



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIOS RELACIONADOS CON

FTALOCIANINAS DE METALES NOBLES"

T E S I S

Que para optar por el Grado Académico de:

Doctor en Química (Química Inorgánica)

presenta: Pablo Rivera Rodríguez

1 9 8 5



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"SINTESIS, CARACTERIZACION Y ESTUDIOS RELACIONADOS CON

FTALOCIANINAS DE METALES NOBLES"

T E S I S

Que pará optar por el Grado Académico de:

Doctor en Química (Química Inorgánica)

presenta: Pablo Rivera Rodríguez

1 9 8 5

Esta tesis se desarrolló en la
División de Estudios de Posgrado
de la Facultad de Química
de la UNAM, bajo la dirección
de la Dra. Lena Ruiz-Ramírez.

Dedico esta modesta obra a la memoria de mis padres y hermanos ausentes; a mi esposa, a mis hijos y a mis hermanos, muy especialmente a J.V.R.R., por su estímulo, comprensión y apoyo constantes.

RECONOCIMIENTOS

Para la adquisición de la disciplina que hizo posible realizar este trabajo, ha resultado de valor inestimable la guía de muchos excelentes mentores. Para honrarlos a todos baste mencionar al Profesor, Dr. V.M. Griaznov, Miembro Correspondiente de la Academia de Ciencias de la URSS; al Dr. Laurence J. Boucher y a la Dra. Lena Ruiz-Ramírez.

La investigación realizada contó con apoyo financiero de las siguientes instituciones: Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Universidad Autónoma del Estado de Morelos y Universidad de la Amistad de los Pueblos, de Moscú, URSS. Para lograr dicho apoyo fue decisiva la mediación de varias personas, pero muy particularmente la de los señores Dr. Eduardo Piña Garza y Dr. Gustavo Chapela Castañares, de la primera Universidad; Ing. Sergio Figueroa Campos y M. A. Ing. Roberto Barrera Uribe, de la segunda; Dr. V. F. Stanis y Dr. N. S. Prostakov, de la tercera.

Algunos resultados fueron obtenidos con la colaboración de expertos excepcionales. Al respecto se agradecen cumplidamente las aportaciones valiosas de las siguientes personas: Dr. B. E. Zaitsev y T. M. Ivanova, del Instituto de Investigación de Subproductos Orgánicos y Colorantes, de Moscú, URSS; Dra. C. Fenselau y Dra. B. Larsen de la Escuela de Medicina de la Universidad Johns Hopkins, Baltimore, MD, USA; Quím. Jorge Cárdenas y QFB Mario Montalvo, del Instituto de Química de la UNAM. También es digna de una mención especial la contribución de las exalumnas del Departamento de Química de la UAM-I, Quím. Rosa Blanes Rex y Quím. Hilda Baltazar Arana.

Finalmente, se hace un reconocimiento a la paciente labor y profesionalismo de las autoras de la versión mecanográfica de esta tesis, Sra. Martha Patricia Sánchez y Sra. Lucía Mireya Soto.

ABREVIATURAS

1. Ligantes, radicales, reactivos químicos, etc.

an	Anilina
an-d ₇	Anilina heptadeuterada
4- ^t bupi	4-ter-Butilpiridina
o-ci	o-Cianobenzamida
3-Cl-pi	3-Cloropiridina
dmf	N,N-Dimetilformamida
dmsó	Dimetilsulfóxido
dmsó-d ₆	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
H ₂ PC	Ftalocianina
o-ø(CN) ₂	o-Ftalonitrilo
im	Imidazol
meim	N-Metilimidazol
4-mepi	4-Metilpiridina
P(bu) ₃	Tri-n-butilfosfina
P(Obu) ₃	Tri-n-bultilfosfita
Pø ₃	Trifenilfosfina
PC ¹⁻	Ftalocianinato(1-)
PC ²⁻	Ftalocianinato (2-)
PCCl ²⁻	Cloroftalocianinato (2-)
pi	Piridina
pi-d ₅	Piridina pentadeuterada
pic	β -Picolina
pip	Piperidina
pir	Pirazina
TøP	Tetrafenilporfirinato (2-)
TFøP	Tetra-(p-fluorofenil) porfirinato (2-)
thf	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
o-tol	o-Toluidina

2. Varias

a	Asimétrica
atm	Atmósfera
°C	Grados centígrados
cgs	Cegesimal
cm	Centímetro

cm^{-1}	Unidades del número de ondas
δ	Unidades del desplazamiento químico
eV	Electrón voltio
ϵ	Absorptividad molar
g	Gramo
h	Hora
l	Litro
λ	Longitud de onda
M.B.	Magnetones de Bohr
max	Máximo
ml	Mililitro
mmol	Milimol
mol	Mol
$\tilde{\nu}$	Número de ondas
nm	Nanómetros
ppm	Partes por millón
RMN^1H	Resonancia magnética nuclear de protones
s	Simétrica
torr	Torricelli
% T	Porcentaje de transmitancia
Xg	Susceptibilidad magnética específica
X_M	Susceptibilidad magnética molar

RESUMEN. Se describen procedimientos para la síntesis de ftalocianinas de rutenio, monocloradas y sin cloro; así como de complejos de Fe, Rh, Pd y Os, que podrían modelar las posibles estructuras de los derivados de Ru. Se dan los resultados de un estudio comparativo de los compuestos aislados, que comprendió el análisis elemental completo de todas las muestras, el uso de diversas técnicas espectroscópicas (vibracional, electrónica, de resonancia magnética nuclear de protones y fotoelectrónica de rayos X), la medición de susceptibilidad magnética, así como diversas pruebas químicas (cromatografía en columna, reacciones de sustitución de ligantes, etc.). Se encontraron grandes semejanzas entre las ftalocianinas de rutenio sin cloro y monocloradas. Las evidencias reunidas demostraron que ambos grupos de sustancias contienen Ru(II), ligantes macrocíclicos dianiónicos que presentan estructuras electrónicas sin perturbación, y diversas bases en calidad de ligantes axiales y de moléculas de solvatación, tales como piridina, β -picolina, anilina y trifenilfosfina. No se encontraron pruebas positivas del enlace Ru-Cl, ni de la especie paramagnética PC^{1-} , en los complejos monoclorados de rutenio. Las evidencias experimentales sugieren que los dos grupos de sustancias se pueden describir racionalmente de la manera siguiente: $[Ru^{II}(PCCl)L_2] \cdot nL$ y $[Ru^{II}(PC)L_2] \cdot mL$.

ABSTRACT. The processes for the preparation of ruthenium phthalocyanines, both monochlorinated and without chlorine, as well as Fe, Rh, Pd and Os complexes are described. The use of Fe, Rh, Pd y Os complexes as structural models of Ru phthalocyanines is suggested. A comparative study has been performed on all the isolated complexes. This study comprised elemental analyses and several spectroscopic techniques (vibrational, electronic, proton nuclear magnetic resonance and X-ray photoelectron as well), magnetic susceptibility measurements, and several chemical tests (column chromatography, ligand substitution reactions, etc.). A very close resemblance was found between ruthenium phthalocyanines, both monochlorinated and without chlorine. The collected evidence showed that both groups of complexes contain Ru(II), macrocyclic dianionic ligands, without any perturbation of their electronic structure, and several Lewis bases as axial ligands and lattice molecules, like pyridine, β -picoline, aniline and triphenylphosphine. Evidence on the Ru-Cl bonding as well as the paramagnetic species PC^{1-} in the ruthenium monochlorinated derivatives, was not found. It is suggested by the collected experimental data, that the following descriptions of both groups of complexes are rational: $[Ru^{II}(PCCl)L_2] \cdot nL$ and $[Ru^{II}(PC)L_2] \cdot mL$.

CONTENIDO

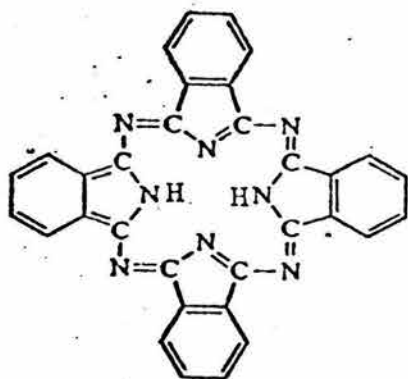
INTRODUCCION	1
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y SU POSIBLE SOLUCION.	3
1.1. La síntesis de complejos metálicos de la ftalocianina.	
1.2. Reconocimiento del problema y su planteamiento.	
1.3. Hipótesis de trabajo.	
1.4. Prueba de las hipótesis de trabajo.	
1.5. Diseño de los experimentos.	
1.6. Tratamiento de los datos experimentales.	
1.7. La solución del problema.	
2. PARTE EXPERIMENTAL.	14
2.1. Obtención de los complejos.	
2.2. Análisis elementales.	
2.3. Espectroscopía vibracional.	
2.4. Espectroscopía electrónica.	
2.5. Determinación del magnetismo de los complejos.	
2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.	
2.7. Espectrometría de masas.	
2.8. Reacciones de sustitución de ligantes y otras pruebas químicas.	
3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.	75
3.1. Síntesis.	
3.2. Análisis elementales.	
3.3. Pruebas químicas.	
3.4. Inferencias a partir de pruebas químicas.	
3.5. Espectroscopía vibracional.	
3.5.1. Atribuciones en la región de 4000 a 1700 cm^{-1} .	
3.5.2. Atribuciones en la región de 1700 a 400 cm^{-1} .	
3.5.3. Estudios en la región de 600 a 200 cm^{-1} .	
3.5.4. Inferencias basadas en los resultados de los estudios por espectroscopía vibracional.	
3.6. Espectroscopía electrónica.	
3.6.1. Estudios en solución.	
3.6.2. Estudios sobre muestras sólidas.	
3.6.3. Inferencias basadas en evidencias arrojadas por la espectroscopía electrónica.	

3.7. Propiedades magnéticas.	
3.7.1. Mediciones de susceptibilidad magnética.	
3.7.2. Medición de espectros de RMN ^1H .	
3.7.3. Inferencias apoyadas en el estudio del magnetismo de los complejos.	
3.8. Espectros fotoelectrónicos de rayos X.	
3.8.1. Energía de unión del nivel Nls.	
3.8.2. Energía de los niveles $3d_{5/2}$ y $3p_{3/2}$ del Ru.	
3.8.4. La energía del nivel P2p.	
3.8.5. Inferencias apoyadas en los estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.	
4. CONFRONTACION DE LAS HIPOTESIS CON LOS RESULTADOS EXPERIMEN TALES.	127
4.1. Hipótesis aceptadas.	
4.2. Hipótesis rechazadas.	
4.3. Hipótesis pendientes de prueba.	
5. CONCLUSIONES	131
REFERENCIAS	133

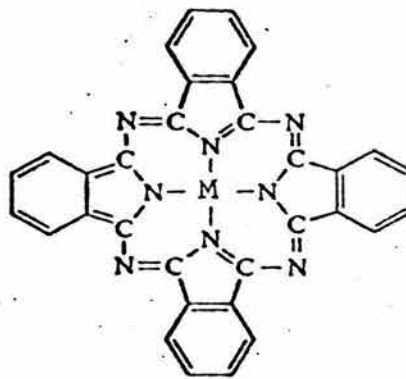
INTRODUCCION

El reconocimiento de las ftalocianinas metálicas y la base libre como una nueva clase de compuestos se debe al Profesor R. P. Linstead, del Colegio Imperial de Ciencia y Tecnología, de Londres, Inglaterra. Con una primera serie de informes,⁽¹⁻⁷⁾ Linstead y sus colaboradores dieron lugar al surgimiento de lo que ahora es un vasto campo de investigación. Desde hace medio siglo las ftalocianinas se han venido sometiendo a un profundo escrutinio que ha puesto de manifiesto sus variadas propiedades físicas y químicas, su similitud estructural con moléculas que poseen actividad biológica, y su potencialidad para aplicaciones tecnológicas, que en algunos casos se ha concretado y las ha vuelto materiales insubstituibles.

Las fórmulas estructurales de la ftalocianina libre (I) y de sus derivados metálicos más simples (II), son las siguientes:



(I)



(II)

El análisis de la información relacionada con el tema, y que se ha acumulado en publicaciones periódicas, revisiones y obras de carácter monográfico, revela que en 1936 se habían aislado ftalocianinas de 20 elementos de la tabla periódica; en tanto que, para 1980, ya se conocía un gran número de derivados de 68 elementos⁽⁸⁻¹⁶⁾. Varios de los compuestos obtenidos se han estudiado -

profundamente y son conocidos con gran detalle, pero otros muchos han sido inves
tigados sólo en forma somera. Es ilustrativo de la aseveración anterior el caso
de las ftalocianinas de metales del grupo del platino. Mientras que los deriva-
dos de Pt y Pd se conocen casi desde que se destacó el nuevo campo de investiga-
ción, y se han descrito satisfactoriamente ^(7,17), los derivados de Ru, Rh, Os e
Ir comenzaron a estudiarse hace apenas 20 años y se ha avanzado poco en su carac-
terización. El análisis de la bibliografía sobre ftalocianinas de estos últimos
metales pone de manifiesto que en el caso de los complejos de rutenio, que han
recibido mucha atención en los años recientes, los datos aportados por distintos
investigadores son contradictorios ⁽¹⁸⁻²¹⁾. Es por eso que los derivados de este
metal representan objetos de gran interés académico y merecen ser estudiados con-
cienzudamente.

La investigación que es el objeto del presente trabajo, se emprendió con el
propósito de aumentar el conocimiento de los complejos de rutenio con la ftalocia-
nina, y de tratar de dirimir la controversia que existe en la caracterización de
derivados monoclorados. Para cumplir con tal objetivo, que por el momento se ex-
presa en términos generales, se considera necesario sintetizar y caracterizar --
ftalocianinas de rutenio monocloradas y sin cloro, y algunos derivados de Fe y de
metales del grupo de platino. El estudio comparativo de tales compuestos es de -
suma importancia, ya que entre los derivados de los últimos metales hay algunos -
que pueden modelar las posibles estructuras de los complejos de Ru. La justifi-
cación para el título de la presente investigación reside en el hecho siguiente:
aparte de los complejos de Ru y Rh se sintetizaron y estudiaron derivados de --
Pd y Os. Los compuestos de estos últimos elementos, por limitación de tiempo, -
ya no pudieron estudiarse con el detalle deseado y necesario, pero de todas mane-
ras los datos obtenidos para ellos y que son confiables se han incluido también -

en el cuerpo de la tesis. Se espera en el futuro avanzar más en el conocimiento de los compuestos de estos metales.

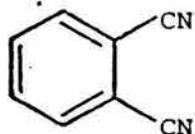
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y SU POSIBLE SOLUCION

1.1. La síntesis de complejos metálicos de la ftalocianina.

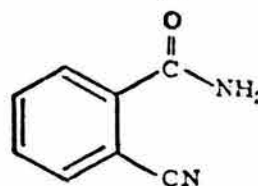
1.1.1. Reacción de o-ftalonitrilo con cloruros de diversos metales.

Los métodos generales de síntesis de derivados metálicos de la ftalocianina se encuentran reseñados profusamente en la literatura especializada⁽⁸⁻¹⁵⁾. Uno de los procedimientos, el que ha resultado más eficaz y que por lo tanto es el más difundido, consiste en hacer reaccionar o-ftalonitrilo con alguna sustancia que provee el ión metálico. Como fuente del metal central se han usado cloruros, en la mayoría de las síntesis, y otros compuestos o metales en estado elemental. La reacción de o-ftalonitrilo (III) con cloruros metálicos en las condiciones de formación de las ftalocianinas, ocurre de distintas maneras y este hecho, real e incontrovertible, dificulta las predicciones sobre la naturaleza de un determinado complejo. En la tabla I se presentan algunos ejemplos de la diversidad de productos de la citada reacción, de acuerdo con los informes consultados.^(4,7,8-11,15,17,21-24)

Se ha probado que la o-cianobenzamida (IV) puede usarse en lugar de o-ftalonitrilo y los resultados son semejantes.^(8-10,19,22)



(III)



(IV)

Tabla I. Productos de la reacción de o-ftalonitrilo
con cloruros metálicos

Cloruro usado	Producto aislado	Metal	Referencias
M_2Cl_2	$M^{II}(PC)$	Cu	(4)
MCl_2	$M^{II}(PC)$	Pt	(7)
	$M^{II}(PCCl)$	Co, Cu, Zn, Pd	(4,7,17)
	$Cl_2M^{IV}(PC)$	Sn	(7)
MCl_3	$ClM^{III}(PC)$	Al, Ga, In, Rh	(24,22,125)
	$ClM^{III}(PCCl)$	Al, Ir	(7,21)
	$Cl_2M^{IV}(PC)$	Ti	(10)
MCl_4	$Cl_2M^{IV}(PC)$	Si, Ge	(10,23)
	$Cl_2M^{IV}(PCCl)$	Sn	(7)

1.1.2. Síntesis de ftalocianinas de rutenio

La obtención de ftalocianinas de rutenio se ha efectuado, casi siempre, - por la reacción de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ con o-ftalonitrilo u o-cianobenzamida, en estado sólido; a temperaturas que van de 270 a 290 °C y durante un tiempo que se ha extendido de 2 a 4 horas. Los procedimientos para la purificación y aislamiento de los productos finales han sido variados y eso explica, en parte, la diversidad de compuestos de cuya síntesis se ha informado en la literatura ^(19,20,22, 25-32). En la Tabla II se resume la información sobre los compuestos de rutenio que han sido preparados. El análisis de los datos de la Tabla II revela - una contradicción en la formulación de los derivados monoclorados. Mientras - que algunos autores los consideran derivados de Ru(III) con el cloro unido - al metal, otros los formulan como complejos de Ru(II) y el ligante monocloroftalocianina, que contiene al cloro unido en forma covalente a uno de los áto-

mos de carbono de los anillos de benceno. Esta discrepancia en la descripción de las ftalocianinas monocloradas de rutenio, puede llegar a dirimirse si se acumula una cantidad suficiente de datos empíricos de buena calidad, que prueben la validez de los argumentos en favor de una formulación particular, o que demuestren su incongruencia.

La formulación de los complejos sin cloro no ofrece dificultades serias y es unánime su descripción como derivados de Ru(II) y del dianión de la ftalocianina PC^{2-} .

Tabla II

Ftalocianinas de rutenio descritas en la literatura

Compuestos	L	Referencias
$[Ru^{II}(PC)]$		(19)
$[Ru^{II}(PC)L_2] \cdot nL$	an y o-tol	(19,22)
$[HSO_4 Ru^{III}(PCCl)]$		(21)
$[ClRu^{III}(PC)L]$	o-ci y o- $\emptyset(CN)_2$	(22)
$[ClRu^{III}(PC)L] \cdot nL$	pi	(22)
$[Ru^{II}(PC)L_2]$	dmso, dmso- d_6 , pi, $P(bu)_3$, 4-mepi, 4- t bupi, $P(Obu)_3$	(25,26,30)
$[Ru^{II}(PC)(CO)L]$	thf, pi, 4-mepi, dmf, 4- t bupi, dmso	(25,27,28)
$[Ru^{II}(PCCl)L_2] \cdot nL$	pi	(29)
$[Ru^{II}(PCCl)L_2]$	$P\emptyset_3$, pi, $P(bu)_3$, meim, $P(Obu)_3$	(29,30)

Abreviaturas: an = anilina; o-tol = o-toluidina; o-ci = o-cianobenzamida; o- $\emptyset(CN)_2$ = o-ftalonitrilo; pi = piridina; dmso = dimetilsulfóxido; dmso- d_6 = dimetilsulfóxido hexadeuterado; $P(bu)_3$ = tributilfosfina; $P(Obu)_3$ = tributilfosfita; 4-mepi = 4-metilpiridina; 4- t bupi = 4-terbutilpiridina; thf = tetrahidrofurano; dmf = dimetilformamida; $P\emptyset_3$ = trifenilfosfina; meim = metilimidazol.

Los compuestos que aparecen en la Tabla II, con excepción de los que han sido formulados como $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{PC})]$ y $[\text{HSO}_4\text{Ru}(\text{PCCl})]$, son hexacoordinados y de tipo pseudooctaédrico. Dos de ellos, los que contienen o-ci y o- $\emptyset(\text{CN})_2$, se obtuvieron por tratamiento de los productos crudos con disolventes que no compiten por los sitios de coordinación axiales. Los demás se aislaron terminando la purificación con un disolvente donador o por reacciones de sustitución de los ligantes axiales.

1.1.3. Síntesis de ftalocianinas de metales del grupo VIII

1.1.3.1. Complejos de Fe, Co y Ni.

Los derivados de estos metales son sustancias muy conocidas y accesibles en el mercado de reactivos químicos. Cabe mencionar que la ftalocianina de Fe(II) fue el primer compuesto descrito existosamente y con el que nació el interés en el nuevo campo. Los métodos de síntesis y aislamiento de una gran variedad de derivados de los tres metales, se encuentran explicados detalladamente en la literatura especializada (1,2,7-12).

1.1.3.2. Los derivados de metales del grupo del platino.

Las ftalocianinas de metales del grupo del platino se han preparado a partir de o-ftalonitrilo y diversos compuestos metálicos. Las de rutenio ya fueron tratadas anteriormente y no se mencionarán aquí. Los compuestos que se han usado para obtener los complejos de los otros metales son: PtCl_2 , PdCl_2 , $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}]_6$, OsO_4 , $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, RhCl_3 e IrCl_3 . (7,18,21,22,18,33-36).

1.2. Reconocimiento del problema y su planteamiento

Los complejos monoclorados de rutenio y el ligante macrocíclico ftalocianina han sido preparados y aislados en condiciones muy semejantes, según consta en los trabajos consultados para elaborar la Tabla II. Por tal motivo parece algo improbable que en algunos casos resulten derivados de Ru(III) y en otros de Ru(II).

La lectura cuidadosa de la información acumulada sobre las ftalocianinas monocloradas de rutenio revela que existen cuestiones no resueltas, y soslayadas en la mayoría de las investigaciones, y que son de principio: la elucidación del estado de oxidación del metal y las propiedades de enlace del cloro. La descripción de dichos compuestos sólo será racional si se resuelve un problema que, por razones metodológicas, es conveniente presentar con su núcleo significativo descompuesto en preguntas simples, que admiten respuestas probables y que pueden ser contestadas afirmativa o negativamente.

Dicha cuestión puede ser planteada de la siguiente manera. Las ftalocianinas monocloradas de rutenio, obtenidas por un procedimiento prácticamente estándar, y aisladas de soluciones en disolventes donadores como los comúnmente usados:

1.2.1. ¿Serán derivados de Ru(III)?

1.2.2. ¿O lo serán de Ru(II)?

1.2.3. ¿El cloro que contienen estará unido al metal central?

1.2.4. ¿O estará localizado en el macrociclo, unido a un átomo de carbono de los anillos de benceno?

1.3. Hipótesis de trabajo

Hasta el momento presente se ha venido considerando que las ftalocianinas de rutenio, monocloradas y hexacoordinadas, pertenecen a dos familias de compuestos: $[\text{ClRu}^{\text{III}}(\text{PC})\text{L}] \cdot n\text{L}$ o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{PCCl})\text{L}_2] \cdot n\text{L}$, que contienen a los ligantes dianiónicos PC^{2-} o PCCl^{2-} . En el primer caso el átomo de cloro debería estar unido al metal y en el segundo al macrociclo. Se ha demostrado que algunos metales de la primera serie de transición, forman complejos estables que contienen al monorradical PC^{1-} y uno o dos átomos de halógeno unidos al metal, y que se formulan como sigue: $[\text{Cl}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{PC}^{1-})]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Fe}$), $[\text{Br}_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{PC}^{1-})]$ y $[\text{ClZn}^{\text{II}}(\text{PC}^{1-})]$ (37). Tomando en cuenta estos hechos se -- puede sugerir, como evento probable, la formación de una tercera familia de -- derivados de rutenio: $[\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{PC}^{1-})\text{L}] \cdot n\text{L}$.

Considerando todas las posibilidades que han sido mencionadas se puede -- elaborar un pequeño grupo de proposiciones, verosímiles y que no entren en con -- tradición con hechos plenamente demostrados, que se aceptarán provisionalmen -- te y cuya consistencia o inconsistencia puede ser probada con la evidencia que -- arroje un estudio experimental adecuado. (38-40)

Tales suposiciones, referidas a algunas relaciones funcionales entre va -- riables que se consideran importantes, constituyen las hipótesis de trabajo -- y se enumeran a continuación:

- 1.3.1. La reacción de o-ftalonitrilo u o-cianobenzamida con $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en condiciones favorables para la formación de ftalocianinas, seguida de procesos de purificación que pueden variar, producirá -- complejos con cloro o sin cloro.

- 1.3.2. La realización de una unión Cl-Ru, en las ftalocianinas monocloradas, dará lugar a la formación de compuestos paramagnéticos que podrán ser derivados de Ru(III) y del dianión PC^{2-} , o en su defecto, de Ru(II) y del monorradical PC^{1-} .
- 1.3.3. La realización de una unión covalente PC-Cl, en los compuestos que contengan cloro, dará lugar a la formación de complejos diamagnéticos, que deberán considerarse derivados de Ru(II) y del dianión monocloroftalocianina $PCCl^{2-}$.
- 1.3.4. Los complejos pseudooctaédricos que contengan al dianión $PCCl^{2-}$ y que entren en reacciones de sustitución de ligantes, conservarán el cloro; aunque no se excluye la posibilidad de que pudieran perderlo en caso de que obraran efectos estéricos.
- 1.3.5. Los complejos sin cloro, derivados de Ru(II) y del dianión PC^{2-} , serán diamagnéticos.
- 1.3.6. Las ftalocianinas de Ru(III) deberán exhibir propiedades que son inherentes al metal en ese estado de oxidación y comparables con las que se han medido para otros complejos de tipo diverso que también lo contienen.
- 1.3.7. Se hace la misma afirmación respecto de las ftalocianinas de Ru(II) y de los complejos de tipo diverso que también contienen al metal en el mismo estado de oxidación.
- 1.3.8. Las ftalocianinas de rutenio que contengan al ligante dianiónico PC^{2-} , deberán tener propiedades inherentes a él y que son comparables con las que se han medido para ftalocianinas de metales diversos.
- 1.3.9. Se hace la misma afirmación respecto de los complejos de rutenio y otros metales que contengan al ligante monorradical PC^{1-} .
- 1.3.10. Las ftalocianinas de Ru(III) que contengan al cloro unido al

metal, tendrán algunas propiedades comparables con las de otros sistemas en los que se presenta la unión Ru-Cl.

- 1.3.11. Los derivados de Ru(II) y del ligante PCCl^{2-} deberán exhibir algunas propiedades comparables con las de otros sistemas de tipo diverso y que contienen uniones C-Cl.

1.4. Prueba de las hipótesis de trabajo

La comprobación de las hipótesis se hará mediante experimentos que produzcan resultados confiables; diseñando un procedimiento de síntesis en condiciones controladas y usando la instrumentación analítica adecuada para la caracterización de los compuestos que resulten. Se intentará, dentro de lo posible, verificarlas una a una, sin darle preferencia a alguna en particular. La consistencia o inconsistencia de ellas quedará demostrada cumpliendo con requisitos metodológicos que son aceptados universalmente en el quehacer científico.

1.5. Diseño de los experimentos

- 1.5.1. Síntesis. Los complejos se prepararán controlando la temperatura de la reacción, la atmósfera y el tiempo. La purificación también se controlará. Los tratamientos de muestras diferentes se distinguirán por la fuente del metal central o por la naturaleza del disolvente donador que se utilice en la etapa de aislamiento. Cuando se hagan otros cambios, éstos se indicaran en el lugar adecuado.
- 1.5.2. Análisis elementales. Las muestras puras serán sometidas a un -

análisis químico cuantitativo que revele la presencia de todos los elementos que, según la historia de las muestras, deberían estar contenidos en cada una de ellas. Los datos experimentales se -- usarán para proponer las fórmulas empíricas y con otros fines -- que se explicarán en su momento.

1.5.3. Determinaciones del magnetismo. Se harán mediciones de susceptibilidad magnética molar y los datos se corregirán para considerar el diamagnetismo de los constituyentes de cada una de las ftalocianinas que se sometan a estudio. Las determinaciones se efectuarán por el método de Faraday, con una balanza instalada en un cuarto de ambiente controlado que se mantiene a 22°C. Se considera que la medición a una sola temperatura es suficiente para - distinguir a una muestra diamagnética de una paramagnética, que es lo único que se necesita en el marco de la presente investigación. Como soporte de las conclusiones que pudieran derivarse de las medidas de susceptibilidad, se usarán datos de un estudio de espectroscopía de RMN ^1H .

1.5.4. Reacciones de substitución de ligantes. Se realizarán algunas - reacciones de substitución de ligantes en los compuestos monocloros para determinar si el cloro es desplazado o permanece en - los complejos. Esto permitirá juzgar si él ocupa una posición - de coordinación axial o se encuentra en otra parte del sistema - molecular.

1.5.5. Espectroscopía vibracional. Se harán estudios espectrofotométricos de absorción en la región del infrarrojo. Se ha demostrado - que los espectros vibracionales son indicativos de la formación -

del dianión PC^{2-} o del monorradical PC^{1-} , así como de la presencia de ligantes axiales y de la existencia de uniones químicas específicas, tales como Ru-L, Ru-Cl y C-Cl. También sirven para determinar la forma polimórfica de los materiales en estado sólido.

- 1.5.6. Espectroscopía electrónica. Se obtendrán espectros en las regiones ultravioleta y visible, con las muestras en solución y en estado sólido. Se considera que dichas determinaciones son de alta significación para el diagnóstico de los ligantes macrocíclicos - PC^{2-} y PC^{1-} .
- 1.5.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Se seleccionará un grupo representativo de muestras para someterlas a un estudio por esta técnica. En la práctica se ha probado que existe una correlación entre la carga neta localizada en un átomo y la energía de unión de los electrones de los niveles internos. De manera que el espectro fotoelectrónico de rayos X permitirá reconocer el estado de oxidación del metal en complejos de Ru(III) y de Ru(II).
- 1.5.8. Espectrometría de masas. De conseguirse el apoyo necesario se hará un estudio por medio de esta técnica. El patrón de fragmentación de complejos que contienen cloro unido al metal es inconfundible con el de compuestos que lo contienen como substituyente en el macrociclo.

1.6. Tratamiento de los datos experimentales

Todos los datos que se recaben en el curso de la presente investigación

se usarán para cumplir una función primordial: aceptar o rechazar parte o la totalidad de las hipótesis de trabajo. Para tal propósito se clasificarán en dos grupos: los que se relacionan con compuestos clorados y los que se obtengan para los complejos sin cloro. Una vez que se sistematice, la información se someterá a los análisis que se explican a continuación:

1.6.1. Comparación de los datos obtenidos en el presente estudio para los diversos complejos sintetizados.

1.6.2. Comparación de los datos de este trabajo con los obtenidos por otros autores que han investigado los mismos objetos (ftalocianinas de rutenio).

1.6.3. Comparación de los datos empíricos de la presente investigación con los obtenidos por otros investigadores para objetos diferentes, pero que pertenecen a la misma clase (ftalocianinas de metales diversos).

1.6.4. Comparación de los datos de este trabajo con los obtenidos para otros objetos de clases diferentes (complejos de rutenio con ligantes diversos).

1.7. La solución del problema

En la etapa culminante de la presente investigación, se hará una interpretación de los datos empíricos procesados como se explicó en la sección precedente. Las inferencias que resulten se confrontarán con las hipótesis de trabajo para aceptar las que sean consistentes y rechazar las inconsistentes. El problema se considerará resuelto si se encuentran las respuestas a las interrogantes que representan su núcleo significativo, en la inteligencia de que algunas de ellas deben ser afirmativas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Obtención de los complejos.

2.1.1. Síntesis, purificación y aislamiento.

La mayor parte de los complejos estudiados se prepararon recurriendo a un procedimiento cuyas condiciones, dentro de lo posible, se controlaron para mantenerlas invariables. Como materiales formadores del macrociclo se usaron -- o-ftalonitrilo, de origen comercial, y o-cianobenzamida, preparada en el laboratorio a partir de anhídrido o-ftálico, por una secuencia de reacciones conocidas (2,41,42). Como fuentes del metal central en los distintos complejos estudiados, se recurrió a muestras de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, RhCl_3 y PdCl_2 de origen comercial y de $\text{RuBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ sintetizadas en el laboratorio por procedimientos conocidos (43, 44). Las sales correspondientes y el o-ftalonitrilo o la o-cianobenzamida, en una relación molar 1:10, se molieron en un mortero de ágata. Las mezclas resultantes, de apariencia homogénea, fueron transferidas a un reactor de vidrio equipado con un refrigerante de aire y un tubo para introducir una corriente suave de nitrógeno. Las reacciones se efectuaron introduciendo el reactor a un baño de sales en estado líquido, preparado con 53 partes de KNO_3 , 7 partes de NaNO_3 y 40 partes de NaNO_2 (45), y calentado previamente a 290°C . El calentamiento se prolongaba 4 horas y al mismo tiempo se pasaba la corriente de N_2 . El tratamiento anterior da lugar

a la formación de productos crudos, de composición compleja que no se llegó a determinar durante el curso de la presente investigación.

Los productos crudos, obtenidos en forma de una masa sólida compacta, -- fueron triturados y molidos en un mortero de ágata y después sometidos a un tratamiento de purificación. En la primera etapa los sólidos se transfirieron a un aparato de sublimación al vacío, que se calentó a 230°C durante 2 h, - en el baño de sales de temperatura controlada. Con esta operación se elimina el exceso de o-ftalonitrilo u o-cianobenzamida y una impureza de color verde, que se condensan en la parte fría del aparato. El residuo se pasó a un cartucho de papel y luego se extrajo exhaustivamente, hasta que los extractos fueron incoloros, con n-heptano, acetona, metanol, agua y por último, por segunda ocasión, con metanol. De los extractos se aisló una impureza de color verde oscuro que no se estudió.

En la última etapa de la purificación, que era también la de aislamiento, los residuos sólidos que quedaron en los cartuchos de papel, se extrajeron con piridina. Se notó que la transferencia de masa era muy lenta y las extracciones tuvieron que prolongarse de dos a tres semanas.

De los extractos fríos se precipitaron espontáneamente los productos finales que se aislaron por filtración, en un embudo de vidrio poroso. Los sólidos se lavaron con metanol para eliminar el exceso de piridina y luego se secaron a 60°C en una estufa de vacío, hasta peso constante.

Cuando se consideró conveniente se hicieron modificaciones a este procedio

miento general. Tales modificaciones serán explicadas en su momento, cuando se haga la descripción de los productos aislados.

2.1.2. Transformación de productos finales

Algunos de los productos finales, monoclorados y sin cloro, se sometieron a diversos tratamientos que dieron lugar a transformaciones químicas importantes. La naturaleza de dichos tratamientos y sus resultados se detallarán al hacer la descripción de los productos aislados.

2.1.3. Descripción de los complejos aislados.

A continuación se indicarán algunos detalles sobre el modo de síntesis o de tratamiento de cada una de las muestras preparadas. Las fórmulas empíricas que se sugieren están fundamentadas en los datos del análisis químico de la totalidad de los elementos que presumiblemente podrían encontrarse en cada muestra. En el caso de los complejos monoclorados son posibles dos fórmulas mínimas que diferirán en un átomo de H solamente. Provisionalmente, y en vista -- del conjunto de evidencias experimentales, los complejos monoclorados de rutenio se describirán como derivados del ligante macrocíclico PCCl^{2-} . En su -- momento se dará la justificación para esta descripción.

Las muestras aisladas por el procedimiento general, tal y como se ha descrito en 2.1.1., o con variaciones que se explican en cada caso, son las siguientes:

2.1.3.1. $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$

Este compuesto ya se ha descrito en un trabajo previo⁽²⁹⁾, en el que se -

sugirió para él una fórmula como la del encabezado. Se preparó de acuerdo con el procedimiento general.

2.1.3.2. $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{P}\phi_3)_2]$

Este complejo también ya fue descrito previamente⁽²⁹⁾. Se preparó por la reacción del complejo 2.1.3.1. con trifenilfosfina a la temperatura de reflujo de xileno. Los detalles de la síntesis se encuentran en la referencia citada.

2.1.3.3. $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{an})_2] \cdot 6,5\text{an}$

Una porción del compuesto 2.1.3.1. (0.82 g; 0.73 mmol) se extrajo con 25 ml de anilina. El extracto se concentró, y una vez que estuvo frío se vertió sobre 100 ml de éter etílico. Se formó un precipitado de color rojo oscuro, que se aisló por filtración y se lavó con éter etílico. Se secó a 105°C al vacío, hasta peso constante. Rendimiento: 0,53 g; 51%.

2.1.3.4. $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2]$

De la reacción entre 1.50 g (5.7 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 7.40 g (57 mmol) de o-ftalonitrilo, se aisló, de piridina, un sólido rojo (4.22g), cuya composición química no se determinó, pero que tiene algunas características, como los espectros vibracional y electrónico, prácticamente idénticas a las del compuesto 2.1.3.1. Una porción de 2.15 g de este producto se suspendió en benceno y se transfirió a una columna cromatográfica de alúmina con n-heptano. Se hizo la elución con una mezcla 1:1 de n-heptano y cloroformo. Se juntaron todas las fracciones de color azul-verde intenso, descartando las primeras y las últimas

que eran de color azul pálido, y se aisló un sólido rojizo que se secó a 105°C al vacío, hasta peso constante. Rendimiento: 1.65 g; 33%, con base en el rutenio contenido en la sal empleada para la síntesis.

2.1.3.5. $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$

Se hizo la reacción entre 1.02 g (3.90 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 5.70 g - (39 mmol) de o-cianobenzamida. A la mezcla de reacción se le dió el tratamiento conocido, hasta antes de la extracción con piridina.

Se obtuvieron 3.98 g de un producto crudo que se dividió en 2 porciones. Una de ellas, de 0.50 g, se extrajo con piridina para completar la purificación y el aislamiento como ya se ha explicado en la sección 2.1.1. Rendimiento: -- 0.31 g; 7.2% con base en el rutenio usado.

