

00572

2
20j



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
División de Estudios de Posgrado

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA SUBSTITUCION
5,5' EN EL LIGANTE *N,N'*-ETILEN-BIS-(SALI-
CILIDEN(MINA)) EN LA ESTABILIDAD DE LOS
COMPUESTOS DE RUTENIO (II)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S
Que para optar por el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS
(QUIMICA INORGANICA)
p r e s e n t a

ARMANDO MARIN BECERRA

México, D. F.

1992



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Abstract

The synthesis and characterization of a series of octahedral ruthenium (II) Schiff Base complexes, obtained from the interaction of $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ with N,N' -ethylen-bis-(5-R-salicylideneimine), are presented. These complexes were characterized using ^1H and ^{31}P nmr, uv-vls and ir spectroscopies, cyclic voltammetry and C, N and H micro analysis.

The redox properties and the stability towards oxidation of $[\text{Ru(II)}(\text{SR-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ complexes, (R= H-, Cl-, Br-, MeO- and NO_2 -), were related to the nature of the substituent in the phenyl ring in the Schiff base. The results show that electron-withdrawing substituents stabilize Ru(II) complexes, while electron-donating group favor the oxidation to Ru(III). The changes in $E_{1/2}$ of the complexes due to the remote substituent effect could be related to the changes in basicity of the phenolic oxygen. This variation has more influence on the $E_{1/2}$ of the complexes than the changes in the basicity of the axial ligand.

Resumen

Se presenta la síntesis y caracterización de una serie de complejos de Ru(II) obtenidos a partir de la interacción entre $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ con N,N' -etilen-bis-(5-R-salicilidenimina). Los complejos obtenidos se caracterizaron empleando las técnicas de rnm de ^1H y ^{31}P , espectroscopía ir y uv-vls, voltamperometría cíclica y análisis elemental de C, N, H.

Los resultados muestran que las propiedades redox y la estabilidad ante la oxidación de los complejos $[\text{Ru(II)}(\text{SR-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$, en los que (R= H, Cl, Br, MeO y NO_2), está relacionada con la naturaleza del sustituyente en el anillo aromático de la base de Schiff. La presencia de sustituyentes electroatrayentes estabiliza a los compuestos de Ru(II), mientras que los sustituyentes electrodonadores favorecen la oxidación del metal hasta Ru(III). Los resultados obtenidos permiten relacionar los cambios en $E_{1/2}$ de los complejos con los cambios en la basicidad del oxígeno fenólico inducida por el sustituyente. Esta variación en las propiedades nucleofílicas del oxígeno fenólico tiene mayor influencia en el valor de $E_{1/2}$ de los complejos que la variación en la nucleofilia del ligante axial.

Índice General

Introducción	1
Antecedentes	3
Hipótesis y Objetivo	10
Resultados y Discusión	
I Síntesis de los complejos	11
II Caracterización	12
a) <i>Análisis Elemental</i>	12
b) <i>Espectroscopía uv-vis.</i>	13
c) <i>Espectroscopía de rmn.</i>	18
d) <i>Espectroscopía tr.</i>	27
e) <i>Estructura Cristalina</i>	30
f) <i>Voltamperometría Cíclica</i>	37
Conclusiones	53
Comentarios finales	55
Parte Experimental	
Materiales y Métodos	58
I Síntesis de Materias primas	58
II Síntesis de los Complejos	61
a) $[Ru(Sal_2en)(PPh_3)_2]$	61
b) $[Ru(SCl-Sal_2en)(PPh_3)_2]$	62
c) $[Ru(SBr-Sal_2en)(PPh_3)_2]$	62
d) $[Ru(SMeO-Sal_2en)(PPh_3)_2]$	63
e) $[Ru(SNO_2-Sal_2en)(PPh_3)_2]$	63
III Caracterización	63
Bibliografía	66

Índice de Figuras y Tablas

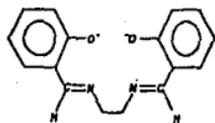
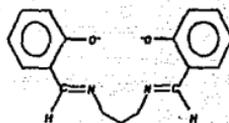
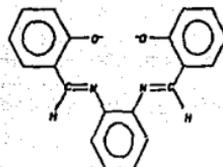
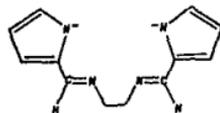
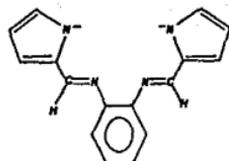
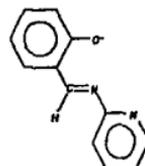
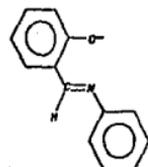
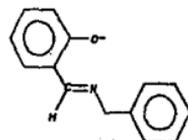
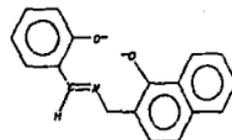
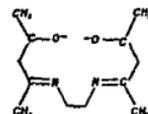
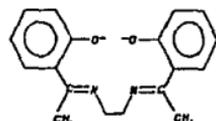
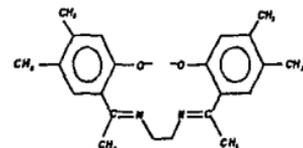
Tabla 1: Análisis elemental de los compuestos preparados.	13
Tabla 2: Datos espectroscópicos de <i>uv-vís.</i>	13
Tabla 3: Datos de <i>rmn.</i> de ^1H de los compuestos preparados.	18
Tabla 4: Valores de $\Delta\delta$ para los complejos.	22
Tabla 5: Datos de <i>rmn.</i> de ^{31}P .	23
Tabla 6: Datos de infrarrojo de los compuestos preparados.	27
Tabla 7: Parámetros de Celda Unitaria.	31
Tabla 8: Coordenadas atómicas.	35
Tabla 9: Distancias de enlace. (Å)	36
Tabla 10: Angulos de enlace	37
Tabla 11: Angulos diedros.	37
Tabla 12: $E_{1/2}$ de los compuestos estudiados.	38
Tabla 13: Datos de <i>l.r.</i> de los ligantes empleados.	60
Tabla 14: Datos de <i>rmn.</i> de ^1H de los ligantes empleados	61
Figura 1: Espectros de <i>uv-vís</i> de los compuestos $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ $[\text{Ru}(\text{SCl}-\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Ru}(\text{SBr}-\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	14
Figura 2: Espectros de <i>uv-vís</i> de los compuestos $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ $[\text{Ru}(\text{SCl}-\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Ru}(\text{SBr}-\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	14
Figura 3: Espectros de <i>uv-vís</i> de los compuestos $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Ru}(\text{SBr}-\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ en presencia de oxígeno atmosférico.	15
Figura 4: Comparación entre los espectros de <i>uv-vís</i> reportado y observado para el complejo $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	16
Figura 5: Absorbancia a 800 nm como función del tiempo para los distintos complejos preparados.	17
Figura 6: Espectro de <i>rmn.</i> de ^1H para $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	19
Figura 7: Espectro de <i>rmn.</i> de ^1H para $[\text{Ru}(\text{SCl}-\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	19
Figura 8: Espectro de <i>rmn.</i> de ^1H para $[\text{Ru}(\text{SBr}-\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	20
Figura 9: Espectro de <i>rmn.</i> de ^1H para $[\text{Ru}(\text{SMeO}-\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	20
Figura 10: Espectro de <i>rmn.</i> de ^1H para $[\text{Ru}(\text{5NO}_2-\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	21

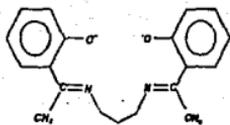
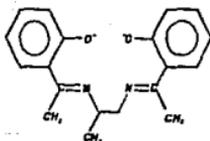
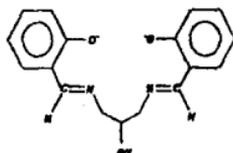
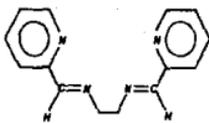
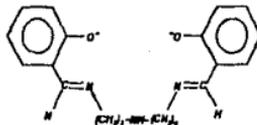
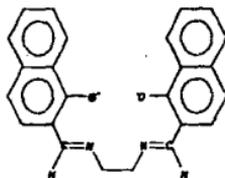
Figura 11: Espectros de <i>rmn.</i> de ^{31}P para $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Ru}(\text{SCI-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Ru}(\text{SBr-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	24
Figura 12: Espectros de <i>rmn.</i> de ^{31}P para $[\text{Ru}(\text{5MeO-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Ru}(\text{SNO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	25
Figura 13: Espectros de <i>ir.</i> para $\text{H}_2\text{Sal}_2\text{en}$ y $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	28
Figura 14: Espectros de <i>ir.</i> lejano para $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	30
Figura 15: Estructura cristalina de $[\text{Ru}(\text{SNO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	31
Figura 16: Detalle de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Ru}(\text{SNO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	32
Figura 17: Detalle de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Ru}(\text{SNO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	32
Figura 18: Gráfica de i_a vs $v^{1/2}$ para los compuestos preparados	39
Figura 19: Voltamperograma obtenido a $v=100$ mV/s para el compuesto $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	40
Figura 20: Voltamperograma obtenido a $v=100$ mV/s para el compuesto $[\text{Ru}(\text{SCI-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	40
Figura 21: Voltamperograma obtenido a $v=100$ mV/s para el compuesto $[\text{Ru}(\text{SBr-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	41
Figura 22: Voltamperograma obtenido a $v=100$ mV/s para el compuesto $[\text{Ru}(\text{5MeO-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	41
Figura 23: Voltamperograma obtenido a $v=100$ mV/s para el compuesto $[\text{Ru}(\text{SNO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.	42
Figura 24: Gráfica de $E_{1/2}$ vs σ de Hammett.	44
Figura 25: Gráfica de los valores de pKa de <i>p-R</i> -fenol vs $E_{1/2}$.	46
Figura 26: Gráfica de los valores del pKa calculado para la <i>N</i> -etil(SR-salicilidenimina) vs $E_{1/2}$.	47
Figura 27: Diagrama simplificado de orbitales moleculares para una interacción π M-L.	51
Figura 28: Predicción de $E_{1/2}$ para los complejos con sustitución asimétrica en 5,5' en la base de Schiff.	55
Figura 29: Celda de <i>uv-vis</i> y electroquímica empleadas.	65

Abreviaturas

- Acac = acetilacetona
an = ancha
BS = Base de Schiff.
Bipy = 2,2' bipyridina
d = doblete
dd = doblete de dobletes
DMF = dimetilformamida
E_{1/2} = potencial de media onda
E_{obs} = potencial observado
E_{pa} = potencial del pico anódico
E_{pc} = potencial del pico catódico
Et₂O = éter. etílico
I_a = intensidad de corriente del pico anódico
I_c = intensidad de corriente del pico catódico
ir. = Infrarrojo
MeCN = acetonitrilo
MeOH = metanol
nbd = norbornadieno
ppm. = partes por millón
RLEL = Relaciones Lineales de Energía Libre
rmn. = resonancia magnética nuclear
rpe. = resonancia paramagnética electrónica
s = singulete
t = triplete
TBAPF₆ = hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
THF = tetrahidrofurano
TsO⁻ = para-toluensulfonato
uv-vis. = ultra violeta-visible
V = volts
v = velocidad de barrido
δ = desplazamiento químico
σ_m = sigma de Hammett "meta"
σ_p⁻ = sigma de Hammett "para"

ligantes mencionados en el texto:

*Sal₂en²⁻**Sal₂tm²⁻**Sal₂ophen²⁻**Pyr₂en²⁻**Pyr₂ophen²⁻**Salpy -**Salphen -**Salbenz -**Salnap²⁻**Acac₂en²⁻**Ace₂en²⁻**Me₂Acce₂en²⁻*

*Ace₂tm²⁻**Ace₂ipn²⁻**Sal₂opn²⁻**Py₂en**Sal₂dien²⁻**Naph₂en²⁻*

Introducción

En el estudio de los compuestos de coordinación, el empleo de ligantes que presentan "substituyentes remotos", con la finalidad de modificar diversas propiedades del centro metálico, está ampliamente documentado¹. A partir de la variación de las propiedades del centro metálico como función de los substituyentes, es posible establecer relaciones lineales de energía libre (LFER)^{2,3}, las cuales son fundamentales en el estudio de la correlación entre la estructura y la reactividad de los compuestos de coordinación.

