-2004 17:43:10
Revision Date = 5-MAR-2004 17:44:54
Spec Site = Eclipse-300
Spec Type = DEXR_NMR
Data Format = ID COMPLEX
Dimensions = X
Dim Title = 31P
Dia Size = 32768
Dia Units = [ppm]
Scans = 150
Mod_return = 1
X_points = 32768
X_prescans = 8
X_domain = 31P
X_offset = 0[ppm]
X_freq = 121.65655406[MHz]
X_sweep = 85.47009547[MHz]
X_resolution = 2.60841961[Hz]
Xr_domain = 1K
Xr_offset = 5.0[ppm]
Xr_freq = 100.5315858[MHz]
Xr_duration = 0.3833856[s]
Digital_filter = PALSH
Filter_factor = 1
Delay_of_start = 1[s]
Actual_start_time = 5-MAR-2004 17:39
Acq_delay = 21.7[us]
X90 = 8.2[us]
Tr90 = 10[us]
Tr190 = 10[us]
Quc90 = 10[us]
X90_hi = 7.6[us]
Tr90_hi = 10[us]
Tr190_hi = 10[us]
Quc90_hi = 10[us]
X90_lo = 38[us]
Tr90_lo = 36[us]
Tr190_lo = 10[us]
Quc90_lo = 10[us]
Spin_lock_90 = 0.1[ms]
Spin_lock_actn = 20[db]
Deut_grad_shim_90 = 1[us]
Deut_grad_shim_actn = 10[db]
Adq_card = 16/1285/20
Pulse_strength = 7.0566013[IT]
Filter_mode = BUTTERWORTH
Filter_width = 42.57979592[kHz]
Recvr_gain = 27
Yr_gain = 146

50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
ppm



```

----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = Ru016-1H.3
Author         =
Sample ID      = Cecilia
Content        = Single Pulse Experiment
Creation Date   = 27-FEB-2004 17:18:03
Revision Date  = 27-FEB-2004 17:22:16

Spec Site     = Eclipse- 300
Spec Type     = BETA_NMR

Data Format    = 2D COMPLEX
Dimensions    = X
Dim Title     = 1H
Dim Size      = 16384
Dim Units     = [ppm]
Scans         = 32
Mod_return    = 1
X_points      = 16384
X_prescans    = 1
X_domain      = 1H
X_offset      = 5[ppm]
X_freq        = 300.5311858[MHz]
X_sweep       = 4.50856628[kHz]
X_resolution  = 0.2731754[Hz]
X_acq_duration = 3.6339712[s]
Digital Filter = FALSE
Filter_factor = 1
Delay_of_start = 1[s]
Actual_start_time = 27-FEB-2004 17:14
Acq_delay     = 0.2193[ms]
X30           = 10[us]
Txi90         = 10[us]
Tris0         = 10[us]
Qua90         = 10[us]
X90_hi        = 10[us]
Txi90_hi      = 10[us]
Tris0_hi      = 10[us]
Qua90_hi      = 10[us]
X90_lo        = 36[us]
Txi90_lo      = 36[us]
Tris0_lo      = 20[us]
Qua90_lo      = 20[us]
Spin_lock_90  = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 29[dB]
Deut_grad_shim_90 = 1[us]
Deut_grad_shim_attn = 10[dB]
iso_card      = 16/1Hz/20
Field_strength = 7.0586013[T]
Filter_mode    = BUTTERWORTH
Filter_width   = 2.25397242[kHz]
Recvt_gain     = 23
Irr_pwr        = 146
Obs_pwidth     = 1[us]
Obs_noise     = NAUGH
  
```