2.1.3.6. $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}$

Otra porción del producto crudo del experimento anterior, cuya masa fue de 3.25 g, se terminó de purificar haciendo extracciones con 75 ml de β -picolina durante 20 días. Del extracto se destilaron 60 ml de β -picolina y el concentrado se filtró. Se obtuvo un sólido rojizo que se lavó repetidas veces con metanol. El sólido se secó después al vacío, a 105°C, hasta peso constante. -- Rendimiento: 1.95 g; 55.8% con base en el rutenio usado.

2.1.3.7. $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$

Se preparó RuBr_3 de acuerdo con un procedimiento descrito⁽⁴³⁾, aunque el compuesto aislado no se caracterizó. Se hicieron reaccionar 1.01 g (3,0 mmol) de RuBr_3 y 4.38 g (30 mmol) de o-cianobenzamida. Al finalizar la preparación se aisló un sólido rojo oscuro. Rendimiento: 2.15 g; 84%, en la suposición de que se partió de RuBr_3 anhidro.

2.1.3.8. $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{P}\phi_3)]$

Una porción de 0.89 g (1.0 mmol) de $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$ del experimento anterior se hizo reaccionar con 2.47 g (9.4 mmol) de trifenilfosfina, en 200 ml de benceno. Se destiló el disolvente y el sólido se extrajo con 200 ml de metanol caliente para eliminar el exceso de trifenilfosfina y después con 200 ml de benceno. Se destilaron 160 ml de benceno y se enfrió el concentrado. Por filtración se aisló un sólido rojizo que se lavó con metanol y luego se secó al vacío a 140°C. Rendimiento: 0,73 g; 90%, con base en el rutenio contenido en el material de partida.

2.1.3.9. $[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$

Este compuesto se preparó a partir de 1.00 g (4.8 mmol) de RhCl_3 anhidro y 7.01 g (48.0 mmol) de o-cianobenzamida, siguiendo paso a paso el procedimiento general. Al término de la preparación se aisló un polvo azul con características de derivado de la ftalocianina. Rendimiento: 2.33 g; 67% con base en el rodio contenido en RhCl_3 .

1.2.3.10. $[\text{Fe}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$

Una muestra de 1.33 g (2.3 mmol) de $[\text{Fe}(\text{PC})]$ de origen comercial se calentó con 50 ml de piridina durante 48 h y luego se destilaron 35 ml del disolvente. La suspensión se filtró y se obtuvo un sólido rojizo que se lavó con metanol y acetona y se secó a 105°C al vacío. Rendimiento: 1.48 g ; 78%, en la suposición de que la muestra comercial de $[\text{Fe}(\text{PC})]$ era pura.

2.1.3.11 Ftalocianina de paladio: $[\text{Pd}(\text{PCCl})(\text{pi})_x]$

Se hizo la reacción entre 1,00 g (5.6 mmol) de PdCl_2 y 7.00 g (56 mmol) de o-ftalonitrilo. Se siguió el procedimiento general y se notó que el producto final era poco soluble en piridina, ya que de los extractos con este disolvente se aislaron pequeñas cantidades de un sólido rojizo. La mayor cantidad de lo que se consideró en adelante el producto final quedó en el cartucho de papel. El residuo sólido se extrajo con metanol y cuando se terminó este tratamiento se retiró del cartucho y se secó a 69°C en una estufa de vacío. Se aislaron 2.44 g de producto seco, de color rojizo, con características de derivado metálico de la ftalocianina. Se hizo el análisis elemental completo pero no fue posible sugerir una fórmula empírica razonable.

2.1.3.12 Ftalocianina de osmio: $[\text{Os}(\text{PCCl})(\text{pi})_x]$

Se hicieron reaccionar 1.55 g (3.5 mmol) de $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ y 5.00 g (39 mmol) de o-ftalonitrilo. Al terminar la purificación con piridina se aisló un sólido rojizo que se lavó con metanol y se secó a 105°C en una estufa de vacío. Se obtuvieron 1.03 g de producto seco, que tenía características de derivado metálico de ftalocianina. En este caso tampoco fue posible

sugerir una fórmula empírica razonable.

También se aislaron pequeñas cantidades de un par de otros materiales, - objetos de la misma clase, que no se analizaron químicamente y que, por lo - tanto, sólo pudieron formularse en forma hipotética. No obstante, las muestras fueron sometidas a algunos estudios y los resultados, que se citarán en su oportunidad, son considerados importantes. Dichas muestras fueron aisladas como se explica a continuación.

2.1.3.13. $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{CO})_x]$.

En un reactor de volumen constante se hizo una suspensión de 100 mg (89 mmol) del complejo formulado como $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$, del experimento 2.1.3.1., en 100 ml de xileno. El reactor se cerró y se purgó con H_2 . Luego, dentro de él, se preparó una mezcla 1:1 de H_2 y CO hasta una -- presión de 16 atm, a 23.6°C . La mezcla se agitó constantemente y se calentó a 200°C durante 8 h. Después se enfrió el reactor y se expulsó el gas. La suspensión se transfirió a un cristizador y se evaporó el xileno calentando y haciendo pasar una corriente de N_2 . Se aislaron 40.1 mg de cristales rojizos que se sometieron a algunos estudios espectroscópicos.

2.1.3.14. $[\text{Fe}(\text{PC})(\text{pi-d}_5)_x]$.

En un tubo cerrado se hicieron reaccionar 40 mg (70 mmol) de $[\text{Fe}(\text{PC})]$ y 0.25 ml de piridina- d_5 , a la temperatura del baño de vapor de agua, durante 1 h. Después de abrir el tubo y evaporar el exceso de piridina, se aisló un polvo rojizo que se secó a 105°C , y que también se sometió a estudios espectroscópicos .

2.2. Análisis elementales

Los productos aislados se analizaron para determinar su composición química. Los análisis elementales completos; esto es, de la totalidad de los -- elementos que se suponían contenidos en cada muestra, fueron realizados por -- Dornis u. Kolbe, 4330 Mülheim a.d. Ruhr 1, R.F.A. Los datos experimentales se usaron para sugerir las fórmulas empíricas que se presentaron en la sección precedente. Ahora se hará la comparación de las composiciones calculadas para los complejos, con las encontradas en el experimento. Es conveniente señalar que los derivados monoclorados de rutenio se pueden formular como cloroftalocianinatos de rutenio y como ftalocianinatos de clororutenio. La diferencia entre ambas descripciones es de un átomo de hidrógeno y no es determinante -- para preferir a una de ellas; pero otras evidencias experimentales, de alta -- significación, permiten sugerir que los complejos monoclorados contienen al -- ligante dianiónico cloroftalocianinato $(C_{32}H_{15}N_8Cl)^{2-}$. En la tabla III se -- resumen los resultados de los análisis elementales.

Tabla III
ANALISIS ELEMENTAL DE FTALOCIANINAS METALICAS

Complejos	PM ^(a)		%C	%H	%N	%M	% OTROS
.1.3.1) $\text{H}_{15}\text{N}_8\text{ClRu}\cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	1123	Calc.	66.3	4.04	17.5	9.00	3.16 (Cl)
		Enc.	66.0	3.62	17.9	9.28	3.21
.1.3.2) $\text{H}_{15}\text{N}_8\text{ClRu}\cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1173	Calc.	69.7	3.89	9.55	8.62	3.02 (Cl); 5.28 (P)
		Enc.	69.8	4.43	9.80	-	- 5.29
			69.3	4.30	9.86	8.61	3.00 5.38
.1.3.3) $\text{H}_{15}\text{N}_8\text{ClRu}\cdot 8.5\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	1440	Calc.	69.2	5.25	16.0	7.02	2.46 (Cl)
		Enc.	70.2	4.40	15.4	7.40	2.60
.1.3.4) $\text{H}_{15}\text{N}_8\text{ClRu}\cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	806.2	Calc.	62.6	3.12	17.4	12.5	4.40 (Cl)
		Enc.	62.3	3.70	17.2	12.5	4.30
.1.3.5) $\text{H}_{15}\text{N}_8\text{ClRu}\cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	1123	Calc.	66.3	4.04	17.5	9.00	3.16 (Cl)
		Enc.	65.5	3.56	19.1	9.15	2.57
.1.3.6) $\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Ru}\cdot 3\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	893.0	Calc.	67.3	4.18	17.3	11.3	
		Enc.	67.5	4.93	17.1	-	
			67.1	4.51	17.2	11.3	0.0 (Cl) ^(b)
.1.3.7) $\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Ru}\cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	850.9	Calc.	66.3	3.67	18.1	11.9	
		Enc.	65.3	3.70	19.3	11.7	0.0 (Br) ^(b)
.1.3.8) $\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Ru}\cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	875.9	Calc.	68.5	3.57	12.8	11.5	3.54 (P)
		Enc.	69.1	4.30	10.3	12.3	3.82
.1.3.9) $\text{H}_{16}\text{N}_8\text{ClRh}\cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	730.0	Calc.	60.9	2.90	17.3	14.8	4.86 (Cl)
		Enc.	61.4	3.49	17.0	-	-
			60.1	3.09	17.6	14.3	4.89
.1.3.10) $\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Fe}\cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	805.7	Calc.	70.1	3.88	19.1	6.93	
		Enc.	70.2	3.81	18.7	7.30	

(a) Pesos moleculares en unidades de masa atómica.

(b) Los análisis se efectuaron y el resultado fue negativo.

Los complejos de Pd y Os también fueron analizados, pero no fue posible formularlos de manera razonable. Es seguro que son mezclas con un alto contenido de derivados metálicos de la ftalocianina.

2.3. Espectroscopía vibracional

Se hizo un estudio de los productos finales por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier. Para tal propósito se usó un instrumento -- Nicolet MX-1 que produce espectros con una resolución de 2cm^{-1} y anotados -- con datos de $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) y % T para las 10 bandas más intensas de cualquier región explorada entre 4000 y 225 cm^{-1} .

Las muestras se prepararon en forma de pastillas en una matriz de KBr y se registraron los espectros en las siguientes regiones (cm^{-1}):

4000 - 1700	1040 - 800
1700 - 400	800 - 680
1640 - 1040	680 - 400
	600 - 200

En la región de baja energía, entre 600 y 200 cm^{-1} , se investigó sólo un grupo representativo de compuestos. Las muestras seleccionadas se suspendieron en aceite mineral y las suspensiones se aplicaron sobre ventanas de polietileno. El estudio se hizo en un espectrofotómetro Perkin-Elmer - 599.

La primera de las porciones en las que se subdividió todo el intervalo espectral, la que va de 4000 a 1700 cm^{-1} , no es muy rica y no se exploró --

con detalle, salvo en casos aislados, como en los de complejos que contiene anilina, β -picolina y CO.

Por el contrario, en la región complementaria, de 1700 a 400 cm^{-1} , se registra un gran número de señales de absorción, sobre todo entre 1640 y 400 cm^{-1} , y por tal motivo en este intervalo se hicieron expansiones de la escala de abscisas para obtener la mayor cantidad posible de información - numérica de la que proporciona el instrumento.

Los datos del estudio de espectroscopía vibracional se presentan a continuación, organizados de la manera que se consideró más conveniente. Los símbolos que se usarán para denotar los modos vibracionales son los siguientes: (49)

$q(XH)$ = vibración de tensión, cuando X es un átomo pesado.

$Q(XX)$, $Q(XY)$ = vibraciones de tensión, cuando X y Y son átomos pesados.

$\beta(XXH)$ = vibración de deformación en el plano, cuando un lado del -- ángulo de valencia lo forma la unión entre dos átomos pesados y el -- otro, la unión XH.

$\gamma(XXX)$, $\gamma(YXX)$, $\gamma(XYX)$ = vibración de deformación en el plano, -- cuando el ángulo de valencia esta formado por uniones entre átomos -- pesados.

$\rho(XH)$ = vibración de deformación fuera del plano que determinan tres uniones que tienen a X como átomo común.

$\kappa(XX)$ = vibración de deformación fuera del plano que determinan tres uniones sin un átomo común.

2.3.1. Región de 4000 a 1700 cm^{-1}

En esta porción del espectro son notables unas cuantas señales que se pueden asociar con vibraciones de unidades estructurales de los ligantes macrocíclicos o los ligantes axiales. La investigación en esta región no es de alto valor diagnóstico para los macrociclos que se presume están presentes en los compuestos sintetizados, pero sirvió para hacer inferencias sobre la presencia de moléculas individuales en calidad de ligantes axiales si se juzga por la existencia de señales características de grupos funcionales.

La absorción de luz infrarroja en esta región espectral se puede atribuir a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CH})$ de los sistemas aromáticos contenidos en las muestras sometidas a estudio, los ligantes macrocíclicos y diversos ligantes axiales como piridina, β -picolina, anilina y trifenilfosfina; a las vibraciones de tensión $\nu(\text{XH})$ del metilo de β -picolina y de $-\text{NH}_2$ de la anilina; y a las vibraciones de tensión $\nu(\text{XY})$ del CO y CD contenidos en un complejo de Ru y Fe, respectivamente. (46,47,49-51) Los datos experimentales del estudio en esta región, realizado sobre muestras en estado sólido en una matriz de KBr, aparecen en la Tabla IV. En la Fig.1 se presentan los espectros de los complejos $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$ y $[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$ en una matriz de KBr, en la región espectral comprendida entre 4000 y 1700 cm^{-1} ; en tanto que en la Fig.2 se encuentra el espectro del complejo $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{CO})_x]$, en la región de la vibración del enlace Ru-CO terminal.

Tabla IV. Espectros vibracionales de ftalocianinas
metálicas con diversos ligantes axiales. Región -
de 4000 - 1700 cm^{-1}

Compuestos	cm^{-1}	Atribuciones ^(c)
$[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$	3106 3065 3058 (a) 3049	q(CH)
$[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{an})_2] \cdot 6,5 \text{ an}$	3426 md 2919 md 2848 md	q(NH) de $-\text{NH}_2$ en an libre q(NH) de $-\text{NH}_2$ en an coordinada q(NH)
$[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}$	2960 md 2945 md	q(CH) de $-\text{CH}_3$ q(CH) de $-\text{CH}_3$
$[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{CO})_x]$	1970 1963 m 1957 1924 d	Q(CO) ^(b)
$[\text{Fe}(\text{PC})(\text{pi-d}_5)_x]$	2283 2269 md 2254	Q(CD)

(a) Multiplete muy débil que aparece en los espectros de todos los compues-
tos estudiados.

(b) El multiplete se observa en la región de Q(CO) terminal.

(c) Referencias: 46-51, 60.

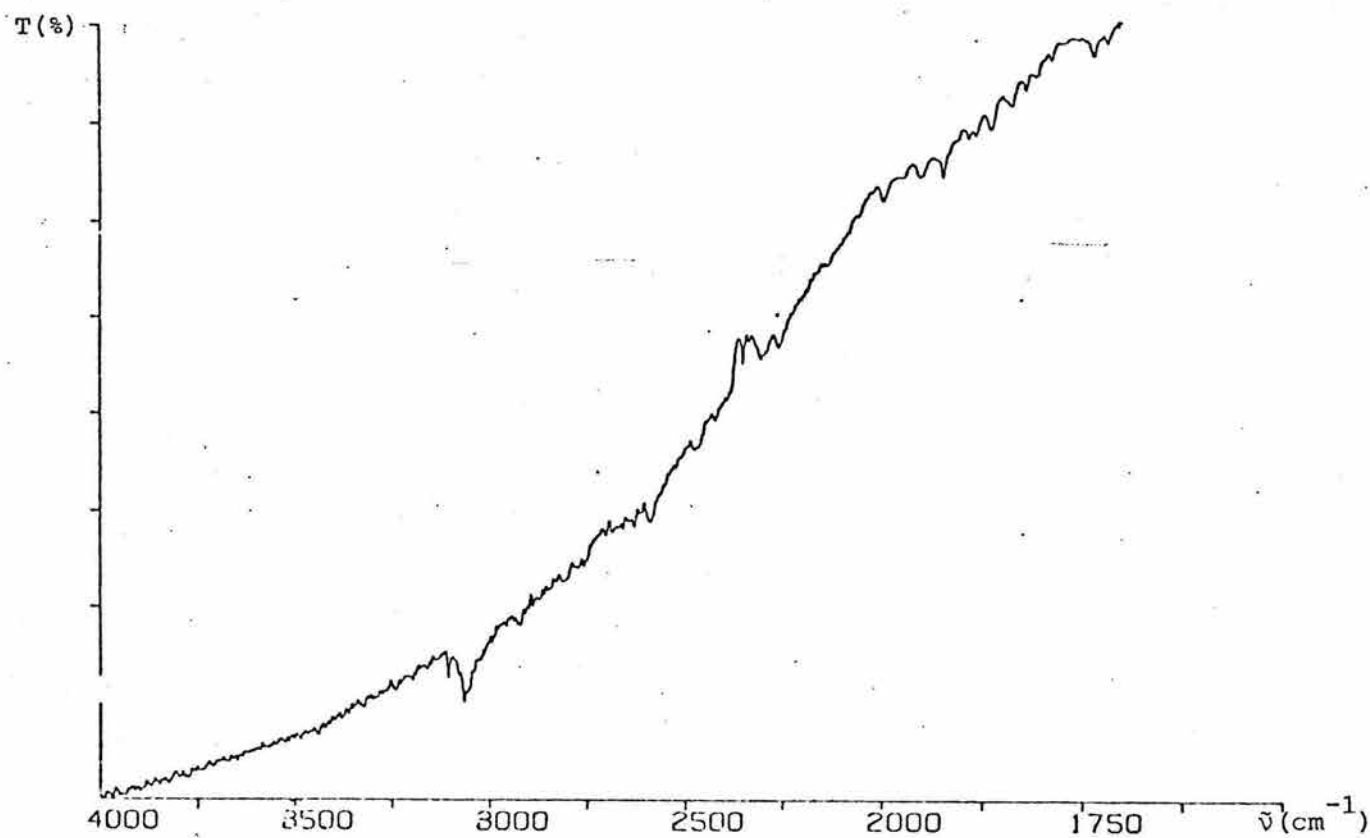
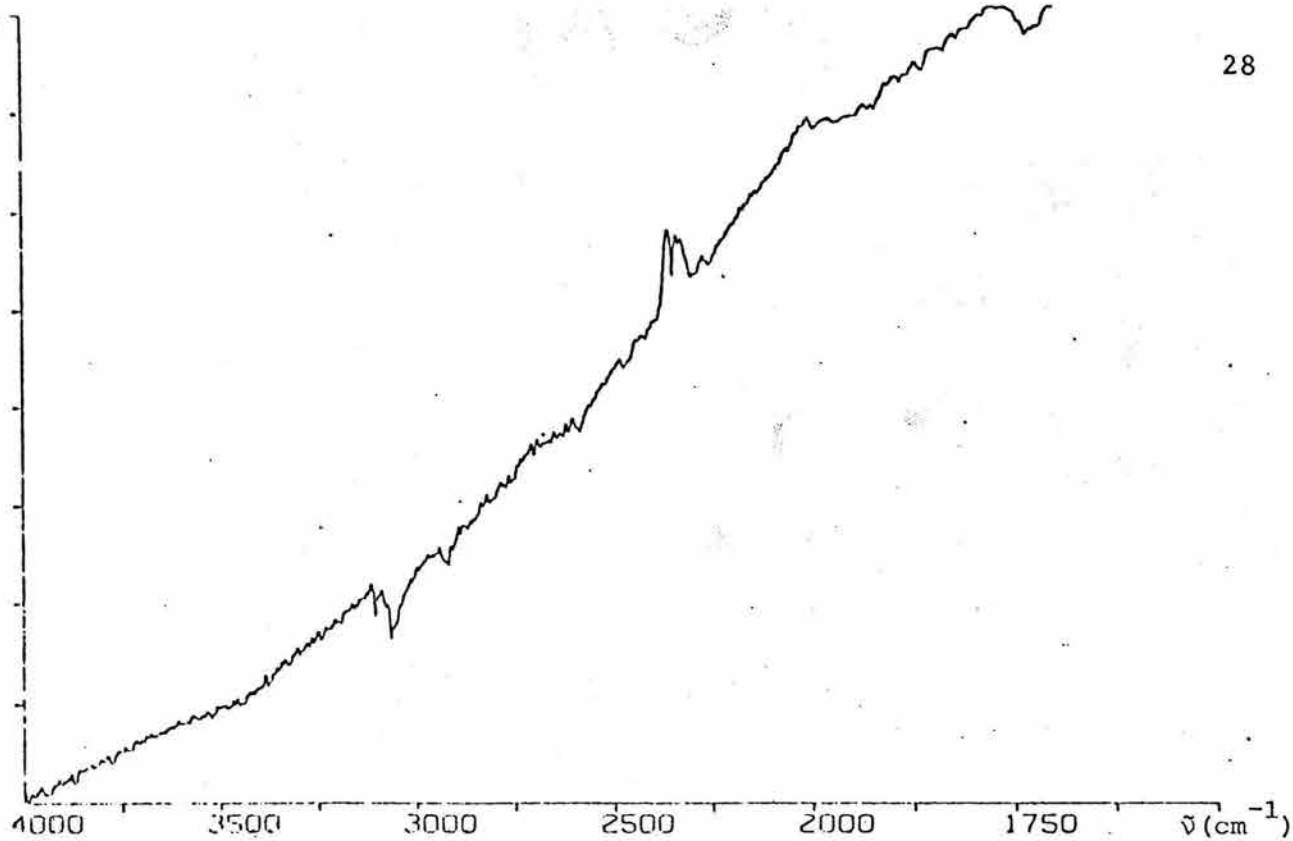


Fig. 1. Espectros vibracionales en matrices de KBr. Complejos $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\pi)_2] \cdot 4\pi$ (2.1.3.1, trazo superior) y $[\text{ClRh}(\text{PC})(\pi)]$ (trazo inferior). Región de 4000 a 1700 cm^{-1} .

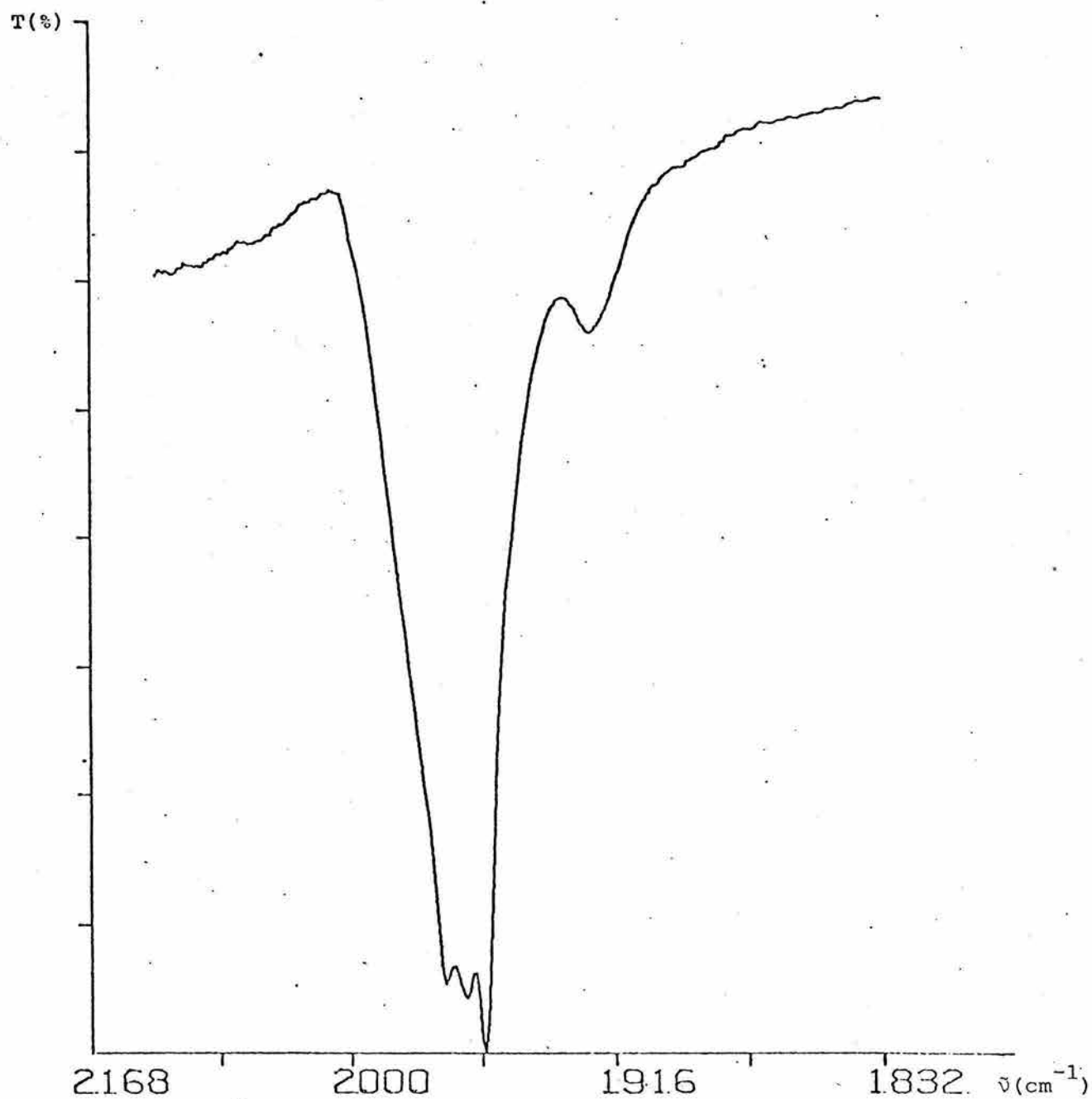


Fig.2. Espectro vibracional del complejo $[\text{Ru}(\text{PCl}_3)(\text{CO})_3]$ en una matriz de KBr. Región de la vibración del enlace Ru-CO terminal.

2.3.2. Región de 1700 a 400 cm^{-1}

En esta porción del espectro infrarrojo todos los compuestos estudiados exhiben patrones de absorción muy semejantes entre si. Las excepciones las constituyen los complejos tratados con CO y con $\text{P}\phi_3$, que muestran algunas diferencias. En todos los espectros es notable la presencia de bandas que han sido observadas para ftalocianinas tetracoordinadas $[\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})]$, con $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt}$ (46, 47, 52, 53). Se ha probado que algunas de esas señales de absorción tienen máximos dependientes de la naturaleza de M^{II} . (52) También ha sido posible distinguir absorciones que tienen su origen en vibraciones de los ligantes axiales o en interacciones moleculares diversas, haciendo la comparación cuidadosa de los espectros de muestras del presente estudio con los obtenidos por otros autores para objetos de la misma clase como $[\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})(\text{pi})_2]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co y Zn}$), $[\text{Co}(\text{PC})(\beta\text{-pic})]$, $\alpha\text{-}[\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})]$ y $\beta\text{-}[\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})]$. (54-59)

A continuación se presentará, en las tablas de la V a la X, todos los datos recabados al analizar muestras sólidas en pastillas de KBr.

En la Tabla V aparece la información obtenida del estudio de ftalocianinas de rutenio con diversos ligantes axiales. Ahí se presentan los datos de aquellas bandas que, por su posición e intensidad, corresponden de manera inequívoca, a las observadas en complejos tetracoordinados $\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})$ y que sirven para diagnosticar la presencia del macrociclo y la forma polimórfica α o β de tales sustancias en estado sólido. También se encuentran las atribuciones que se han hecho en forma empírica, para algunas de las bandas más prominentes. Para identificar las bandas se usará una numeración (52), que facilite la comparación de este trabajo con otros. (Cf. Fig. 3).

Tabla V. Espectros vibracionales de ftalocianinas de rutenio. Bandas correspondientes a las de especies tetracoordinadas $[M^{II}(PC)]$. Región: 1700-400 cm^{-1} .

Compuestos (a)							
No. de la Banda (b)	2.1.3.1	2.1.3.3	2.1.3.6	2.1.3.7	2.1.3.8	2.1.3.13	Atribuciones Referencias
1	439.7 m	443.6 d	439.7 m	439.7 m	440.8 m	435.8 md	$\rho(\text{CH}), \kappa(\text{CC})$ 49,65
2	513.9 d	508.5 md	513.0 d	513.9 d	509.6 h	512.9 md	$\gamma(\text{CCC})$ 48,49
3	573.7 m	573.9 m	573.7 m	573.7 m	574.8 m	574.7 d	$\gamma(\text{CCC})$ 49
4	643.4 d	640.4 md	643.8 md	643.1 d	643.5 md	643.7 d	
5	728.0 mf	737.8 mf	728.0 mf 734.8	728.0 mf	734.9 mf	732.8 f	$\rho(\text{CH})$ 52,47,46,48
6	755.0 f	755.2 mf	755.0 f	755.0 f	755.2 f	755.0 f	
8	--	776.4	--	--	776.4 d	777.2 d	(c)
9	777.2 m	--	778.1 m	777.7 m	--	--	(d)
10	805.9 md	806.3 d	805.1 d	805.5 md	807.3 md	806.1 md	
11	--	--	--	--	872.9 md	873.6 md	(c)
12	868.8 d	--	868.8 d	869.0 d	--	--	(d)
13	913.1 m	913.4 md	913.1 m	913.1 m	912.4 d	910.2 m	(e)
14	--	949.1 md	944.0 d	944.0 d	947.1 md	944.4 md 948.8 md	(c)
15	961.3 d	--	961.0 md	961.3 d	--	--	(d)
16	1005.7 d	1006.0 d	1005.7 d	1005.7 d	1006.0 d	1006.6 md	
17	1065.4 f	1066.7 m	1065.5 f	1065.4 m	1065.8 m	1064.9 f	(e); $\beta(\text{CCH})$ 46,47,49
19	1095.0 d	--	1094.4d	1093.7 d	--	--	(d)
20	1120.4 mf 1129.1	1125.6 mf	1125.3 mf	1120.4 1129.1 mf	1123.6 mf	1122.3 mf	$\beta(\text{CCH})$ 46,47,49,65

Tabla V. Continuación.

		Compuestos (a)					Atribuciones	Referencias
No de la	Banda (b)	2.1.3.1	2.1.3.3	2.1.3.6	2.1.3.7	2.1.3.8	2.1.3.13	
21	1171.5		1169.9 f	1170.6 mf	1170.6 mf	1169.0 f	1168.7 f	
23	1287.2		1290.5 m	1288.2 f	1287.2 f	1288.5 f	1287.2 f	(e), Q(CC) 47,52
26	1324.9 f		1324.2 m	1324.9 f	1324.7 f	1325.2 f	1328.7 f	Q(CN) 46
27	1414.5 f		1414.9 m	1414.5 f	1415.4 f	1413.9 m	1412.7 m	(e), (f), Q(CC) 47
28	1443.6 m		1445.8 md	1444.4 m	1443.6 m	1442.0 h	1444.3 d	(e), (f)
30	1484.6 mf		1493.01 f	1489.7 mf	1484.6 mf	1490.1 mf	1487.8 f	(e), Q(CC) 46,47
		1490.8 mf			1490.8 mf			
31	1582.8 d		1590.4 md	1582.5 md	1582.8 d	1583.2 md	1584.2 md	(e)
32	1607.0 md		1602.4 d	1610.3 d	1607.0 md	1602.3 d	1612.4 md	Q(CC) 47,52

(a) Identificación 2.1.3.1 = $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$; 2.1.3.3 = $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{an})_2] \cdot 6,5\text{an}$; 2.1.3.6 = $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}$;

2.1.3.7 = $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$; 2.1.3.8 = $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{P}\emptyset_3)]$; 2.1.3.13 = $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{CO})_x]$.

(b) Las bandas 7,16,24,25 y 33 son características de H_2PC . Cf. Ref. 52. Las bandas 22 y 29 se enmascaran. La banda 8 se enmascara o esta ausente como en los espectros de $[\text{Pd}(\text{PCCl})]$ y $[\text{Pt}(\text{PC})]$ Cf. Ref. 53.

(c) Bandas originadas en interacciones moleculares semejantes a las que existen en complejos $\alpha - [\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})]$. Ref. 52.

(d) Bandas originadas en interacciones moleculares semejantes a las que existen en complejos $\beta - [\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})]$. Ref. 52,56.

La banda 22 pertenece a este grupo.

(e) Vibraciones de grupos de átomos unidos al metal. Ref. 52. La banda 29 pertenece a este grupo.

(f) Vibraciones de los anillos de pirrol. Ref. 46.

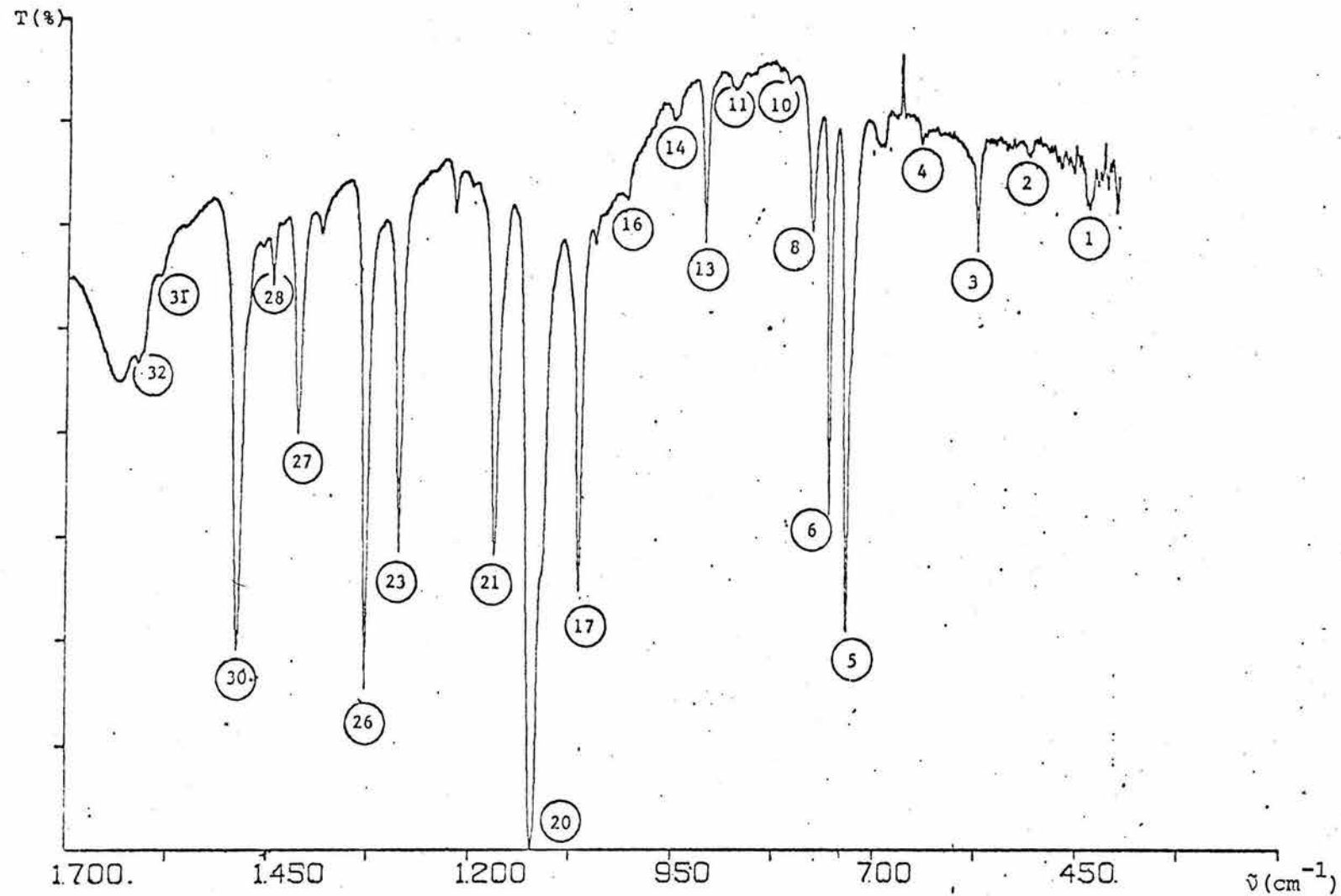


Fig.3. Espectro vibracional del complejo $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{CO})_x]$ en una matriz de KBr. Región de 1700 a 400 cm^{-1} . Señales atribuidas a las vibraciones de la porción $\text{Ru}(\text{PCCl})$.

La Tabla VI contiene los resultados experimentales del estudio de ftalocianinas de diversos metales, Fe, Ru, Os, Rh y Pd, que se aislaron de piridina. Se presentan únicamente los datos de las bandas relacionadas con las de especies tetracoordinadas $[M^{II}(PC)]$. Las Figs. 4 y 5 contienen los espectros de complejos de Ru, Rh y Os aislados de piridina, en una matriz de KBr, en el intervalo espectral de 1700 a 400 cm^{-1} .

Tabla VI. Espectros vibracionales de ftalocianinas metálicas aisladas de piridina. Bandas relacionadas con las de especies tetracoordinadas $[M^{II}(PC)]$. (a) Región: 1700-400 cm^{-1} .