El empleo de bases de Schiff derivadas del salicilaldehído es particularmente adecuado para el estudio del efecto de los substituyentes en las propiedades del complejo, debido a que es posible preparar muy diversos ligantes en los cuales el substituyente se encuentra en el anillo aromático asociado al aldehído y/o a la amina. Lo anterior puede apreciarse en los numerosos ejemplos^{1,4} de complejos de metales de la primera serie de transición con este tipo de ligantes.

En comparación con el amplio conocimiento que se tiene de los complejos de los metales de la primera serie de transición con bases de Schiff, la información relacionada a los complejos análogos de la segunda y tercera serie, es más escasa.

En particular, en el caso de los complejos de rutenio con bases de Schiff, a pesar de que se conocen desde 1969, solo en los últimos cuatro o cinco años, se han comenzado a estudiar de una forma más sistemática.

De los compuestos de rutenio con bases de Schiff reportados a la fecha, en la mayor parte de ellos el rutenio presenta un estado de oxidación de III, esto puede deberse a que los compuestos de Ru(II) con estos ligantes son en general sustancias inestables, pues en presencia del oxígeno atmosférico se oxidan con facilidad.

Recientemente se ha observado⁷⁻⁹ que los complejos de Ru(III) con bases de Schiff presentan actividad catalítica, tanto en procesos de epoxidación como en reducción de olefinas, y esta actividad catalítica

puede ser relacionada con el potencial redox de los complejos, por lo que resulta de interés conocer cuales son los factores que influyen en las propiedades redox de estos compuestos.

Adicionalmente, se ha observado en una amplia variedad de complejos⁶ que el par Ru(III)/Ru(II) presenta en general un comportamiento electroquímico reversible, lo que ha permitido usar este par redox para estudiar la correlación entre los cambios en el potencial redox de los complejos inducidos por cambios en la esfera de coordinación²⁴. Esto sugiere que la determinación del potencial redox del par Ru(III)/Ru(II) en los complejos con bases de Schiff puede ser de utilidad para el estudio de los factores que afectan la estabilidad de los mismos.

La presente tesis se elaboró con la finalidad de conocer algunos de los factores que afectan la estabilidad de los complejos de Ru(II) con bases de Schiff tetradentadas derivadas de la N,N'etilenbis-(salicilidenimina) (Sal_2enH_2), en particular se estudia el efecto de los sustituyentes en el anillo aromático de la base de Schiff.

Se abordó el estudio de los compuestos de Ru(II) y no de Ru(III) por varias razones:

-Los complejos de Ru(II) han sido menos estudiados que los de Ru(III).

-El hecho de que los complejos de Ru(II) sean sustancias que se oxidan con facilidad permite además observar el efecto de los sustituyentes en la estabilidad de los complejos ante la oxidación.

-Debido a que los complejos de Ru(III) que se obtienen con bases de Schiff tetradentadas, en general presentan un ion cloruro coordinado al metal: $[\text{Ru(III)(BS)}_3\text{L}(\text{Cl})]$, el cual es lábil y en disolución puede ser substituido por una molécula de disolvente, esto puede provocar que el valor del potencial redox del par Ru(III)/Ru(II) sea afectado por la naturaleza del disolvente, del electrolito soporte, etc..

Antecedentes

En comparación con el gran número de publicaciones asociadas con complejos de los metales de la primera serie de transición con bases de Schiff^{4,10,11}, principalmente en relación con los complejos de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} y Mn^{3+} , relativamente poco se ha hecho en lo concerniente a los análogos de rutenio, y en particular en lo relacionado a Ru(II) .

A continuación se presenta un resumen de los artículos publicados a la fecha que involucran compuestos de rutenio con bases de Schiff.

La primera publicación concerniente a estos compuestos fue hecha en 1969 por Calderazzo y colaboradores¹². En este artículo se describe la preparación de complejos de Ru(II) del tipo: $[\text{Ru(BS)}_x(\text{CO})_2]$ donde $\text{BS} = \text{sal}_2\text{en}^{2-}$ ($x=1$) o *N*-fenilsalicilidenimina ($x=2$), a partir de la reacción entre el dodecacarbonilo de trirrutenio ($\text{Ru}_3\text{CO}_{12}$) y el ligante protonado, empleando DMF o THF como disolvente. Cabe mencionar que en el caso del derivado $[\text{Ru(Salen)}(\text{CO})_n]$ existe incertidumbre respecto al número de moléculas de CO coordinadas al metal, planteándose la posibilidad de que el complejo obtenido sea un monómero, con dos moléculas de CO coordinadas, o un dímero; en el que cada centro metálico se encuentra coordinado una molécula de CO y en posición *trans* a ésta un oxígeno fenólico de la molécula vecina.

Posteriormente, en 1974, G. W. Everett Jr.¹³ efectúa la síntesis y el estudio conformacional de los tris-quelatos de Ru(III) , $[\text{Ru(BS)}_3]$ donde $\text{BS} = \text{N-S-}\alpha\text{-benciletil-5-nitro-salicilaldiminato}$. La materia prima empleada en este caso es $[\text{Ru(Acac)}_3]$.

En 1977 G. Wilkinson y colaboradores¹⁴ reportan, en forma preliminar, la estructura cristalina del complejo $[\text{Ru(II)}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{NO})(\text{NO}_2)]$ en el que el ligante NO_2^- está coordinado a través de un átomo de oxígeno y el ligante NO lo hace a través del nitrógeno. Se observa además, que el

ligante $\text{Sal}_2\text{en}^{2-}$ adopta una configuración plana, misma que es común en los complejos de este ligante con metales de la primera serie de transición. Los detalles de la estructura cristalina no son proporcionados, sólo se presentan distancias y ángulos promedio para la esfera de coordinación. El compuesto $[\text{Ru}(\text{II})(\text{Sal}_2\text{en})(\text{NO})(\text{NO}_2)]$ se preparó burbujeando NO_2 a una disolución de $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ en THF, la preparación de este último fue descrita posteriormente¹⁵.

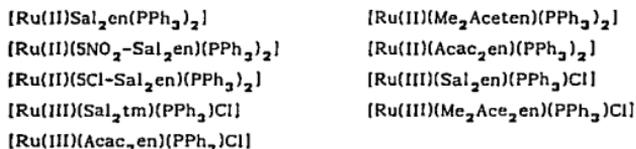
En 1978, J. R. Thornback y G. Wilkinson¹⁵ informan la síntesis de varios complejos de Ru(II), obtenidos a partir de la reacción entre las sales de sodio de las bases de Schiff y los compuestos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPhMe}_2)_4]$ y $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{n}]$ empleando como disolvente THF. Las bases de Schiff empleadas fueron: a) tetradentadas: Sal_2enH_2 , Pyr_2enH_2 , $\text{Pyr}_2\text{ophenH}_2$, $\text{Sal}_2\text{ophenH}_2$, $\text{Acac}_2\text{enH}_2$ b) tridentadas: SalpyH, SalnapH₂ c) bidentadas: SalphenH y SalbenzH. Los compuestos preparados fueron:

$[\text{Ru}(\text{sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$	Cis- $[\text{Ru}(\text{sal}_2\text{en})(\text{CO})_2]$	$[\text{Ru}(\text{pyr}_2\text{en})(\text{PPh}_3)(\text{CO})]$
$[\text{Ru}(\text{sal}_2\text{en})(\text{PPhMe}_2)_2]$	$[\text{Ru}(\text{acac}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$	$[\text{Ru}(\text{salpy})_2(\text{PPh}_3)_2]$
$[\text{Ru}(\text{pyr}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$	$[\text{Ru}(\text{sal}_2\text{phen})(\text{PPh}_3)_2]$	$[\text{Ru}(\text{salnap})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$
$[\text{Ru}(\text{pyr}_2\text{phen})(\text{PPh}_3)_2]$	$[\text{Ru}(\text{sal}_2\text{enH})(\text{PPh}_3)]\text{TsO}$	$[\text{Ru}(\text{salnap})(\text{PPh}_3)_2]$
$[\text{Ru}(\text{salbenz})_2(\text{PPh}_3)_2]$	$[\text{Ru}(\text{sal}_2\text{enH})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$	$[\text{Ru}(\text{sal}_2\text{en})(\text{nbd})]$

Los tiempos de reacción involucrados en la síntesis de los compuestos anteriores son en general menores (1-5 hrs) en comparación a los reportados previamente (ca. 20 hrs), esto se debe al empleo de los ligantes desprotonados, lo cual incrementa la reactividad de los mismos. En este trabajo se discuten además los datos de *rmn.* de ^1H y ^{31}P de los complejos preparados. Adicionalmente, se estudia la reactividad del complejo $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ frente a CO y HBF_4 . En el primer caso se obtuvo el derivado reportado previamente por Calderazzo¹², y en el segundo caso, frente a HBF_4 , se observó que el complejo pierde una fosfina y uno de los oxígenos fenólicos se protona generando la especie $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{enH})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$. Cabe mencionar que en dicho artículo no se hace mención de la reactividad de los complejos ante el oxígeno atmosférico.

También en 1978, Murray y colaboradores¹⁶ presentaron la síntesis de los compuestos $[\text{Ru(II)Sal}_2\text{en(PPh}_3)_2]$ y $[\text{Ru(III)Sal}_2\text{en(PPh}_3)\text{Cl}]$. El método empleado en la preparación del compuesto de Ru(II) difiere ligeramente del utilizado por J. R. Thornback. En este caso la síntesis se efectúa a partir de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y Sal_2enH_2 en presencia de NEt_3 , empleando benceno y metanol como disolventes. En este artículo se presentan los espectros de *uv-vís.* de ambos complejos además del estudio de *rpe.* y momento magnético para el derivado de Ru(III). Una de las propiedades interesantes del compuesto de Ru(III) es que el cloro coordinado es lábil, lo cual se infiere de los valores de conductividad molar de dicho compuesto.

En 1987 J.J. Sosa¹⁷ presenta la síntesis y caracterización parcial de los siguientes complejos:

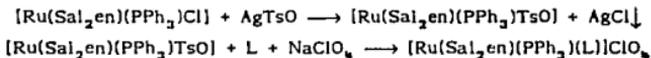


El método de síntesis es análogo al utilizado previamente por Wilkinson¹⁵ salvo que, para aislar los compuestos se emplea hexano, esto provoca que coprecipiten el compuesto de interés y los subproductos de reacción.

La caracterización de los complejos se efectúa por espectroscopía *uv-vís.* e *ir.* y en el caso de los compuestos de Ru(III) también se incluyen los valores del momento magnético. También se menciona que en las condiciones ahí empleadas, sólo los derivados de Ru(II) presentan actividad electroquímica, se observó que los sustituyentes electroatrayentes en la base de Schiff estabilizan al Ru(II). En este trabajo sólo se presentan los datos electroquímicos y no se efectúa el análisis del efecto del sustituyente sobre la estabilidad de los complejos.

En 1989 Chi-Ming C. y Wa-Hung L.⁷ informan la síntesis de compuestos de Ru(III) con bases de Schiff derivados del $[\text{Ru(III)Sal}_2\text{en(PPh}_3)\text{Cl}]$.

Haciendo uso de la labilidad del enlace Ru-Cl, la síntesis de los complejos se efectúa por medio de una reacción de metátesis con AgTsO (toluensulfonato de plata), para después reemplazar el grupo TsO⁻ por otras bases: Py, N₃⁻, PBu₃, y CN⁻:

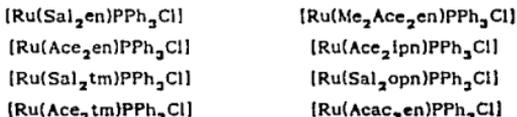


En el caso de la reacción con CN⁻ se observa que éste no sólo reemplaza al TsO⁻ sino también a la PPh₃, obteniéndose el derivado disustituido. En este trabajo también se efectuó un estudio electroquímico por voltamperometría cíclica en MeCN, el cual permite caracterizar los pares redox Ru(III)/Ru(II) y Ru(IV)/Ru(III) en cada uno de los complejos preparados. Adicionalmente se estudió la actividad catalítica de estos compuestos en la reacción de oxidación de olefinas por iodocilbenceno:



La correlación entre la actividad catalítica y el potencial redox de los compuestos, sugiere que el Ru(IV) es intermediario en el proceso de oxidación.

En 1989 Ruiz-Ramírez L. y Gasque Silva L.^{18,19} presentaron la síntesis de una serie de complejos de Ru(III) con bases de Schiff tetradentadas derivadas del salicilaldehído, 2-hidroxi-acetofenona, 3,4-dimetil-2-hidroxi-acetofenona y acetilacetona, empleando como diaminas a la etilen, propilen, 2-hidroxi-propilen e isopropilen diaminas. El método de síntesis emplea [RuCl₂(PPh₃)₃] y las bases de Schiff protonadas, en presencia de CaH₂. Los compuestos obtenidos son:

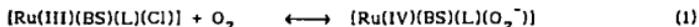


Ese mismo año (1989) M. M. Taquí Khan y colaboradores publicaron el

primer artículo de una serie^{8,20-23} en donde se reportan diversos complejos de Ru(III) con bases de Schiff. Los complejos preparados, (aproximadamente cincuenta en total), se obtienen a partir de la interacción de $K_2[RuCl_3(H_2O)]$ y diversas bases de Schiff, generando los complejos $K[Ru(BS)Cl_2]$, los cuales se hacen reaccionar posteriormente con imidazol ó 2-metilimidazol, estos ligantes sólo substituyen a un ión cloruro:



Al igual que en el trabajo de Chi-Ming⁷, se observa que los compuestos $[Ru(Sal_2oph)(L)Cl]$ (L= Cl^- , imidazol, 2-metilimidazol, piridina) presentan actividad catalítica ante la oxidación de olefinas, en este caso el substrato empleado es ciclohexeno, y el agente oxidante es O_2 . El mecanismo de reacción propuesto para la epoxidación es:



(Donde S es el substrato y L el ligante axial)

El objetivo principal de los trabajos presentados por M. M. Taqui Khan y colaboradores es el estudio y correlación de las propiedades electroquímicas con la capacidad que estos compuestos muestran de coordinar reversiblemente O_2 y CO. En general se observa que los complejos presentan mayor afinidad por O_2 que por CO, y que la coordinación de estas moléculas es favorecida por ligantes *trans* cuya capacidad donadora σ es alta, lo que concuerda con lo observado en los complejos de $[Co(Sal_2en)]$, en los cuales la capacidad de coordinar O_2 está ampliamente documentada⁴.

Además de los potenciales redox de las especies involucradas, en estos artículos se presentan los valores de las constantes de equilibrio para la oxigenación y carbonilación de los quelatos, junto con los valores asociados de ΔG , ΔH , y ΔS . En dicho estudio se observa que la oxigenación de estos complejos está relacionada con el potencial redox del par Ru(IV)/Ru(III) de tal forma que entre más accesible es el estado de oxidación IV mayor es la constante de equilibrio asociada. Adicionalmente

puede inferirse de los datos ahí presentados, que el potencial redox de estos sistemas es poco sensible a la naturaleza del ligante axial, y que el potencial redox del par Ru(IV)/Ru(III) en los distintos complejos tiene la misma tendencia que el observado para el par Ru(III)/Ru(II), lo cual concuerda con lo propuesto recientemente por Lever²⁴.

Dada la importancia del trabajo presentado por A.B.P. Lever, y puesto que sus implicaciones permiten extrapolar los resultados obtenidos en el par redox Ru(III)/Ru(II) al par Ru(IV)/Ru(III) (y a muchos otros), a continuación se presenta un breve resumen del planteamiento presentado en dicho trabajo²⁴:

Con base en los valores reportados para el par Ru(III)/Ru(II) para una amplia gama de complejos y empleando al par Ru(bipy)₃³⁺/Ru(bipy)₃²⁺ como referencia, es posible parametrizar el efecto que producen los distintos ligantes en el potencial electroquímico del par Ru(III)/Ru(II). A partir de los valores obtenidos para los diferentes ligantes, se observa que el cambio en el potencial redox del sistema Ru(III)/Ru(II) debido a cambios en los ligantes puede predecirse en forma análoga a como se hace con $10Dq$ en el desdoblamiento del campo cristalino^{25c}, (esto es: $10Dq = f \times g$, donde f es función de los ligantes coordinados y g depende del ión metálico).

En este caso, el potencial redox de un par $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ se propone como una función lineal de tres parámetros, dos de ellos dependientes del ión metálico, y el tercero de los ligantes coordinados:

$$E_{obs} = SM \times \Sigma(EL) + I_M$$

donde SM e I_M son parámetros del par $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ y $\Sigma(EL)$ es la suma de los parámetros de los ligantes. Puesto que los valores de EL son independientes del ión metálico, puede esperarse que el cambio en E_{obs} para el par $M_1^{n+}/M_1^{(n-1)+}$ debido a cambios en la esfera de coordinación sea análogo al que se producirá con los mismos cambios en la esfera de coordinación para otro par redox $M_k^{n+}/M_k^{(n-1)+}$ (donde $M_1 \neq M_k$).

Empleando la ecuación antes mencionada es posible predecir el potencial redox de sistemas como: Fe(III)/Fe(II), Os(III)/Os(II), Cr(III)/Cr(II), Cr(I)/Cr(0), Mn(III)/Mn(II), Mn(II)/Mn(I), Re(IV)/Re(III), Mo(I)/Mo(0), Nb(V)/Nb(IV), Nb(IV)/Nb(III), Ta(V)/Ta(IV).

Como puede notarse de lo anteriormente presentado, la mayor parte de trabajos relacionados con complejos de rutenio y bases de Schiff publicados a la fecha, se relacionan con compuestos de Ru(III) y sólo en los trabajos de Calderazzo¹², Wilkinson¹⁵, Murray¹⁶ y J.J. Sosa¹⁷ se presentan compuestos de Ru(II).

El que en los complejos de rutenio con bases de Schiff el estado de oxidación más estable sea el III es inesperado, pues si bien se conoce que las bases de Schiff tetradentadas del tipo N_2O_2 estabilizan estados de oxidación altos, como en el caso de los complejos de Co, Fe y Mn^{4+} , en estos metales el estado de oxidación III se presenta con mayor frecuencia que en el caso de rutenio²⁶.

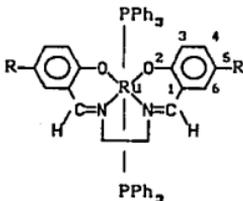
Aunado a esto, en los compuestos de rutenio con bases de Schiff en los cuales también el fósforo forma parte de la esfera de coordinación, podría esperarse que el estado de oxidación II se estabilizara, pues existe la posibilidad de formar enlaces retrocoordinados tanto con los orbitales π^* de base de Schiff, como de los orbitales d de los átomos de fósforo, sin embargo, esta estabilización no se observa pues el compuesto $[Ru(Sal_2en)(PPh_3)_2]$ en disolución, se oxida con facilidad.

Hipótesis de Trabajo

La estabilidad de los compuestos de Ru(II) con bases de Schiff derivadas de la N,N' etilen-bis(salicilidenimina) (Sal_2enH_2), dependen de varios factores tales como: a) La presencia de sustituyentes electroatrayentes o electrodonadores en el anillo aromático de la base de Schiff. b) La naturaleza de los ligantes axiales. c) La naturaleza de la diamina precursora de la base de Schiff, lo que modifica el grupo puente y con ello la estereoquímica del ligante resultante.