No. de la banda	Compuestos (b)				
	2.1.3.10	2.1.3.1	2.1.3.12	2.1.3.9	2.1.3.11
1	442.7 m	439.7 m	439.8 d	436.8 m	438.4 d
2	519.9 d	513.9 d	514.0 md	512.9 m	512.1 d
3	571.0 m	573.7 m	575.8 m	574.7 m	573.9 d
4	642.3 d	643.4 d	643.3 md	645.0 m	643.3
5	727.2 mf	728.0 mf	727.2 mf	730.8 mf	721.4 f
			734.2 mf		727.2 mf
6	752.2 f	755.0 f	756.2 f	756.9 f	757.1 f
8				778.1 m	770.6 m
9	779.3 m	777.2 m	776.4 m		
10	801.3 md	805.9 md	810.2 d	806.7 d	809.6 md
11				873.6 md	866.1 md
12	870.0 d	868.8 d	869.0 d	--	--
13	913.4 m	913.1 m	910.5 m	912.1 f	914.3 m
14	--	--	--	948.8 d	943.3 md
					952.9 md
15	963.5 md	961.3 md	959.7 d	--	--
16	1004.0 d	1005.7 d	1005.0 d	1003.6 d	1011.7 md
17	1068.5 f	1065.4 f	1067.7 m	1067.3 f	1072.5 d

Tabla VI. Continuación

Compuestos^(b)

No. de la

banda	2.1.3.10	2.1.3.1	2.1.3.12	2.1.3.9	2.1.3.11
18	1089.9 m	--	--	--	--
19	1104.3 d	1095.0 d	1092.8 d		
20	1116.9 mf 1123.6	1120.4 mf 1129.1	1123.6 mf	1121.4 mf	1121.6 mf
21	1166.0 f	1171.5 mf	1170.9 f	1167.6 f	1168.0 f
22	--	1184.2 md		1184.3 md	--
23	1287.6 f	1287.2 f	1289.5 f	1287.4 f	1288.5 f
26	1327.1 f	1324.9 f	1327.1 f	1330.6 mf	1331.0 f
27	1421.6 f	1414.5 f	1416.8 f	1418.2 f	1420.7 f
28	1467.1 d	1443.6 m	1445.8 d	1447.3 m	1463.1 d
29	1487.2 m		1475.6 d	1477.7 d	1478.5 d
30	1510.4 mf	1484.6 mf 1490.8	1487.3 f 1489.1	1499.1 f	1508.4 f
31	1591.4 d	1582.8 d	1581.7 md	1587.3 d	1590.2 md
32	1609 d	1606 md	1609.9 d	1606.4 m	1610.7 d

(a) Cf. Tabla V para las atribuciones y las correspondientes referencias bibliográficas.

(b) Identificación. 2.1.3.10 = $[\text{Fe}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$; 2.1.3.1. = $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$;
 2.1.3.12 = $[\text{Os}(\text{PCCl})(\text{pi})_x]$; 2.1.3.9 = $[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$; 2.1.3.11 = $[\text{Pd}(\text{PCCl})(\text{pi})_x]$

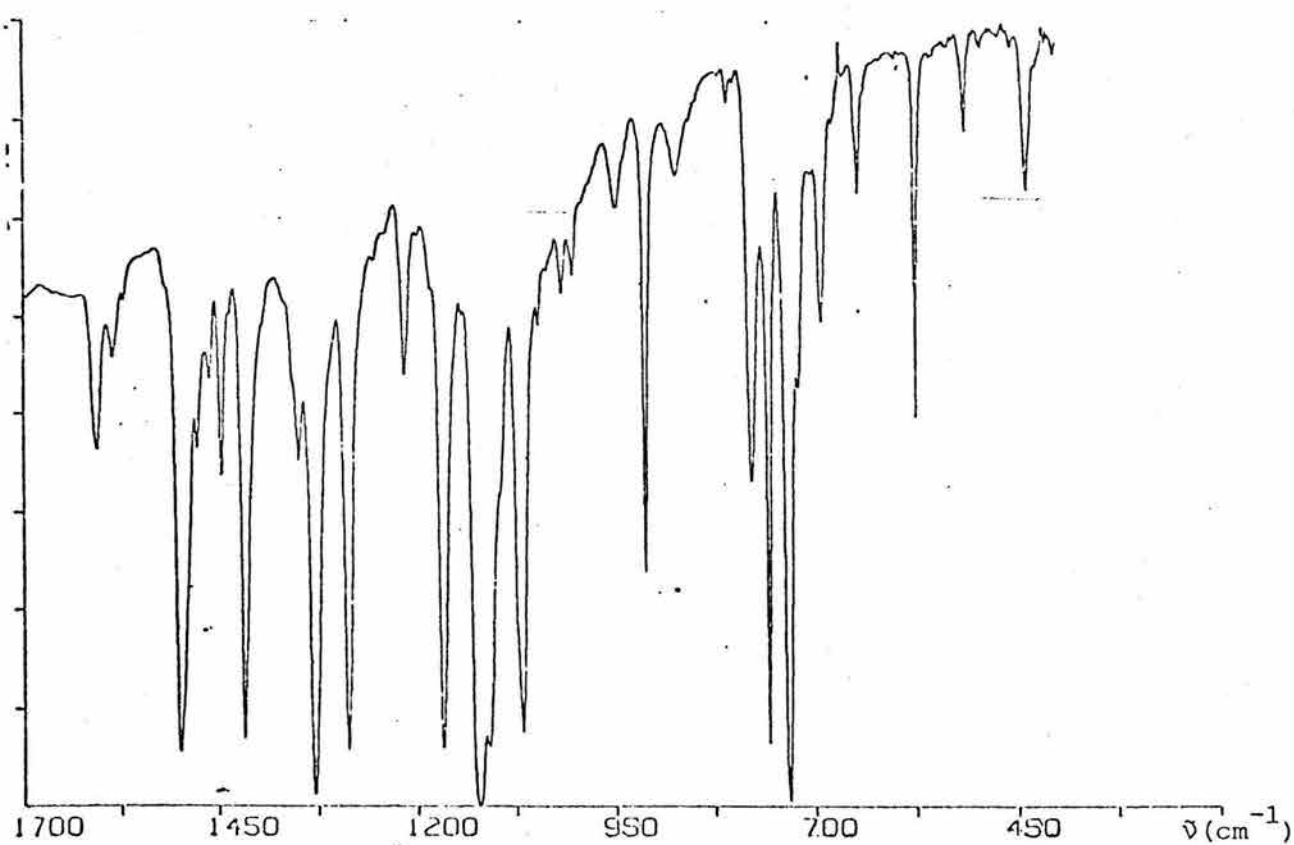
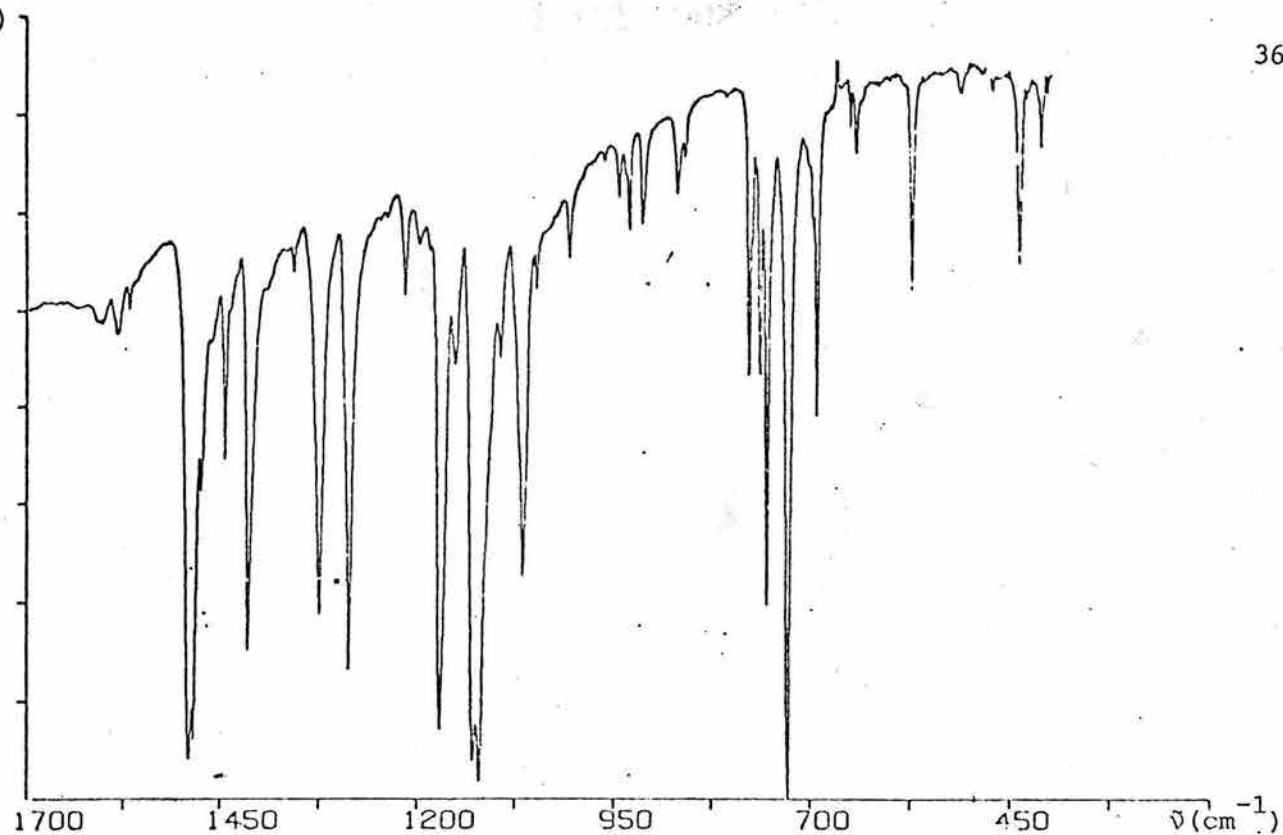


Fig.4. Espectros vibracionales en matrices de KBr. Complejos $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$ (trazo superior) y $[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$ (trazo inferior). Región de 1700 a 400 cm^{-1} .

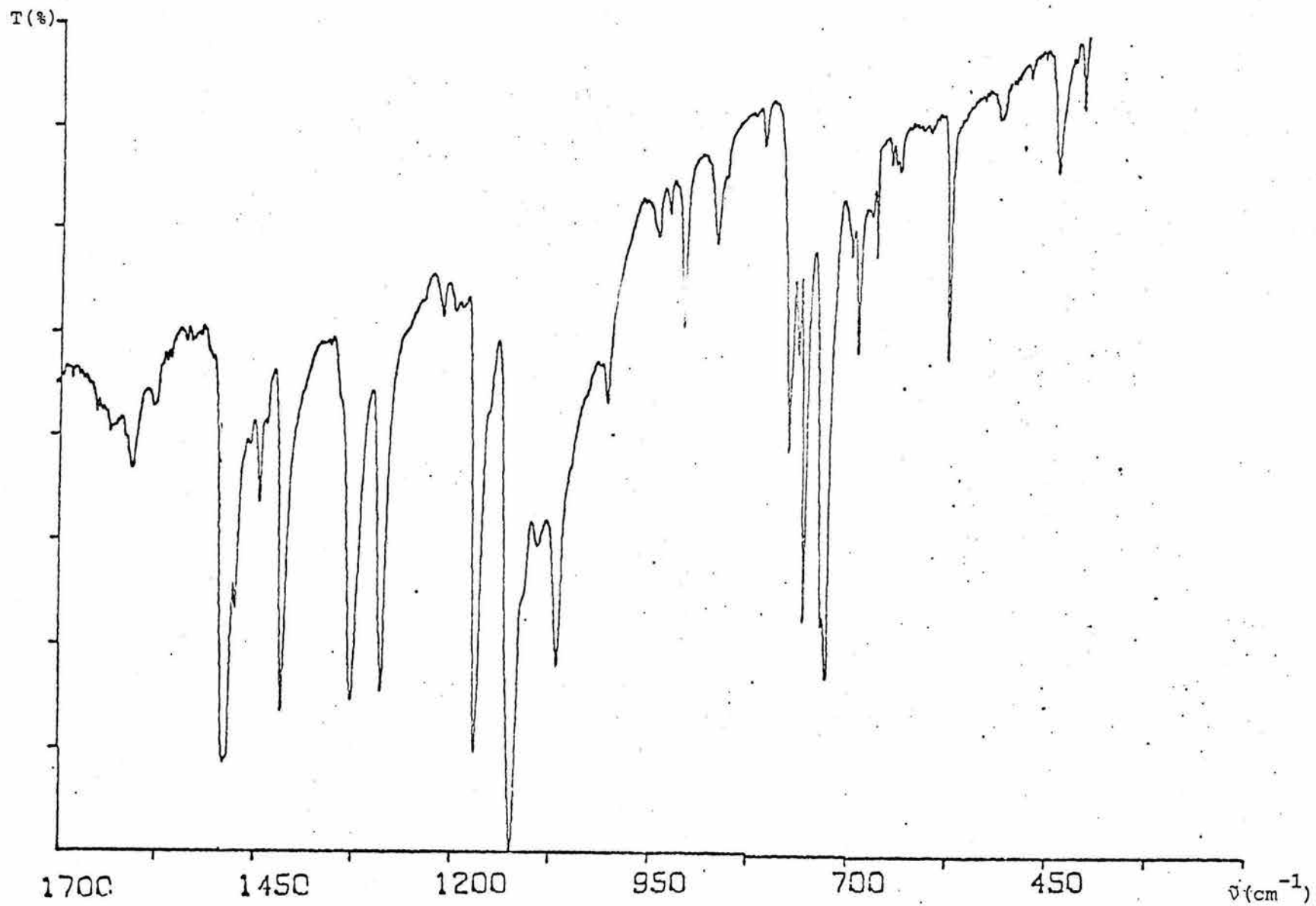


Fig.5. Espectro vibracional del complejo $[\text{Os}(\text{PCCl})(\text{pi})_x]$ en una matriz de KBr. Región de 1700 a 400 cm^{-1} .

El análisis detallado de los espectros de los complejos aislados de piridina revela que algunos de ellos son muy semejantes, ya que exhiben, aparte del patrón característico de las especies $[M^{II}(PC)]$, otras bandas originadas en vibraciones de la base coordinada axialmente. La identificación de dichas señales se realizó mediante la comparación de todas las curvas espectrales con las de β - $[Fe(PC)]$, $[Fe(PC)(pi)_2] \cdot pi$, $[Fe(PC)(pi-d_5)_x]$, piridina y piridina- d_5 . En este estudio comparativo también se incluyó al compuesto $[Ru(PCCl)(CO)_x]$ que tiene una característica espectral muy aproximada a la de los complejos α - $[M^{II}(PC)]$ ($M = Fe, Co$ y Ni).

En la Tabla VII se presentan los datos experimentales para las señales que probablemente se originan en vibraciones de la piridina contenida en las muestras. También se incluyen los resultados del análisis del complejo $[Ru(PC)(pic)] \cdot pic$ y las señales más prominentes en el espectro de piridina en estado líquido.

Tabla VII
Espectros vibracionales de ftalocianinas metálicas
aisladas de piridina y β -picolina. Bandas originadas
en vibraciones de las bases coordinadas axialmente
Región: 1700-400 cm^{-1}

(1)	(2)	(3)	(4)	Compuestos ^(a)		(6)	(7) ^(c)	Atribuciones ^(b)
				(5)	(5)			
1597.3 md	1599.8 md						1597.2 m	
1591.4 d	1582.5 d	1582.4 d	1582.4 d	1581.7 d	1587.3 d	1580.8 mf	1580.8 mf	Q(CC), β (CCH)
1567.2 d	1567.5 md	1567.8 md	1566.3 md	1566.5 md	1571.5 md			Q(CC), β (CCH)
1487.2 m	1484.9 m	1484.9 m	1485.0 h	1487.3 h	1478.1 d	1482.4 f	1482.4 f	β (CCH)
1440.6 m	1444.6 m	1444.1 m	1444.2 m	1445.8 d	1447.2 d	1437.1 mf	1437.1 mf	β (CCH)
1358.7 d	1355.0 d	1355.4 d	1356.4 md	1358.2 md	1350.0 d			
1217.8 d	1215.6 d	1215.6 d	1215.9 d	1216.7 d	1216.9 d	1217.2 f	1217.2 f	β (CCH)
1150.3 d	1152.2 d	1153.8 d	1152.9 h	1157.1 h	1144.0 md	1146.8 f	1146.8 f	β (CCH)
1068.5 m	1065.5 f	1065.4 f	1065.5 m	1067.7 m	1067.3 f	1068.6 f	1068.6 f	
1045.5 d	1046.0 d	1045.5 d	1047.2 d	---	1047.2 d			
1030.1 md	1029.8 md	1029.8 md	1032.7 md	1030.0 md	1037.9 md	1030.1 mf	1030.1 mf	Q(CC), β (CCH)
990.4 h	989.0 md	990.0 md	990.0 h	---	---	990.5 mf	990.5 mf	Q(NC), Q(CC)
762.9 m	763.7 m	763.7 m	763.8 d	764.8 d	---			
703.1 md	702.0 md	701.8 md	---	---	702.9 md	703.1 mf	703.1 mf	ρ (CH)
---	696.9 d	696.9 d	---	699.3 md	---			
693.5 m	692.3 m	692.3 m	692.3 m	690.6 d	690.3 d			
652.0 d	650.1 d	650.9 d	651.2 d	650.1 md	650.0 h	653.9 d	653.9 d	γ (NCC), γ (CCC)
602.8 md	602.0 md	602.2 md	603.8 md	600.9 md	---	602.8 f	602.8 f	γ (CNC), γ (CCC)
	411.6 d	411.7 d	410.8 d	408.6 d	---			
404.8 md	405.0 md	405.3 md	405.0 md	---	403.1 md	405.0 f	405.0 f	ρ (CH), κ (CC)

(a) Identificación: 1 = $[\text{Fe}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$; 2 = $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$; 3 = $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$; 4 = $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}$;
5 = $[\text{Os}(\text{PCCl})(\text{pi})_x]$; 6 = $[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$; 7 = pi, en estado líquido.

(b) Ref. 49

(c) Se incluyen sólo las bandas más prominentes.

Los compuestos de Ru con anilina y trifenilfosfina como ligantes axiales también son ricos en señales que se pueden atribuir a vibraciones de esas bases. La identificación de las bandas correspondientes se hizo de la manera explicada anteriormente. Las observaciones sobre este particular están en la Tabla VIII.

Tabla VIII
Espectros vibracionales de ftalocianinas de rutenio con anilina y trifenilfosfina como ligantes axiales. Bandas originadas en vibraciones de las bases coordinadas axialmente
Región: 1700-400 cm^{-1}

Compuestos (a)			Compuestos		
(1)	(2)	Atribuciones (b)	(3)	(4)	Atribuciones (c)
1469.7 md	1467.0 d	Q(CC)	1583.2 md	1582.7 d	$\beta(\text{CCH})$, Q(CC)
1051.3 md	1052.2 d	$\beta(\text{CCH})$	1435.1 m	1435.1	Q(CC)
1026.2 md	1027.2 d	Q(CC)		1430.3 mf	
881.5 md	880.6 m	$\rho(\text{CH})$	1094.1 d	1089.86 f	$\beta(\text{CCH})$
692.5 m	693.5 m	$\kappa(\text{CC})$	1028.1 md	1025.2 f	$\beta(\text{CCH})$
			921.8 md	924.0 d	
			695.4 f	692.5 mf	$\kappa(\text{CC})$
			618.2 md	618.2 md	
			418.6 md	416.7 d	
			408.9 md	407.8 md	$\gamma(\text{CCC})$

(a) Identificación: 1 = $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{an})_2] \cdot 6,5 \text{ an}$; 2 = anilina pura;

3 = $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{P}\phi_3)]$; 4 = trifenilfosfina.

(b) Ref. 49-51, 60.

(c) Ref. 49-51, 60-62.

Para concluir la presentación de las observaciones en esta región del espectro infrarrojo, se considera importante señalar que las curvas obtenidas se pueden dividir en dos grupos si se toman en consideración la forma, posición e intensidad de algunas bandas de las que pertenecen al conjunto de señales que producen las porciones $M(PC)$ o $M(PCCl)$ de especies hexacoordinadas. Un grupo lo constituyen complejos que poseen una característica espectral semejante a la de ftalocianinas tetracoordinadas de la forma polimórfica α , y otro, las que tienen un espectro semejante al de la forma β . Se ha encontrado que la transición $\alpha - [M^{II}(PC)] \rightarrow \beta - [M^{II}(PC)]$ provoca cambios significativos en el patrón de absorción de luz infrarroja, y se ha demostrado el valor que tiene éste para el diagnóstico de la modificación polimórfica de los sólidos. Para la forma α son características las bandas con los números 8, 11 (un doblete) y 14 (la de más baja energía de un doblete), cuyas posiciones (cm^{-1}) e intensidades son cercanas a 771 m; 863 d y 869 md; y 940 d, respectivamente. Para la forma β son de valor diagnóstico las señales 9, 12, 15, 19 y 22, con dos de sus momentos espectrales cercanos a 780 f-mf; 877 m-f; 957 d; 1100 d y 1173 d, respectivamente^(52,63). Las particularidades del espectro en cada caso son atribuidas al carácter especial de asociación molecular que hay en los cristales de las modificaciones polimórficas α y β , en forma de interacciones $\pi - \pi$ entre moléculas vecinas^(56,64). También se ha encontrado que la transformación química $\alpha - [M^{II}(PC)] \rightarrow [M^{II}(PC)(pi)_2]$ ($M = Fe, Zn, Mn$) da lugar a la activación de vibraciones cerca de los 780, 870 y 1100 cm^{-1} y se concluye que en los complejos con piridina coordinada axialmente hay interacciones moleculares de cierta semejanza con las que se presentan en la forma polimórfica β de los complejos $[M^{II}(PC)]$ ^(56,58).

El resumen de la información experimental que se obtuvo para evidenciar --

los hechos que se han mencionado con anterioridad se presenta en las Tablas IX y X.

Tabla IX. Vibraciones características de interacciones moleculares en el estado sólido(a)

Compuestos	Número y posición de las bandas ^(b) , (cm ⁻¹).			
	9	12	19	
[Fe(PC) (pi) ₂]·pi	779.3	870.0	1104.3	(2.1.3.10) ^(c)
[Fe(PC) (pi-d ₅) _x]	779.3	870.0	1103.4	(2.1.3.14)
[Ru(PCCl) (pi) ₂]	777.4	870.0	1094.5	(2.1.3.4)
[Ru(PCCl) (pi) ₂]·4pi	777.2	868.8	1095.0	(2.1.3.1)
[Ru(PC) (pi) ₂]·pi	777.7	869.0	1093.7	(2.1.3.7)
[Ru(PC) (pic) ₂]·pic	778.1	868.8	1094.4	(2.1.3.6)
[Os(PCCl) (pi) _x]	776.4	869.0	1092.8	(2.1.3.12)

(a) Semejantes a las que existen en complejos β - [M^{II}(PC)].

(b) Las intensidades son m para la banda 9 y d para la 12 y 19.

(c) Identificación de las muestras.

Tabla X. Vibraciones características de interacciones moleculares en el estado sólido(a)

Compuestos	Número y posición de las bandas, (cm ⁻¹).			
	8	11	14	
[C Rh(PC) (pi)]	778.1 m	873.6 d	948.8 d	(2.1.3.9) ^(b)
[Ru(PCCl) (CO) _x]	777.2 d	873.6 md	948.8 md	(2.1.3.13)
[Ru(PC) (PØ ₃)]	776.4 d	872.9 md	947.1 md	(2.1.3.8)
[Ru(PCCl) (an) ₂]·6,5 an	776.4 d	---	949.1 md	(2.1.3.3)
[Pd(PCCl) (pi) _x]	770.6 m	866.1 md	943.3 md	(2.1.3.11)

(a) Semejantes a las que existen en los complejos α - [M^{II}(PC)].

(b) Identificación de las muestras.

2.3.3. Región de $600-200\text{ cm}^{-1}$.

Se seleccionó un pequeño grupo de muestras para hacer una investigación en esta región, que permitiera aportar datos sobre la existencia de la unión Ru-Cl. Se considera que la atribución de las bandas de absorción a las vibraciones M-X (X=halogenuro) puede hacerse de manera segura y los intervalos espectrales en los que se observan dichas bandas están bien delimitados; en particular el de las vibraciones M-Cl se sitúa entre $400\text{ y }200\text{ cm}^{-1}$.⁽¹³⁶⁾ Las sustancias sometidas a estudio fueron $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2]$, $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{an})_2] \cdot 6,5\text{ an}$, $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}$ y $[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$. El último compuesto se usó como modelo por contener la unión Rh-Cl. Las muestras se prepararon en forma de suspensiones en aceite mineral y se aplicaron sobre ventanas de polietileno. El análisis detallado de los espectros revela que el complejo $[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$ exhibe 2 bandas pronunciadas a $330\text{ y }240\text{ cm}^{-1}$, que pueden atribuirse a las vibraciones (Rh-Cl) y (Rh-pi) respectivamente.⁽¹³⁶⁾

Los espectros de los complejos monoclorados de rutenio no mostraron ban-das que pudieran corresponder a la vibración Ru-Cl y solo presentaron se--ñales que se pueden atribuir a dos ligantes iguales en posiciones trans. -- El complejo de rutenio, sin cloro, tiene una característica espectral de este mismo tipo. Los resultados del estudio en la región de baja energía se presen-tan en la Fig. 6.

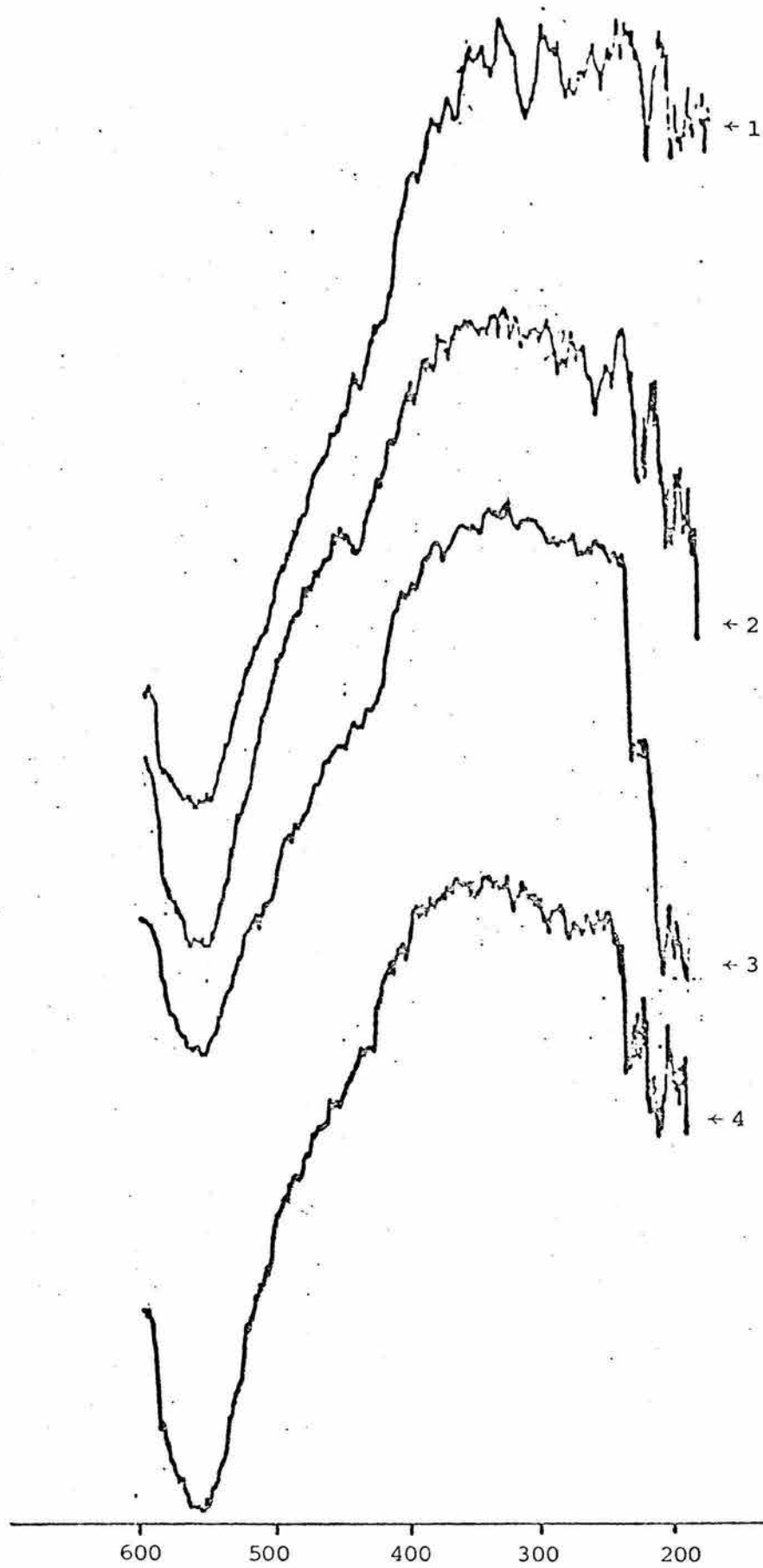


Fig. 6. Espectros vibracionales de suspensiones en aceite mineral, de los complejos:
 1.- $[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$; 2.- $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2]$; 3.- $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{an})_2] \cdot 6.5\text{an}$ y
 4.- $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}$. Región de 600 a 200 cm^{-1} .

2.4. Espectroscopía electrónica

Varios de los compuestos aislados fueron sometidos a estudio por espectrofotometría de absorción en la región comprendida entre 50 000 y 11 000 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas en forma de soluciones en benceno o como pastillas en una matriz inerte de KCl. Los espectros de soluciones se obtuvieron en un instrumento Cary 17D, en celdas de silica de 1 cm, y los de pastillas en un espectrofotómetro Specord UV-VIS. Los estudios en solución arrojaron menos datos que los realizados sobre muestras sólidas debido a la absorción característica de los sistemas aromáticos en la región ultravioleta.

Los espectros electrónicos de las ftalocianinas metálicas y la base libre se han estudiado ampliamente en el intervalo anotado, en el infrarrojo cercano y en la región ultravioleta de vacío. Las determinaciones se han hecho con las muestras en fase gaseosa, en solución y en estado sólido, en forma policristalina o en la de monocristales. En la actualidad existe una gran cantidad de información de la que ya se han hecho generalizaciones importantes sobre la apariencia de los espectros y los momentos espectrales^(8,9,11,66-71). Las ftalocianinas metálicas muestran, en el intervalo seleccionado para el presente estudio, un conjunto de cinco bandas de absorción, cuyo origen ha sido interpretado teóricamente en términos de transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$ ^(68,70,72-75). De acuerdo con un cálculo, la predicción del primer momento espectral (posición del máximo) para las 5 transiciones es mejor que 2.2% en el caso de $[\text{Ni}(\text{PC})]$ ^(68,70). Las bandas de absorción citadas, así como las transiciones y los estados excitados, se denotan con las letras Q, B (banda de Soret), N, L y C⁽⁷³⁾. En los espectros también se observa con regularidad una señal próxima a Q, en algunos casos mejor resuelta que en otros, y que se ha interpretado como una banda vi-

brónica para la transición $Q(1 \leftarrow 0)$. (70,74,75) Esta señal, desplazada hacia el azul, tiene una intensidad que es, en forma aproximada, 10 veces menor que la de la transición electrónica $Q(0 \leftarrow 0)$. Cuando el metal central tiene el nivel d parcialmente poblado se han observado bandas adicionales, de muy baja intensidad, cuyo origen, de acuerdo con los resultados de cálculos semiempíricos, se atribuye a transiciones $\pi^* \leftarrow d$. (68,70)

Las 5 bandas electrónicas exhibidas por muestras gaseosas puras de derivados metálicos de la ftalocianina, y que son características del dianión PC^{2-} , tienen sus máximos de absorción en las siguientes regiones: 660 nm ($15\,200\text{ cm}^{-1}$), la banda Q ; 320 nm ($31\,300\text{ cm}^{-1}$) la B ; 275 nm ($36\,400\text{ cm}^{-1}$), la N ; 245 nm ($40\,800\text{ cm}^{-1}$), la L ; y 210 nm ($47\,600\text{ cm}^{-1}$), la C . La banda vibrónica $Q(1 \leftarrow 0)$ tiene su máximo cerca de 610 nm ($16\,400\text{ cm}^{-1}$). (70)

Los estudios en solución demuestran que la forma general de los espectros se conserva al pasar de la fase gaseosa a la líquida pero los momentos espectrales sufren algunas modificaciones que se atribuyen a interacciones de las moléculas de los complejos con las del disolvente. (70) La comparación de datos obtenidos por diversos autores para ftalocianinas de $Fe(II)$, en fase de vapor y en solución, pone de manifiesto que las bandas Q y B se desplazan -- hacia el azul (desplazamiento hipsocrómico) al pasar de la fase gaseosa a la líquida; que en los espectros en solución se resuelve la banda $Q(1 \leftarrow 0)$; que las muestras que contienen piridina como ligante axial exhiben 2 bandas adicionales a los 628 y 413 nm; y por último, que las señales que aparecen después de la banda B , en la región ultravioleta, no pueden observarse en solución debido a las interferencias de los disolventes. (57,68,70,76,77)

Por otro lado, la comparación de espectros de muestras gaseosas y de pe-

lículas sublimadas de $[\text{Cu}(\text{PC})]$ y $[\text{Zn}(\text{PC})]$ demuestra que, salvo las variaciones en los valores de los momentos espectrales, las gráficas son muy semejantes y que las bandas de absorción Q, B, N, L y C se corresponden biunívocamente. (67,69,70)

Las ftalocianinas metálicas que fueron sintetizadas y que se estudiaron en soluciones de benceno y en estado sólido en una matriz inerte de KCl, -- mostraron los patrones de absorción muy característicos que se han descrito. Los resultados obtenidos aparecen en las Tablas XI, XII y XIII.

En la Tabla XI se presenta la información arrojada por un estudio cuantitativo sobre un número limitado de ftalocianinas de rutenio.

Tabla XI. Espectros electrónicos de ftalocianinas de rutenio en solución. ^(a) Región: 860-280 nm

Compuestos	$\lambda_{\text{max}}, \text{nm}$	$(\epsilon \cdot 10^{-4}, \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$			
$[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2]$	625 (7.0) ^(b)	570 (3.4) ^(c)	375 (4.0)	315 (8.2) ^(d)	
$[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{an})_2] \cdot 6,5 \text{ an}$	630 (6.9)	576 (2.9)	379 (3.5)	318 (12.6)	
$[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$	624 (6.2)	568 (2.4)	376 (2.4)	315 (9.7)	
$[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}$	624 (6.8)	573 (2.3)	374 (2.3)	314 (8.5)	

(a) Disolvente: benceno.

(b) Banda Q(0 $\leftarrow$ 0).

(c) Esta señal aparece como un hombro.

(d) Banda B.

Los estudios cuantitativos en solución representan un gran problema, en vista de la bajísima solubilidad de los derivados metálicos de la ftalociana en disolventes como los comunmente usados en espectroscopía. Por tal motivo en los demás casos los espectros se obtuvieron de soluciones saturadas, sin medir la concentración. Los datos de $\lambda_{\max}$ que se obtienen son también de valor apreciable con fines comparativos. En la Tabla XII se encuentran los resultados de los análisis sobre soluciones saturadas.

Las Figs. 7 y 8 contienen espectros de soluciones en benceno, de cinco de los complejos aislados.

Tabla XII . Espectros electrónicos de ftalocianinas metálicas en soluciones saturadas. (a)

λ_{max} , nm (Intensidades relativas)

Compuestos	$Q(0 \leftarrow 0)^{(b)}$		$Q(1 \leftarrow 0)$						B
[Ru(PCCl)(pi) ₂].4pi	624.6(100)		571.2(9)				376.3(33)		315.4(115)
[Ru(PCCl)(CO) _x]	643.5(100)	618.0(3)	581.2(13)				348.0(13)		299.0(63)
[Ru(PC)(PØ ₃)]	642.9(100)		575.0(5)			410.0(3)			305.8(85)
[ClRh(PC)(pi)]	653.2(100)	626.0(4)	588.6(13)						374.2(20)
[Pd(PCCl)(pi) _x]	691.5(16)	654.2(100)	624.0(7)	589.1(17)					336.0(29)
[Os(PCCl)(pi) _x]	610.6(100)		557.2(10)	455.0	431.6	412.3(6)	367.9(30)		311.0(144)
[Fe(PC)(pi) ₂].pi	651.8(100)	627.0(6)	592.9(11)			414.1(7)			336.5(50)

(a) Disolvente: Benceno. Temperatura: 22°C

(b) Identificación de las bandas

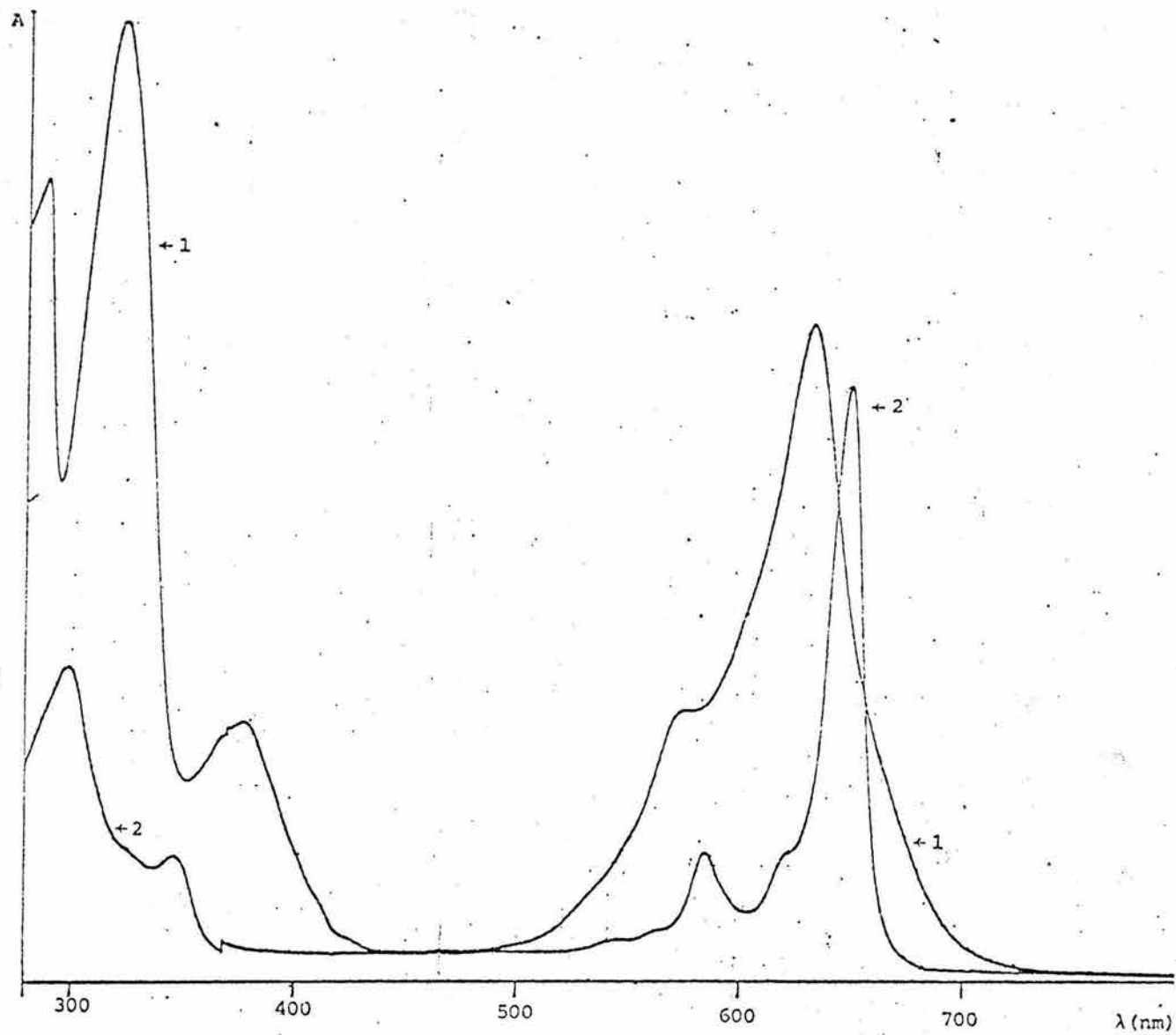


Fig. 7. Espectros electrónicos en solución de benceno, de los complejos --
 $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$ (2.3.1.1, curva 1) y $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{CO})_x]$ (curva 2).
 Región de 800 a 200 nm.