Objetivo

Corroborar el efecto de los sustituyentes en las posiciones 5 y 5' de la base de Schiff en la estabilidad de los complejos $[\text{Ru}(\text{SR-BS})(\text{PPh}_3)_2]$, donde BS = N,N' etilen-bis(salicilideninato) ($\text{Sal}_2\text{en}^{2-}$) y R = H, Cl, Br, MeO y NO_2 :



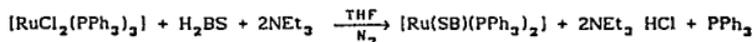
R = H, Cl, Br, MeO y NO_2

Resultados y discusión

En este capítulo se presenta la síntesis y los resultados obtenidos en la caracterización de los compuestos $[\text{Ru}(5\text{R-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$, donde R = H-, Cl-, Br-, MeO-, NO₂-, así como las correlaciones observadas entre la estabilidad de los compuestos ante la oxidación, sus propiedades redox y el efecto de los substituyentes presentes en la base de Schiff.

I Síntesis de los Complejos.

La síntesis de los compuestos se llevó a cabo por medio de una modificación a la técnicas descritas por Murray¹⁶ y Wilkinson¹⁵. El método empleado permite obtener los productos con mayor pureza. El esquema general de síntesis se ilustra en la siguiente reacción:



En general todas las reacciones se llevan a cabo en 3 hrs, y los rendimientos obtenidos son altos (aprox. 80%). Los productos obtenidos se recrystalizaron de THF/Et₂O.

La síntesis propuesta por Wilkinson emplea como materia prima la sal disódica de la base de Schiff, la cual se prepara empleando NaH, y debido a la inevitable presencia de NaOH como impureza aunado con la humedad que estos hidróxidos retienen, la síntesis del compuesto siempre va acompañada de la oxidación parcial del producto.

La técnica propuesta por Murray emplea tiempos muy largos de reflujo, y tiene la desventaja de emplear como disolventes benceno y metanol. El metanol presenta una gran afinidad por el oxígeno, por lo cual, a pesar de emplear MeOH degasificado cuidadosamente, el producto puede oxidarse con facilidad.

La necesidad de obtener un producto libre de impurezas de Ru(III) radica en que una técnica importante para la caracterización de estos compuestos es la resonancia magnética nuclear, por lo que la presencia de impurezas paramagnéticas impiden realizar adecuadamente este análisis.

II Caracterización:

Los compuestos obtenidos son sólidos diamagnéticos de color rojo oscuro, los cuales son solubles en disolventes orgánicos como THF, CHCl_3 , MeCN, C_6H_6 entre otros.

Los compuestos $[\text{Ru}(\text{SCl-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Ru}(\text{SBr-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ presentan el mismo comportamiento ante la oxidación que el reportado para el complejo $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]^{16}$: son estables en estado sólido pero en disolución se oxidan rápidamente debido a la presencia de oxígeno disuelto, por lo tanto las disoluciones de estos complejos deben prepararse en atmósfera inerte. El compuesto $[\text{Ru}(\text{SMeO-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ es inestable inclusive en estado sólido pues se oxida lentamente en presencia del oxígeno atmosférico. A diferencia de los compuestos anteriores, el $[\text{Ru}(\text{SNO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ no se oxida aún cuando se burbujea aire a través de sus disoluciones por un período de varias horas.

El proceso de oxidación de estos compuestos en disolución se aprecia fácilmente, pues cuando el Ru presenta estado de oxidación (II), los compuestos muestran coloración roja, en tanto que los compuestos de Ru(III) son de color verde, esto permite identificar rápidamente la presencia de impurezas de Ru(III) a partir del cambio de color en las disoluciones de rojo a café o en su caso, ante la oxidación total, hasta verde.

a) *Análisis elemental.*- En la tabla 1 se presentan los análisis elementales de C, H y N de los compuestos preparados.

Tabla 1: Análisis elemental de los compuestos preparados.

Compuesto	%C obs.,(calc.)	%H obs.,(calc.)	%N obs.,(calc.)
[Ru(Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	70.15,(70.01)	4.91,(4.97)	3.12,(3.14)
(% error)	0.21	-1.21	-0.64
[Ru(SCl-Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	65.05,(64.99)	4.26,(4.40)	2.97,(2.91)
(% error)	0.09	-3.18	2.06
[Ru(SBr-Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	59.44,(59.49)	3.96,(4.03)	2.70,(2.66)
(% error)	-0.08	-1.73	1.50
[Ru(SMeO-Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	71.03,(68.13)	4.93,(5.08)	3.04,(2.94)
(% error)	4.25	-2.95	3.40
[Ru(SNO ₂ -Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	63.81,(63.60)	4.39,(4.31)	5.69,(5.71)
(% error)	0.33	1.85	-0.35

b) *Espectros uv-vis.*- Para todos los compuestos preparados, el espectro de *uv-vis* en la región de 400-800 nm presenta dos bandas de absorción las cuales se encuentran alrededor de 420 y 500 nm. Estas bandas por su intensidad y posición, pueden atribuirse a transferencias de carga Ru → L^{27,28}. En las figuras 1 y 2 se presentan los espectros de *uv-vis* de los compuestos, y en la Tabla 2 se presentan los datos espectroscópicos de dichos espectros.

Adicionalmente a las bandas antes mencionadas, se observan otras transiciones en la región de 200 a 350 nm que pueden ser atribuidas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligante^{29,30}.

Tabla 2: Datos espectroscópicos de *uv-vis*.

Compuesto	$\lambda_{max}(nm), \epsilon(M^{-1}cm^{-1})$
[Ru(Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	402,(19270) 504,(4820)
[Ru(SCl-Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	408,(24380) 510,(6400)
[Ru(SBr-Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	412,(21690) 510,(5230)
[Ru(SMeO-Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	412,(17720) 524,(4490)
[Ru(SNO ₂ -Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	404,(25280) 508,(18420)

C=1x10⁻⁴ M en disolución de THF, en atmósfera de N₂, a temperatura ambiente, empleando celdas de 1 cm de paso óptico.

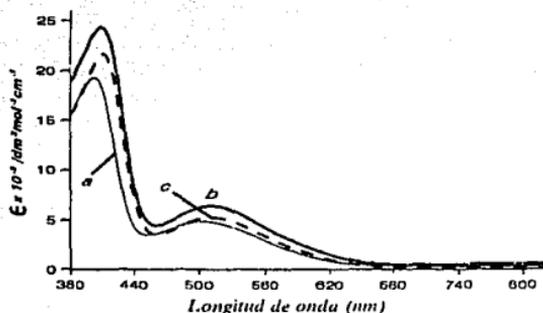


Figura 1.- Espectros de uv-vis para los compuestos : a) $[\text{RuSal}_2\text{en}(\text{PPh}_3)_2]$, b) $[\text{Ru}(5\text{Cl-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ y c) $[\text{Ru}(5\text{Br-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$. disolvente: THF, $T=298 \text{ K}$, $l=1 \text{ cm}$, $C=1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

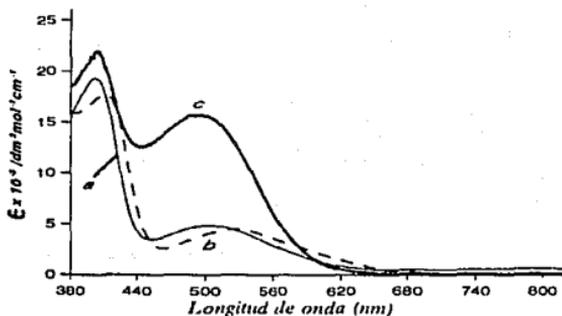


Figura 2.- Espectros de uv-vis para los compuestos : a) $[\text{RuSal}_2\text{en}(\text{PPh}_3)_2]$, b) $[\text{Ru}(5\text{MeO-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ y c) $[\text{Ru}(5\text{NO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$. Disolvente: THF, $T=298 \text{ K}$, $l=1 \text{ cm}$, $C=1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

El espectro de uv-vis obtenido para el complejo $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$, difiere de manera importante de los reportados anteriormente por Murray¹⁶ y Sósá¹⁷ los cuales presentan adicionalmente una banda de absorción intensa en 800 nm y un "hombro" en 700 nm, estas absorciones en 700 y 800 nm. pueden atribuirse a la presencia de impurezas de Ru(III). Esto se puede

demostrar fácilmente, pues cuando una disolución de $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ en THF se pone en contacto con el oxígeno atmosférico el espectro cambia, y se observa la aparición de absorciones en 700 y 800 nm. En la figura 3 se muestran los espectros de $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Ru}(\text{5Br-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ cuando sus disoluciones se exponen al oxígeno atmosférico.

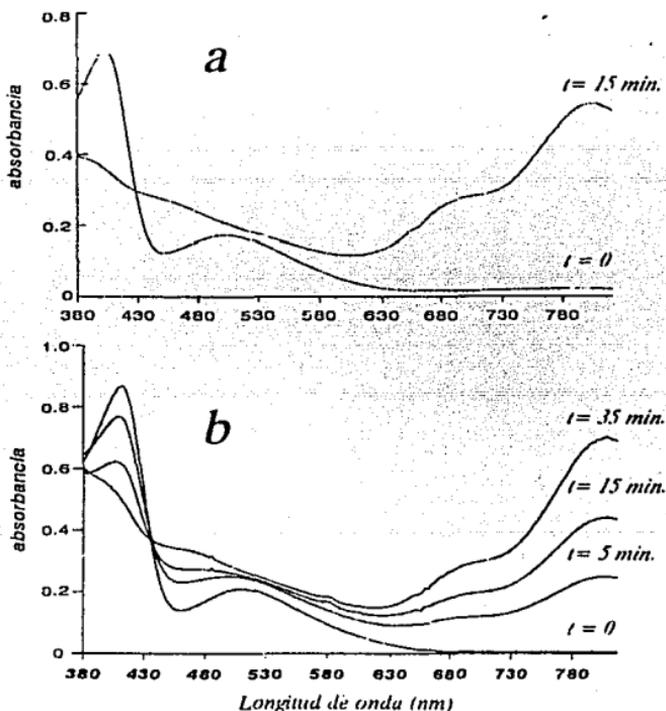


Figura 3. Espectros de uv-vis obtenidos ante la exposición al O_2 atmosférico para a) disolución de $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ en THF y b) disolución de $[\text{Ru}(\text{5Br-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ en THF. Los tiempos mostrados son aproximados.

Como puede observarse en la figura anterior, a medida que la oxidación procede, las bandas en 800 y 700 nm. se incrementan. En la figura 4 se presenta la comparación entre el espectro reportado¹⁶ para el $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ y el obtenido en el presente trabajo.

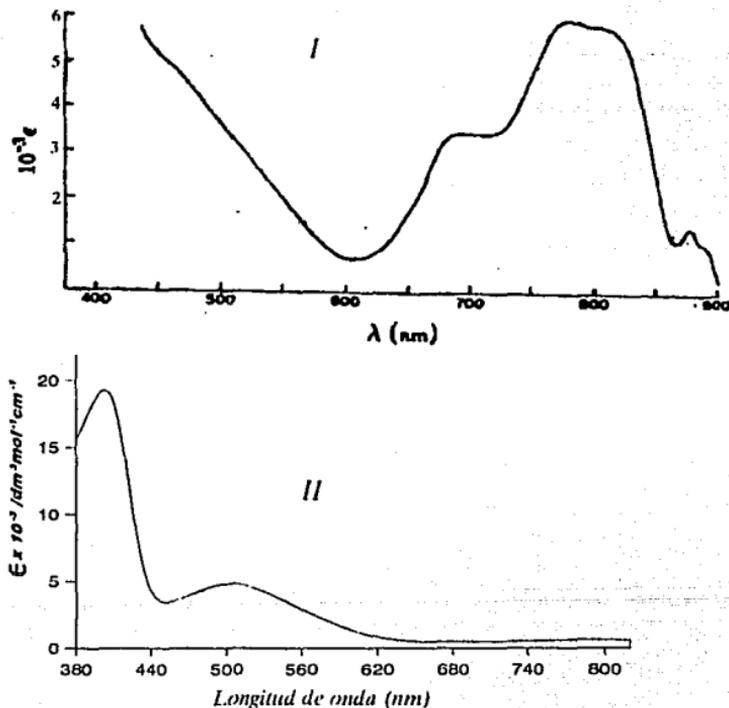


Figura 4.- Comparación entre los espectros de uv-vis del compuesto $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$: I) reportado¹⁶ y II) observado en el presente trabajo. Ambos espectros fueron obtenidos en disolución de THF empleando $C = 1 \times 10^{-4}$ M. en atmósfera de N_2 .

Los espectros de *uv-vis* de los complejos $[\text{Ru}(\text{SCl-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$, y $[\text{Ru}(\text{5MeO-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ en disolución de THF, presentan el mismo comportamiento que el observado para el $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$; al exponer sus disoluciones al oxígeno atmosférico se observa la aparición de las bandas en 700 y 800 nm.

Estas bandas de absorción en 700 y 800 nm. son atribuibles a la especie $[\text{Ru}(\text{III})(\text{5R-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)\text{D}]^+$ (donde D = disolvente), pues como se demostrará más adelante, los complejos $[\text{Ru}(\text{II})(\text{5R-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ al oxidarse, pierden una fosfina; además, el espectro que resulta de la oxidación de dichas especies es muy semejante al reportado¹⁷ para $[\text{Ru}(\text{III})(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$.

Considerando lo anterior, las bandas de 700 y 800 nm. pueden emplearse para seguir el proceso de oxidación de los complejos; de hecho, al exponer las disoluciones de los complejos al oxígeno atmosférico, (1×10^{-4} M en THF), y observando la aparición de la banda en 800 nm se encontró que la presencia del sustituyente afecta la velocidad de oxidación de los compuestos. En la figura 5 se presenta el cambio de la absorbancia a 800 nm cuando las disoluciones de los complejos se exponen al oxígeno atmosférico.

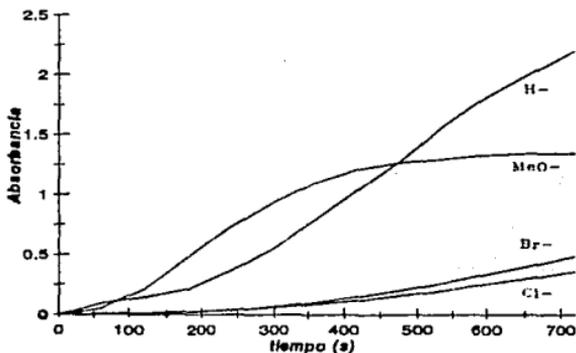


Figura 5.- Absorbancia a 800nm como función del tiempo cuando disoluciones de los complejos, ($C = 10^{-4}$ M en THF), se exponen al oxígeno atmosférico.

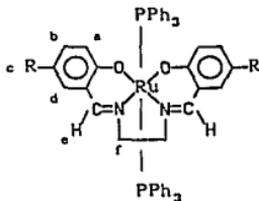
En la figura anterior puede observarse que la sustitución 5,5' en la base de Schiff afecta la velocidad de oxidación de los complejos, de tal forma que, los complejos que presentan sustituyentes electrodonadores se oxidan más rápidamente que los complejos con sustituyentes electroatrayentes. Este efecto ha sido observado también en compuestos de Mn(II) con bases de Schiff³¹.

La velocidad de oxidación en disolución de THF varía en el siguiente orden dependiendo del sustituyente:



c) *Espectroscopía de rmn.*- Los espectros de *rmn.* de ¹H de los compuestos preparados se presentan en las figuras 6 a 10. En la Tabla 3 se presentan las asignaciones para las señales observadas.

Tabla 3: Datos de *rmn.* de H¹ de los compuestos preparados*.



R	a	b	c	d	e	f	PPh ₃
H-	6.08d	6.72t	5.8t	6.36s	a	3.15s	7.04-7.41
Cl-	6.64d	6.28d		5.97s	7.05s	3.1s	7.09-7.38
Br-	6.73d	6.24d		6.07s	7.02s	3.07s	7.07-7.35
MeO ^b	6.49an	5.69an	3.61s	6.21an	a	3.19an	7.02-7.41
NO ₂ -	6.33d	7.64dd		a	a	3.19s	7.1-7.34

- * Los espectros fueron obtenidos en un equipo de *rmn.* de 300 MHz. Varian, empleando CDCl₃ como disolvente. Los valores de los desplazamientos químicos en δ vs TMS como referencia externa. En todos los casos sólo se observa J_{orto} = 7-10 Hz, salvo en el derivado NO₂- donde también se observa J_{b-d} = 3 Hz. a) Estas señales no se observan debido a que se encuentran ocultas por la trifenilfosfina. b) Las señales del derivado 5MeO- son anchas debido a la oxidación parcial de la muestra.

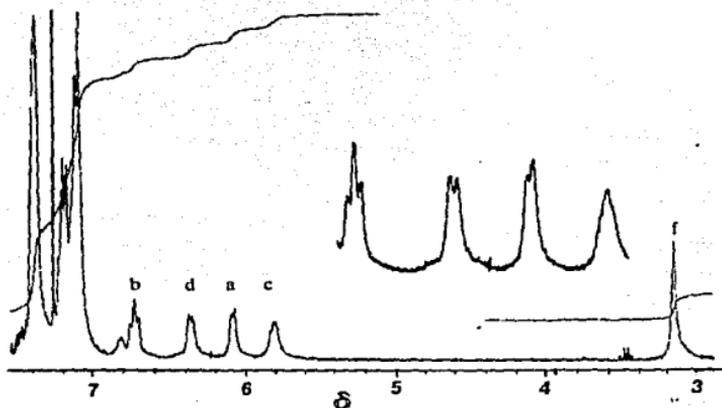


Figura 6.-Espectro de rmn de ^1H en CDCl_3 , para el compuesto $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$. δ en ppm. vs TMS.

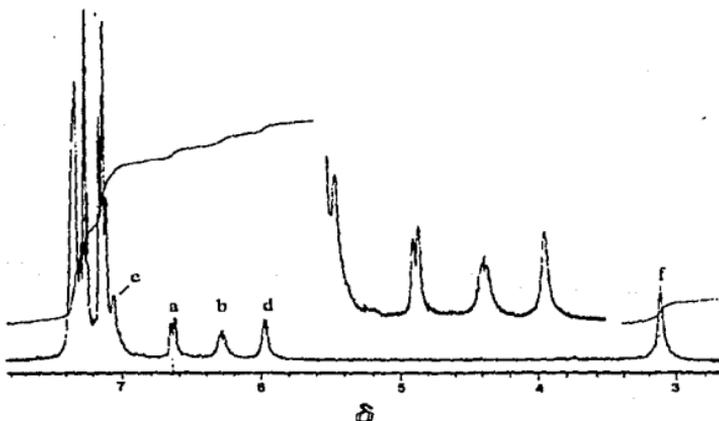


Figura 7.- Espectro de rmn de ^1H en CDCl_3 para el compuesto $[\text{Ru}(5\text{Cl-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$. δ en ppm. vs TMS.

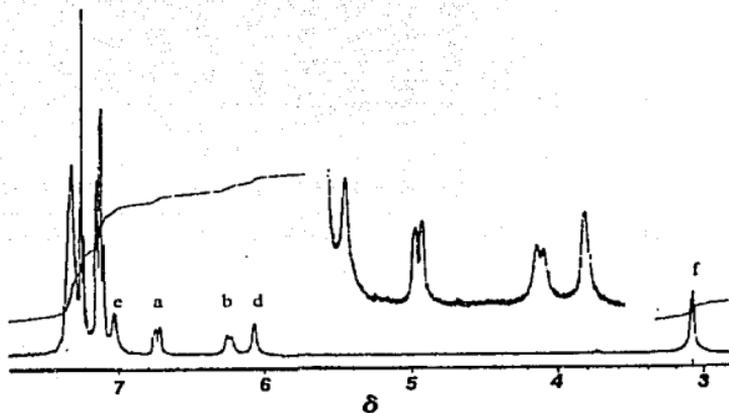


Figura 8.- Espectro de ${}^1\text{H}$ en CDCl_3 , para el compuesto $[\text{Ru}(5\text{Br-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \delta$ en ppm. vs TMS.

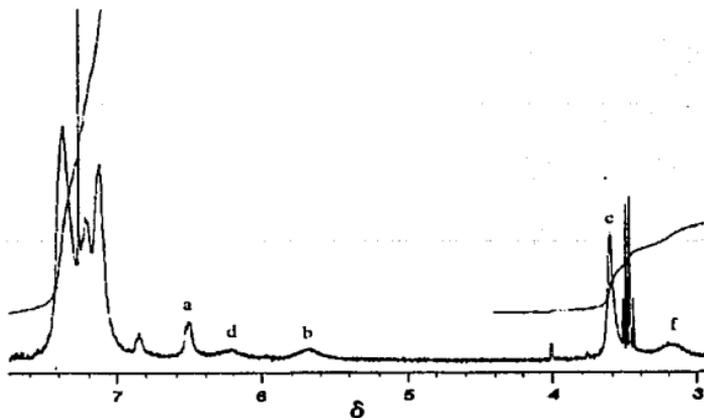


Figura 9.- Espectro de ${}^1\text{H}$ en CDCl_3 , para el compuesto $[\text{Ru}(5\text{MeO-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \delta$ en ppm. vs TMS.