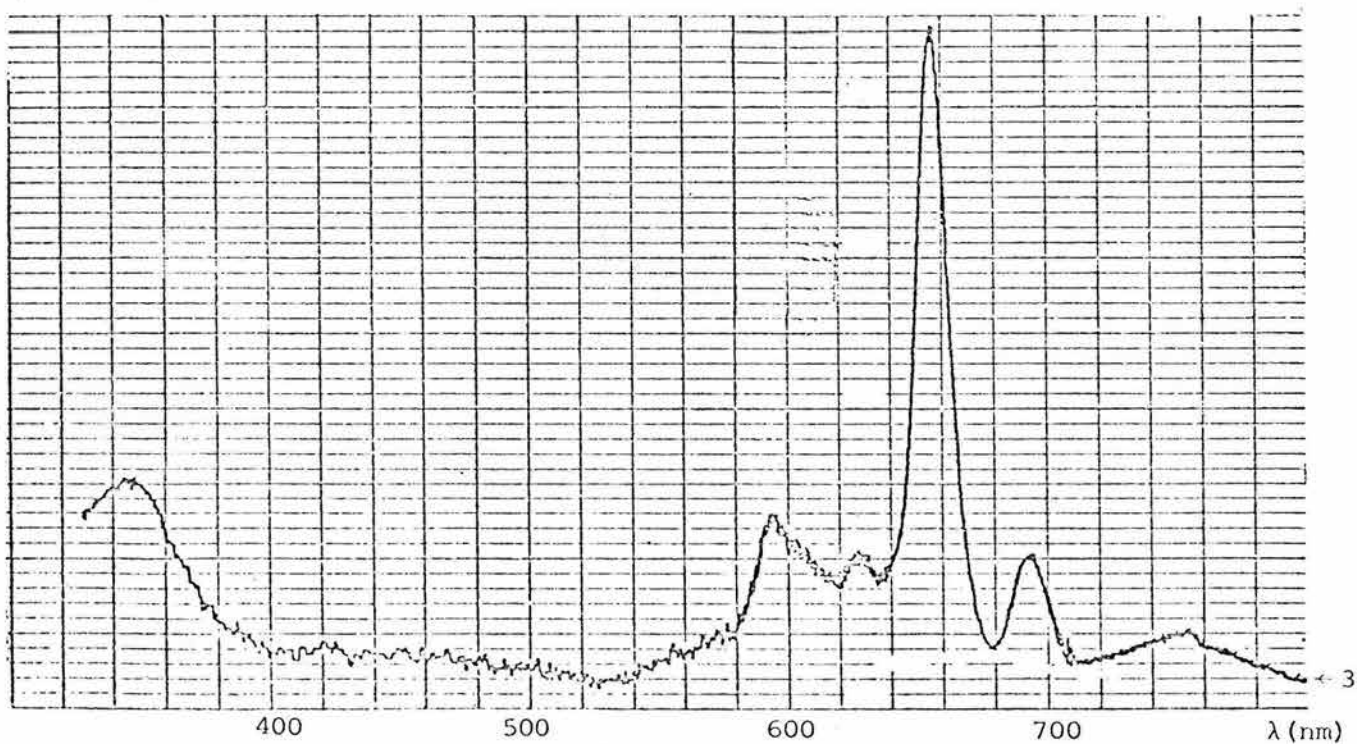
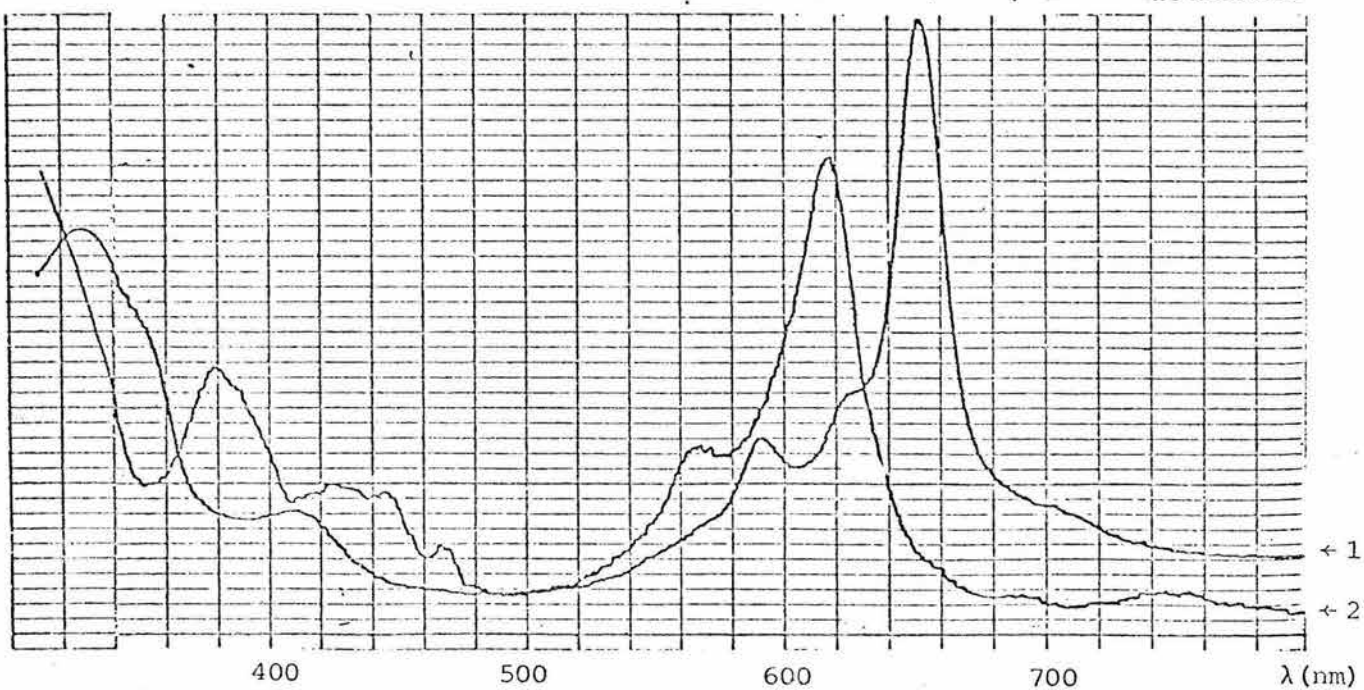


fig.8. Espectros electrónicos en solución de benceno. Región de 800 a 330 nm

1.- $[\text{Fe}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$; 2.- $[\text{Os}(\text{PCCl})(\text{pi})_x]$; 3.- $[\text{Pd}(\text{PCCl})(\text{pi})_x]$

Los datos numéricos presentados muestran que en solución de benceno son apreciables las bandas Q y B en todos los casos; la banda vibrónica $Q(1 \leftarrow 0)$ en los espectros de 2 muestras solamente; y algunas bandas adicionales de origen desconocido, todas en la "ventana" que se encuentra entre el extremo azul de la banda Q y el rojo de la banda B.

La investigación de las muestras policristalinas en una matriz inerte de KCl fue muy valiosa y arrojó información sobre más señales de absorción de las que aparecen en las regiones visible y ultravioleta, y que son de alta --significación para el diagnóstico del ligante macrocíclico dianiónico PC^{2-} .

En las Figs.9 y 10 aparecen los espectros de muestras policristalinas de seis de los complejos estudiados, en el intervalo espectral entre 13 000 y 50 000 cm^{-1} ; en tanto que la información numérica, completa, aparece en la Tabla XIII.

A

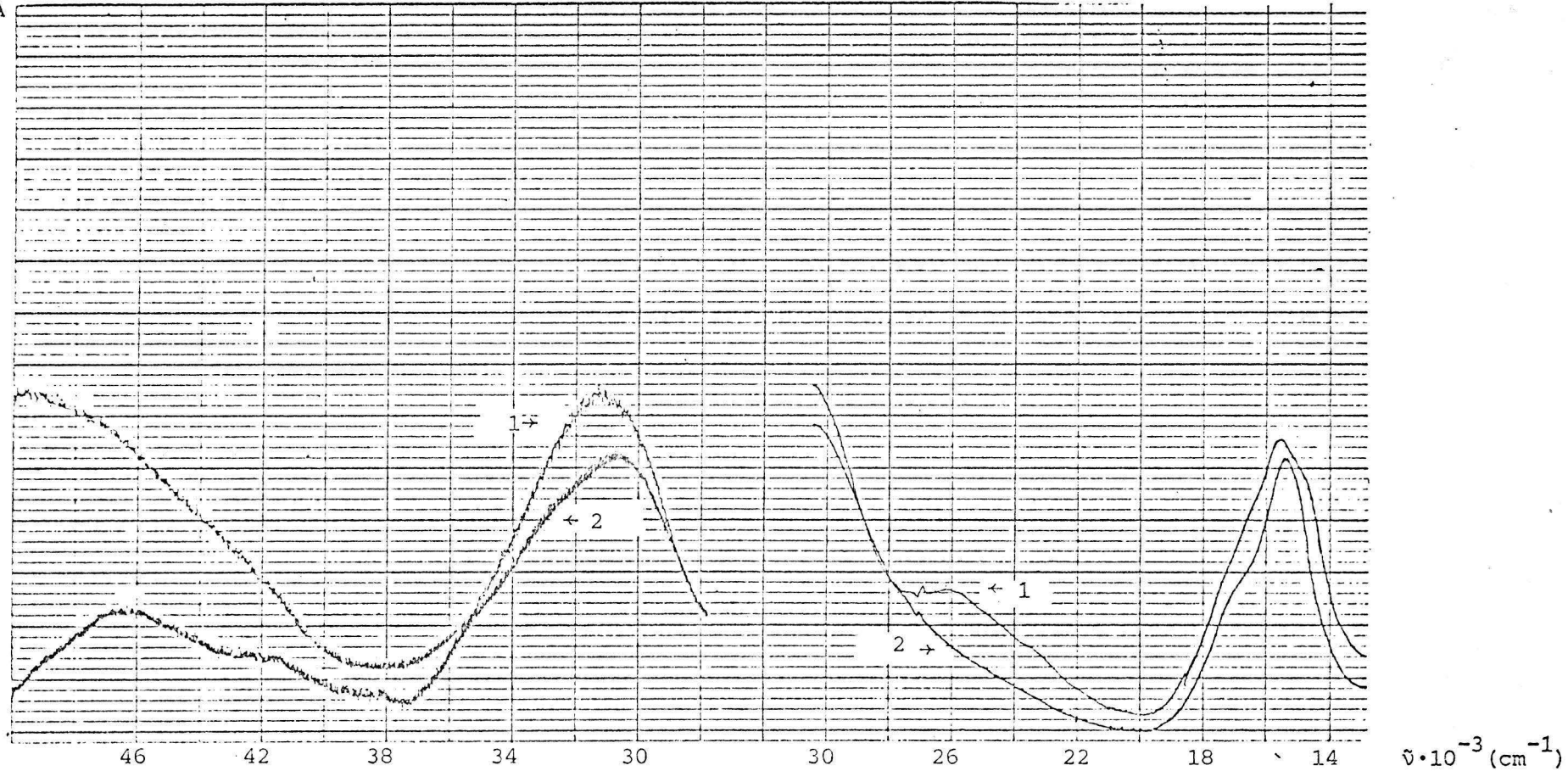


Fig.9 . Espectros electrónicos en matrices de KCl. Región de 13000 a 50000 cm^{-1} .

1.- $[\text{Ru}(\text{PCl})_2(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$ (2.3.1.1.).

2.- $[\text{Ru}(\text{PCl})(\text{p}\phi_3)_2]$ (2.1.3.2.).

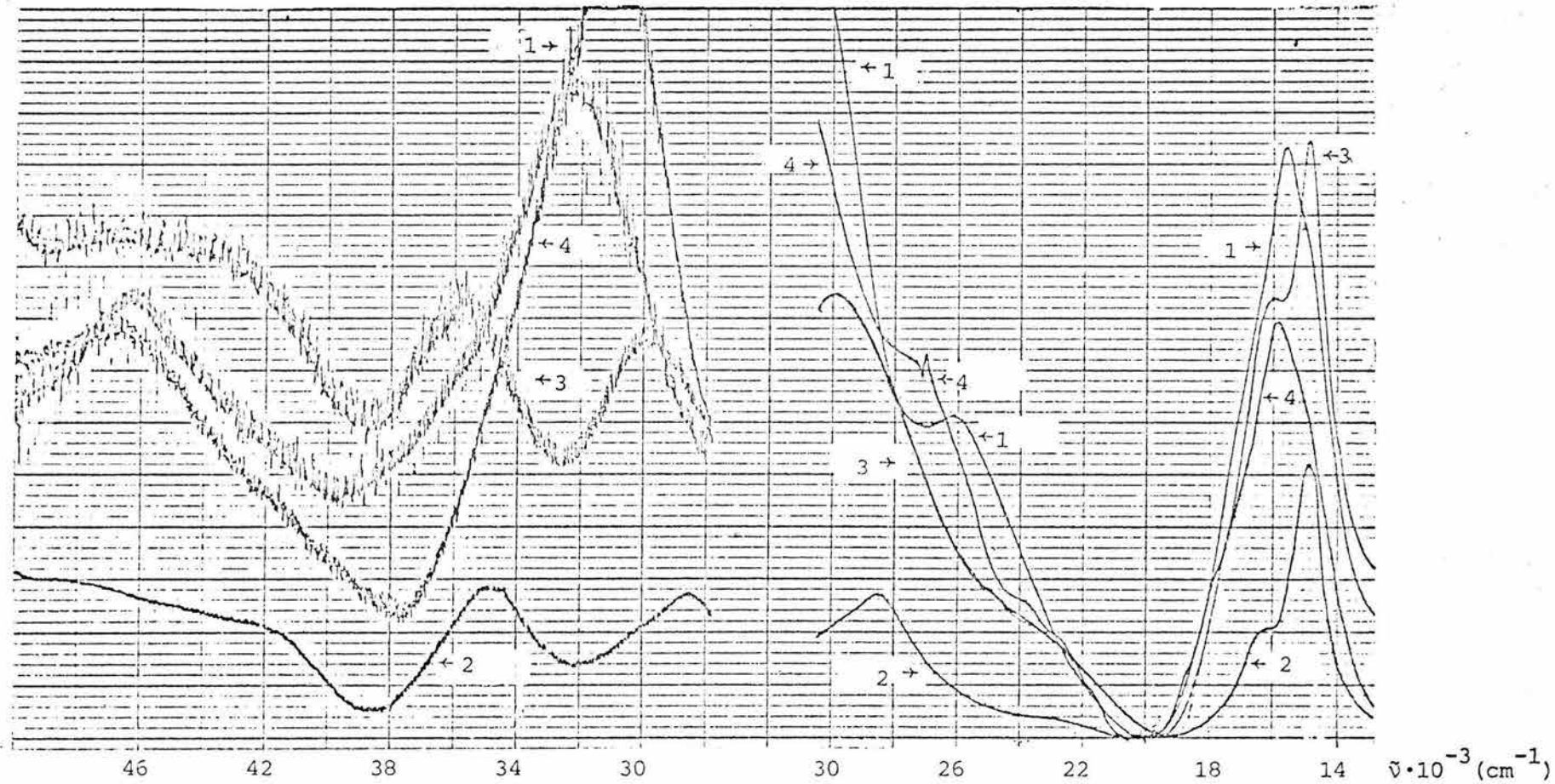


Fig.10. Espectros electrónicos en matrices de KCl. Región de 13000 a 50000 cm^{-1} .

- 1.- $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2]$
- 2.- $[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$
- 3.- $[\text{Pd}(\text{PCCl})(\text{pi})_x]$
- 4.- $[\text{Os}(\text{PCCl})(\text{pi})_x]$

Tabla XIII. Espectros electrónicos de absorción de
muestras policristalinas de ftalocianinas metálicas en
una matriz de KCl. Región: 12 000-50 000 cm^{-1}

Compuestos	$\tilde{\nu}_{\text{max}} \cdot 10^{-2}, \text{cm}^{-1}$ (Intensidades relativas)				
$[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}^{(e)}$	155(100) ^(a)		261(13)	312(115) ^(b)	464(42) ^(d)
$[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{P}\phi_3)_2]$	154(100)			308(90)	(f)
$[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{an})_2] \cdot 6,5 \text{ an}$	155(100)		259(15)	309(120)	(f)
$[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2]$	156(100)		261(14)	310(120)	466(40)
$[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}^{(e)}$	154(100)		261(10)	310(112)	468(46)
$[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}^{(e)}$	156(100)		261(14)	312(127)	474(53)
$[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$	148(100)	162	284(35)	348(37)	(f)
$[\text{Os}(\text{PCCl})(\text{pi})_x]$	159(100)			322(90)	466(30)
$[\text{Pd}(\text{PCCl})(\text{pi})_x]$	148(100)	159	298(22)	358(23)	(f)

(a) Banda Q. En todos los casos es ancha.

(b) Banda B

(c) Hombro

(d) Banda C

(e) Exhiben señales muy débiles en las regiones de las bandas N y L.

(f) Hay absorción en esta región, pero no se aprecia el máximo.

2.5. Determinación del magnetismo de los complejos.

Algunas de las muestras aisladas, representativas de las monocloradas y de las que no contienen cloro, se investigaron para caracterizarlas por métodos magnéticos. Se consideró importante realizar mediciones de susceptibilidad magnética sobre los complejos en forma policristalina y medición de espectros de resonancia magnética nuclear de protones, de transformada de Fourier, sobre soluciones saturadas en CDCl_3 . A continuación se presentará la información experimental que fue obtenida al aplicar los métodos citados y se ofrecerá una justificación breve sobre su uso.

2.5.1. Mediciones de susceptibilidad magnética.

Fueron realizadas por el método de Faraday usando un sistema Cahn modelo RG, que se mantuvo a 22°C en un cuarto de ambiente controlado. En calidad de estándares para calibrar la balanza cada vez que se hacía un experimento, se usaron $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ y $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ preparados de acuerdo con procedimientos conocidos. (78,79) Las muestras de estándares o de ftalocianinas metálicas, previamente molidas en un mortero de ágata y secadas a 105°C , en cantidades de 10-50 mg se ponían en cápsulas de gelatina de origen comercial. Para cada muestra se usó una cápsula distinta de un mismo lote y se pudo comprobar que esto no introducía errores en las mediciones, ya que todos los envases vacíos mostraron una pérdida aparente de peso (diamagnetismo) que fué prácticamente constante. De acuerdo con el diseño experimental que fue adoptado, la medición de la susceptibilidad magnética a una sola temperatura es suficiente para elucidar las diferencias que podrían existir entre ftalocianinas monocloradas de rutenio y los objetos relacionados que no contienen el átomo de halógeno. Para optar por este experimento se tomaron en cuenta una serie de hechos conocidos, que justifican plenamente su uso, y que se mencionaran brevemente

a continuación.

Se acepta que el conocimiento de la propiedad mencionada, aún en el caso de complejos diamagnéticos, es de importancia y proporciona información de primera mano sobre la distribución de electrones en el nivel d parcialmente lleno del metal central y en los orbitales moleculares del ligante. (80,81) Se han medido las susceptibilidades magnéticas, a temperatura ambiente y a otras temperaturas, para una variedad de complejos de Ru(III) y de Ru(II). (43,82)

Para el presente estudio se seleccionaron 4 ftalocianinas de Ru, una de Rh y una de Fe. El experimento produce datos de X_g que al multiplicarse por los pesos moleculares respectivos se transforman en X_M . Los últimos valores se corrigieron para discriminar las contribuciones diamagnéticas de los iones M^{n+} y de los ligantes macrocíclicos y axiales. Para calcular la magnitud de la corrección $X_{M,D'}$ se hizo uso de la información tabulada contenida en diversas monografías. (82-84) Los datos obtenidos se presentan en la Tabla XIV.

Tabla XIV. Susceptibilidades magnéticas de muestras policristalinas de ftalocianinas metálicas. (a)

Compuestos	$X_M^{(b)} \cdot 10^6$, cgs	$X_{M,D}^{(c)} \cdot 10^6$, cgs	$\mu_{M.B.}^{(d)}$
[Ru(PCCl)(pi) ₂]	- 500	- 568	0.40
[Ru(PCl)(an) ₂] · 6,5an	- 960	-1010	0.34
[Ru(PC)(pi) ₂] · pi	- 574	- 598	0.24
[Ru(PC)(pic) ₂] · pic	- 595	- 637	0.31
[ClRh(PC)(pi)]	- 449	- 516	0.40
[Fe(PC)(pi) ₂] · pi	- 551	- 582	0.27

(a) Temperatura: 22°C.

(b) Valores experimentales.

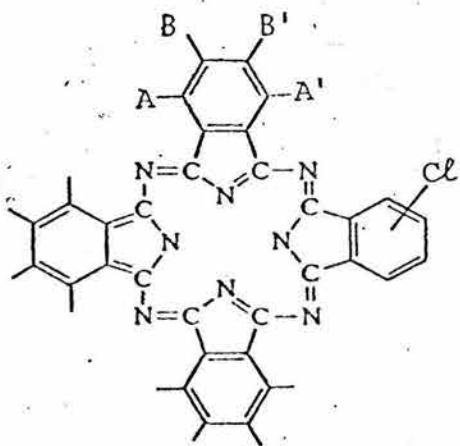
(c) Correcciones diamagnéticas, usando $X_{PC2-} = -422 \cdot 10^{-6}$ cgs (Ref. 82,84).

(d) Momentos magnéticos en magnetones de Bohr.

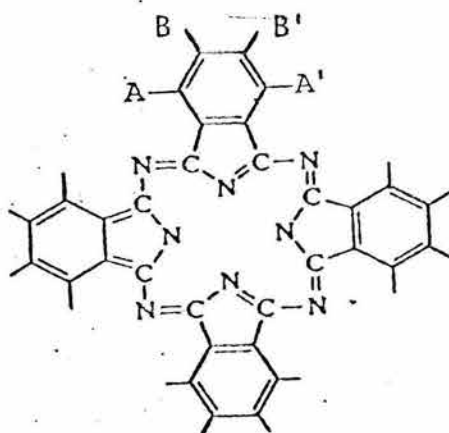
2.5.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Se obtuvieron espectros de RMN ^1H de transformada de Fourier, de los complejos citados en la sección precedente, con excepción del compuesto $[\text{Fe}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$. Las muestras se prepararon en forma de soluciones saturadas en CDCl_3 y los desplazamientos químicos, en unidades de δ , se midieron con respecto al TMS como referencia interna, usando un espectrómetro Varian FT-80.

El estudio por esta técnica perseguía el doble propósito de reforzar la argumentación que puede derivarse de los resultados del experimento anterior y de buscar un procedimiento que permitiera distinguir al ligante macrocíclico --monoclorado PCCl^{2-} (V), que contiene sistemas de 4 protones y de 3 protones; -- del ligante sin substitución PC^{2-} (VI), en el que sólo hay sistemas de 4 protones AA'BB'.



(V)



(VI)

Los espectros obtenidos muestran señales que tienen dos orígenes. En la - región de campo magnético más débil aparece una señal simétrica constituida por dos multipletes, que se atribuye a la resonancia de los protones del ligante -- macrocíclico. Dicho patrón de absorción es muy semejante, con la sola variación en la posición del centro de los multipletes, al que se ha observado para complejos como $K_2[Fe(PC)(CN)_2]$; $[M^{IV}(PC)L_2]$ ($M = Si, Ge, Sn$; $L = (C_2H_5)_3SiO:$); $[M^{IV}(PC)L_2]$ ($M = Ge, Si$; $L = (CH_3)(OSi(CH_3))_2SiO:$); $[Si(PC)L L']$ (L y $L' =$ diversos ligantes, como $R:$, $R_3SiO:$, $\phi_3SiO:$, $(R_3SiO)_2RSiO:$, etc.); Li_2PC y $[Zn(PC)]$. (9,85-89) En la región complementaria aparecen señales originadas en la resonancia de protones de otros ligantes contenidos en las muestras analizadas, como piridina, β -picolina y anilina. El patrón de resonancia de los protones - de los ligantes axiales es diferente y más simple que el del sistema de protones de las bases libres. Esto último es una consecuencia de la capacidad que poseen las ftalocianinas para trabajar como reactivos de desplazamiento para aminas y - otros compuestos. (26,85-88,90,91)

La información obtenida de los estudios por espectroscopía de RMN 1H se presenta a continuación, en la Tablas XV y XVI. En la Fig.11 se encuentra el - espectro de RMN 1H del complejo $[Ru(PCCl)(pi)_2]$, en la región de 10 a 0 ppm. La Fig.12 contiene dos expansiones de la escala de abscisas, en las regiones de re- sonancia de los protones del macrociclo y de los protones de los ligantes axia- les.

Tabla XV. Espectros de RMN ^1H de ftalocianinas metálicas. (a) Señales atribuidas a los protones de ligantes macrocíclicos. (b,c)

Atribuciones (d)

Compuestos	Protones AA'	Protones BB'
$[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2]$	9.15	7.89
$[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$	9.14	7.88
$[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{an})_2] \cdot 6,5 \text{ an}$	9.06	7.85
$[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$	9.14	7.87
$[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}$	9.14	7.86
$[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$	9.49	8.11

(a) De soluciones saturadas en CDCl_3 .

(b) Desplazamientos químicos con relación a la señal del TMS. Unidades de δ .

(c) Los datos de δ corresponden a los centros de los multipletes.

(d) Referencia 9.

En la Tabla XVI se presentan las atribuciones de las señales de resonancia de los protones pertenecientes a las bases coordinadas axialmente. La identificación de los átomos de H en cada base coordinada se hará de acuerdo con la representación que se indica para la porción M-L de los complejos de piridina (VII), anilina (VIII) y β -picolina (IX).

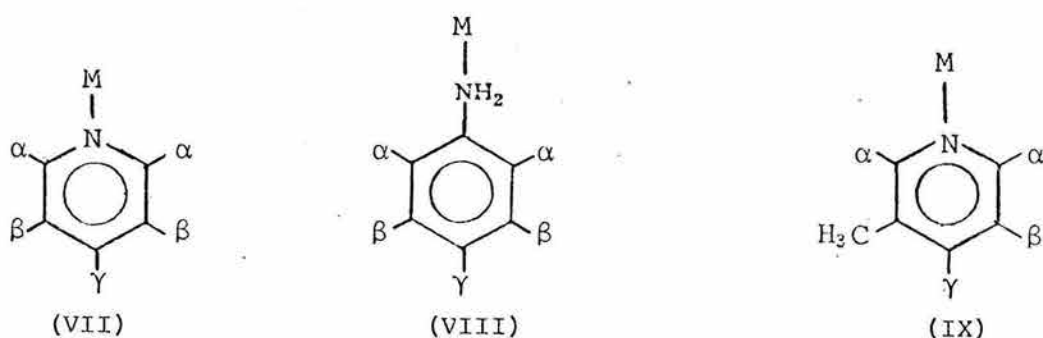


Tabla XVI. Espectros de RMN ^1H de ftalocianinas metálicas hexacoordinadas. (a) Señales de resonancia de los protones de ligantes axiales. (b)

Atribuciones (c)

Compuestos	H_α	H_β	H_γ	$-\text{CH}_3$
$[\text{Ru}(\text{PCCl}(\text{pi})_2)]$	6.04	5.23	2.44	
$[\text{Ru}(\text{PCCl}(\text{pi})_2)] \cdot 4\text{pi}$	6.05	5.23	2.45	
$[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$	6.05	5.23	2.45	
$[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$	6.16	5.32	2.54	
$[\text{Ru}(\text{PCCl}(\text{an}))_2] \cdot 6,5\text{an}$	6.15	5.78	3.18	
$[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}$	5.82	5.05	2.30	0.88

(a) De soluciones saturadas en CDCl_3 .

(b) Desplazamientos químicos con relación a la señal del TMS. Unidades de δ .

(c) Referencias 25, 26.

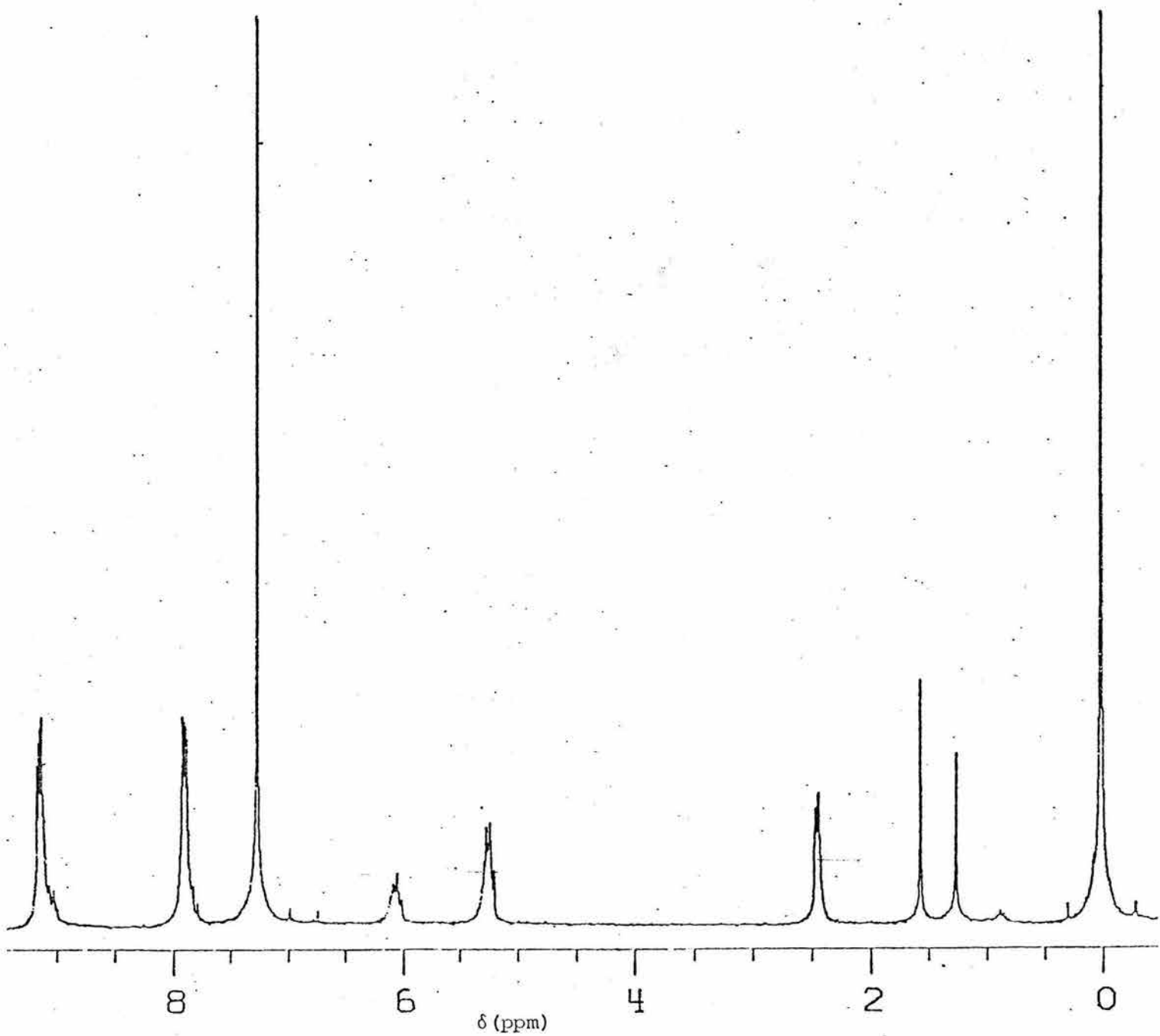


Fig.11. Espectro de RMN ^1H del complejo $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2]$ en solución de CDCl_3 . Señales prominentes en la región de 10 a 0 ppm.

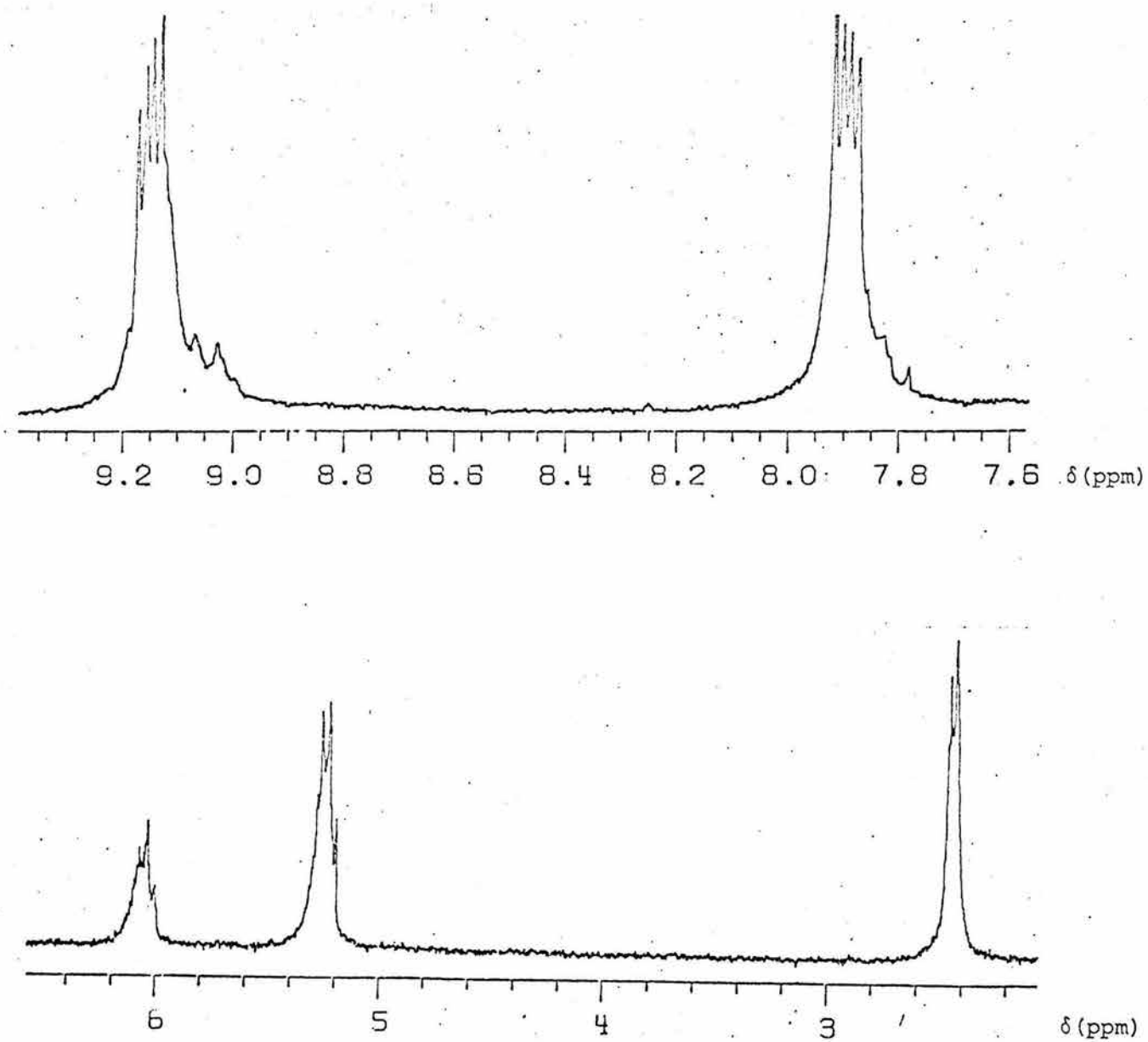


Fig.12. Espectro de RMN ^1H del complejo $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2]$ en solución de CDCl_3 . Señales atribuidas al ligante macrocíclico PCCl^{2-} (trazo superior) y a los ligantes axiales (trazo inferior).

2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X .

Se recurrió a esta técnica para estudiar un grupo selecto de muestras que incluyó cinco ftalocianinas de rutenio, tres monocloradas y dos sin cloro; un complejo de fierro aislado de piridina; a la ftalocianina libre de origen comercial y al producto de purificación de ésta por el procedimiento general. Cabe mencionar que las dos últimas muestras no fueron sometidas a análisis elementales, pero algunas pruebas espectrocópicas mostraron que ambas eran iguales. -- Los complejos de rutenio no se han estudiado antes por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, a pesar de la gran potencialidad de los datos que ella aporta. Los otros objetos si se han investigado con anterioridad y su inclusión en el estudio obedece al propósito de usarlos como testigos.