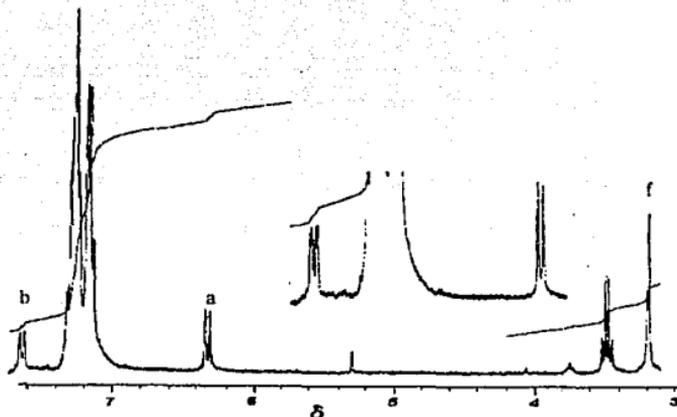


Figura 10.- Espectro de ${}^1\text{H}$ en CDCl_3 , para el compuesto $[\text{Ru}(\text{SNO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \delta$ en ppm. vs TMS.

En todos los casos, las señales de los complejos están desplazadas a campo alto, (con excepción de las señales de los protones 3 y 3'), en comparación a la señales observadas en los ligantes desprotonados. Las señales de los grupos $-\text{CH}_2-$ son anchas, lo que Wilkinson¹⁵ atribuyó a la no equivalencia de estos protones en el quelato¹⁵, sin embargo, como puede apreciarse de los diferentes espectros, es muy probable que el ensanchamiento de las señales se deba a la parcial oxidación de las muestras, pues en el caso del compuesto $[\text{Ru}(\text{SNO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ las señales aparecen mucho mas definidas que en el caso del compuesto $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.

Para los derivados 5Cl- y 5Br- la señal del grupo $-\text{CH}=\text{N}-$ aparece alrededor de 7 ppm, (en el caso de los demás complejos la señal de este grupo se encuentra oculta por la señal de la trifenilfosfina). Esta asignación concuerda con los valores observados para complejos de salicilaldíminas de Ni^{32} , sin embargo difiere de la hecha por Wilkinson¹⁵, quien propone que esta señal aparece en 8.04 ppm en el compuesto $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PMe}_3)_2]$.

El hecho de que las señales se encuentren desplazadas a campos altos respecto a las observadas en las sales de sodio de los ligantes, sugiere que existe mayor densidad electrónica en el entorno del protón en el complejo que en el ligante libre. Esto puede explicarse en términos de la retrodonación, pues, si el metal dona densidad electrónica hacia los orbitales π^* de la base de Schiff, esto provoca un incremento en la densidad electrónica en el anillo aromático desplazando entonces las señales a campo alto. En la Tabla 4 se presentan los valores observados en el cambio de desplazamiento químico ($\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligante}}$) de la resonancia de ^1H ante la coordinación.

Si bien sólo se pudieron asignar los valores de δ para el grupo $-\text{CH}=\text{N}-$ en los derivados $\text{SCl}-$ y $\text{SBr}-$, para los otros complejos puede establecerse un intervalo en el cual se espera observar esta señal, pues, si la señal del grupo $-\text{CH}=\text{N}-$ se encuentra oculta bajo las señales de la trifenilfosfina, entonces el intervalo en el cual se encuentra la señal de la imina corresponde al intervalo en el que se observan las señales de los ligantes PPh_3 . Consecuentemente, para los complejos en los que el valor de δ del grupo $-\text{CH}=\text{N}-$ no pudo establecerse con precisión, en lugar de un valor de $\Delta\delta$ puede calcularse un intervalo: $\Delta\delta_{\text{SH}} = (-1.12, -1.49)$, $\Delta\delta_{\text{MeO}} = (-0.94, -1.33)$, $\Delta\delta_{\text{NO}_2} = (-1.09, -1.33)$.

Tabla 4. Valores de $\Delta\delta$ para la señal del grupo $-\text{CH}=\text{N}-$ ($\Delta\delta = \delta_{\text{comp}} - \delta_{\text{i}}$).

R	a	b	c	d	e	f
H-	-0.5	-0.36	-0.60	-0.95	-1.12, -1.49*	-0.60
Cl-	0.23	-0.60	—	-1.28	-1.33	-0.56
Br-	0.40	-0.72	—	-1.28	-1.36	-0.59
MeO-	0.16	-0.92	0.0	-0.57	-0.94, -1.33*	-0.44
NO_2-	0.17	-0.09	—		-1.09, -1.33*	-0.22

Los valores de δ_{ligante} se presentan en el capítulo de la parte experimental * valor estimado

De los valores presentados en la tabla anterior puede observarse que las protones más afectados por la coordinación son los de la imina y los que se encuentran *orto* a ésta. En el caso de los derivados SH-, SMeO- y SNO₂- esto se observa aún tomando la cota inferior de cada intervalo.

El hecho de que estos protones sean los más afectados concuerda con la retrodonación propuesta anteriormente, pues si ésta se establece principalmente a través de los orbitales π^* de la imina la densidad electrónica de los átomos cercanos a este grupo se verá afectada en mayor grado. El que la retrodonación se establezca a través de la imina concuerda con la espectroscopía *uv-vis* de este tipo de ligantes, pues en general la absorción de menor energía en los ligantes libres se atribuye a la transición $n(N) \rightarrow \pi^*(C=N)$ ^{27,28,33}, lo que indica que el orbital π^* asociado a la imina es el orbital vacío de menor energía, por lo tanto, éste resulta el más accesible ante la retrodonación.

Los datos de *rmn.* de ³¹P para los compuestos preparados se presentan en la Tabla 5, los espectros obtenidos se presentan en las figuras 11 y 12.

Tabla 5: Datos de r.m.n. de ³¹P *

Compuesto	δ ppm
[Ru(Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	+30.5
[Ru(SCl-Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	+30.41
[Ru(SBr-Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	+30.42
[Ru(SMeO-Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	+30.2
[Ru(SNO ₂ -Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	+30.85

- * Espectros obtenidos en un equipo de *rmn.* Varian de 300 MHz. El disolvente utilizado fue CDCl₃ empleando H₃PO₄ al 85% como referencia externa.

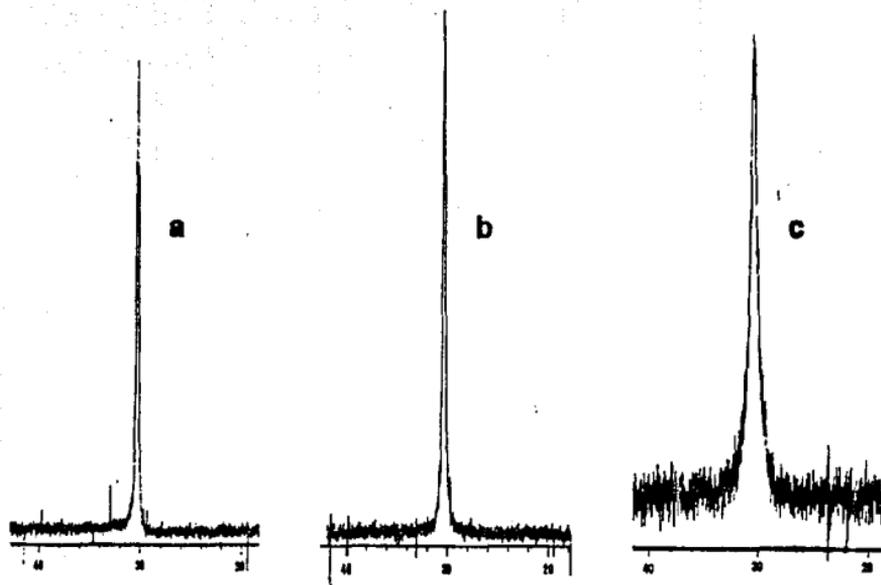


Figura 11.- Espectros de rnm de ^{31}P para los compuestos: a) $[\text{Ru}(5\text{Br-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$, b) $[\text{Ru}(5\text{Cl-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ y c) $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$, en CDCl_3 , vs H_3PO_4 como referencia externa.

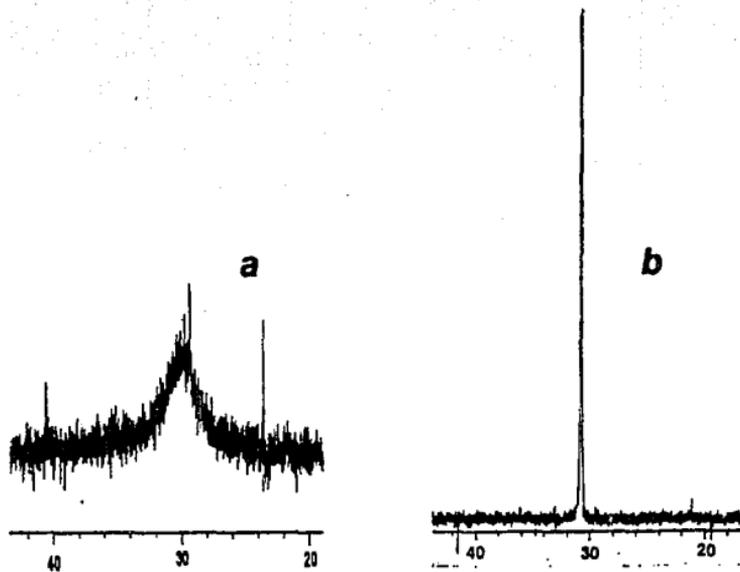


Figura 12.- Espectros de rnm de ^{31}P para los compuestos : a) $[\text{Ru}(5\text{MeO-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ y b) $[\text{Ru}(5\text{NO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$, en CDCl_3 vs H_3PO_4 como referencia externa.

Como puede observarse en la Tabla 5 y de los espectros de las figuras anteriores, en todos los casos la señal es un singlete muy cercano a +30 ppm. Este valor sugiere^{34,35} que las fosfinas se encuentran en posiciones *trans* lo que se puede esperar dada la rigidez del ligante, el cual al coordinarse, normalmente adopta una configuración plana. Esta configuración se ha observado en un gran número de compuestos de la primera serie de transición⁴, y en el complejo $[\text{Ru}(\text{sal}_2\text{en})(\text{NO})(\text{NO}_2)]^{14}$.

Los valores de *rmn.* de ^{31}P muestran que el sustituyente en la base de Schiff no tiene una influencia significativa en la señal del ^{31}P de la fosfina. Esto resulta inesperado pues existen muchos ejemplos¹ en los que la presencia de un sustituyente remoto (*orto-*, *meta-* ó *para-*) en un ligante fenólico modifica las propiedades electrónicas del metal al cual se encuentra coordinado, el que a su vez, transmite este efecto a los ligantes en su entorno.

Sin embargo, existen compuestos de coordinación con ligantes fenólicos sustituidos en los cuales las variaciones en el sustituyente del fenol no afectan alguna propiedad medible en un segundo ligante coordinado al metal; esto sucede principalmente cuando el ligante fenólico y el segundo ligante se encuentran en posiciones *cis*. De hecho, la ausencia de este efecto ha sido empleado para proponer la estereoquímica del centro metálico^{36,37}.

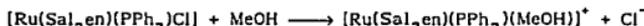
Por lo tanto, el hecho de que el desplazamiento químico del ^{31}P no sea afectado por la sustitución en el anillo aromático de la base de Schiff, concuerda con la estereoquímica propuesta, (fosfinas *trans*).

Esta configuración pudo ser corroborada en el caso del derivado SNO_2^- , pues se obtuvo la difracción de rayos X de monocristal. La estructura obtenida será presentada más adelante.

Cuando una disolución de $[\text{Ru}(\text{SCI-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ se expone durante unos segundos al oxígeno atmosférico, el espectro de *rmn.* de ^{31}P muestra una nueva señal en -5 ppm que corresponde a trifenilfosfina libre, lo cual sugiere que al oxidarse, los complejos liberan este ligante. Adicionalmente, se observa el ensanchamiento y desaparición de la señal en +30 ppm. lo que puede atribuirse al paramagnetismo del complejo de Ru(III) resultante.

Aunque no fue posible determinar el número de equivalentes de PPh_3 que

los compuestos pierden al oxidarse, es probable que sólo una molécula de PPh_3 permanezca coordinada, pues en general los complejos del tipo $[\text{Ru}(\text{SR-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ pueden prepararse a partir de la oxidación de $[\text{Ru}(\text{SR-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$, además, el espectro de *uv-vís.* que se obtiene de una disolución en MeOH de $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ preparada en condiciones aeróbicas (lo cual provoca la oxidación del complejo), es idéntico al reportado¹⁷ para $[\text{Ru}(\text{III})(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$. Este complejo en metanol se comporta como un electrolito 1:1^{17,23} lo que implica que al disolverlo ocurre la siguiente reacción:



Todo lo anterior sugiere que la composición más probable de la especie oxidada corresponde a $[\text{Ru}(\text{SR-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)\text{D}]^+$ (donde D = disolvente).

d) Espectroscopía infrarroja.— Los espectros de *i.r.* de los compuestos muestran una banda intensa alrededor de 1600 cm^{-1} , esta banda puede atribuirse a la vibración $\nu\text{C}=\text{N}$ mezclada con la $\nu\text{C}=\text{C}$. Sólo en el caso del complejo $[\text{Ru}(\text{SBr-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ esta banda se encuentra desdoblada. En la figura 13 se presenta la comparación entre el espectro de *i.r.* de complejo $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ con el ligante $\text{H}_2\text{Sal}_2\text{en}$.

En la Tabla 6 se presentan las frecuencias de las bandas más relevantes observadas en los complejos.

Tabla 6: Datos de infrarrojo de los compuestos preparados.

Compuesto	Frecuencia (cm^{-1}).
$[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$	1598.8 [*] , 1445, 1435, 1343, 693, 512
$[\text{Ru}(\text{5Cl-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$	1597.4 [*] , 1453, 1434, 1415, 694, 517,
$[\text{Ru}(\text{5Br-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$	1605, 1587.3 [*] , 1456, 1436, 1412, 1369, 694, 517.
$[\text{Ru}(\text{5MeO-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$	1600.8 [*] , 1463, 1434, 1419, 695, 518, 511
$[\text{Ru}(\text{5NO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$	1595.8 [*] , 1481, 1477, 1437, 1288, 1102 696, 518.

* vibración $-\text{CH}=\text{N}-$. Los espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro Nicolet 740 FT-IR, en pastilla de CsI.

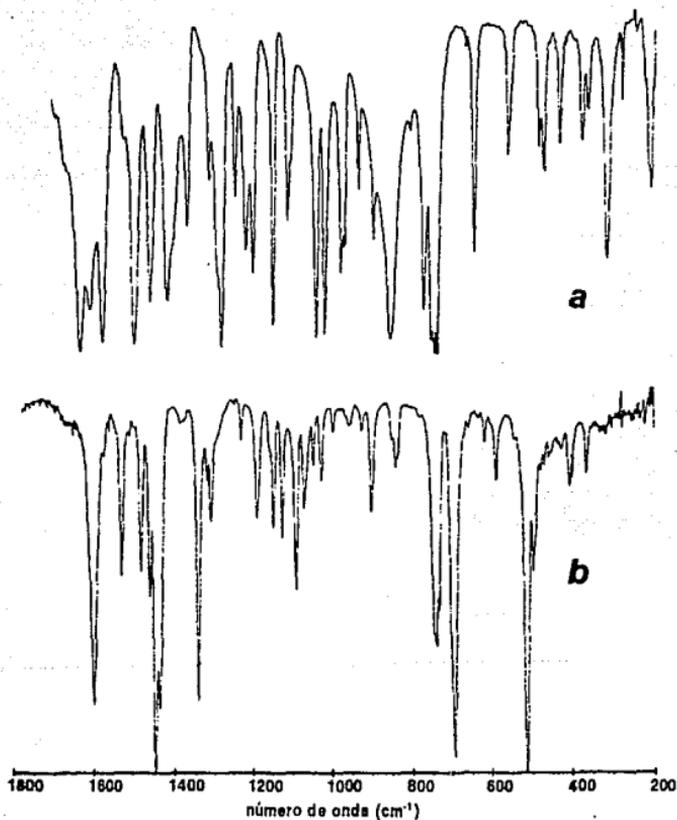


Figura 13.- Espectros de ir para a) el ligante H₂Sal₂en y b) el complejo [Ru(Sal₂en)(PPh₃)₂], ambos en pastillas de CsI.

De los valores de la Tabla 6 se puede notar que la presencia del sustituyente en la base de Schiff tiene poco efecto en la energía de la vibración $\nu\text{C}=\text{N}$, consecuentemente, si el grupo $-\text{CH}=\text{N}-$ no se ve afectado por el sustituyente en el anillo aromático, esto sugiere que el efecto que éste produce sobre el rutenio debe transmitirse principalmente a través del oxígeno fenólico.

En los espectros de la figura 13 puede observarse también que existe un desplazamiento de alrededor de 40 cm^{-1} de la banda $\nu\text{C}=\text{N}$ hacia menor energía en el complejo en comparación con el ligante. Este corrimiento se observa en todos los compuestos preparados. El desplazamiento hacia bajas energías de la vibración $\text{C}=\text{N}$ puede atribuirse³⁹ a la retrodonación del rutenio hacia los orbitales π^* de la imina, lo que disminuye el carácter de doble enlace $\text{C}=\text{N}$ y se refleja en una menor frecuencia de vibración. Esto concuerda con lo observado en el espectro de *rmn.* de ^1H .

En algunos complejos de los metales de la primera serie de transición y el ligante $\text{Sal}_2\text{en}^{2-}$, la vibración del grupo $\text{C}=\text{N}$ se observa^{1,29,38-40} en frecuencias superiores a 1600 cm^{-1} , lo que sugiere que en los complejos de rutenio la retrodonación $\text{M} \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ es más importante.

Los espectros de infrarrojo lejano (en la región 70 a 700 nm) no proporcionaron información adicional, pues no se encontraron reportes que ayudaran a la asignación de las vibraciones $\text{Ru}-\text{N}$, $\text{Ru}-\text{O}$, y $\text{Ru}-\text{P}$, y dada la complejidad de los espectros en esta región, que en general se ve complicado por las vibraciones del esqueleto⁴¹, ninguna de las bandas asociadas a las vibraciones $\nu\text{Ru}-\text{L}$ pudo ser asignada.

El espectro de infrarrojo lejano para el complejo $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ se presenta en la figura 14.

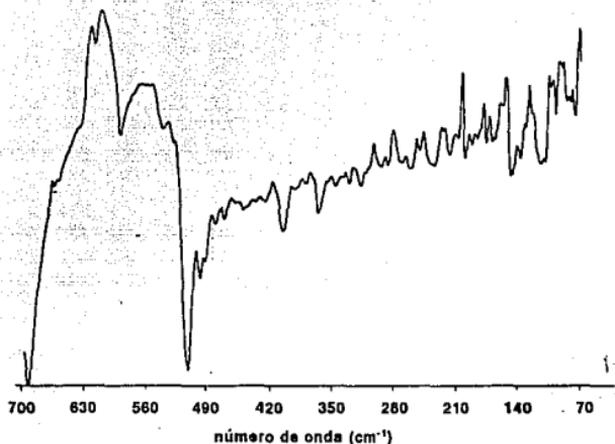


Figura 14.- Espectro de infrarrojo lejano para el compuesto $[Ru(Sal_2en)(PPh_3)_2]$, obtenido en pastilla de polietileno.

e) Estructura cristalina[†]. - La estructura cristalina del compuesto $[Ru(SNO_2-Sal_2en)(PPh_3)_2]$ pudo determinarse a partir de la difracción de rayos X de monocristal, la representación de la molécula a partir de los datos obtenidos se presenta en la figura 15. En las figuras 16 y 17 se presentan algunos detalles de la misma.

Cabe mencionar que la estructura cristalina presenta desorden tanto en uno de los anillos aromáticos de una de las moléculas de trifenilfosfina como en una molécula de cloroformo presente en la celda unitaria, lo que provocó que la estructura no haya podido ser refinada adecuadamente. De hecho, en el listado proporcionado no se incluyen los valores de la desviación estándar asociada a cada una de las coordenadas. En consecuencia, las comparaciones que a continuación se presentan son de carácter preliminar y serán corroboradas cuando sea posible obtener un mejor cristal.

[†] La difracción de rayos X y la resolución de la estructura cristalina fué realizada por el Dr. Carlo Mealli, en el Instituto per lo Studio della Stereochimica et Energetica dei Composti di Coordinazione, (CNR), Florencia, Italia.

Los parámetros de celda y las coordenadas atómicas se muestran en las tablas 7 y 8. Las distancias de enlace y los ángulos más relevantes se presentan en las Tablas 9 a 11.

Tabla 7: Parámetros de Celda

a = 21.6220	α = 90.00
b = 17.5280	β = 102.89
c = 13.8340	γ = 90.00

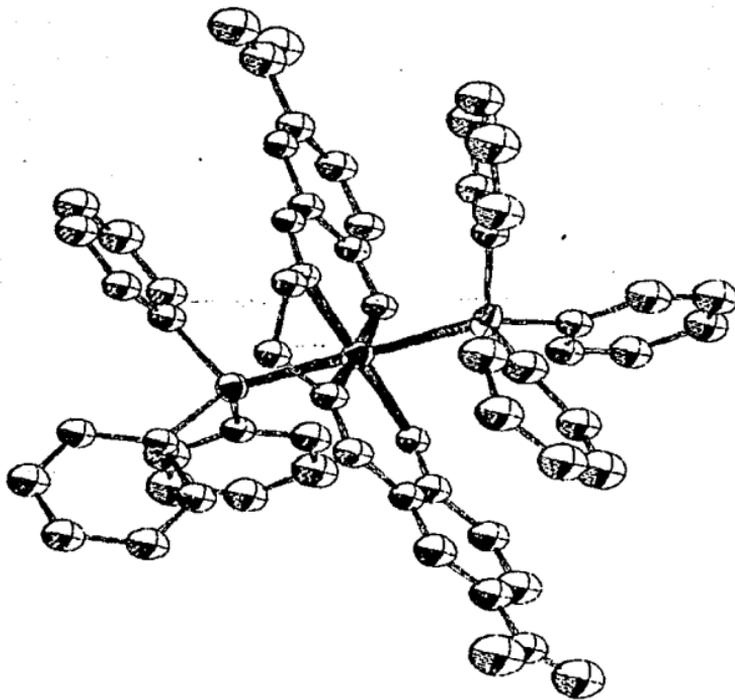


Figura 15.- Estructura cristalina para el compuesto $[\text{Ru}(5\text{NO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.