Los complejos, en forma de polvos muy finos, se depositaron sobre una malla de cobre y luego se comprimieron antes de introducirlos al compartimiento de muestras. Los experimentos se realizaron con un espectrómetro ES-100, a temperatura ambiente y con un vacío de 10^{-6} - 10^{-7} torr. La excitación de los espectros se hizo con la línea K_{α} del aluminio (1486.8 eV) y el trazo de los mismos se realizó de dos maneras distintas: en forma automática, usando un graficador, y manualmente, anotando la cuenta de pulsos por segundo a intervalos de 0.2 eV. Como referencia se usó la energía de unión, E_u , de los electrones del nivel C 1s de una película de aceite para bombas de difusión (285.0 eV). La exactitud de los datos se verificó midiendo la E_u de electrones de los niveles N 1s y Fe $2p_{3/2}$ en los compuestos que se usaron como testigos: dos muestras de H_2 PC y una de $[Fe(PC)(pi)_2] \cdot pi$. La precisión se controló -- haciendo determinaciones por duplicado y se encontró que en todos los experimentos paralelos los pares de datos para una misma energía de unión se diferenciaban por 0.1-0.2 eV.

El diseño experimental que fué adoptado requería que se efectuaran mediciones de las energías de unión para electrones de los niveles $Ru\ 3d_{5/2}$ y $Ru\ 3p_{3/2}$ en complejos de este metal, monoclorados y sin cloro. Sin embargo se decidió también obtener datos de Eu para el nivel $N\ 1s$ de todas las muestras y $P\ 2p$, en una que contenía trifenilfosfina, con el propósito de detectar la presencia de los ligantes axiales presentes en los complejos.

El uso de esta técnica moderna y universal de análisis químico se justifica plenamente por la alta calidad y carácter específico de los datos que ella aporta. Su importancia y aplicaciones diversas se han detallado en monografías y revisiones bibliográficas. (92-97) Algunos autores han recurrido a la espectroscopía fotoelectrónica para caracterizar de manera muy apropiada, objetos de la misma familia o de otras que guardan alguna relación con los compuestos incluidos en esta investigación. En la literatura especializada se encuentran datos sobre los estudios que se han realizado sobre la ftalocianina libre $H_2\ PC$ y diversos de sus derivados metálicos, entre los que destacan los siguientes:

$[M^{II}(PC)]$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$); $[M(PC)(NO)]$ ($M = Fe, Co, Mn$) $[Fe(PC)(Cl)]$; $[M(PC)(pi)_2]$ ($M = Mn, Fe$); $[Fe(PC)(L)_2]$ ($L = imidazol, 1-metilimidazol, 3-cloropiridina, \beta\text{-picolina}$); $[(HCOO^-)Fe(PCH^+)]$; $Na_2(PC)$, $[X_2Sn(PC)]$ ($X = F^-, Cl^-$); $[Sn(PC)_2]$ y $[MO(PC)]$ ($M = Ti, V$). (98-105) Es importante mencionar también algunos trabajos realizados sobre objetos de familias distintas pero que contienen datos de gran significación para compararlos con los obtenidos en el curso de esta investigación. Dichos datos se refieren a energías de unión en porciones de sistemas como los que presumiblemente se podrían encontrar en los compuestos discutidos aquí; como $Ru(II)$ o $Ru(III)$, P y N . (106-114, 159)

Los resultados experimentales de las mediciones de energías de unión para

electrones de los niveles N1s, Fe 2p_{3/2}, Ru 3d_{5/2}, Ru 3p_{3/2} y P 2p, de las -- muestras incluídas en el presente estudio, son comparables en exactitud y precisión con los encontrados en diversos trabajos citados anteriormente. Sin embargo, se debe aclarar que el pico correspondiente al nivel N1s, que se observó como una señal compuesta por un máximo bien definido, localizado entre 398.7 - 399.4 eV, y un hombro en la porción de alta energía, no fué resuelto por métodos matemáticos como los comunmente usados; por lo que la posición del hombro que se ha fijado entre 400.3 - 400.8 eV es sólo aproximada. En la Tabla XVII se presentan -- los datos de los análisis efectuados.

Tabla XVII. Espectros fotoelectrónicos de rayos X de ftalocianinas metálicas y la base libre. Energías de unión, (a) eV.

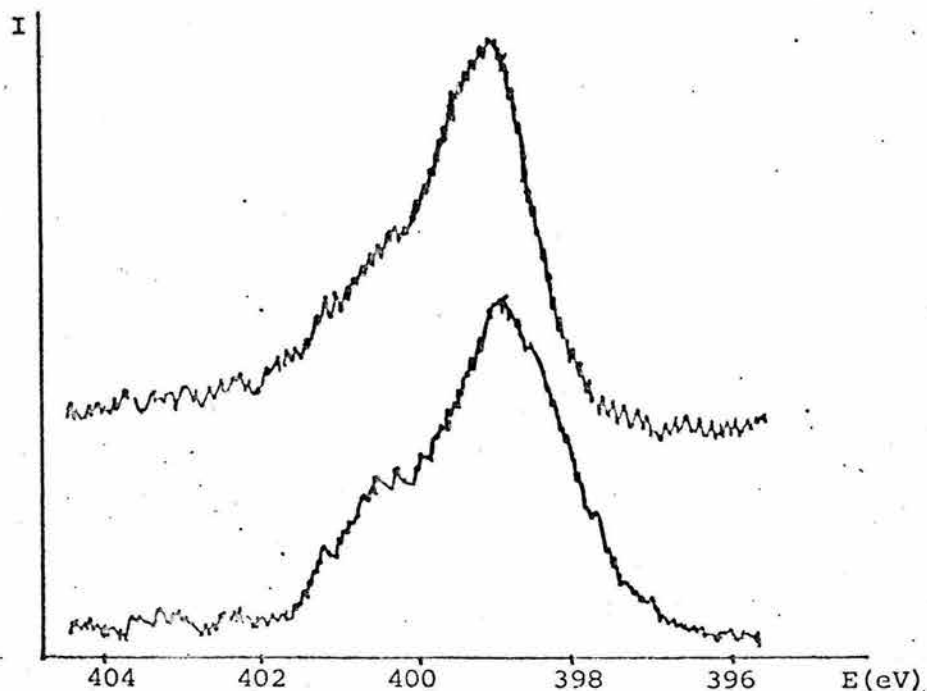
Compuestos	Niveles electrónicos			
	N1s	Ru3d _{5/2}	Ru3p _{3/2}	Otros
H ₂ PC ^(b)	400.5 ; 399.1			
H ₂ PC ^(c)	400.6 ; 399.2			
[Fe(PC) (pi) ₂] · pi	400.3 ; 399.3			709.4 (Fe 2p _{3/2})
[Ru(PCCl) (pi) ₂] · 4pi	400.5 ; 398.7	281.1	462.2	
[Ru(PCCl) (an) ₂] · 6,5an	400.8 ; 399.0	281.0	462.8	
[Ru(PCCl) (PØ) ₃] ₂	399.4	281.2	462.7	131.8 (P 2p)
[Ru(PC) (pi) ₂] · pi	400.7 ; 399.1	281.0	462.5	
[Ru(PC) (pic) ₂] · pic	400.4 ; 399.0	281.0	462.7	

(a) Estándar: Energía de unión de electrones del nivel C1s (285.0 eV).

(b) Muestra de origen comercial.

(c) Muestra de origen comercial sometida al tratamiento general de purificación.

Las Figs. 13 y 14 contienen algunos espectros fotoelectrónicos de rayos X de dos de los complejos analizados.



Espectros fotoelectrónicos de rayos X de los complejos --
 $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}$ (trazo superior) y $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{an})_2] \cdot 6,5\text{an}$
 (trazo inferior). Región del nivel N1s.

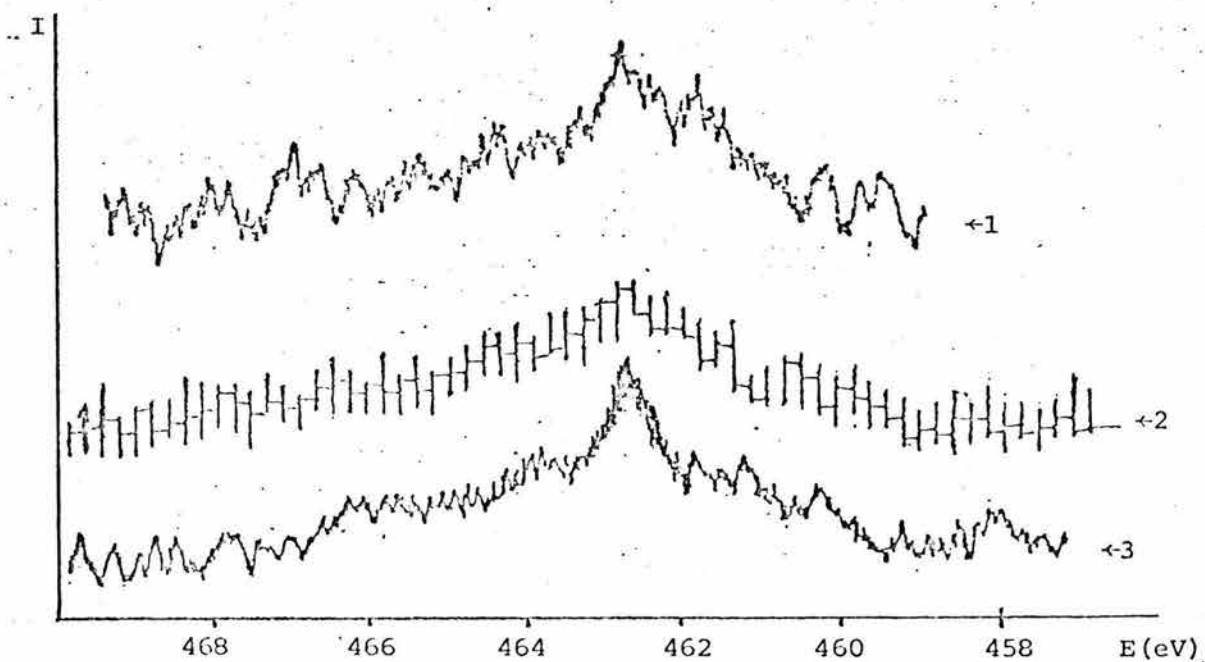


Fig.13. Espectros fotoelectrónicos de rayos X de los complejos $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}$
 (1, registro automático) y $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{an})_2] \cdot 6,5\text{an}$ (2 y 3, registros manual
 y automático). Región del nivel $\text{Ru}3p_{3/2}$.

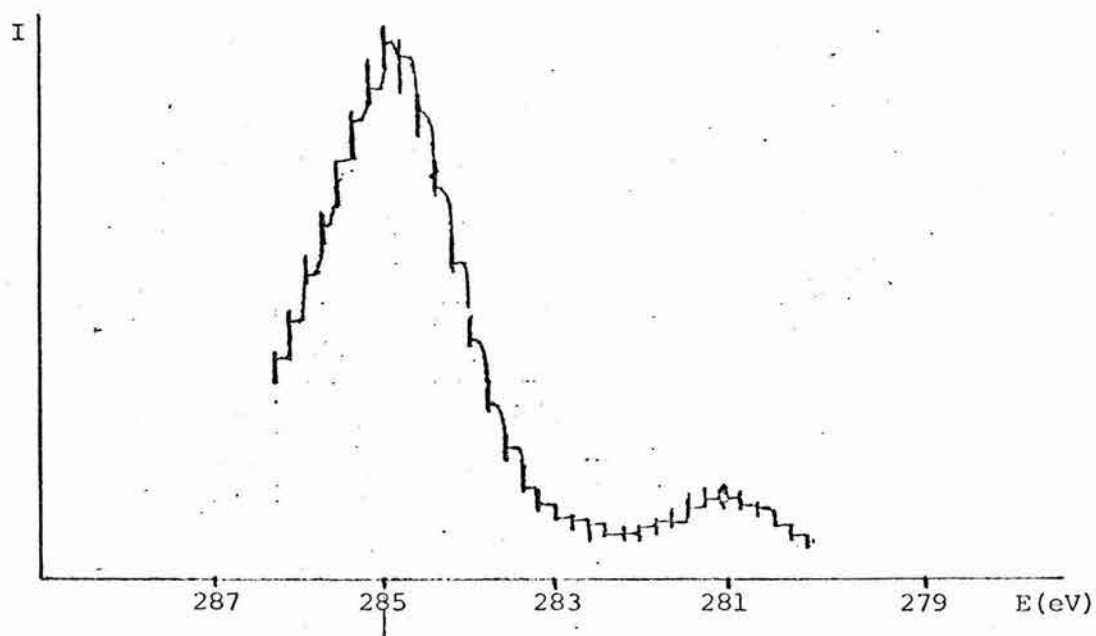
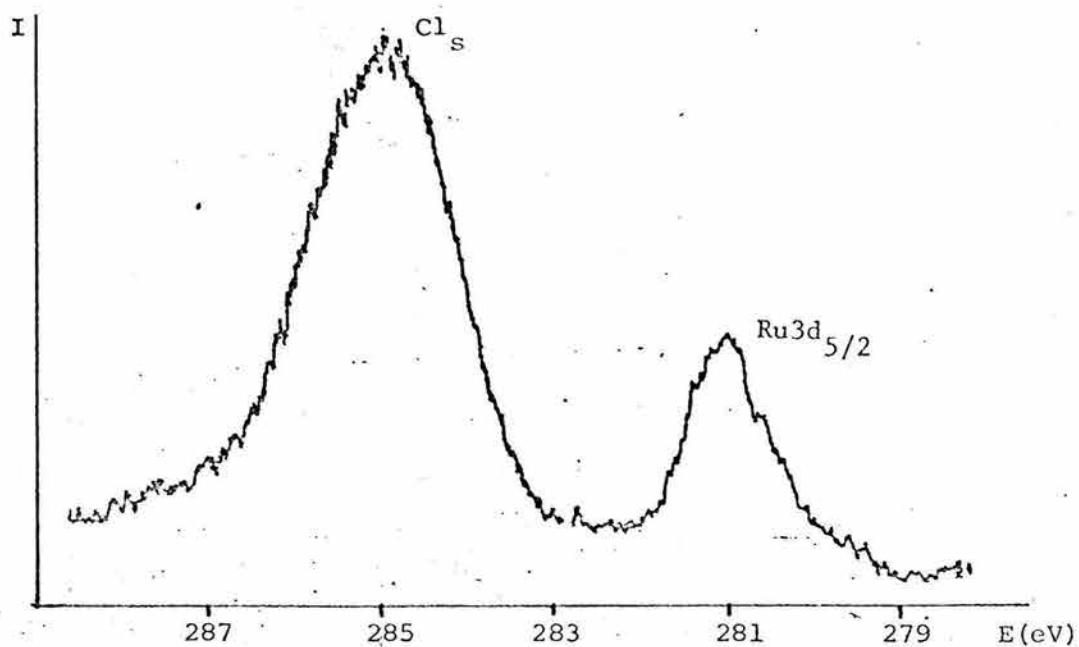


Fig.14. Espectros fotoelectrónicos de rayos X de los complejos $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}$ (trazo superior con registro automático) y $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{an})_2] \cdot 6.5\text{an}$ (trazo inferior con registro manual). Región de los niveles Cl_s y $\text{Ru}3d_{5/2}$.

2.7. Espectrometría de masas.

En la etapa de elaboración de la estrategia para resolver el problema fundamental que se planteó en la sección 1.2, se decidió recurrir a esta técnica en vista de la reconocida correlación que existe entre la estructura de las -- más diversas moléculas y sus respectivos espectros de masas. (115)

Aunque el análisis de ftalocianinas metálicas por espectrometría de masas conlleva dificultades muy serias, ciertos autores que han dispuesto de la instrumentación adecuada o que le han hecho adaptaciones necesarias, han conseguido resultados positivos al estudiar algunos compuestos de la misma familia, entre los que se encuentran los siguientes: $[\text{Cu}(\text{PC})]$; $[\text{Cu}(\text{PCCl}_x)]$ ($x = 1, 4, 6, 8, 12$); $[\text{Cu}(\text{PCCl}_x\text{Br}_y)]$ ($x = 8.5; 3.6; 0.6$; $y = 7.2; 11.4; 15.0$; respectivamente); $[\text{Cu}(\text{PCR}_8)]$ ($R = -\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$; $-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$; $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$; $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$); $[\text{ClM}(\text{PC})]$ ($M = \text{Al}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Y}$); $[\text{Br}_3\text{M}(\text{PC})]$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) y ---- $[\text{CrO}(\text{PC})]$. (116-121)

Analizando las particularidades de la fragmentación de compuestos como -- $[\text{Cu}(\text{PC})]$, $[\text{Cu}(\text{PCCl})]$ y $[\text{ClAl}(\text{PC})]$ se encuentra que sus patrones son inconfundibles y por lo tanto, en el caso de las ftalocianinas de rutenio, monocloradas y sin cloro, se puede suponer que los complejos hexacoordinados del tipo ---- $[\text{Ru}(\text{PC})\text{L}_2]$, $[\text{Ru}(\text{PCCl})\text{L}_2]$ o $[\text{ClRu}(\text{PC})\text{L}]$ deben exhibir espectros de masas distintos y característicos de cada compuesto.

Para el presente estudio se seleccionaron dos complejos, $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}$ y el que se ha venido formulando en forma provisional como $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$. Ambos fueron investigados recurriendo a dos procedimientos para inducir la fragmentación y la producción de iones positivos: el clásico, de impacto electrónico (115) y uno novedoso, de bombardeo con átomos rápidos, diseñado para compuestos

termolábiles o no volátiles. (122-124)

Los espectros de masas de impacto electrónico fueron obtenidos en el Instituto de Compuestos Organometálicos, de Moscú, U.R.S.S... Las muestras de las --ftalocianinas se disolvieron en piridina y β -picolina y las soluciones se evaporaron a sequedad en un muestreador de platino que se calentaba haciéndole pasar corriente eléctrica. Los productos gaseosos que se desprendían del muestreador hacia la cámara de ionización del espectrómetro fueron bombardeados con un haz de electrones con energía de 70 eV. Los espectros no se interpretaron en --virtud de que la región que se extiende hasta 250-300 Dalton aparece completamente poblada de señales, debido probablemente, a la degradación térmica de los complejos. Entre 300 y 900 Dalton no se observa ninguna señal.

Los espectros de masas de bombardeo con átomos rápidos se obtuvieron en la Escuela de Medicina de la Universidad Johns Hopkins, de Baltimore, Maryland, --EUA. Ambas muestras se suspendieron en tioglicerina, éter dimetílico de tetraetilenglicol y dietanolamina, que se usaron como matrices, y las suspensiones --se bombardearon con un haz de átomos neutros de Xe, con energía de 8 keV. --Se registraron los espectros generados por el bombardeo de las suspensiones y --de las matrices puras, y en ningún caso se hicieron aparentes diferencias notables entre ambos grupos de gráficas. Lo anterior indica que las muestras de --ftalocianinas no fueron separadas de la matriz y que, por lo tanto, no dieron --lugar a la aparición de señales en los espectros. (Cf. Figs. 15 y 16).

Los resultados de ambos estudios no arrojaron información alguna y se espera en el futuro, si se consigue el apoyo necesario, recurrir a otras técnicas de excitación de espectros de masas.

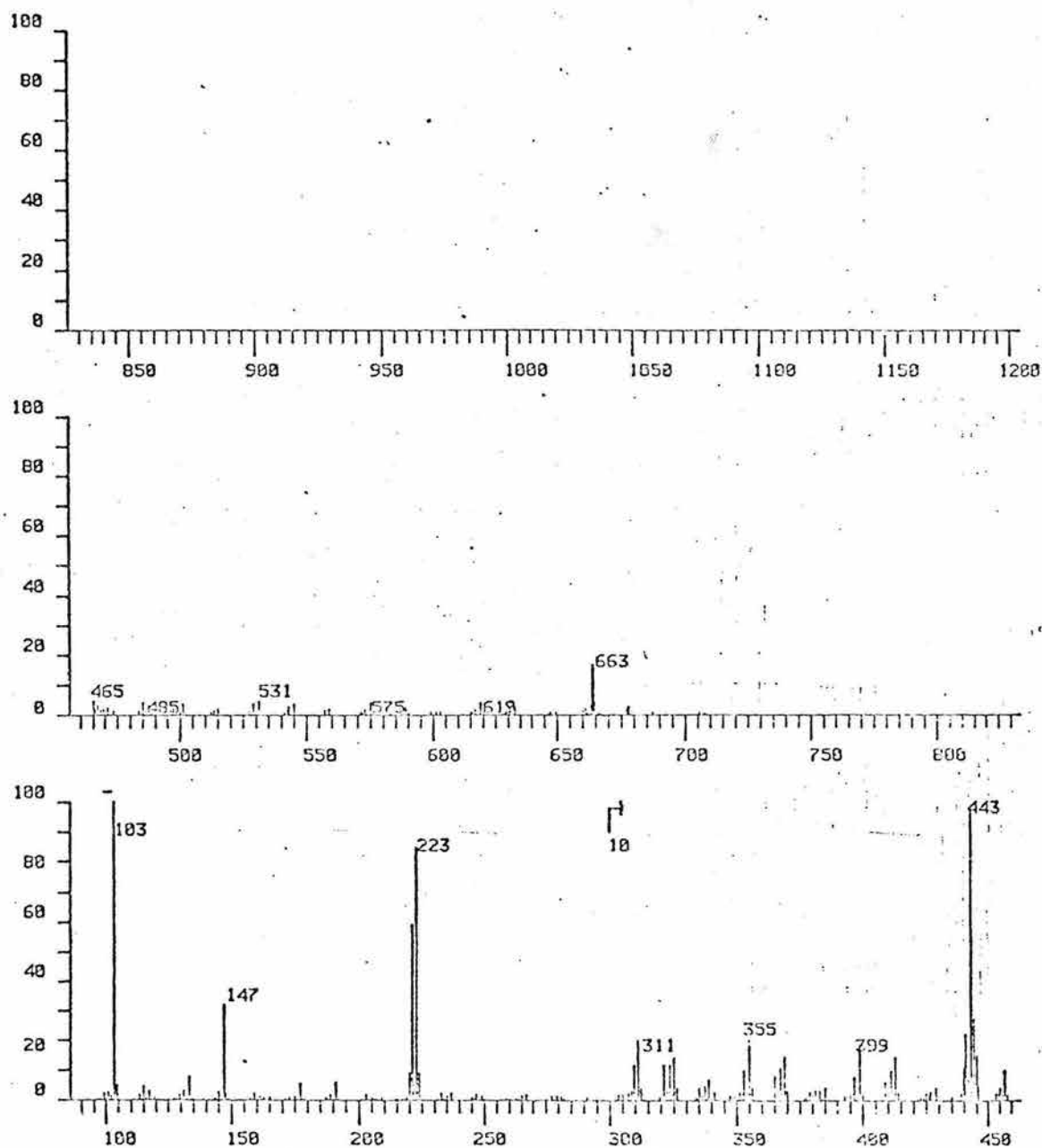


Fig.15. Espectro de masas de bombardeo con átomos rápidos (FAB MS), del complejo $[\text{Ru}(\text{PCl})_2(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$ suspendido en una matriz de éter dimetílico de tetraetilenglicol.

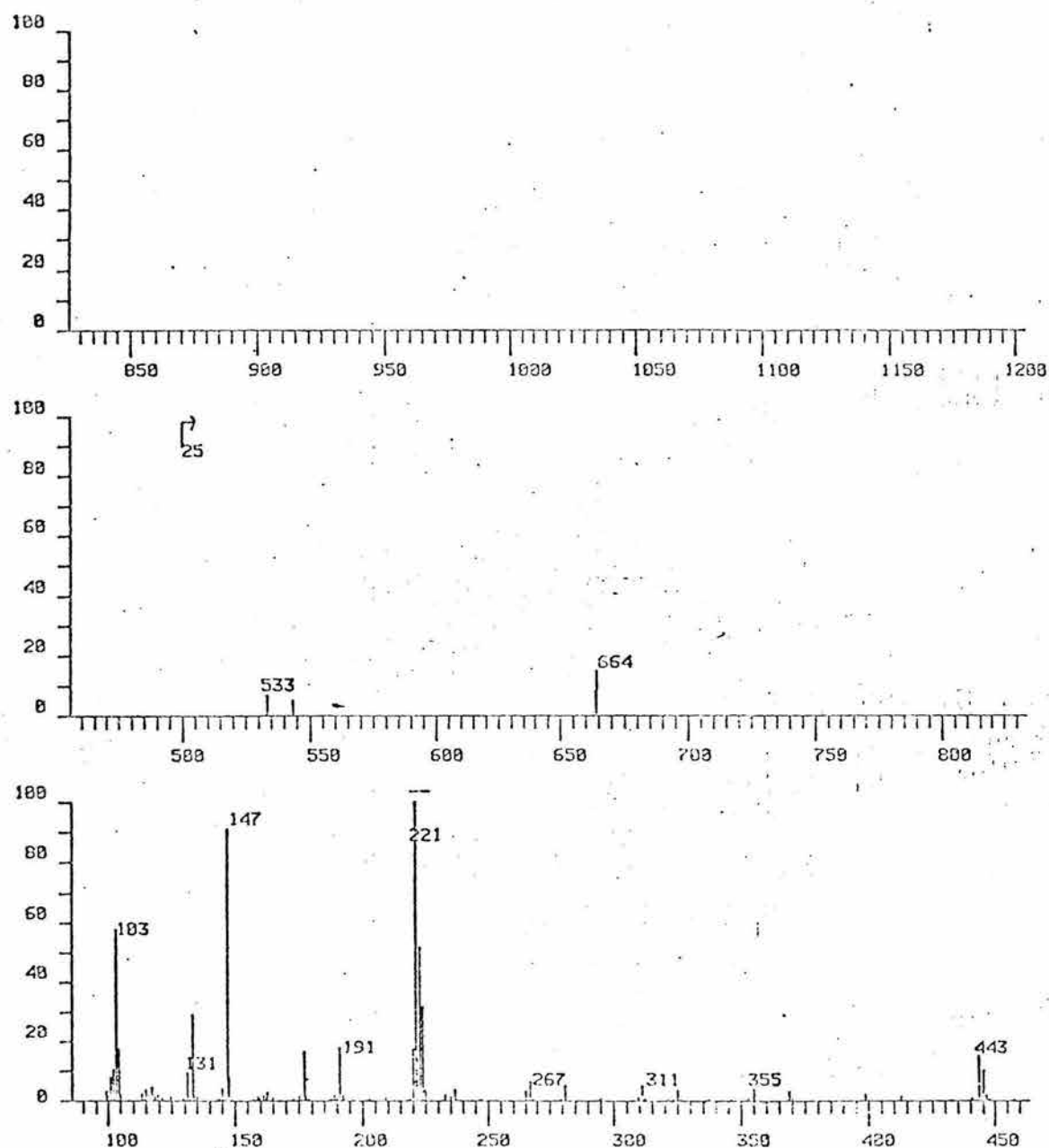


Fig.16. Espectro de masas de bombardeo con átomos rápidos, de éter dimetílico de tetraetilenglicol.

2.8. Reacciones de sustitución de ligantes y otras pruebas químicas.

En el diseño experimental que fue adoptado desde que se iniciaron los trabajos relacionados con esta investigación, se les asignó una importancia especial a ciertas pruebas químicas. Se partió del supuesto de que existía una correlación entre la estructura molecular de los complejos y sus propiedades químicas. Para seleccionar dichas pruebas se tomaron en consideración algunos hechos experimentales que se explican a continuación.

Se sabe que los complejos monoclorados de la ftalocianina que pueden aislarse en forma pura, recurriendo a procedimientos semejantes al descrito en la sección 2.1 de esta tesis, pertenecen a dos grupos; uno constituido por derivados del dianión monocloroftalocianinato, como $[M^{II}(PCCl)]$ ($M = Co, Cu, Zn, Pd$); (4,7,17) y otro que comprende a los derivados del dianión ftalocianinato y que contienen al cloro unido directamente al metal, como $[ClM^{III}(PC)]$ ($M = Al, Ga, In, Rh$) (7,8, 20,125).

También es conocido que algunas ftalocianinas de metales de transición muestran una marcada tendencia a la extracoordinación, para transformarse mediante tratamientos adecuados, de complejos tetracoordinados en complejos penta- o hexacoordinados, según sean las propiedades del metal central. En la literatura especializada se encuentran varios informes sobre la formación de complejos del tipo $[M(PC)L_2]$ por simple tratamiento de ftalocianinas tetracoordinadas $[M(PC)]$ o algunos derivados de éstas con diversas bases de Lewis. Se ha demostrado que es factible obtener compuestos del tipo $[M(PC)L_2]$ con $M = Fe$ y $L = an, an-d_7, -pi, pi-d_5, \gamma-pic, dmsO, dmsO-d_6, im, meim, Pbu_3, P(Obu)_3, pip, RNC$ ($R = bencilo$), thf ; $M = Cr, Mn$ y $L = pi$; $M = Co$ y $L = pi, \beta-pic$. (8,9,12,17,57,58,77,126-131)

Los compuestos hexacoordinados también pueden contener ligantes axiales distintos $[M(PC)L L']$ y para el presente trabajo es importante mencionar aquellos en los que L es algún halogenuro y L' una molécula de un disolvente donador, del tipo $[Br Al(PC)(pi)]$ y $[ClMn(PC)(pi)]$. (9)

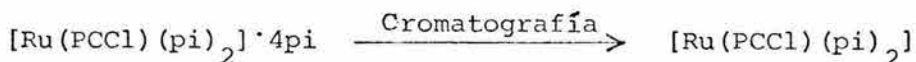
2.8.1. Reacción de complejos monoclorados con AgNO_3 en solución alcohólica, a la temperatura de reflujo.

Se hizo la reacción en solución etanólica de los complejos $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$ (formulación provisional) y $[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$ con AgNO_3 . Para hacer los experimentos se pesaron por separado 5mg de los complejos y 50mg de AgNO_3 . Se agregaron 50 ml de etanol a todos los recipientes y se calentaron ligeramente; el contenido de cada uno de ellos se centrifugó y se filtró. Se obtuvieron soluciones de color azul pálido de las dos ftalocianinas y soluciones incoloras de AgNO_3 ; todas transparentes. Se juntaron las soluciones de los complejos con las de AgNO_3 y se calentaron a reflujo durante 16 horas. Se observó lo siguiente:

- a) La solución de $[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$ se tornó ligeramente turbia.
- b) La solución de $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$ permaneció transparente.

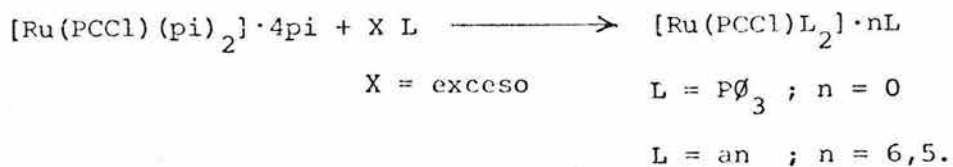
2.8.2. Cromatografía en columna de un complejo monoclorado.

Un compuesto, que presumiblemente era igual al 2.1.3.1. que se formuló como $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$ fue pasado por una columna cromatográfica, tal y como se explicó en la sección 2.1.3.4. Como resultado se obtuvo un complejo hexacoordinado que conserva el cloro.



2.8.3. Reacciones de substitución de ligantes.

El complejo 2.1.3.1 que se ha venido formulando como $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$ fue sometido, en condiciones como las estipuladas en las secciones 2.1.3.2 y 2.1.3.3, a reacciones de substitución de ligantes. Al cambiarse la piridina por trifenilfosfina y anilina resultan sendos complejos en los que se conserva el cloro.



3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

3.1. Síntesis

3.1.1. Complejos de rutenio

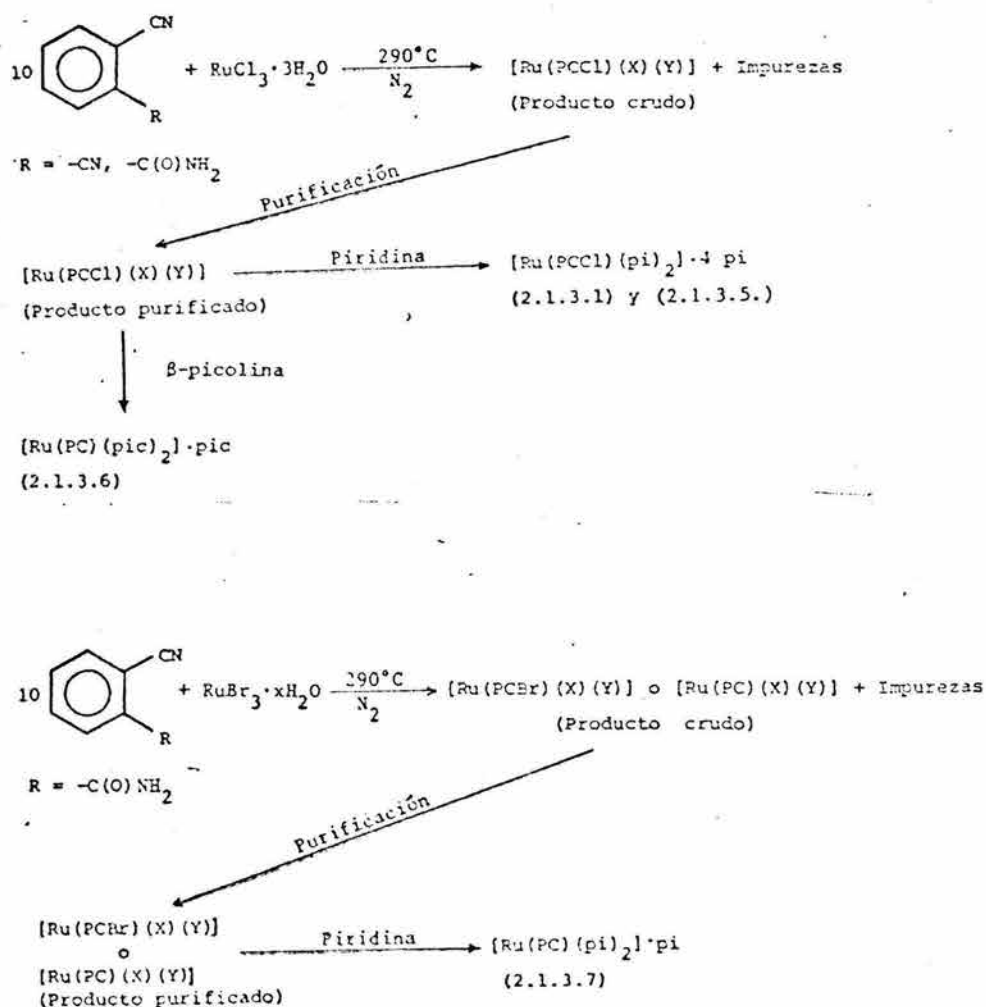
El procedimiento adoptado para la síntesis, purificación y aislamiento de los complejos metálicos con el ligante ftalocianinato, permite obtener compuestos de Ru que son de dos tipos, monoclorados y sin cloro.

Analizando los detalles de la obtención de los compuestos 2.1.3.1 y 2.1.3.5, es notable que si se usa o-cianobenzamida (IV) en lugar de o-ftalonitrilo (III) y se sigue la técnica preparativa descrita en la sección 2.1.1, sin ninguna otra variación, resultan derivados idénticos, si se juzga por los datos del análisis elemental y otras evidencias experimentales. La cualidad de ambos materiales como buenos formadores del ligante macrocíclico fue demostrada hace mucho tiempo y probada en un sinnúmero de síntesis. (2,3,7,9-11) Lo anterior sugiere que en las condiciones de obtención de las ftalocianinas, la o-cianobenzamida se deshidrata para luego transformarse en los mismos intermediarios que genera el o-ftalonitrilo y consecuentemente, en un mismo producto final, ftalocianina de rutenio monoclorada.

Los complejos de Ru sin cloro se obtuvieron mediante la introducción de cambios en el procedimiento general, cuidando que de un experimento a otro se modificara sólo una de las variables. Para aislar el complejo 2.1.3.6, -- $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})] \cdot \text{pic}$, se usó β -picolina en lugar de piridina y parece que dicho tratamiento fue suficiente para eliminar el cloro que estaba presente en el -- producto crudo. Es probable que hayan obrado efectos estéricos ya que la -- β -picolina es un ligante más voluminoso que la piridina.

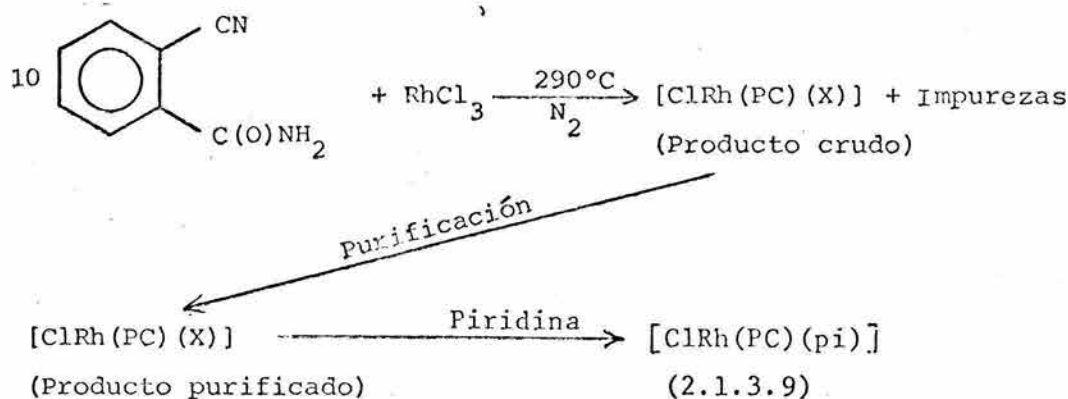
El compuesto 2.1.3.7, $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pi})_2]\cdot\text{pi}$, fue preparado como el 2.1.3.5, pero usando $\text{RuBr}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ en vez de $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Dicho cambio, dejando sin variación las demás condiciones, conduce a un complejo sin substitución en el macrociclo debido quizá a la diferencia en el tamaño de Cl y Br.

Todos estos hechos pueden resumirse en el esquema siguiente.



3.1.2. Complejos de rodio.

La aplicación rigurosa del procedimiento general de síntesis, con o-ciano benzamida (IV) y RhCl_3 como materiales de partida, produjo un complejo monoclorado, 2.1.3.9, que de acuerdo con una prueba química y otros datos, se formula como derivado de Rh(III) y del ligante PC^{-2} , con el cloro unido al metal y una molécula de piridina como segundo ligante axial $[\text{ClRh(PC)(pi)}]$. Dicha formulación esta acorde con observaciones previas de otros investigadores. (20,22) Este complejo sirve como modelo de una de las estructuras posibles de los complejos monoclorados de rutenio y precisamente en esto reside el interés que se tiene en él. Su preparación se hizo de acuerdo con el esquema siguiente.



3.1.3. Complejos de otros metales.

La purificación de una muestra de origen comercial de $[\text{Fe(PC)}]$ condujo al compuesto 1.2.3.10, $[\text{Fe(PC)(pi)}_2] \cdot \text{pi}$, que se usó como modelo de la estructura de las ftalocianinas de rutenio que no contienen cloro.

Los resultados de los experimentos preparativos de derivados de Pd y Os no fueron tan satisfactorios como los obtenidos en el caso de los complejos de Ru y Rh. Se deseaba obtener un compuesto como $[\text{Pd}(\text{PCCl})]$ ^(17,22) que modelara la otra estructura probable de los derivados monoclorados de rutenio, -- con el cloro unido al macrociclo, y un compuesto de osmio que por si mismo representaba gran interés, ya que con la única excepción de un complejo de --- Os(II) que se ha descrito satisfactoriamente, ⁽²⁸⁾ otros derivados de Os(VI), Os(IV) y Os(III), se han caracterizado de manera incompleta. ^(18,22,34) Se sabe, por los datos de estudios espectroscópicos, que las muestras de las ftalocianinas de Pd y Os que fueron aisladas, poseen un alto contenido de derivados metálicos y en el futuro se les dedicará mayor atención para completar su caracterización.

3.2. Análisis elementales.

La información numérica de los análisis químicos se usó para sugerir las fórmulas empíricas de los complejos. Se tuvo cuidado de escoger las mejores; apoyando las deducciones en el conocimiento detallado de la historia de cada muestra. Haciendo caso omiso de los ligantes axiales y las moléculas de solvatación, los complejos monoclorados de rutenio se pueden representar de dos maneras distintas: $\text{Ru}(\text{C}_{32}\text{H}_{15}\text{ClN}_8)$ o $\text{ClRu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)$. La diferencia en el contenido de hidrógeno entre ambas formulaciones es de 0.15% y menor que las diferencias obtenidas en promedio al hacer determinaciones paralelas de %H para tres complejos (0.13; 0.42 y 0.40%. Cf. Tabla III). De manera que el puro análisis elemental, considerado en forma aislada, no es suficiente -- para discriminar a una de las dos representaciones.

Los análisis químicos y la reconocida capacidad del Ru(II) para formar complejos octaédricos sugieren que los compuestos no clorados, que fueron aislados de β -picolina y piridina, se pueden formular como $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{PC})\text{L}_2] \cdot \text{L}$. -- Dicha descripción es unánime entre todos los investigadores que han estudiado los mismos objetos. (19,22,25,26,30)

Otro de los complejos de Ru(II) sin cloro, el que contiene una molécula de trifenilfosfina como ligante axial, podría ser un caso, más bien raro en la química del Ru, pero no tan raro en la química de las ftalocianinas, de un compuesto pentacoordinado, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{PC})\text{P}\phi_3]$ con estructura de pirámide cuadrada. Desafortunadamente, ni en este, ni en ningún otro caso, ha sido posible obtener cristales de un tamaño adecuado para estudios por difracción de rayos X que pudieran confirmar las suposiciones que se hacen sobre el arreglo espacial de las partes constitutivas de las moléculas.

Los datos sobre el complejo de rodio son consistentes con su formulación como derivado de Rh(III) con el cloro coordinado al metal, sugerencia que ha sido hecha con anterioridad (20,22), y con una molécula de piridina como segundo ligante axial $[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$. Esta descripción del complejo hexacoordinado esta de acuerdo con la de otros autores que han sintetizado ftalocianinas de rodio análogas. (132)

El complejo de Fe(II) preparado con $[\text{Fe}(\text{PC})]$ de origen comercial puede formularse razonablemente como $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$.

Los datos de los análisis químicos elementales permitieron hacer alguna inferencia cuando se usaron conjuntamente con la información arrojada por otros estudios o con nociones fundamentales de la química, expuestas en mono-

grafías o en otras fuentes. Oportunamente se indicará como se elaboraron tales inferencias.

3.3. Pruebas químicas.

3.3.1. Reacción de ftalocianinas monocloradas de Rh y Ru con AgNO_3

La diferencia observada en el comportamiento de los complejos monoclorados 2.1.3.1 (de Ru) y 2.1.3.9 (de Rh) cuando fueron tratados con AgNO_3 sugiere - que las propiedades de enlace del cloro son distintas en uno y otro compuestos.

El complejo de rodio contiene al ion cloruro coordinado axialmente con el metal y reacciona con AgNO_3 para producir AgCl que provoca la turbidez de la solución etanólica; mientras que el complejo de rutenio contiene un átomo - de cloro que es inerte, al menos con relación a esta reacción. En la literatura especializada hay suficientes evidencias sobre la reactividad de aniones de halógenos, coordinados con varios metales, en compuestos de la misma clase; y sobre el carácter relativamente inerte del cloro unido en forma covalente a un átomo de carbono de los anillos de benceno del macrociclo. Se ha probado - que complejos del tipo $[\text{ClM}(\text{PC})]$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Rh}$) reaccionan con ácido sulfúrico para formar sulfatos ácidos $[(\text{HSO}_4)_\text{M}(\text{PC})]$. (7,8,20) Mientras que -- otros que contienen dos átomos de cloro con propiedades de enlace diferentes y que se han formulado como $[\text{ClM}(\text{PCCl})]$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ru}, \text{Ir}$), con un anión cloruro coordinado con el metal y un átomo de cloro unido en forma covalente al macrociclo; al ser tratados con H_2SO_4 concentrado forman sulfatos ácidos por substitución del cloro coordinado, pero que conservan al que está unido al macrociclo $[(\text{HSO}_4)_\text{M}(\text{PCCl})]$. (7,8,21)

Estos hechos que demuestran el carácter lábil del anión cloruro coordina

do con metales y el relativamente inerte del cloro del dianión monocloro-ftalocianinato, y el resultado del experimento mencionado en el encabezado, sugieren que el cloro del complejo de Ru es inerte y que por lo tanto podría localizarse en el macrociclo.

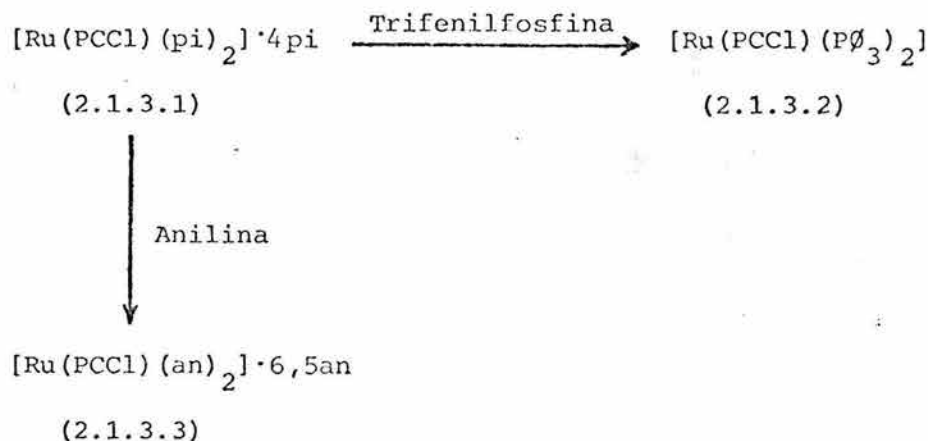
3.3.2. Cromatografía en columna.

El resultado de este experimento puede interpretarse de manera sencilla como la transformación de un complejo solvatado, en el compuesto $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2]$ no solvatado y que contiene dos moléculas de piridina en la esfera de coordinación. La conservación de las dos moléculas de piridina sugiere que dicha base está coordinada axialmente y que satura, junto con el ligante dianiónico -tetradentado, las seis posiciones de coordinación del Ru en complejos octaédricos o pseudooctaédricos como $\text{trans} - [\text{RuL}_4\text{L}'_2]$. En otras palabras, el resultado del presente experimento parece indicar que el cloro no está coordinado al metal y que podría formar parte del ligante macrocíclico, que en tal caso sería el dianión monocloro-ftalocianinato, PCCl^{2-} .

3.3.3. Reacciones de sustitución de ligantes.

Las observaciones a este respecto indican que, haciendo caso omiso de las moléculas de solvatación, un complejo hexacoordinado monoclorado de rutenio se transforma en otros del mismo tipo, por sustitución de dos ligantes axiales, dejando sin cambio otras partes del sistema molecular, como el ligante macrocíclico tetradentado que está coordinado ecuatorialmente. De manera que las bases de Lewis envueltas en el estudio compitieron por dos posiciones de coordinación, ninguna de las cuales estaba saturada por el cloro. Se puede suponer que el átomo del cloro es parte constitutiva del ligante macrocíclico que -

no sufrió ninguna transformación en estos experimentos. Los hechos observados pueden representarse de la manera siguiente.



3.4. Inferencias a partir de pruebas químicas.

Todos los resultados discutidos hasta ahora en las secciones de la 3.1 a la 3.3, y que tienen que ver con aspectos puramente químicos, como síntesis, análisis y diversas transformaciones; se pueden usar, ya en este momento de la discusión, para hacer algunas inferencias, si al mismo tiempo se toma en cuenta el conocimiento adquirido al estudiar objetos relacionados que contienen otros metales. Las conclusiones se pueden elaborar por la gran semejanza que hay entre los compuestos obtenidos para la presente investigación y los sintetizados por otros autores. Tal semejanza es real y muy cercana, y no casual o aparente y los síntomas comparados son muchos y de primera importancia.

Las características que son comunes entre objetos conocidos con detalle y los menos conocidos del presente trabajo, así como las propiedades que se trasladarán de los primeros a los segundos en una operación lógica de transducción, se mencionarán a continuación.

3.4.1. Ftalocianinas de Ru, sin cloro.

En la literatura se han descrito con mucho detalle compuestos del tipo $[M^{II}(PC)L_2]$ ($M=Cr, Fe, Co$)^(54,55,76,126,130,133,134) que, sin lugar a dudas, tienen propiedades de derivados de la ftalocianina. Los análisis químicos permitieron encontrar fórmulas empíricas congruentes con las razones M^{II}/PC^{2-} 1:1 y M^{II}/L 1:2; que sugieren, conociéndose la capacidad de los metales $Cr^{II}, Fe^{II}, Co^{II}$ para formar complejos hexacoordinados octaédricos o pseudooctaédricos,^(80,81) que los productos obtenidos contienen al ligante tetradentado PC^{2-} coordinado ecuatorialmente y a los dos ligantes L coordinados axialmente a un átomo de Cr, Fe o Co . El fenómeno de la extracoordinación en ftalocianinas de metales de transición ha sido probado por métodos absolutos, difracción de rayos X por monocristales, en el caso de los complejos $[M^{II}(PC)L_2]$ ($M=Fe, Co; L=\gamma$ -picolina)⁽¹³⁵⁾ y $[Os(PC)(CO)(pi)]$.⁽²⁸⁾ Los resultados de dichos estudios, aparte de demostrar directamente la formación de los complejos hexacoordinados, confirmaron la presencia en éstos del ligante macrocíclico PC^{2-} .

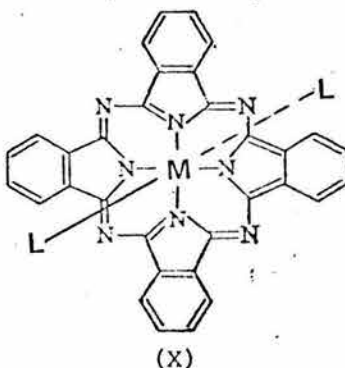
El procedimiento de síntesis de todos los complejos aislados para el presente estudio, y que también exhibieron propiedades de derivados metálicos de la ftalocianina, es comparable, con la consiguiente variación de la fuente del metal central, al seguido por los autores que obtuvieron compuestos como los citados al principio de esta sección. El análisis elemental de dos de los complejos de Ru que no contienen cloro, $[Ru(PC)(pi)_2] \cdot pi$ y

$[Ru(PC)(pic)_2] \cdot pic$, pone de manifiesto las siguientes razones: Ru/PC^{2-} 1:1 y Ru/L 1:3. Por otro lado, se sabe con certeza que el $Ru(II)$ puede formar complejos hexacoordinados, octaédricos o pseudooctaédricos.

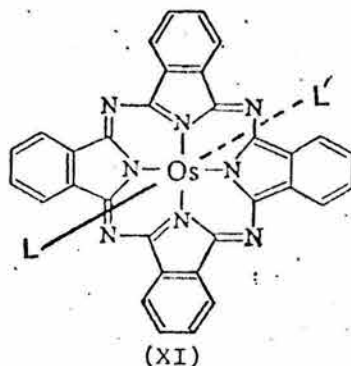
La comparación de los complejos $[M^{II}(PC)L_2]$ ($M=Cr, Fe, Co$) con los de Ru $[Ru(PC)(pi)_2] \cdot pi$ y $[Ru(PC)(pic)_2] \cdot pic$, revela su semejanza por los siguientes síntomas:

- Porque se obtuvieron por un procedimiento que es prácticamente estándar.
- Porque exhiben propiedades físicas, de color principalmente, que son características de derivados metálicos de la ftalocianina.
- Porque poseen metales capaces de formar complejos hexacoordinados.
- Y porque los análisis químicos arrojaron resultados que hacen razonable suponer que por cada átomo de $M(II)$ o $Ru(II)$ hay un dianión PC^{2-} y dos moléculas L coordinadas axialmente. (La tercera molécula L en los complejos de Ru deberá estar fuera de la esfera de coordinación, precisamente en la red cristalina).

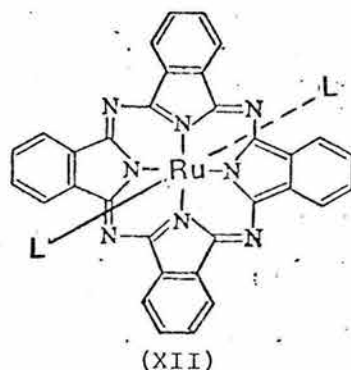
Entonces se puede sugerir como evento probable que los complejos de Ru -- tengan una composición y estructura semejante a la que se ha encontrado por métodos absolutos para los compuestos $[M^{II}(PC)L_2]$ y $[Os(PC)(CO)(pi)]$, con la sólo diferencia de una molécula de L en la red cristalina de los derivados de Ru. Dichas estructuras, con aproximación hasta la esfera de coordinación, se representan a continuación (X-XII).



$M=Fe, Co$; $L=4\text{-Picolina}$



L=Piridina; L'=CO



L=Piridina, 3-Picolina

3.4.2. Ftalocianinas monocloradas de Ru .

La formación de derivados metálicos del dianión monoclороftalocianinato PCCl^{2-} es un hecho conocido desde que se originó el campo de investigación. Los primeros compuestos aislados fueron $[\text{M}^{\text{II}}(\text{PCCl})]$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pd}$) (4,7,17) y otros relacionados como $[\text{ClAl}(\text{PCCl})]$ y $[\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{PCCl})]$ (7). La existencia del dianión PCCl^{2-} en el complejo $[\text{Cu}(\text{PCCl})]$ ha sido demostrada con evidencias químicas que se pueden considerar concluyentes. Se ha probado que el cloro unido al macrociclo es inerte y que se conserva en derivados del ácido ftálico cuando el complejo $[\text{Cu}(\text{PCCl})]$ se somete a la acción de ácido nítrico caliente, (4) o en el macrociclo entero cuando derivados del tipo $[\text{ClM}^{\text{III}}(\text{PCCl})]$ -- ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ru}, \text{Ir}$) son tratados con otros agentes químicos, como ácido sulfúrico concentrado para transformarlos en sulfatos ácidos $[\text{HSO}_4\text{M}^{\text{III}}(\text{PCCl})]$. (7,8,21)

El análisis químico de $[\text{Cu}(\text{PCCl})]$ justifica plenamente dicha formulación y los resultados muestran que con mucha aproximación se cumple la razón $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{PCCl}^{2-}$ 1:1. (4)

En la sección 3.3 (pp. 80-82) se explicó de que manera se obtuvieron pruebas del carácter inerte del cloro contenido en el complejo $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$ (2.1.3.1.) y se argumentó porque conservan el átomo de halógeno los derivados $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{P}\phi_3)_2]$; $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{an})_2] \cdot 6,5\text{an}$ y $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2]$, que se han identificado con números que van del 2.1.3.2 al 2.1.3.4. Los datos del análisis químico cuantitativo y la historia comparada de las muestras sintetizadas, permiten concluir que el compuesto 2.1.3.5 es idéntico al 2.1.3.1, mencionado en primer lugar al inicio de este párrafo, y que por lo tanto también contiene cloro inerte. Los análisis químicos elementales revelan que en estos cinco complejos se cumple una razón $\text{Ru}/\text{PCCl}^{2-}$ de 1:1 y razones Ru/pi de 1:6 y 1:2; $\text{Ru}/\text{P}\phi_3$ de 1:2; y Ru/an de 1:8,5.

En el caso de los derivados monoclorados de rutenio también es posible efectuar algunas inferencias si se hace la comparación con objetos que son similares, de la manera que se detalla a continuación. Las ftalocianinas monocloradas de Ru son semejantes a los compuestos $[\text{M}^{\text{II}}(\text{PCCl})]$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ y Pd), $[\text{ClM}^{\text{III}}(\text{PCCl})]$ y $[\text{HSO}_4\text{M}^{\text{III}}(\text{PCCl})]$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ru}, \text{Ir}$):

- a) Por su modo de preparación, hasta antes del tratamiento de los complejos monoclorados de Ru con diversas bases de Lewis como piridina, trifenilfosfina y anilina.
- b) Por sus propiedades de color.
- c) Porque contienen un átomo de cloro que es inerte.

d) Porque el análisis químico pone de manifiesto que por cada átomo de M o Ru hay un ligante macrocíclico dianiónico.

Tomando en cuenta tal semejanza se puede sugerir con un buen grado de probabilidad que las ftalocianinas monocloradas de rutenio también contengan al dianión monocloroftalocianinato PCCl^{2-} que se sabe, o se acepta tácitamente, es parte constitutiva de complejos como $[\text{M}^{\text{II}}(\text{PCCl})]$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pd}$), $[\text{ClM}^{\text{III}}(\text{PCCl})]$ y $[\text{HSO}_4\text{M}^{\text{III}}(\text{PCCl})]$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ru}, \text{Ir}$).

3.5. Espectroscopía vibracional.

3.5.1. Atribuciones en la región de 4000 a 1700cm^{-1} .

(Cf. Tabla IV).

3.5.1.1. Vibraciones de tensión $\nu(\text{CH})$ de sistemas aromáticos.

El multiplete muy débil con máximos cercanos a 3106 , 3065 , 3058 y 3049cm^{-1} , que aparece en los espectros de todos los complejos estudiados, sin excepción; se puede atribuir a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CH})$ de los sistemas aromáticos contenidos en los compuestos, tales como los ligantes macrocíclicos y los ligantes axiales, piridina, piridina- d_5 , β -picolina y anilina. Dicha asignación, que en el caso del ligante macrocíclico PC^{2-} ha sido verificada de manera empírica por comparación de los espectros de $[\text{Cu}(\text{PC})]$ y $[\text{Cu}(\text{PCCl}_{16})]$,⁽⁴⁷⁾ es unánimemente aceptada para los mismos enlaces en objetos de la misma familia y en otros sistemas aromáticos de tipo diverso.^(46,47,49-52,60)

3.5.1.2. Vibraciones de tensión $\nu(\text{NH})$

El complejo 2.1.3.3 que contiene anilina exhibe una señal muy débil a --

3426 cm^{-1} , dentro del intervalo en el que se observan las vibraciones de tensión $q(\text{NH})_a$ y $q(\text{NH})_s$ para aminas primarias^(49-51,60) y se puede sugerir que tiene su origen en las vibraciones de $-\text{NH}_2$ de las moléculas de anilina de la red cristalina. La atribución de los otros dos máximos también muy débiles a 2919 y 2848 cm^{-1} , a las vibraciones $q(\text{NH})_a$ y $q(\text{NH})_s$ respectivamente, del grupo $-\text{NH}_2$ de la anilina coordinada es menos segura, pero parece razonable si se considera que por efecto de la coordinación, el enlace NH se va a debilitar y las frecuencias de las vibraciones de tensión de $-\text{NH}_2$ tienen que desplazarse hacia la región de más baja energía. Los resultados anteriores pueden parangonarse con los obtenidos para una serie de complejos $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_n$, que prueban la existencia de dicho efecto de coordinación, que se traduce en el desplazamiento de las frecuencias de las vibraciones de tensión $q(\text{NH})_a$ y $q(\text{NH})_s$ del NH_3 , desde 3444 y 3337 cm^{-1} , hasta otros valores mas bajos; por ejemplo: 3330 y 3195 cm^{-1} , en el caso de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.⁽¹³⁶⁾

3.5.1.3. Vibraciones de tensión $q(\text{CH})$ de $-\text{CH}_3$.

El doblete muy débil con máximos a 2960 y 2945 cm^{-1} , que se nota en el espectro del complejo 2.1.3.6 que contiene β -picolina, se puede asignar, sin lugar a dudas, a las vibraciones de tensión $q(\text{CH})$ del grupo $-\text{CH}_3$. Cerca de 2972 cm^{-1} también se puede distinguir una señal, pero fue tan débil que su posición no se fijó con precisión. Ambas señales, el doblete y esta última, se encuentran en la región comprendida entre 2970 y 2870 cm^{-1} , que es la que se reconoce como característica de las vibraciones $q(\text{CH})_a$ y $q(\text{CH})_s$ del grupo $-\text{CH}_3$ en una gran variedad de compuestos.^(49-51,60)

3.5.1.4. Vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$.

La presunción sobre la formación del complejo 2.1.3.13, con CO coordinado axialmente al rutenio, se apoyó fuertemente en los datos de la espectroscopía vibracional. Dicho complejo mostró una señal múltiple, hecho que quizá se origine en efectos del estado sólido, con máximos a 1970, 1963, 1957 y 1924 cm^{-1} , localizada justamente en la región de la vibración de tensión $\nu(\text{CO})$ coordinado en forma terminal con diversos metales. (51,80,136-138) Recientemente se caracterizaron los compuestos relacionados, $[\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})(\text{CO})\text{L}]$ ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$; L = tetrahidrofurano, piridina), y se encontró que los espectros vibracionales de los complejos de rutenio muestran una señal fuerte a 1960 cm^{-1} (el de thf) y a 1965 cm^{-1} (el de piridina) que se atribuye a la vibración de tensión $\nu(\text{CO})$ del monóxido de carbono unido al rutenio; (28) de manera que la asignación del multiplete que aparece en el espectro del complejo 2.1.3.13, a la misma vibración, tiene un buen fundamento.

3.5.1.5. Vibraciones de tensión $\nu(\text{CD})$ de sistemas aromáticos.

La atribución del multiplete muy débil que presenta sus máximos a 2283, - 2269 y 2254 cm^{-1} , a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CD})$ en el complejo 2.1.3.14 que se aisló de piridina- d_5 , se verificó empíricamente por comparación de los espectros de este último con el del compuesto 2.1.3.10 que es del mismo metal, pero que contiene piridina común. Ambos espectros tienen señales en la región de la vibración de tensión $\nu(\text{CH})$ de los sistemas aromáticos, como se indicó anteriormente (Cf. 3.5.1.1), en vista de que contienen el mismo ligante macrocíclico PC^{2-} , y piridina común el 2.1.3.10; pero sólo el del complejo 2.1.3.14 acusa alguna absorción en la región de la vibración de tensión $\nu(\text{CD})$ que se localiza entre 2309 y 2254 cm^{-1} para diversos sistemas aromáticos substituídos

con deuterio, tales como $C_6D_6, C_7D_8, C_{12}D_{10}, C_{10}D_8, C_5D_5N$, etc. ⁽⁴⁹⁾ En particular, para C_5D_5N , se informa que los máximos de absorción correspondientes a las vibraciones de tensión $Q(CD)$ se localizan a 2293, 2272 y 2254 cm^{-1} , ⁽⁴⁹⁾ y se nota que su posición es muy cercana a la de las señales del complejo 2.1.3.14 - que se están discutiendo ahora, y que seguramente tienen el mismo origen.

3.5.2. Atribuciones en la región de 1700 a 400 cm^{-1} .

En esta región aparece la mayoría de las señales de absorción y se ha seguido un criterio, más que nada práctico, para hacer su presentación y, ahora también, para su discusión. La información ha sido clasificada de la siguiente manera:

- a) Las Tablas V y VI contienen los datos de posición e intensidad relativa de señales que pueden atribuirse a las vibraciones de la porción metal-ligante macrocíclico, excluyendo todas las demás.
- b) Las Tablas VII y VIII contienen datos del mismo tipo, pero que se asignan a vibraciones de los ligantes axiales o a las bases de Lewis que están en la red cristalina, fuera de la esfera de coordinación.
- c) Las Tablas IX y X contienen datos similares para señales originadas en interacciones moleculares en el estado sólido.

Los resultados del estudio, una vez que se discutan, se pueden usar para hacer nuevas inferencias.

3.5.2.1. Vibraciones de la porción metal-ligante macrocíclico.

Los espectros vibracionales de los derivados más simples de la ftalocianina, del tipo $[M^{II}(PC)]$, se han investigado detalladamente y los resultados obtenidos indican que en la región comprendida entre 1610 cm^{-1} , aproximadamente, y 400 cm^{-1} las características espectrales de las modificaciones polimórficas α y β se pueden considerar como una "huella digital" de cada compuesto y constituyen síntomas inequívocos sobre la formación del macrociclo, la naturaleza del metal y la modificación polimórfica. (52)

Una comparación cuidadosa de los espectros de complejos tetracoordinados, como $[M^{II}(PC)]$ ($M = \text{Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt}$), en sus modificaciones polimórficas α y β , (46, 47, 52, 53) con los de compuestos preparados para el presente estudio, pone de manifiesto algunas semejanzas y por su puesto diferencias debidas a variaciones importantes en la composición química, como la extracoordinación en posiciones axiales del metal o la inclusión en la red cristalina de moléculas idénticas a las coordinadas axialmente. Ahora se destacarán las semejanzas y diferencias y se hará la interpretación de los resultados arrojados por los estudios.

3.5.2.1.1. Diagnóstico de la asociación molecular en el estado sólido.

Los derivados metálicos de la ftalocianina que se identifican con los números 2.1.3.N (con $N=1, 6, 7, 10$ y 12) exhiben un grupo de bandas que por su posición e intensidad corresponden a las de la modificación β de complejos tetracoordinados $[M^{II}(PC)]$; mientras que los indentificados con los números 2.1.3.N (con $N=3, 8, 9, 11$ y 13) ostentan señales de absorción que están en correspondencia con los de la modificación α de los compuestos $[M^{II}(PC)]$. (Cf. Tablas V y VI y Ref. 52).

Los datos del estudio (Cf. Tablas IX y X) revelan la disparidad de las características espectrales entre los complejos de los dos grupos. En el marco de este trabajo no ha sido posible elaborar un modelo para explicar dichas divergencias, ni para hacer conclusiones respecto de las interacciones entre especies químicas adyacentes. No obstante, en forma tentativa, se puede sugerir que en cada grupo de sustancias hay arreglos específicos de moléculas que van a determinar las propiedades de simetría en el estado sólido, lo que a su vez influirá en las interacciones de especies vecinas y en los detalles finos de los espectros.

Hay algo que se puede afirmar categóricamente y que constituye una aclaración pertinente. Los compuestos aislados para el presente estudio, que exhiben el fenómeno de la extracoordinación; no son, ni por su composición química, ni por su estructura, idénticos a los tetracoordinados α -[M^{II}(PC)] o β -[M^{II}(PC)], y por lo tanto la disparidad entre los espectros de complejos del primer grupo (2.1.3.N.; N=1,6,7,10 y 12) y del segundo (2.1.3.N.; N=3,8,9,11 y 13), no puede ser exactamente del mismo origen que la divergencia entre las características espectrales de las modificaciones α y β de [M^{II}(PC)]. Lo único que se puede decir es que en las muestras sólidas de complejos con extracoordinación M(PC), similares a los del presente estudio, hay interacciones moleculares que probablemente son semejantes a las que existen en las modificaciones α o β de complejos tetracoordinados [M^{II}(PC)].

3.5.2.1.2. Diagnóstico de la porción M(PC)

Si se hace caso omiso de las bandas 9,12 y 19 (diagnóstico de β -[M^{II}(PC)]) y 8,11 y 14 (diagnóstico de α -[M^{II}(PC)]), las señales restantes de las Tablas V y VI se pueden considerar como la huella digital de M^{II}(PC), independientemente de la forma polimórfica.

Los resultados del estudio emprendido sobre complejos con extracoordinación, ponen de manifiesto que los espectros de éstos ostentan señales de absorción correspondientes vis-a-vis, a las que son comunes para las modificaciones α y β de $[\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})]$ y que tienen una alta significación para la caracterización del sistema metal-ligante ftalocianinato. La comparación de los datos sobre dichas señales, en compuestos $[\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) en sus modificaciones polimórficas α y β , con los del presente estudio, extraídos de las Tablas V y VI, revela la similitud de las características espectrales como se puede ver en la siguiente tabla.

Tabla XVIII. Comparación de los espectros vibracionales de α y β - $[\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})]$ ⁽⁵²⁾ con los de complejos del presente estudio. Posición del máximo, cm^{-1} .

No. de la banda	α - $[\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})]$	Complejos β - $[\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})]$	De este estudio
1	434-435	436-437	435.8-443.6
2	501-520	501-520	508.5-519.9
3	575 ^(a)	575	571.0-575.8
4	640-646	638-646	640.4-645.0
5	721-728	728-734	721.4-734.9
6	752-756	752-756	752.2-757.1
10	801-806	800-804	801.3-810.2
13	888-917	888-917	910.2-914.3
17	1060-1078	1059-1078	1064.9-1072.5
18	1086-1092	1078-1089	1089.9 ^(b)
20	1116-1122	1118-1123	1116.9-1129.1
21	1163-1165	1162-1165	1166.0-1171.5
23	1283-1291	1283-1291	1287.1-1290.5
26	1333-1335	1333-1335	1324.2-1331.0
27	1408-1438	1407-1428	1412.7-1421.6

No. de la banda	α -[M ^{II} (PC)]	β -[M ^{II} (PC)]	Este estudio
28	1454-1472	1451-1471	1443.6-1467.1
29	1480-1493	1480-1493	1475.6-1487.2
30	1481-1536	1482-1536	1484.6-1510.4
31	1586-1600	1584-1598	1581.7-1591.4
32	1609-1612	1608-1611	1602.4-1612.4

(a) Banda de posición fija

(b) Se aprecia en un sólo espectro y se enmascara en los demás.

La similitud de los datos de las dos primeras columnas la Tabla XVIII con los de la tercera sugiere que en los complejos α -[M^{II}(PC)], β -[M^{II}(PC)] y los preparados para este estudio, existen unidades estructurales semejantes cuyas vibraciones dan lugar a señales de absorción equivalentes.

Las investigaciones realizadas en diferentes épocas, encaminadas a la elucidación, por difracción de rayos X, de la estructura de complejos [M^{II}(PC)] -- (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, etc.)⁽¹³⁹⁻¹⁴¹⁾ han evidenciado la existencia del ligante -dianiónico, aproximadamente plano, PC²⁻ coordinado con el catión M^{II} que se localiza en una cavidad central, entre cuatro átomos de N (Fórmula II, p.1).

3.5.2.1.3. Utilización de algunas bandas para el diagnóstico del metal central en complejos relacionados.

De entre las bandas que se han presentado en la Tabla XVIII se destacan la 13, 17, 23 y 27-31, cuyos máximos son dependientes de la naturaleza de M^{II} en complejos α y β -[M^{II}(PC)]. Las variaciones en la posición del máximo son parti

cularmente notables en los casos de las bandas 13,27 y 30, y se ha sugerido usar tales señales para el diagnóstico de M. (52)

El análisis de los datos obtenidos en el presente estudio permite concluir que estas últimas bandas de absorción conservan su carácter de criterios para establecer la identidad de M: las ftalocianinas de Fe, Ru, Rh, Pd y Os que se aislaron en piridina tienen los tres máximos en posiciones distintas, como se puede ver en la Tabla XIX. Dicho análisis también pone en evidencia la influencia que ejercen los ligantes axiales sobre la $\tilde{\nu}_{\max}$ de las mismas señales. Para ilustrar este hecho importante se presenta la Tabla XX, que contiene datos para ftalocianinas de un mismo metal, Ru, con diversos ligantes axiales. Si se toma en cuenta que el instrumento usado para obtener los espectros vibracionales es de gran exactitud y precisión, la influencia de los diversos ligantes axiales en las posiciones de los máximos 13,27 y 30 es un hecho real y eso permite sugerir que dichas señales tienen su origen en modos vibracionales del fragmento de la porción metal-ligante macrocíclico que comprende al metal y otros átomos enlazados a él.

Tabla XIX. Bandas analíticas para el diagnóstico de M en ftalocianinas metálicas aisladas de piridina.

Metal contenido en el complejo	Número de la banda y posición del máximo, cm^{-1}		
	13	27	30
Fe	913.4	1421.6	1510.4
Ru (a)	913.1	1414.5	1484.6; 1490.8
Ru (b)	913.1	1414.5	1484.6; 1490.8
Rh	912.1	1418.2	1499.1
Pd	914.3	1420.7	1508.4
Os	910.5	1416.8	1487.3; 1489.1

(a) Muestra 2.1.3.1

(b) Muestra 2.1.3.7

Tabla XX. Influencia de los ligantes axiales en la posición de las bandas analíticas del Ru.

Ligante	Número de la banda y posición del máximo, cm^{-1}		
	13	27	30
pi	913.1	1414.5	1484.6;1490.8
pic	913.1	1414.5	1484.6;1490.8
an	913.4	1414.9	1493.1
$\text{P}\phi_3$	912.4	1413.9	1490.1
CO	910.2	1412.7	1487.8

3.5.2.2. Vibraciones de los ligantes axiales.

El fenómeno de la extracoordinación o coordinación axial de bases de Lewis a los átomos metálicos de las ftalocianinas, ha sido investigado profusamente por espectroscopía vibracional. Se ha notado que la coordinación de moléculas poliatómicas provoca un enriquecimiento de los espectros vibracionales, principalmente en la región en la que absorbe de manera característica la porción de los complejos constituida por el metal y el ligante macrocíclico, entre 1610 y 400 cm^{-1} . La mayoría de las señales adicionales tienen máximos que son dependientes de la naturaleza de los ligantes axiales y su origen se atribuye a los diversos modos vibracionales de las bases coordinadas. (54,57-59,126,143)

La observación exhaustiva de los espectros obtenidos al analizar las muestras del presente estudio, reveló que los complejos aislados de piridina y β -picolina y los preparados al substituir la piridina por trifenilfosfina y anilina; contienen un buen número de bandas, que como se aprecia en las Tablas VII y VIII tienen sus máximos muy cercanos a los de las señales más prominentes

de las bases libres. Como se nota en esas tablas, el patrón de absorción entre sacado es muy característico y es un síntoma fuerte de la presencia de las bases coordinadas.

3.5.2.2.1 Diagnóstico de la piridina y la β -picolina.

Los datos de la Tabla VII, que se obtuvieron al analizar a los derivados - de Fe, Ru, Rh y Os aislados de piridina, a uno de Ru aislado de β -picolina y a la piridina libre en estado líquido, ponen de manifiesto que en los espectros de los complejos hay bandas que por su posición corresponden a las más prominentes de la base libre y otras que no tienen sus equivalentes. De las primeras -- puede decirse que se originan en modos vibracionales de la base, que no se alteraron o se alteraron poco como resultado de la coordinación con el metal central, y de las segundas se puede afirmar que, probablemente, están relacionadas con modos vibracionales de la base, que se modificaron sensiblemente al producirse la extracoordinación (coordinación en las posiciones axiales).

En el curso de esta investigación fue posible verificar las atribuciones - para las vibraciones de deformación en el plano β (CCH) de la piridina y β -picolina. Se observó que todos los complejos aislados de dichas bases tienen en sus espectros cuatro señales en los intervalos 1478-1487, 1447-1441, 1218-1216 y 1158-1144 cm^{-1} (Cf, Tabla VII), que están ausentes en los espectros de -- β -[Fe(PC)] y [Fe(PC)(pi-d₅)x]. Esas señales, que aparecen a 1482.4, 1437.1, 1217.2 y 1146.8 cm^{-1} en el espectro de la piridina líquida se atribuyen a las vibraciones β (CCH).⁽⁴⁹⁾ De manera que es razonable asignar las cuatro bandas de absorción citadas, que están presentes en los espectros de todos los comple

jos aislados de piridina y β -picolina, a las vibraciones de deformación en el plano $\beta(\text{CCH})$ de las bases coordinadas axialmente y de sus moléculas localizadas en la red cristalina.

La consistencia del patrón de absorción presentado en la Tabla VII, y que contiene datos para cinco derivados aislados de piridina y uno de β -picolina, permite concluir que él es muy característico y que por lo tanto se puede usar para el diagnóstico de las bases coordinadas axialmente y de las moléculas de éstas que se encuentran en la red cristalina. (Cf. Ref. 54,57-59,126).

La extracoordinación de bases como la piridina y γ -picolina ha sido demostrada por métodos absolutos para complejos como $[\text{Os}(\text{PC})(\text{CO})(\text{pi})]$ y $[\text{Co}(\text{PC})(4\text{-mepi})_2] \cdot 2(4\text{-mepi})$, cuya estructura fue elucidada por difracción de rayos X. (28,134)

3.5.2.2.2. Diagnóstico de la anilina.

Para la determinación de la anilina pura se han sugerido, por su carácter realmente específico, las señales de 1613.6, 1498.8, 1467.0 y 1027.2 cm^{-1} , -- asignadas a vibraciones $\rho(\text{CC})$; las de 1174.7 y 1153.5 cm^{-1} , atribuidas a modos $\beta(\text{CCH})$; y la de 880.8 cm^{-1} , atribuida a la vibración $\rho(\text{CH})$. (144)

El estudio del compuesto de anilina demostró que algunas de dichas vibraciones podrían estar acopladas con las del ligante macrocíclico. Tal es el caso de las bandas de 1602.4; 1493.0 y 1169.9 cm^{-1} . (Cf. Tabla V, 2a. columna). Otra podría corresponder a una transición prohibida en el complejo; por ejemplo: en el espectro de la muestra 2.1.3.3 no aparecen máximos en la vecindad de --

1153.5 cm^{-1} , y este hecho puede interpretarse en los términos señalados. Aquí se propone hacer la diagnosis de la anilina coordinada y la de la red cristalina, mediante un patrón entresacado del espectro completo (Cf. Tabla VIII) y que comprende las señales de 1469.7 , 1026.2 y 881.5 cm^{-1} ; que corresponden a las de 1467.0 , 1027.2 y 880.6 cm^{-1} de la anilina pura y recomendadas para su caracterización ⁽¹⁴⁴⁾ y las señales de 1051.3 y 692.5 cm^{-1} , correspondientes a las de 1052.2 y 693.5 cm^{-1} de la base no coordinada, y que se consideran de valor para el diagnóstico de sistemas aromáticos monosustituídos en general, y atribuidas a vibraciones de deformación en el plano CH, la penúltima, y de deformación -- fuera del plano del esqueleto, la última. ⁽⁵⁰⁾

3.5.2.2.3. Diagnóstico de la trifenilfosfina.

En el espectro del complejo 2.1.3.8 aparece un buen número de bandas que corresponden, con variaciones mínimas en la posición del máximo, a algunas de las más prominentes del espectro de la trifenilfosfina libre: (Cf. Tabla VIII). Las atribuciones son como las informadas en la literatura para sistemas bencénicos monosustituídos. ^(49-51,60)

3.5.3. Estudios en la región de $600-200\text{ cm}^{-1}$.

Como puede notarse en la Fig. 6, las ftalocianinas $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{an})_2] \cdot 6,5\text{ an}$ y $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2]$ no exhibieron un máximo de absorción que pudiera corresponder al mostrado por la ftalocianina monoclorada de rodio a 330 cm^{-1} y que se asigna al modo $\text{Q}(\text{RhCl})$.⁽¹³⁶⁾ El estudio realizado fue semicuantitativo y de existir la unión química Ru-Cl en alguno de los compuestos estudiados, su espectro infrarrojo debería mostrar alguna señal de absorción que guardara semejanza con aquella que se puede atribuir a la vibración $\text{Q}(\text{RhCl})$. Una investigación realizada sobre un gran número de complejos de Ru(III) y -- Ru(II) mostró que la señal más prominente de las que se pueden atribuir a modos $\text{Q}(\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Cl})$ aparece en la vecindad de 330 cm^{-1} .⁽¹⁴⁵⁾ La falta de esta señal en los espectros de los complejos mencionados puede interpretarse como una evidencia fuerte de la ausencia de la unión Ru-Cl y como una prueba indirecta de la localización del átomo de cloro en alguna otra parte del sistema molecular.

El compuesto de Ru, 2.1.3.6, $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}$, que no contiene cloro, muestra un espectro vibracional, que en el entorno de los 330 cm^{-1} es tá muy relacionado con los de los complejos monoclorados del mismo metal, -- 2.1.3.3 y 2.1.3.4, mencionados arriba; esto es, sin señales de absorción.

En la región de más baja energía las características espectrales de los complejos de Ru, 2.1.3.4 y 2.1.3.6, $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2]$ y $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}$, y la del complejo de rodio, 2.1.3.9, $[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$, son semejantes y parece razonable atribuir la vibración con máximo cercano a 240 cm^{-1} en los tres complejos, a los modos $\text{Q}(\text{Ru-pi})$, $\text{Q}(\text{Ru-pic})$ y $\text{Q}(\text{Rh-pi})$.⁽¹³⁶⁾

3.5.4. Inferencias basadas en los resultados de los estudios por espectroscopía vibracional.

Mediante la confrontación de los datos del presente estudio con los de otros autores que han investigado objetos relacionados y aprovechando el conocimiento de nociones fundamentales de la química que son aceptados universalmente se procederá a la elaboración de nuevas inferencias.

3.5.4.1. La relación entre espectros vibracionales y propiedades de ftalocianinas.

Previamente se mencionarán algunos hechos experimentales importantes, - que han puesto de manifiesto la existencia o la ausencia de una relación funcional entre propiedades físicas y químicas de los derivados metálicos de la ftalocianina y sus espectros vibracionales. A continuación se hace la reseña de tales hechos.

3.5.4.1.1. El espectro vibracional atribuible a la porción de $M(PC)$ de las modificaciones α y β de los complejos tetracoordinados $[M^{II}(PC)]$ ($M = Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Pt$) es independiente de la naturaleza de M . (52,53)

3.5.4.1.2. El espectro vibracional originado por la misma porción es independiente del estado de oxidación del metal central; lo que se ha establecido por comparación de las características espectrales de complejos como --- $[Cr^{II}(PC)]$ y $[HO Cr^{III}(PC)]$, $[HO Cr^{III}(PC)(H_2O)]$, $[O Cr^{IV}(PC)]_2$ etc.; -- $[Sn^{II}(PC)]$ y $[X_2 Sn^{IV}(PC)]$ ($X = OH^-$, halogenuro); $[Mn(PC)]$ y el producto - de su oxidación con oxígeno molecular. (58,120,126,146)

3.5.4.1.3. El espectro vibracional atribuible a la porción $M(PC)$ es fuertemente dependiente de la carga negativa localizada en el ligante macrociclo. Se ha demostrado que la oxidación de complejos tetracoordinados que contienen al ligante ftalocianinato (2-), como $[M^{II}(PC)]$ ($M = Cr, Fe, Co, Zn$), hasta productos penta y hexacoordinados que contienen al ligante monorradical ftalocianinato (1-), tales como $[X_2 M^{III}(PC^{1-})]$ ($M = Cr, Fe, Co, x = Cl^{1-}; M = Co, X = Br^{1-}$) y $[Cl Zn^{II}(PC^{1-})]$, conduce a un cambio significativo -- del espectro vibracional, sobre todo en la región entre 1300 y 800 cm^{-1} . La característica espectral en este último intervalo se ha usado para el diagnóstico del ligante monorradical PC^{1-} . (37)

Ahora se procederá a efectuar las contrastaciones necesarias para luego hacer las inferencias.

3.5.4.2. Comparación de datos arrojados por estudios de espectroscopía vibracional en la región de 1640 a 400 cm^{-1} .

3.5.4.2.1. Todas las ftalocianinas de este estudio, sin excepción, -- tienen una característica espectral que comprende, entre otras cosas, un conjunto de señales comunes a las de las modificaciones polimórficas α y β de complejos $[M^{II}(PC)]$, constituidos por un metal en estado de oxidación (II) y por el ligante macrocíclico tetracoordinado ftalocianinato (2-).

3.5.4.2.2. Los espectros de complejos monoclorados de rutenio y rodio de este estudio exhiben bandas de absorción comunes, que se atribuyen a vibraciones de la porción metal-ligante macrocíclico. Estas características

espectrales muy cercanas entre sí, a su vez son semejantes a las mostradas por complejos que contienen metales en estados de oxidación distintos al (II), al ligante macrocíclico ftalocianinato (2-) y ligantes aniónicos coordinados al metal; del tipo $[X M^{III}(PC)]$ y $[X_2 M^{IV}(PC)]$ (X = ligante monoaniónico).

3.5.4.2.3 Los espectros de complejos monoclorados de este estudio y el de otro compuesto relacionado, $[Cl_2 Sn^{IV}(PC)]$, que contienen al ligante dianiónico PC^{2-} , presentan bandas comunes en la región $1300-800\text{ cm}^{-1}$ originadas en vibraciones de la porción metal-ligante macrocíclico. Dicha característica común es marcadamente diferente de la exhibida en el mismo intervalo por especies que contienen al ligante monorradical PC^{1-} , como $[Cl_2 M^{III}(PC^{1-})]$ ($M = Cr, Fe, Co$) y $[Cl Zn^{II}(PC^{1-})]$.

3.5.4.2.4. Los espectros vibracionales de los complejos $[Ru(PCCl)(pi)_2]$ y $[Ru(PC)(pic)_2] \cdot pic$, son semejantes en la vecindad de 330 cm^{-1} porque no exhiben señales de absorción.

3.5.4.3. Inferencias.

Como resultado de la confrontación de los resultados obtenidos en análisis realizados por espectroscopía vibracional, puede inferirse que con mucha probabilidad los complejos de este estudio poseen las características siguientes:

1º) Los complejos sin cloro y que contienen bases neutras coordinadas axialmente, estarán constituidos por el ligante dianiónico PC^{2-} ($C_{32}H_{16}N_8^{2-}$) y deberán considerarse derivados de $M(II)$. Tal es el caso de los compuestos ----
 $[Ru(PC)(pic)_2] \cdot pic$ (2.1.3.6), $[Ru(PC)(pi)_2] \cdot pi$ (2.1.3.7), $[Ru(PC)(P\emptyset_3)]$ (2.1.3.8)

y $[\text{Fe}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$ (2.1.3.10).

2?) Los derivados monoclorados que contienen bases neutras coordinadas -- axialmente, estan constituidos por un ligante macrocíclico normal, sin ninguna perturbación, que podrá ser PC^{2-} o PCCl^{2-} , pero no PC^{1-} . Si los de rutenio contienen el ligante PC^{2-} , entonces serían derivados de Ru(III) y deberían presentar la unión Ru-Cl; pero si contienen al ligante PCCl^{2-} deberían considerarse -- derivados de Ru(II). El espectro vibracional no reveló la existencia de la -- unión Ru-Cl por lo que se puede afirmar que, de acuerdo con la evidencia reunida hasta este momento, los complejos monoclorados de Ru contienen al ligante -- dianiónico monocloroftalocianinato (2-) ($\text{C}_{32}\text{H}_{15}\text{N}_8\text{Cl}^{2-}$), con el cloro como sustituyente en uno de los anillos benceno. De manera que dichos compuestos pueden formularse como sigue: $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$ (2.1.3.1 y 2.1.3.5); $[\text{Ru}(\text{PCCl})\text{L}_2] -$ ($\text{L} = \text{P}\emptyset_3$ y pi, 2.1.3.2 y 2.1.3.4); $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{an})_2] \cdot 6,5\text{an}$ (2.1.3.3).

El complejo monoclorado de rodio si exhibe en el espectro vibracional una señal que revela la existencia de una unión Rh-Cl por lo que el compuesto se -- formula como derivado de Rh(III), con el cloro coordinado al metal y constituido por el ligante ftalocianinato (2-) $[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$ (2.1.3.9).

3.5.4.4. Cuestión no resuelta.

De los estudios realizados por espectroscopía vibracional se infiere la -- existencia del ligante PCCl^{2-} en derivados monoclorados de rutenio. Reconociendo la potencialidad de la espectroscopía infrarroja para demostrar la existencia de unidades estructurales determinadas, se analizaron minuciosamente las características espectrales de varios complejos de este estudio, con el propósito de demostrar la existencia de la unión C-Cl. El resultado fue negativo ya que no

se encontraron diferencias significativas entre los espectros de derivados monoclorados, que contienen al ligante PCCl^{2-} , y de derivados sin cloro, constituidos por el ligante PC^{2-} . Las regiones exploradas minuciosamente y la información sobre atribuciones se detalla a continuación.

3.5.4.4.1. Región de 1105 a 1035 cm^{-1} . En ella se observan vibraciones atribuibles al modo $\text{Q}(\text{CCl})$ en sistemas aromáticos de tipo diverso. Los espectros de los complejos $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2] \cdot 4\text{pi}$ y $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$, aislados ambos de piridina, son prácticamente idénticos.

3.5.4.4.2. Región de 830 a 530 cm^{-1} . Se propone en este trabajo que los modos vibracionales planos del naftaleno, que son sensibles a la naturaleza de substituyentes en posiciones α y β , podrían servir de modelos de modos en los que participa el enlace C-Cl del ligante macrocíclico. En el espectro de 1-cloronaftaleno se observan señales a 827, 663 y 534 cm^{-1} , y en el de 2-cloronaftaleno, una señal a 644 cm^{-1} , que se atribuyen al acoplamiento de vibraciones $\text{Q}(\text{CCl})$ con las del esqueleto de naftaleno.⁽⁴⁸⁾ Es interesante hacer notar que en los espectros de 4,4',4'',4'''-tetracloroftalocianinato de cobre (II), $[\text{Cu}(\text{PCCl}_4)]$, y de hexadecacloroftalocianinato de cobre (II), $[\text{Cu}(\text{PCCl}_{16})]$, se observan señales, que no aparecen en el espectro de $[\text{Cu}(\text{PC})]$, en la vecindad de 800, 650 y 500 cm^{-1} , que no fueron asignadas en el trabajo original⁽⁴⁷⁾, y que podrían corresponder a las vibraciones citadas de los monocloronaftalenos. --- Los espectros de los complejos 2.1.3.1 y 2.1.3.7 son muy semejantes en todo el intervalo y no exhiben ninguna diferencia digna de mención. (Cf. 3.5.4.4.1.).

3.5.4.4.3. Región de 400 a 200 cm^{-1} .

Aquí también se propone que tres modos del 1-cloronaftaleno y 2-cloronaftaleno podrían modelar vibraciones en las que interviene la unión C-Cl del ligante clorofthalocianinato (2-). En los espectros de los monoclоронаftalenos aparecen tres señales próximas a 397, 355 y 219 cm^{-1} , que se atribuyen a los modos $\nu(\text{CCl})$, $\gamma(\text{CCCl})$ y $\rho(\text{CCl})$, respectivamente.⁽⁴⁸⁾ En este intervalo no se aprecian diferencias notables entre los espectros de los complejos $[\text{Ru}(\text{PCCl})(\text{pi})_2]$ y $[\text{Ru}(\text{PC})(\text{pic})_2] \cdot \text{pic}$.

Comentario final. La espectroscopía vibracional no permite distinguir al ligante PCCl^{2-} de PC^{2-} . La causa podría ser que los modos en los que participa la unión CCl, o son prohibidos, o tienen una contribución insignificante en señales acopladas.

3.6. Espectroscopía electrónica.

3.6.1. Estudios en solución.

Los complejos sometidos a estudio en forma de soluciones en benceno, mostraron en el intervalo entre 860 y 280 nm un espectro característico para derivados metálicos de la ftalocianina de alto grado de pureza. El patrón de absorción -- que exhiben en el intervalo entre 860-280 nm, es con mucha aproximación, y con variaciones menores, semejante al que se ha observado al investigar una gran variedad de compuestos puros, de los tipos $[\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})]$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$); $[\text{MO}(\text{PC})]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mo}$) y $[\text{Cl}_2 \text{Sn}(\text{PC})]$, que se analizaron en forma de soluciones saturadas, entre 800-200 nm, en disolventes como dimetilsulfóxido, hexametilfosforoamida y dimetoxietano, y entre 800-380 nm en 1-cloronaftaleno.

Ocasionalmente se usaron disolventes como acetona, diclorobenceno y dimetilformamida. (57,68,70,76,77,128,147) Dicho patrón está también íntimamente relacionado con el de complejos hexacoordinados que contienen bases neutras en cantidad de ligantes axiales, del tipo $[M^{II}(PC)(L)_2]$ ($M = Fe, L = pi, dms, im, -NH_3, pip, n-but; M = Cr, L = pi;$). (57,76,77,126,128)

Los resultados de los análisis de soluciones están presentados en las Tablas XI y XII. La banda más intensa en la región visible que aparece como un singulete entre 611 y 654 nm, se ha atribuido a una transición $\pi^* \leftarrow \pi$ en el ligante macrocíclico y se denota como $Q(O \leftarrow O)$ (68,70). Esto constituye un rasgo distintivo de las muestras que no están contaminadas con ftalocianina libre. En la base libre dicha señal se desdobla en virtud de una disminución de la simetría y presenta dos máximos de intensidad comparable, separados por unos 35 nm, y cuya posición es dependiente del disolvente usado. En todos los casos la banda $Q(O \leftarrow O)$ tiene un hombro en la región de más alta energía. La posición de dicho hombro se determinó en forma aproximada en el intervalo de 618-627 nm. Esta señal ha sido interpretada como una banda vibrónica y se denota como $Q(1 \leftarrow 0)$. (68,70) La absorción más intensa en la región ultravioleta, con máximo entre 299 y 374 nm, se atribuye también a una transición $\pi^* \leftarrow \pi$ en el macrociclo, se denota con la letra B y se le llama banda de Soret. (68,70)

Es importante destacar que en el caso de los complejos de Rh (2.1.3.9) y de Pd (2.1.3.11), dicha señal, aunque es la más intensa en la región ultravioleta, es relativamente más débil que la de los demás complejos. Este hecho no es raro en la espectroscopía electrónica de ftalocianinas ya que en los espectros de algunos compuestos del tipo $[M^{II}(PC)]$ ($M = Mg, Ni, Cu, Zn$) la razón de intensidades relativas de las bandas B y Q, I_Q/I_B , es del orden de 4:1, que es la que se observa en los espectros de los complejos de Rh y Pd.

Las demás señales que aparecen en la "ventana" entre las bandas Q y B son de un origen no aclarado en este trabajo. Muchos compuestos de los estudiados por otros autores también exhiben bandas en dicha región y en algunos casos se han relizado intentos de interpretar algunas de ellas. Por ejemplo: a la banda de 414 nm en el espectro de $[\text{Fe}(\text{PC})(\text{pi})_2] \cdot \text{pi}$ se le ha considerado de transferencia de carga, pero tal atribución ha sido controvertida.^(77,128) La interpretación de todas estas señales exige que para cada compuesto, o cada grupo de compuestos de un mismo metal que en forma aproximada exhiban un espectro semejante, se realicen cálculos semiempíricos que permitan obtener datos sobre la energía de las distintas transiciones, que sean comparables a los observados. En el marco de esta investigación no se planteó dicho objetivo y la atribución de las señales citadas no fue intentada.

Dada la gran experiencia que se ha acumulado en el estudio de la espectroscopía electrónica de las ftalocianinas metálicas, lo que ha revelado la forma general casi constante de los espectros, al menos en lo que respecta a las bandas intensas Q y B, se puede sugerir que los complejos de este estudio contienen ligantes macrocíclicos dianiónicos sin perturbaciones importantes, que podrían ser el ftalocianinato (2-) y el monoclороftalocianinato (2-).

Como argumento adicional en favor de la proposición anterior se puede mencionar que las energías determinadas en este trabajo para las transiciones Q y B, son muy aproximadas a las predicciones teóricas que han sido elaboradas recurriendo a cálculos semiempíricos sobre sistemas moleculares como $[\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})]$ (M = Ni, Zn) y PC^{2-} , tal como se presenta en el complejo $[\text{Fe}(\text{PC})]$.^(68,70,72)

3.6.2. Estudios sobre muestras sólidas

El análisis de muestras sólidas permitió la exploración de la mayoría de los compuestos en un intervalo entre 13 000 y 50 000 cm^{-1} (entre 769 y 200 nm). Las características espectrales observadas son muy semejantes a las que han obtenido otros autores que estudiaron ftalocianinas del tipo $[\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})]$ en una región amplia del espectro que comprendió la anotada arriba.

La información arrojada por esta investigación fue más abundante ya que se superaron las dificultades que ofrece el uso de disolventes en la región ultravioleta. En los espectros de las muestras sólidas aparecen tres bandas intensas y en algunos casos dos débiles, que juntas constituyen un patrón de absorción característico, como el exhibido por compuestos del tipo $[\text{M}^{\text{II}}(\text{PC})]$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pb}$) y de $[\text{MO}(\text{PC})]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$) en estado gaseoso^(68,70)

y algunos de los primeros (con $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) en forma de películas -- sublimadas.^(67,69) Las cinco señales han sido interpretadas como transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$ en los confines del ligante macrocíclico. Tal atribución parece estar plenamente justificada, ya que las energías de las cinco transiciones que se han calculado por métodos semiempíricos, en sistemas moleculares como los citados anteriormente (Cf. 3.6.1), coinciden con mucha aproximación con las observadas experimentalmente. En la Tabla XIII se presentan los datos de $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ e intensidad relativa, obtenidos al estudiar nueve muestras de las sintetizadas. La señal con máximo entre 14 800 y 15 900 cm^{-1} (676 y 629 nm), la más intensa en la región visible, corresponde a la banda $Q(\bar{0} \leftarrow 0)$. Si se excluyen los compuestos de Rh y Pd, todos los demás presentan una banda en el intervalo que va de 30 800 a 32 200 cm^{-1} (de 325 a 311 nm), que es

la más intensa en la región ultravioleta y esta relacionada con la transición B (banda de Soret). En la región que se extiende de 46 400 a 47 400 cm^{-1} (de 216 a 211 nm), cinco de los compuestos exhiben un máximo bien definido, de intensidad media, mientras que en los espectros de los otros cuatro se nota que hay también absorción de la luz ultravioleta aunque la banda no queda bien delineada. Esta absorción en la porción limítrofe con la del ultravioleta de vacío corresponde a la transición que se denota con la letra C. A las transi-
ciones N y L se les atribuyen dos señales débiles que aparecen en la "ventana" localizada entre las bandas B y C. Estas señales fueron de intensidad apreciable sólo en tres de los complejos.

Las ftalocianinas de Rh y Pd, $[\text{ClRh}(\text{PC})(\text{pi})]$ y $[\text{Pd}(\text{PCCl})(\text{pi})_x]$, 2.1.3.9 y 2.1.3.11, mostraron en el estado sólido un espectro algo diferente al de - los otros compuestos. Sus características espectrales presentaron las siguientes particularidades:

1?) La banda Q aparece como un doblete, aunque no completamente resuelto.

2?) En la región de la banda B aparecen dos señales prácticamente de igual tamaño, más débiles que las respectivas bandas Q.

Las causas de ese comportamiento podrían residir en las propiedades de simetría de los materiales sólidos, pero no se tienen suficientes argumentos -- para soportar esta proposición.

La banda extra que exhiben los espectros de los complejos de rutenio --

cerca de las $26\,000\text{ cm}^{-1}$ (385 nm) y que parece corresponder a la que se observó al hacer estudios en solución, próxima a 376 nm en cuatro complejos de Ru (Cf. - Tabla XI) y a 412 nm en sendos complejos de Ru, Os y Fe (Cf. Tabla XII), tiene un origen que no se aclaró durante el desarrollo de esta investigación. Anteriormente ya se comentó que su consideración como banda de transferencia de -- carga en una ftalocianina de fierro (II) es un asunto controvertido. (77,128)

Sabiendo que los derivados $[M^{II}(PC)]$, como los mencionados al principio de esta sección, que están constituidos por el ligante macrocíclico dianiónico PC^{2-} , y que éste produce un espectro característico con cinco bandas que tienen sus momentos espectrales de orden cero cerca de 660 nm ($15\,200\text{ cm}^{-1}$), 320 nm - ($31\,300\text{ cm}^{-1}$), 275 nm ($36\,400\text{ cm}^{-1}$), 245 nm ($40\,800\text{ cm}^{-1}$) y 210 nm ($47\,600\text{ cm}^{-1}$), (68,70) se puede proponer que los complejos de este estudio también contienen unidades constitutivas idénticas o semejantes, que son las responsables del espectro electrónico mostrado por cada uno de ellos. Estas unidades son el mismo ligante dianiónico PC^{2-} y probablemente el ligante monocloroftalocianinato (2-), $PCCl^{2-}$.

3.6.3. Inferencias basadas en evidencias arrojadas por la espectroscopía electrónica.

Siguiendo un procedimiento ya explicado con anterioridad, se procederá a la elaboración de inferencias usando los resultados de los estudios espectroscópicos en las regiones visible y ultravioleta.

3.6.3.1. La relación funcional entre los espectros electrónicos y la estructura electrónica del ligante macrocíclico.

Se han acumulado pruebas experimentales suficientes que demuestran la existencia real de una relación entre los espectros electrónicos de derivados metálicos de la ftalocianina y la estructura electrónica del ligante macrocíclico. Los hechos relevantes, que merecen una mención especial, y que están relacionados con la espectroscopía electrónica de derivados metálicos de la ftalocianina, se enumeran a continuación.

3.6.3.1.1. La característica espectral de complejos que contienen al ligante macrocíclico PC^{2-} es independiente de la naturaleza del metal central y de su estado de oxidación. (56,68,70,120,126)

3.6.3.1.2. Los tratamientos de tipo diverso que dejen inalterado al ligante macrocíclico PC^{2-} no introducen cambios significativos en los espectros electrónicos. (76,77,120,126,148)

3.6.3.1.2. La perturbación seria del ligante macrocíclico PC^{2-} , como su oxidación para transformarlo en el monorradical PC^{1-} , conduce a una modificación ostensible del espectro electrónico. (37,148-151)

3.6.3.1.3. La substitución de un átomo de hidrógeno del ligante PC^{2-} , por un átomo de cloro, para transformarlo en el ligante macrocíclico dianiónico $PCCl^{2-}$ no ocasiona cambios apreciables en el espectro electrónico. (149)

3.6.3.2. Análisis comparativo de la información obtenida por espectroscopía electrónica.

3.6.3.2.1. Los espectros en solución de los complejos de este estudio exhiben dos bandas intensas, una en la región visible y otra en la ultravioleta, que corresponden vis-a-vis con las mostradas por derivados del tipo $[M^{II}(PC)]$, compuestos por un metal central M^{II} y el ligante macrocíclico dianiónico PC^{2-} .

3.6.3.2.2. Las características espectrales de los complejos monoclorados de rutenio y rodio en solución, son muy semejantes entre si y estan estrechamente relacionadas con los de compuestos de tipo diverso que contienen a los ligantes dianiónicos PC^{2-} y $PCCl^{2-}$, con su estructura electrónica no perturbada.

3.6.3.2.3. Los espectros de muestras sólidas de complejos de este estudio son similares a los exhibidos por películas sublimadas de derivados del tipo $[M^{II}(PC)]$, que contienen al ligante dianiónico PC^{2-} .

3.6.3.3. Inferencias

La confrontación de las propiedades espectrales de compuestos investigados con mucho detalle, con la de especies menos conocidas, permite elaborar nuevas inferencias sobre la probable composición de los complejos que son objeto del presente estudio. Tales inferencias son:

1º) Los complejos sin cloro que contienen bases neutras coordinadas axialmente deberán estar constituidos por el ligante dianiónico PC^{2-} y por $M(II)$. A este grupo pertenecen los compuestos del inciso 1º de la sección 3.5.4.3.

2º) Los derivados monoclorados estarán constituidos por ligantes macrocíclicos sin perturbación significativa de la estructura electrónica, que podrían ser PC^{2-} y $PCCl^{2-}$. Se desecha por improbable la existencia de compuestos con el ligante monorradical PC^{1-} .

3.6.3.4. Cuestión no resuelta.

La espectroscopía electrónica por sí sola no aporta evidencia suficiente para preferir a una de las dos formulaciones posibles de los complejos monoclorados con un ligante dianiónico sin perturbación: $[Cl M^{III}(PC)]$ o $IM^{II}(PCCl)$ 1.

3.7. Propiedades magnéticas.

3.7.1. Mediciones de susceptibilidad.

Los resultados presentados en la Tabla XIV son indicativos del diamagnetismo de los complejos sometidos a estudio. Las diferencias entre las susceptibilidades molares medidas y sus correspondientes correcciones diamagnéticas van de $24 \cdot 10^{-6}$ a $68 \cdot 10^{-6}$ unidades cgs. Estas diferencias representan las susceptibilidades molares corregidas y, rigurosamente, deberían ser nulas; pero los errores experimentales y la incertidumbre de los datos tabulados que fueron usados para calcular las correcciones, conducen a los anteriores resultados. Si las susceptibilidades molares corregidas se introducen en la ecuación de Langevin se obtienen momentos magnéticos efectivos de 0.24 a 0.40 M.B. -- Estos valores son comparables con los que se han encontrado al investigar a otros objetos de la misma clase, que son considerados diamagnéticos, como -- $[Fe(PC)L_2]$ (L = pi, thf), cuyos momentos son de 0.66 M.B. (L = pi) y 0.88 --

M.B. (L = thf). (131,152)

Se puede proponer que la información arrojada por el estudio es de utilidad para probar la existencia de puros constituyentes diamagnéticos en todas las muestras investigadas. Estos constituyentes son los ligantes axiales, -- los ligantes macrocíclicos y los metales centrales. En otras palabras, los datos obtenidos permiten hacer un diagnóstico presuntivo del estado de oxidación del metal central, que este acorde con el diamagnetismo de complejos octaédricos; y sugieren que los ligantes macrocíclicos son dianiónicos, con un sistema de espines apareados, como PC^{2-} y probablemente $PCCl^{2-}$. Al mismo -- tiempo los momentos magnéticos medidos permiten descartar la presencia en los complejos de una especie paramagnética, como el ligante monorradical PC^{1-} .
(37)

Tomando en cuenta la información disponible sobre las propiedades magnéticas de complejos de Fe, Ru y Rh, es permisible suponer que la muestra de $[Fe(PC)(pi)_2] \cdot pi$, pertenece a un grupo de compuestos octaédricos de Fe(II) -- de los que se sabe que son diamagnéticos (por ejemplo, sales de $[Fe(dipi)_3]^{2+}$ y $[Fe(o-fen)_3]^{2+}$) y en los que el fierro tiene una configuración electrónica t_{2g}^6 ; las muestras de ftalocianinas de rutenio, monocloradas y sin cloro, son semejantes entre sí y pertenecen a un conjunto de derivados diamagnéticos y octaédricos de Ru(II) (como las sales de $[Ru(bipi)_3]^{2+}$ y $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$), en -- los que el metal posee una configuración t_{2g}^6 ; y por último, el derivado de rodio que se ha venido formulando como $[ClRh(PC)(pi)]$, está relacionado con -- una gran variedad de complejos de Rh(III), también octaédricos y diamagnéticos (como las sales de $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$, $[Rh(en)_2Cl_2]^{1+}$, $[RhCl_3(PR_3)_3]$ etc.), en los

que el metal central posee una configuración electrónica t_{2g}^6 . (80,82)

3.7.2. Medición de espectros de resonancia magnética nuclear de protones.

El patrón de absorción que exhibieron los complejos en la región de campo magnético más débil, y que consta de dos multipletes centrados en los intervalos de 9.06 a 9.14 ppm y de 7.85-7.89 ppm, en el caso de los derivados de rutenio, y a 9.49 y 8.11 ppm para el compuesto de rodio (Cf. Tabla XV), es el que se ha reconocido como característico de compuestos diamagnéticos de la ftalocianina, como $Li_2 PC$ y $[Zn(PC)]$ y de diversos complejos hexacoordinados, también diamagnéticos, como $K_2[Fe(PC)(CN)_2]$ y $[M^{IV}(PC)L_2]$ en los que $M = Si, Ge, Sn$, etc. y L representa una gran variedad de ligantes. (9,85-89) Contrariamente a lo esperado, los complejos de rutenio monoclorados, que contienen sistemas de cuatro y tres protones en el macrociclo, exhiben un espectro que es prácticamente idéntico, en la región de campo magnético débil, al de complejos sin cloro, que constan sólo de sistemas de cuatro protones. Las causas de este fenómeno no se exploraron con detalle y hasta el momento no se dispone de una explicación satisfactoria.

Los resultados obtenidos son de gran significación para el diagnóstico presuntivo de ligantes macrocíclicos, "normales" sin perturbaciones importantes, que son el ftalocianinato (2-) y probablemente el monocloroftalocianinato (2-).

En la región complementaria se observa un patrón de resonancia que es -- característico también, pero ahora de las bases de Lewis unidas al metal central, como puede notarse al comparar las posiciones de las señales de los protones α , β y γ de la piridina coordinada al rutenio, en tres de los complejos, y al rodio, en un cuarto compuesto (Cf. Tabla XVI). La porción de los espectros que contiene las señales atribuibles a los protones de las bases -- coordinadas axialmente, luce en general más simple que los espectros de las bases libres. Tal hecho se ha atribuido al papel importante que desempeñan -- diversas ftalocianinas como reactivos de desplazamiento para compuestos de muchas clases. (26,88,90,91)

3.7.3. Inferencias apoyadas por los estudios del magnetismo de los complejos.

Se presentan a continuación algunos hechos experimentales que revelan la conexión entre propiedades de entidades investigadas con gran detalle y las de especímenes de este trabajo, que hasta el momento son conocidas sólo en forma somera.

3.7.3.1. Relación entre la estructura electrónica de los constituyentes de un compuesto y sus propiedades magnéticas.

3.7.3.1.1. Compuestos diamagnéticos.

Es un hecho plenamente demostrado que los compuestos de coordinación que contienen metales centrales y ligantes de tipos diferentes, con sistemas de -- spines apareados, son diamagnéticos. Para la discusión que se está haciendo

ahora son de relevancia dos grupos de sustancias. Uno lo integran compuestos que contienen al ligante macrocíclico PC^{2-} , y eventualmente a otros ligantes en posiciones axiales, y metales centrales diversos; en los que todos los constituyentes tienen spines apareados. A este grupo pertenecen compuestos como $[TiO(PC)]$, $[Ni(PC)]$, $[Fe(PC)L_2]$ ($L = pi, thf, Pbu_3, P(Obu)_3$), $Li[R Fe(PC)] \cdot n thf$ ($R = -CH_3, -(CH_2)_4Br, -C_6H_5$, etc.) y $[I_3Co(PC)] \cdot 3pi$. (129-131, 152) El segundo grupo está formado por complejos octaédricos que contienen distintos tipos de ligantes diamagnéticos y metales centrales como Fe, Ru y Rh, con configuración electrónica t_{2g}^6 . De este segundo grupo forman parte compuestos como $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Fe(fen)_3]^{2+}$, $K_4[Ru(CN)_6]$, $[Ru(diars)_2Cl_2]$, $[Rh(NH_3)_6]Cl_3$, $K_3[RhCl_6]$, etc. (80-82, 153, 154)

3.7.3.1.2. Compuestos paramagnéticos.

También es un hecho incontrovertible que los compuestos de coordinación que contienen sistemas con spines desapareados exhiben paramagnetismo. Se conoce un gran número de derivados metálicos de la ftalocianina que contienen al ligante diamagnético PC^{2-} , pero que son paramagnéticos porque el metal central posee electrones no apareados. Forman parte de esta clase de compuestos los siguientes: $[M^{II}(PC)]$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu$), $[M^{II}(PC)L_2]$ ($M = Cr, Co$; $L = pi, \gamma-pic$), $[M^{II}(PC)L]$ ($M = Co$; $L = pi, \beta-pic, \gamma-pic$), $[X M^{III}(PC)]$ ($M = Ti, Mn, Fe$; $X = Cl^-, Br^-, I^-, I_3^-$), etc. (54, 55, 126, 129, 152, 155)

Existen pruebas reveladoras sobre la influencia que ejerce en las propiedades magnéticas de las ftalocianinas, una perturbación importante del ligante diamagnético PC^{2-} . En efecto, una oxidación puede llegar a transformarlo en el monorradical PC^{1-} , que se constituirá en un centro de paramagnetismo. Son

dignos de mención a este respecto los complejos octaédricos $[X_2 Co(PC^{1-})]$

($X = Cl^-$, Br^-) que contienen al ion cobalto $Co(III)$, con estructura electrónica t_{2g}^6 ; a los ligantes axiales X^- con cuatro pares de spines y al ligante paramagnético PC^{1-} . Los momentos magnéticos, a $298^\circ K$, de estos complejos son de aproximadamente 1.75 M.B. que corresponden a los de un radical libre aislado. (37)

3.7.3.2. Relación entre el espectro de RMN 1H y la estructura del ligante macrocíclico PC^{2-} .

Los estudios de resonancia magnética nuclear de protones de complejos de los tipos $Li_2 PC$, $[Zn (PC)]$ y $[M^{IV}(PC)L_2]$ ($M = Si, Ge, Sn$ y $L =$ diversos ligantes) pusieron de manifiesto que la característica espectral de todos ellos, que se asigna a la porción PC^{2-} , es de forma general constante. El espectro está constituido por dos bandas de intensidades semejantes, y cada banda consta al menos de cuatro líneas dispuestas simétricamente con respecto al punto medio de los centros de los multipletes. Una señal con esos atributos corresponde a un sistema de cuatro protones con dos pares de núcleos magnéticamente equivalentes que están acoplados y que se describe como $AA'BB'$. (9,156,157)

Experimentalmente se ha encontrado que en los espectros de las ftalocianinas estudiadas, los multipletes están centrados en los intervalos comprendidos entre 9.15 y 9.70 ppm, el que se atribuye a los protones AA' o 3 y 6; y entre 7.93 y 8.38 ppm, el asignado a los protones BB' o 4 y 5. (9,85-89)

3.7.3.3. Inferencias.

La equiparación de relaciones funcionales entre propiedades de objetos

que se han investigado en forma pormenorizada, con las de compuestos menos conocidos, sintetizados en el curso de la presente investigación, ha revelado la -- conexión entre especímenes de los dos grupos. Esto da lugar a que, sin incurrir en fallas metodológicas, se trasladen algunas propiedades verificadas rigurosamente en los primeros a los segundos. Las conclusiones o inferencias que pueden elaborarse con apoyo en los resultados discutidos en esta sección son las siguientes:

1º) Los complejos sin cloro, $[M(PC)L_2]$ ($M = Ru$, $L = pi$, β -pic y $M = Fe$, $L = pi$) están constituidos por ligantes axiales diamagnéticos, piridina y -- β -picolina; el ligante macrocíclico PC^{2-} , también diamagnético, y por los metales Fe y Ru con una estructura electrónica t_{2g}^6 que corresponde en ambos casos al estado de oxidación II.

2º) Los compuestos monoclorados de rutenio que también son diamagnéticos se pueden describir como complejos octaédricos con ligantes axiales diamagnéticos, piridina y anilina; derivados del ligante dianiónico $PCCl^{2-}$ y de $Ru(II)$ con una estructura t_{2g}^6 , y pueden representarse con la fórmula $[Ru(PCCl)L_2] \cdot nL$ ($n = 0$, $L = pi$, $n = 6.5$, $L = an$). Su descripción en la forma $[ClRu^{II}(PC^{1-})L] \cdot mL$ se descarta por improcedente, ya que de ser ella real el par de muestras deberían tener momentos cercanos a 1.73 M.B., propios del monorradical PC^{1-} .

3º) El complejo monoclorado de Rh está constituido por Cl^- y piridina en calidad de ligantes axiales, por el ligante macrocíclico dianiónico PC^{2-} y por $Rh(III)$ con una estructura t_{2g}^6 . Se puede representar con la fórmula $[ClRh(PC)(pi)]$.

4º) Los complejos sin cloro están constituidos por el ligante macrocíclico PC^{2-} con sistema de cuatro protones del tipo AA'BB'.

5º) El complejo de Rh con el cloro coordinado al metal contiene también al ligante PC^{2-} .

6º) De los complejos monoclorados de rutenio sólo se puede afirmar que poseen sistemas de cuatro protones AA'BB'.

7º) Todos los complejos funcionan como reactivos de desplazamiento y simplifican los espectros de bases nitrogenadas de carácter aromático como piridina, β -picolina y anilina, que están coordinadas al metal.

3.8. Espectros fotoelectrónicos de rayos X.

3.8.1. Energía de unión del nivel N 1s.

El espectro del nivel N 1s con una señal principal intensa, cuyo máximo se encuentra entre 398.7 y 399.4 e V (Cf. Tabla XVII), y un satélite localizado -- aproximadamente a 400.5 e V, es característico de la base libre; de sus derivados metálicos más simples $[M^{II}(PC)]$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$); de complejos pentacoordinados del tipo $[M O (PC)]$ ($M = Ti, V$), $[Cl Fe (PC)]$, $[(NO)Fe(PC)]$; y hexacoordinados como $[Fe(PC)L_2]$ ($L = pi, 3-Cl-pi, \beta-pic, im$). (99,100,105,158)

Los resultados encontrados ponen de manifiesto que la calibración del instrumento proporciona datos de una exactitud comparable con la conseguida por otros autores.

El origen de la señal compuesta en el espectro de H_2PC ya ha sido explicado en forma satisfactoria y se debe a la diferencia de cargas localizadas en -- los dos átomos de nitrógeno que están protonados y los otros seis que, para la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, son equivalentes. (99,105,158) En los complejos metálicos $[M^{II}(PC)]$ la señal débil que aparece cerca de los 400.5 eV surge como resultado de un proceso de "agitación" (shake-up) que consiste en una excitación simultánea de la fotoemisión de electrones de los niveles internos y de los electrones de valencia hasta un nivel vacante de más alta energía. La diferencia en la posición de los máximos, cuando la señal compuesta se resuelve por métodos matemáticos y el máximo del satélite se llega a conocer con precisión, tiene un valor cercano a 1.9 eV (649 nm), que es compatible con el de la energía de la transición $\pi^* \leftarrow \pi$ que da lugar a una señal de absorción intensa en la región visible del espectro (Banda Q). (103,105,158) Ya se mencionó que durante el presente estudio, la posición del satélite muy débil se estimó de manera aproximada; no obstante, la diferencia de las posiciones de la señal principal (entre 398.7 y 399.4 eV) y la del satélite (de 400.3 a 400.8 eV), calculada para los compuestos que se investigaron (Cf. Tabla XVII), se encuentra entre 1.0 y 1.8 eV. Haciendo las conversiones necesarias se encuentra que todos los complejos investigados por espectroscopía electrónica, en forma de soluciones en benceno, tienen el máximo que corresponde a la banda Q muy cerca de los 2.0 eV (Cf. Tablas XI y XII).

Por lo anteriormente expuesto se puede afirmar que el satélite del pico N ls que aparece en los complejos hexacoordinados de Fe y Ru tiene su origen en la transición $\pi^* \leftarrow \pi$ que da lugar a la banda Q del espectro electrónico de -- absorción.

Parece ser que la presencia de los ligantes axiales no tiene ninguna contribución significativa en la intensidad del satélite. De manera que la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X no hace ninguna distinción entre los átomos de N de los ligantes macrocíclicos y de los ligantes axiales.

3.8.2. Energías de unión de los niveles $3d_{5/2}$ y $3p_{3/2}$ del Ru.

En la Tabla XVII se encuentran datos de un estudio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, emprendido por vez primera sobre ftalocianinas de rutenio, tres de ellas monocloradas y dos sin cloro. Las energías de unión registradas revelan que en todos los compuestos el ambiente electrónico del rutenio es prácticamente constante.

La persistencia de los valores de Eu de los dos niveles, 281.0 - 281.2 eV para el $3d_{5/2}$, y 462.2 - 462.8 eV para el $3p_{5/2}$, pone de manifiesto que el estado de oxidación formal, o la carga real concentrada en el átomo de rutenio, permanece inalterable. Parece ser que ni la variación de los ligantes axiales, piridina, anilina, β -picolina y trifenílfosfina, ni el posible cambio de composición química del ligante macrocíclico, PC^{2-} o $PCCl^{2-}$, influyen considerablemente en el ambiente electrónico del metal central.

La experiencia ha demostrado la eficacia de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, para establecer el estado de oxidación del metal cuando su ambiente químico se conserva constante o se modifica un poco para inducir la oxidación o la reducción. Los complejos estudiados son de los tipos siguientes $[(NH_3)_5Ru]_2 \text{pir}]^{n+}$ (pir = pirazina; $n = 4, 5, 6$), $[(Cl(bipi)_2Ru)_2 \text{pir}]^{n+}$ (bipi = 2,2'-bipiridina; $n = 2, 3, 4$), $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_n$ ($n = 1, 2$), $[(NH_3)_5(CH_3CN)Ru]Br_n$

($n = 2, 3$), $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{P}\emptyset_3)_2]$; $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P}\emptyset_3)_2]$, etc. Se ha encontrado que al concentrar el metal una carga positiva real, como la correspondiente al estado formal de oxidación de II, la energía de unión del nivel $3d_{5/2}$ del Ru varía entre 280.0 y 281.6 eV, en tanto que cuando el estado de oxidación es III, la E_u se encuentra en el intervalo entre 282.0 y 283.1 eV. (110-112, 114, 159)

Aun cuando la energía de E_u del nivel $3p_{3/2}$ del Ru, no se midió para todas las sustancias, los datos que se han obtenido para $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{P}\emptyset_3)_2]$, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})\text{L}(\text{P}\emptyset_3)_2]$, $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P}\emptyset_3)_2]$ revelan que para una carga real como la de Ru(II), dicha E_u se encuentra entre 463.4 y 463.6 eV; en tanto que para una carga como la correspondiente a Ru(III) tiene un valor de 464.7 eV.

Todo esto sugiere que en los dos complejos sin cloro y los tres monoclorados de rutenio, el metal se encuentra en un estado de oxidación formal de Ru(II), y que en los compuestos monoclorados no hay átomos electronegativos, como los de Cl, unidos directamente al metal, ya que de existir la unión Ru-Cl, la carga neta concentrada en el Ru se modificaría y eso sería evidenciado por la técnica analítica usada.

3.8.3. La energía de unión del nivel $3p_{3/2}$.

Como se explicó anteriormente la energía de este nivel fue usada para evaluar la calibración del instrumento. El valor de E_u encontrado, 709.4 eV, es comparable al registrado por otros autores que investigaron objetos relacionados como $[\text{Fe}(\text{PC})]$, $[\text{Fe}(\text{PC})\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{pi}, \text{im}, \text{meim}, \beta\text{-pic}, \gamma\text{-pic}, 3\text{-Cl-pi}$) y que lo fijaron en el intervalo entre 708.0 y 709.1 eV (100-103, 105).

3.8.4. La energía del nivel P 2p.

El análisis del complejo (2.1.3.2) que contiene trifenilfosfina reveló que los dos átomos de fósforo presentes en él son equivalente y que la energía de unión del nivel P2p, 131.8 eV, es comparable con la encontrada al estudiar a la base libre y diversos complejos que la contienen como ligante, de los tipos --
 $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{P}\phi_3)_2]$, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})\text{L}(\text{P}\phi_3)_2]$, $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{P}\phi_3)_2]$, $[\text{RuCl}_2\text{L}_2(\text{P}\phi_3)_2]\text{BF}_4$, --
 $[\text{RhCl}_2\text{L}(\text{P}\phi_3)_2]$, $[\text{RhCl}_3\text{L}(\text{P}\phi_3)_2]$, $[\text{OsBr}_3\text{L}(\text{P}\phi_3)_2]$, $[\text{IrCl}_3\text{L}(\text{P}\phi_3)_2]$. En todos estos compuestos la Eu del nivel P2p se encuentra entre 130.9 y 131.3 eV.

3.8.5. Inferencias apoyadas en los estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

3.8.5.1. Hechos experimentales relevantes.

3.8.5.1.1. Relación entre la energía de los niveles electrónicos del metal y su estado de -- oxidación.

Este es un hecho plenamente demostrado y se conocen innumerables ejemplos en el campo de las ftalocianinas, en el de compuestos relacionados con ellas y en el de otras familias diversas. La oxidación o reducción de un elemento en una unidad, produce cambios en la Eu de los diferentes niveles, que superan a la precisión que se consigue con los instrumentos actuales. A continuación se presentan algunos resultados que se consideraron importantes.

Tabla XXI.

Influencia del estado de oxidación de un átomo metálico en la energía de unión de niveles electrónicos internos.

Nivel	Compuestos	Eu, eV	Compuestos	Eu, eV	Ref.
Fe 2p _{3/2}	[Fe(PC)]	709.1	[ClFe(PC)]	710.0	105
	[Fe(TØP)(pip) ₂]	707.5	[ClFe(TØP)]	711.9	98
	[Fe(TFØP)](pi) ₂	706.9	[ClFe(TFØP)]	710.5	160
Ru 3d _{5/2}	[(NH ₃) ₅ (CH ₃ CN)Ru]Br _n	281.0 (n=2)		283.1 (n=3)	111
	[((NH ₃) ₅ Ru) ₂ pir] ⁿ⁺	280.0 (n=4)		282.8 (n=6)	159
	[(Cl(bipi) ₂ Ru) ₂ pir] ⁿ⁺	280.0 (n=2)		282.0 (n=4)	159

3.8.5.2. Inferencias.

Se procederá ahora a trasladar relaciones entre propiedades de objetos ampliamente conocidos a las muestras de esta investigación que se desea -- caracterizar en forma más completa. Se proponen las siguientes conclusiones:

- 1º) Los complejos de rutenio sin cloro son derivados de Ru(II).
- 2º) En los complejos monoclorados de rutenio, el metal tiene una carga neta comparable en magnitud con la que poseé en los compuestos sin cloro, y -- por lo tanto el mismo estado de oxidación.
- 3º) El ambiente electrónico del Ru en los dos grupos de sustancias es muy se mejante y se descarta la posibilidad de una unión Ru-Cl en los compuestos mono clorados.

4. CONFRONTACION DE LAS HIPOTESIS CON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las hipótesis de trabajo expuestas en la sección 1.3 representaban un conjunto de proposiciones provisionales que contenían en forma desglosada el conocimiento vigente sobre ftalocianinas de rutenio, hasta antes de que se emprendiera esta investigación sistemática de compuestos monoclorados y sin cloro. - Se mencionó que tenían un carácter provisional hasta que no se probara su consistencia o inconsistencia buscando nuevos hechos que deberían observarse si - el contenido de todas o de algunas de ellas correspondiera a la realidad. Al concluir este estudio multifacético de ftalocianinas de metales nobles, con énfasis en las de rutenio, pudo constatarse que ciertas hipótesis son reales y se convierten en conocimiento fidedigno mientras que otras se rechazan ya que no se pudieron encontrar hechos experimentales que probaran su veracidad.

4.1. Hipótesis aceptadas.

4.1.1. Síntesis.

4.1.1.1. Complejos de rutenio monoclorados. La reacción de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con o-ftalonitrilo u o-cianobenzamida produce complejos monoclorados si el -- proceso de purificación y aislamiento se termina haciendo extracciones con piridina.

4.1.1.2. Complejos de rutenio sin cloro. Se obtienen de dos maneras:

1º) Se puede efectuar la reacción del inciso anterior pero terminando el aislamiento con β -picolina.

2º) Usando RuBr_3 en lugar de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y dejando sin cambio las demás condiciones del inciso anterior (4.1.1.1).

4.1.2. Naturaleza del ligante macrocíclico y estado de oxidación del metal en complejos de rutenio sin cloro y monoclorados.

4.1.2.1. Complejos sin cloro. De acuerdo con la evidencia aportada por las espectroscopías, vibracional, electrónica y de resonancia magnética nuclear de protones, los complejos contienen al ligante macrocíclico dianiónico PC^{2-} . La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X demuestra de manera directa que el metal central se encuentra presente como Ru(II) . La medición de susceptibilidad es argumento concluyente en favor de la presencia de PC^{2-} y Ru(II) . Los complejos se describen correctamente con la fórmula $[\text{Ru}(\text{PC})\text{L}_2] \cdot n\text{L}$, que es la más común, y con la fórmula $[\text{Ru}(\text{PC})\text{L}]$ en uno solo de los casos ($\text{L}=\text{P}\emptyset_3$).

4.1.2.2. Complejos monoclorados. La evidencia experimental debe considerarse en conjunto cuidando que no se produzcan contradicciones. No se encontró una prueba positiva de la unión Ru-Cl . Las espectroscopías vibracional y fotoelectrónica de rayos X eliminaron tal posibilidad. Esta última técnica aporta un testimonio fehaciente sobre el estado de oxidación del metal central: Ru(II) . La medición de susceptibilidad magnética demuestra la existencia de constituyentes diamagnéticos como Ru(II) y un ligante macrocíclico dianiónico.

Lo último es soportado por la evidencia de las espectroscopías vibracional y electrónica. La transformación de un complejo monoclorado con dos ligantes L en las posiciones axiales, en sendos complejos monoclorados con los ligantes L' o L'' en las posiciones axiales, sugiere que el átomo de cloro se encuentra en el macrociclo. Otras pruebas químicas, como la reacción de un complejo monoclorado de rutenio con AgNO_3 que no produjo AgCl y la transformación de un complejo monoclorado hexacoordinado y solvatado en otro hexacoordinado monoclorado y con dos ligantes L en las posiciones axiales, son argumentos fuertes en favor de la formulación del ligante macrocíclico como monoclorado. La única descripción congruente con toda la evidencia experimental es la que incluye, aparte del Ru(II) y ligantes axiales neutros, al ligante macrocíclico monocloro-ftalocianinato (2^-) y se representa con la fórmula $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{PCl})\text{L}_2] \cdot n\text{L}$.

4.2. Hipótesis rechazadas.

No se encontraron datos fidedignos que demostraran lo siguiente:

4.2.1. La existencia de la unión Ru-Cl en los complejos monoclorados.

4.2.2. La existencia del ligante monorradical PC^{1-} .

4.2.3. La presencia de Ru(III) en los complejos monoclorados.

4.3. Hipótesis pendiente de prueba.

La existencia de la unión C-Cl en el ligante macrocíclico PCl^{2-}

($C_{32}H_{15}Cl^{2-}$) se acepta como un hecho real. El experimento seleccionado para demostrar la composición del monocloroftalocianinato (2-), espectrometría de masas de impacto electrónico y de bombardeo con átomos rápidos, no se pudo -- realizar en forma satisfactoria con los medios que se tuvieron disponibles. - Se propone una redefinición de la estrategia para probar que dicha unión existe. Se sugiere hacer la reacción de un complejo monoclorado, con ácido nítrico, para obtener una mezcla de ftalimida y cloroftalimida de manera similar a la efectuada con $[Cu(PCCl)]$.⁽⁴⁾ La mezcla se someterá a un análisis por espectrometría de masas y de ahí se espera obtener información concluyente.

5. CONCLUSIONES.

Actualidad del problema planteado y significado de su solución. Se reconoció que los estudios dedicados a las ftalocianinas monocloradas de rutenio, carecían de datos suficientes para aclarar el estado de oxidación del metal central y las propiedades de enlace del cloro; lo que originó una controversia en la descripción de los complejos aislados por distintos investigadores. La representación correcta de tales derivados era una necesidad impostergable y una justificación para una investigación como la presente, que ha demostrado el estado de oxidación del rutenio y ha evidenciado las propiedades de enlace del cloro. La solución encontrada al problema que se planteó al inicio del trabajo es, sin lugar a dudas, una contribución significativa para resolver las contradicciones surgidas al describir las ftalocianinas monocloradas de rutenio.

Relevancia de la investigación. El presente estudio constituye una aportación valiosa para el progreso de la química. Contiene una gran cantidad de datos empíricos, de buena calidad, que han sido procesados y discutidos con el rigor necesario; y que han permitido hacer una descripción satisfactoria, sin ambigüedades, de ftalocianinas de Ru, Rh y Fe.

Reviste particular importancia la evidencia reunida al estudiar las ftalocianinas monocloradas de rutenio, que permite formularlas como derivados de Ru(II) y del dianión PCCl^{2-} .

Resultados prácticos. Los estudios de caracterización efectuados, recurriendo al uso de diversas técnicas instrumentales de análisis, algunas de ellas consideradas clásicas y otras modernas y en pleno desarrollo, aportaron suficientes datos para proponer las siguientes formulaciones de complejos de Ru(II) , Rh(III)

y de Fe(II):

$\text{IRu(PCCl)(pi)}_2 1 \cdot 4\text{pi}$	(Muestras 2.1.3.1. y 2.1.3.5.)
$\text{IRu(PCCl)(P}\phi_3)_2 1$	(Muestra 2.1.3.2.)
$\text{IRu(PCCl)(an)}_2 1 \cdot 6, 5\text{an}$	(Muestra 2.1.3.3.)
$\text{IRu(PCCl)(pi)}_2 1$	(Muestra 2.1.3.4.)
$\text{IRu(PC)(pic)}_2 1 \cdot \text{pic}$	(Muestra 2.1.3.6.)
$\text{IRu(PC)(pi)}_2 1 \cdot \text{pi}$	(Muestra 2.1.3.7.)
$\text{IRu(PC)(P}\phi_3)_2 1$	(Muestra 2.1.3.8.)
$\text{IClRh(PC)(pi)}_2 1$	(Muestra 2.1.3.9.)
$\text{IFe(PC)(pi)}_2 1 \cdot \text{pi}$	(Muestra 2.1.3.10.)

Perspectivas. A pesar de que hasta el momento presente no se ha obtenido una prueba positiva del enlace C-Cl en el ligante PCCl^{2-} , por no disponerse de la estructura por difracción de rayos X de los complejos de este estudio, y por los resultados inesperados del análisis por espectrometría de masas; las evidencias experimentales discutidas ampliamente, no permiten concluir otra posibilidad de la localización del átomo de cloro en las moléculas de los derivados monoclorados de rutenio. Actualmente se sigue intentando la obtención de cristales únicos, adecuados para análisis por difracción de rayos X, y se realizan los experimentos preliminares para un estudio por espectrometría de masas, con lo que se espera obtener una evidencia directa del enlace C-Cl en el ligante citado.

REFERENCIAS

- 1.- R.P. Linstead, J. Chem. Soc., 1016 (1934).
- 2.- G.T. Byrne, R.P. Linstead y A.R. Lowe, J. Chem. Soc., 1017 (1934).
- 3.- R.P. Linstead, y A.R. Lowe, J. Chem. Soc., 1022 (1934).
- 4.- C.E. Dent y R.P. Linstead, J. Chem. Soc., 1027 (1934).
- 5.- R.P. Linstead y A.R. Lowe, J. Chem. Soc., 1031 (1934).
- 6.- C.E. Dent, R.P. Linstead y A.R. Lowe, J. Chem. Soc., 1033 (1934).
- 7.- P.A. Barret, C.E. Dent y R.P. Linstead, J. Chem. Soc., 1719 (1936).
- 8.- F.H. Moser and A.L. Thomas, Phthalocyanine Compounds, A.C.S., Monografía 157, Reinhold Publishing Corp., Nueva York, 1963.
- 9.- A.B.P. Lever, Adv. Inorg. and Radiochem., 7, 27 (1965).
- 10.- G. Booths, Jimiya sinteticheskij krasitelei, K. Venkataraman, Editor, Jimiya, Leningrado, 1977.
- 11.- B.D. Berezin, Koordinatsionie soedineniya porfirinov i ftalotsianina, Nauka, Moscú, 1978.
- 12.- L.J. Boucher, Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G.A. Melson, Ed.; Plenum Press, Nueva York, 1979, Capítulo 7.
- 13.- A.H. Jackson, The Porphyrins, D. Dolphin, Ed.; Academic Press, Nueva York, 1979, Vol. 1, Capítulo 9.
- 14.- K. Kasuga y M. Tsusui, Coord. Chem. Rev., 32, 67 (1980).
- 15.- V.F. Vorodkin, Jimiya Krasiteliei, Jimiya, Moscú, 1981.
- 16.- M. Gouterman, P. Sayer, E. Shankland y J.P. Smith, Inorg. Chem., 20, 87 (1981).
- 17.- P.A. Barret, D.A. Frye y R.P. Linstead, J. Chem. Soc., 1157 (1938).
- 18.- B.D. Berezin y N.I. Sosnikova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 146, 604 (1962).
- 19.- P.C. Krueger y M.E. Kenney, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 303 (1963).
- 20.- B.D. Berezin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 150, 1039 (1963).
- 21.- B.D. Berezin y G.V. Sennikova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 159, 117 (1964).
- 22.- I.M. Keen y B.W. Malerbi, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1311 (1965).

- 23.- R.D. Joyner y M.E. Kenney, Inorg. Chem., 1, 236 (1962).
- 24.- J.E. Owen y M.E. Kenney, Inorg. Chem., 1, 331 (1962).
- 25.- N.P. Farrell, A.J. Murray, J.R. Thornback, D.H. Dolphin y B.R. James, Inorg. Chim. Acta, 28, L144 (1978).
- 26.- C.K. Choy, J.R. Mooney y M.E. Kenney, J. Magn. Resonance, 35, 1 (1979).
- 27.- D.H. Dolphin, B.R. James, A.J. Murray y J.R. Thornback, Can. J. Chem., 58, 1125 (1980).
- 28.- S. Omiya, M. Tsusui, E.F. Meyer, I. Bernal y D.L. Cullen, Inorg. Chem., 19, 134 (1980).
- 29.- L.J. Boucher y P. Rivera, Inorg. Chem., 19, 1816 (1980).
- 30.- M.M. Doeff y D.A. Sweigart, Inorg. Chem., 20, 1683 (1981).
- 31.- D. Rajendra Prasad y G. Ferraudi, Inorg. Chem., 21, 4241 (1982).
- 32.- F. Pomposo, D. Carruthers y D.V. Stynes, Inorg. Chem., 21, 4245 (1982).
- 33.- W. Herr, Z. Naturforsch., 9a, 180(1954). Chem. Abstr. 48, 8671f (1954).
- 34.- O.I. Koifman, N.G. Zemlinaya, M.I. Alianov y V.R. Larionov, Izv. VUZ SSSR, Jimiya i Jim. Tejnologuia, 18, 1644 (1975).
- 35.- B.D. Berezin, Izv. VUZ SSSR, Jimiya i Jim. Tejnologuia, 12, 1641 (1969).
- 36.- E. Homeier, U.S. Pat. 3984478.
- 37.- J.F. Myers, G.W. Rayner Canham y A.B.P. Lever, Inorg. Chem., 14, 461 (1975).
- 38.- I.D. Andreev, O métođaj nauchnogo poznaniya, Nauka, Moskva, 1964 .
- 39.- R.T. Yarovikova, Metodologuicheskie i filosofskie problemy jimii; Editores: G.K. Boreskov y A.P. Okladnikov, Nauka, Novosibirsk, 1981.
- 40.- M. Bunge, La Ciencia, su método y su filosofía, Ed. Siglo Veinte, Buenos Aires, 1981.
- 41.- W.A. Noyes y P.K. Porter, Org. Syn., 2, 75 (1922).
- 42.- H.W. Underwood Jr. y G.E. Barker, J. Am. Chem. Soc., 52, 4082 (1930).
- 43.- W.P. Griffith, The Chemistry of the Rarer Platinum Metals, Interscience, Londres, 1967.
- 44.- F.P. Dwyer y J.W. Hogarth, Inorg. Syn., 5, 206 (1957).
- 45.- H. Lux, Eksperimentalnye metody v neorganicheskoi jimii, Mir, Moscú, 1965.

- 46.- I.F. Gurinovich y G.P. Gurinovich, Opt. i Spektr. Akad. Nauk SSSR. Otd. Fiz. Mat. Nauk. Sb, Statei, 2, 196 (1963).
- 47.- H.F. Shurvell y L. Pinzuti, Can. J. Chem., 44, 125 (1966).
- 48.- K.H. Michaelian y S.M. Zieqler, Appl. Spectrosc., 27, 13(1973).
- 49.- L.M. Sverdlov, M.A. Kovner, E.P. Krainov, Kolebatelnie spektri mnogoatomnij molekul, Nauka, Moscú, 1970.
- 50.- L.J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Chapman and Hall, Londres, 1975.
- 51.- D. Dolphin, A. Wick, Tabulation of Infrared Spectral Data, Wiley-Interscience, Nueva York, 1977.
- 52.- A.N. Sidorov y I.P. Kotliar, Opt. i Spektr., 11, 175 (1961).
- 53.- T. Kobayashi, F. Korokawa, N. Uyeda y E. Suito, Spectrochim. Acta 26A, 1305 (1970).
- 54.- F. Cariati, D. Gulizzioli, F. Morazzoni y C. Busetto, J.C.S. Dalton, 556 (1975).
- 55.- F. Cariati, F. Morazzoni y C. Busetto, J.C.S. Dalton, 496 (1976).
- 56.- A.N. Sidorov y A.G. Vinogradskii, Opt. i spektr., 44, 1113 (1978).
- 57.- B. Stymne, F.X. Sauvage y G. Wettermark, Spectrochim. Acta, 36A, 397 (1980).
- 58.- A.N. Sidorov y G.V. Vinogradskii, Koord. Jim., 7, 1374 (1981).
- 59.- F.X. Sauvage, M.G. De Backer y B. Stymne, Spectrochim. Acta, 38A, 281 (1982).
- 60.- A.D. Cross, Introduction to Practical Infrared Spectroscopy, Butterworths, Londres, 1961.
- 61.- L.C. Thomas y R.A. Chittenden, Spectrochim. Acta, 21, 1905 (1965).
- 62.- K. Shobatake, C. Postmus, J.R. Ferraro y K. Nakamoto, Appl. Spectrosc., 23, 12 (1969).
- 63.- D.N. Kendall, Anal. Chem., 25, 382 (1953).
- 64.- F. Iwatsu, T. Kobayashi y N. Uyeda, J. Phys. Chem., 84, 3223 (1980).
- 65.- G. Varsányi, Vibrational Spectra of Benzene Derivatives, Academic Press, Nueva York, 1969.
- 66.- L.E. Lyons, J.R. Walsh y J.W. White, J. Chem. Soc. 167 (1960).
- 67.- E.A. Lucia y F.D. Verderame, J. Chem. Phys., 48, 2674 (1968).

- 68.- L.L. Edwards, Ph.D. Thesis, Committee on Chem. Phys. Harvard University, 1969.
- 69.- B.H. Schechtman y W.E. Spicer, J. Mol. Spectry., 33, 28 (1970).
- 70.- L. Edwards y M. Gouterman, J. Mol. Spectry., 33, 292 (1970).
- 71.- P.E. Fielding y A. Graham Mackay, Aust. J. Chem., 28, 1445 (1975).
- 72.- L. Kao Lee, N.H. Sabell y P.R. Le Breton, J. Phys. Chem., 86, 3926 (1982).
- 73.- J.R. Platt, J. Opt. Soc. Am., 43, 252 (1953).
- 74.- M. Gouterman, J. Chem. Phys., 30, 1139 (1959).
- 75.- M. Gouterman, J. Mol. Spectry., 6, 138 (1961).
- 76.- M. Whalley, J. Chem. Soc., 866 (1961).
- 77.- B.W. Dale, Trans. Faraday Soc., 65, 331 (1969).
- 78.- B.N. Figgis y R.S. Nyholm, J. Chem. Soc., 4190 (1958).
- 79.- N.F. Curtis, J. Chem. Soc., 3147 (1961).
- 80.- F.A. Cotton y G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 4a. Edición, Wiley-Interscience, Nueva York, 1980.
- 81.- N.S. Ajmetov, Obshaya i neorganicheskaya jimiya, Vyshaya Shkola, Moscú, 1981.
- 82.- B.N. Figgis y J. Lewis, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 6, F.A. Cotton, Ed., Interscience, Nueva York, 1964.
- 83.- L.N. Mulay, Handbook of Analytical Chemistry, L. Meites Ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1963.
- 84.- A. Earshaw, Introduction to Magnetochemistry, Academic Press, Londres, 1968.
- 85.- J.N. Esposito, L.E. Sutton y M.E. Kenney, Inorg. Chem., 6, 1116 (1967).
- 86.- L.E. Sutton y M.E. Kenney, Inorg. Chem., 6, 1869 (1967).
- 87.- T.R. Janson, A.R. Kane, J.F. Sullivan, K. Knox y M.E. Kenney, J. Am. Chem. Soc., 91, 5210 (1969).
- 88.- A.R. Kane, J.F. Sullivan, D.H. Kenny y M.E. Kenney, Inorg. Chem., 9, 1445 (1970).
- 89.- T.J. Marks y D.R. Stojakovic, J. A. Chem. Soc., 100, 1695 (1978).
- 90.- J.E. Maskasky, J.R. Mooney y M.E. Kenney, J. Am. Chem. Soc., 94, 2132 (1972).
- 91.- J.E. Maskasky y M.E. Kenney, J. Am. Chem. Soc., 95, 1443 (1973).

92. D.M. Hercules, Anal. Chem. 42, 20A (1970).
93. J.M. Hollander y W.L. Jolly, Accounts, Chem. Res., 3, 193 (1970).
94. K. Danzer, E. Than, D. Molch, Analitika, Jimiya, Moščú, 1981.
95. H.M. Minachev, G.V. Antoshin, E.S. Shpiro, Fotoelektronnaya spektroskopya i ievo primeneniye v katalize, Nauka, Moscú, 1981.
96. A.D. Baker, M.A. Brisk y D.C. Liotta, Anal. Chem., 50, 328R (1978).
97. N.H. Turner y R.J. Colton, Anal. Chem., 54, 293R (1982).
98. M.V. Zeller y R.G. Hayes, J. Am. Chem. Soc., 95, 3855 (1973).
99. Y. Niwa, H. Kobayashi y T. Tsuchiya, Inorg. Chem., 13, 2891 (1974).
100. T. Kawai, M. Soma, Y. Matsumoto, T. Onishi y K. Tamaru, Chem. Phys. Lett., 37, 378 (1976).
101. K. Uchida, M. Soma, T. Onishi y K. Tamaru, Inorg. Chim. Acta, 26, L3 (1978).
102. K. Uchida, M. Soma, T. Onishi y K. Tamaru, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 75, 2839 (1979).
103. S. Maroie, M. Savy y J.J. Verbist, Inorg. Chem., 18, 2560 (1979).
104. S. Muralidharan y R.G. Hayes, J. Chem. Phys., 71, 2970 (1979).
105. G.V. Ouderago y D. Benlian, J. Chem. Phys., 73, 642 (1980).
106. M. Barber y D.T. Clark, Chem. Comm. p.24 (1970).
107. W.J. Stec, W.E. Morgan, R.G. Albridge y J.R. Van Wazer, Inorg. Chem., 11, 219 (1972).
108. W.E. Morgan, W.J. Stec y J.R. Van Wazer, Inorg. Chem., 12, 953 (1973).
109. R. Dubois, J.C. Carver, M. Tsusui y F. Lux, J. Coord. Chem., 6, 123 (1976).
110. D.T. Clark, I.S. Woolsey, S.D. Robinson, K.R. Laing y J.N. Wingfield, Inorg. Chem., 16, 1201 (1977).
111. C. Battistoni, C. Furlani, G. Matogno y G. Tom, Inorg. Chim. Acta, 21, L25 (1977).
112. W. DeWilde, G. Peeters y J.H. Lunsford, J. Chem. Phys., 84, 2306 (1980).
113. B.E. Zaitsev, T.M. Ivanova, V.V. Davidov y A.K. Molodkin, Zhur. Neorg. Jim., 25, 3031 (1980).
114. W.H. Quayle y J.H. Lunsford, Inorg. Chem., 21, 97 (1982).

115. D.H. Williams and I. Howe, Principles of Organic Mass Spectroscopy, McGraw Hill, Londres, 1972.
116. J.H. Beynon, R.A. Saunders y A.E. Williams, Appl. Spectry., 17, 63 (1963).
117. H.C. Hill y R.I. Reed, Tetrahedron, 20, 1359 (1964).
118. H.C. Hill y R.I. Reed, Appl. Spectry., 21, 122 (1967).
119. K. Varmuza, G. Maresch y A. Meller, Monatsh. Chem., 105, 327 (1974).
120. K.H. Nill, F. Wasgestian y A. Pfeil, Inorg. Chem., 18, 564 (1979).
121. G. Pawlowski M. Hanack, Synthesis, p. 287 (1984).
122. M. Barber, R.S. Bordoli, R.D. Sedgwick y A.N. Tyler, J.C.S. Chem. Comm., p. 325 (1981).
123. M. Barber, R.S. Bordoli, R.D. Sedgwick y A.N. Tyler, Nature (Londres), 293, 270 (1981).
124. M. Barber, R.S. Bordoli, G.J. Elliott, R.D. Sedgwick y A.N. Tyler, Anal. Chem., 54, 645A (1982).
125. J.P. Linsky, T.R. Paul, R.S. Nohr y M.E. Kenney, Inorg. Chem., 19, 3131 (1980).
126. J.A. Elvidge y A.B.P. Lever, J. Chem., Soc., 1257 (1961).
127. J.G. Jones y M.V. Twigg, Inorg. Chim. Acta, 4, 602 (1970).
128. M.J. Stillman y A.J. Thomson, Trans. Faraday Soc. II, 70, 790 (1974).
129. R. Taube, Pure Appl. Chem., 38, 427 (1974).
130. D.A. Sweigart, J.C.S. Dalton, 1476 (1976).
131. R. Taube y H. Dreves, Z. anorg. allg. Chem., 429, 5 (1977).
132. S. Muralidharan, G. Ferraudi y K. Schmatz, Inorg. Chem., 21, 2961 (1982).
133. B.W. Dale, R.J.P. Williams, P.R. Edwards y C.E. Johnson, Trans. Farad. Soc., 64, 620 (1968).
134. F. Cariati, G. Micera, M.A. Zoroddu y F. Morazzoni, J.C.S. Dalton, 535 (1981).
135. F. Cariati, F. Morazzoni y M. Zocchi, J.C.S. Dalton, 1018 (1978).
136. K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3a. Edición, Wiley-Interscience, Nueva York, 1978.
137. W.L. Jolly, The Synthesis and Characterization of Inorganic compounds, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1970.

138. K. Burger, *Coordination Chemistry: Experimental Methods*, Butterworths, Londres, 1973.
139. J.M. Robertson, J. Chem. Soc., 615 (1935).
140. R.P. Linstead y J.M. Robertson, J. Chem. Soc., 1736 (1936).
141. W.R. Scheidt y W. Dow, J. Am. Chem. Soc., 99, 1101 (1977).
142. J.H. Sharp y M. Lardon, J. Phys. Chem., 72, 3230 (1968).
143. S. Tanaka, T. Onishi y K. Tamaru, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2557 - (1968).
144. A.R. Katritzky y J.M. Lagowski, J. Chem. Soc., 4155 (1959).
145. L. Ruiz-Ramírez, T.A. Stephenson y E.S. Switkes, J.C.S. Dalton, 1770 (1973).
146. W.J. Kroenke y M.E. Kenney, Inorg. Chem., 3, 696 (1964).
147. J.M. Assour y S.E. Harrison, J. Am. Chem. Soc., 87, 651 (1965).
148. L.D. Rollmann y R.T. Iwamoto, J. Am. Chem. Soc., 90, 1455 (1968).
149. D. Lexa y M. Reix, J. Chem. Phys., 71, 517 (1974).
150. C.V. Vulfson, O.L. Kaliya, O.L. Lebedev y E.A. Lukianetz, Zh. Org. Jimii, 12, 123 (1976).
151. A.P. Bobrovskii y A.N. Sidorov, Zh. Strukt. Jimii, 17, 63 (1976).
152. A.B.P. Lever, J. Chem. Soc., 1821 (1965).
153. B.N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Interscience, Nueva York, 1966.
154. B.N. Figgis and J. Lewis, *Technique of Inorganic Chemistry*, Vol. 4, H.B. Jonassen and A. Weissberger, Ed., Interscience, Nueva York, 1965.
155. J.M. Assour y W.K. Kahn, J. Am. Chem. Soc., 87, 207 (1965).
156. B.I. Yonin B.A. Ershov, Ya. M.R-Spectroscopiya v organicheskoi jimii, Jimiya, Leningrado, 1967.
157. H. Günther, *NMR Spectroscopy*, John Wiley, Nueva York, 1980.
158. Y. Niwa, Kagaku, 29, 342 (1975).
159. P.H. Citrin, J. Amer. Chem. Soc., 95, 6472 (1973).
160. A.J. Signorelli y R.G. Hayes, J. Phys. Chem., 64, 4517 (1976).