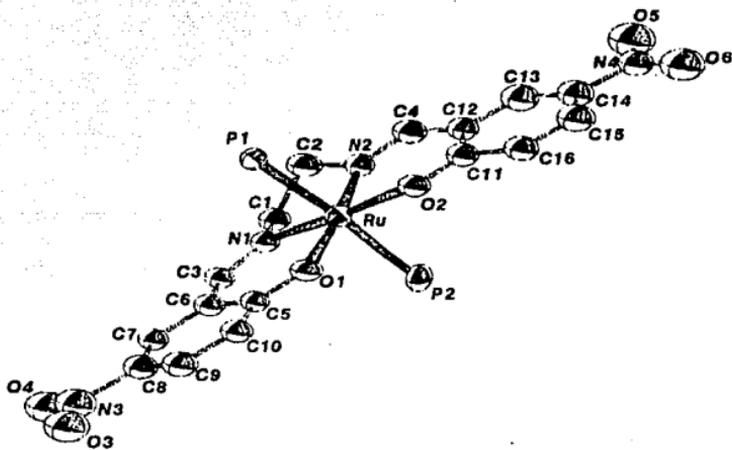


Figura 16.-Detalle de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Ru}(\text{5NO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.

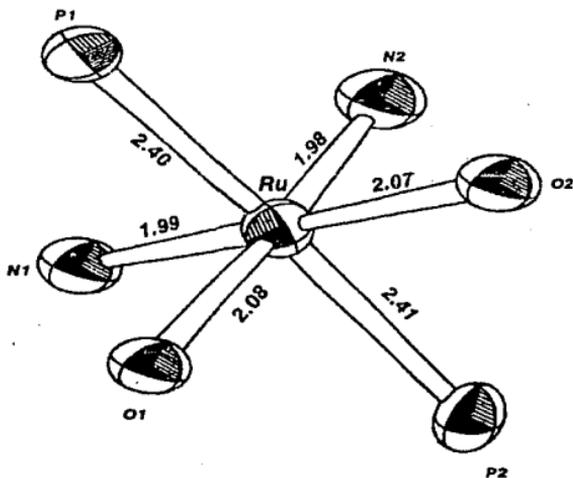


Figura 17.-Detalle de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Ru}(\text{5NO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ (distancias en Å).

De las figuras anteriores, puede observarse que la estructura resuelta para el $[\text{Ru}(\text{SNO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ corresponde a la sugerida por los datos de *rmn.* con las fosfinas en posición *trans*.

Dada la similitud de los espectros de *uv-vis*, *lr.* y *rmn.* de ^1H y ^{31}P , entre los diferentes compuestos, es probable que la estructura de éstos sea similar a la de la especie $[\text{Ru}(\text{SNO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.

La única estructura cristalina reportada para compuestos de Rutenio con bases de Schiff corresponde al complejo $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{NO})(\text{NO}_2)]$, que también presenta una configuración semejante a la mostrada por el $[\text{Ru}(\text{SNO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ en la que los ligantes monodentados, NO y NO_2 , se encuentran en posición *trans*¹⁴. En dicho trabajo no se presentan las distancias ni los ángulos asociados a la molécula, sólo se proporcionan los valores promedio de ángulos y distancias para el centro de coordinación, por lo que no es posible efectuar una comparación detallada entre ambas estructuras.

Las distancias Ru-N observadas en el derivado $\text{SNO}_2\text{-}$ son semejantes al promedio de las distancias Ru-N reportadas por Wilkinson y colaboradores en el complejo $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{NO})(\text{NO}_2)]$, (1.98 y 1.99 Å vs 2.00 Å), mientras que las distancias Ru-O son ligeramente mayores en el derivado $\text{SNO}_2\text{-}$ (2.07 y 2.08 Å vs 2.02 Å).

De la comparación anterior se observa que la variación en la distancia Ru-N es menor en relación a la que se observa en la distancia Ru-O, esto puede atribuirse al efecto del sustituyente $\text{SNO}_2\text{-}$ el cual, como se mencionó anteriormente, afecta principalmente al oxígeno fenólico, labilizando el enlace Ru-O.

Se conoce que la presencia del grupo NO_2 en posición *para* al oxígeno fenólico favorece la contribución de estructuras resonantes tipo quinona⁴², esto tiende a disminuir la distancia C-O. Si se compara la distancia C-O observada en el $[\text{Ru}(\text{SNO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ (1.29 y 1.27 Å), con las reportadas para $[\text{Co}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{Py})]$ (1.36 Å)⁴³, $[\text{Co}_2(\text{Sal}_2\text{en})_2(\text{DMF})_2(\text{O}_2)]$ (1.31 y 1.32 Å)⁴⁴, y $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$ (1.31 Å)⁴⁵, la distancia es menor en el complejo de rutenio, lo que concuerda con el efecto labilizante del grupo NO_2 sobre el enlace Ru-O.

La figura 17 muestra que el centro de coordinación presenta una ligera distorsión del octaedro, con un ángulo P1-Ru-P2 de 174.73° y un ángulo de torsión entre los átomos N1-O1-O2-N2 de 5° , estos cuatro átomos no son coplanares, sin embargo se puede calcular el mejor plano que mínimice las distancias a estos átomos. Dicho plano queda descrito por la ecuación :

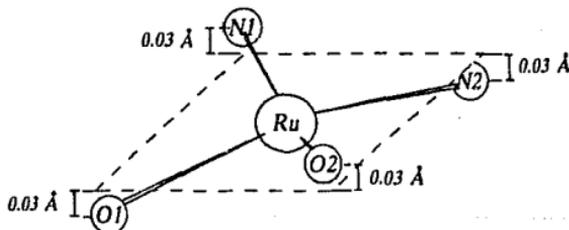
$$2.4921x + 7.7360y - 1.4563z = 0.03582$$

donde x, y, z son las coordenadas atómicas en amstrongs referidas a ejes cartesianos, con el átomo de rutenio en el origen.

Las distancias de los átomos donadores de la base de Schiff a este plano son:

$$\begin{aligned} d_{O1} &= 0.032 \text{ \AA} & d_{N2} &= 0.032 \text{ \AA} \\ d_{N1} &= -0.032 \text{ \AA} & d_{O2} &= -0.032 \text{ \AA} \end{aligned}$$

y la distancia del rutenio a este plano es: $d_{Ru} = 0.004 \text{ \AA}$.



Como puede notarse de la figura anterior, los cuatro átomos de la base de Schiff y el rutenio son prácticamente coplanares. Esto concuerda con la conocida tendencia de este tipo de ligantes a adoptar una configuración plana alrededor del centro metálico^{4,43-45}.

Tabla 8: Coordenadas atómicas para el compuesto $[\text{Ru}(\text{SNO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.

átomo	x/a	y/b	z/c	átomo	x/a	y/b	z/c
Ru	0.09903	0.23145	0.25158	C4,3	0.36868	0.28237	0.20077
P1	0.19119	0.15564	0.24678	C5,3	0.37113	0.20413	0.21968
P2	0.00936	0.31464	0.24480	C6,3	0.31722	0.16593	0.23374
N1	0.04209	0.14642	0.18996	C1,4	-0.06454	0.28096	0.16099
N2	0.08862	0.18616	0.37814	C2,4	-0.06209	0.27759	0.06116
N3	0.02317	0.13053	-0.25620	C3,4	-0.11302	0.24735	-0.00835
N4	0.17169	0.41202	0.71588	C4,4	-0.16641	0.22048	0.02196
O1	0.10703	0.27121	0.11292	C5,4	-0.16886	0.22385	0.12178
O2	0.15506	0.31786	0.32684	C6,4	-0.11793	0.25409	0.19130
O3	0.04120	0.16231	-0.32173	C1,5	-0.00988	0.33162	0.36336
O4	-0.12340	0.07894	-0.25748	C2,5	-0.03987	0.26819	0.40584
O5	0.15714	0.36963	0.77061	C3,5	-0.03237	0.27895	0.52053
O6	0.18835	0.47425	0.73231	C4,5	-0.01196	0.35124	0.56617
C1	0.01244	0.10745	0.26222	C5,5	0.01462	0.41080	0.52129
C2	0.05862	0.10898	0.36085	C6,5	0.01970	0.39944	0.42018
C3	0.24481	0.12831	0.09789	C1,6	0.01416	0.41089	0.19717
C4	0.10592	0.21225	0.46911	C2,6	-0.03922	0.45785	0.18208
C5	0.08490	0.23775	0.03117	C3,6	-0.03655	0.53147	0.14492
C6	0.04715	0.16720	0.01881	C4,6	0.01951	0.55812	0.12284
C7	0.02675	0.13564	-0.07544	C5,6	0.07290	0.51116	0.13794
C8	0.04480	0.16910	-0.15344	C6,6	0.07022	0.43755	0.17510
C9	0.08142	0.23411	-0.14612	H11	-0.03115	0.13569	0.26709
C10	0.10141	0.26688	-0.05452	H21	0.00245	0.04904	0.23908
C11	0.15976	0.33423	0.41949	H12	0.09480	0.06620	0.36274
C12	0.13655	0.28631	0.48936	H22	0.03358	0.09755	0.41867
C13	0.14372	0.31300	0.58622	H17	-0.00194	0.08459	-0.08603
C14	0.16998	0.38514	0.61365	H19	0.09452	0.25835	-0.21049
C15	0.19101	0.43056	0.54932	H110	0.13069	0.31738	-0.04783
C1,1	0.22789	0.09492	0.35244	H113	0.12878	0.27727	0.64040
C2,1	0.28854	0.02027	0.34452	H115	0.21044	0.48596	0.57319
C3,1	0.27907	-0.01929	0.42930	H116	0.20634	0.44315	0.40250
C4,1	0.28887	0.01579	0.52199	H2,1	0.24099	-0.00689	0.27277
C5,1	0.26818	0.09044	0.52990	H3,1	0.29509	-0.07709	0.42317
C6,1	0.23769	0.13000	0.44513	H4,1	0.31247	-0.01484	0.58762
C1,2	0.17766	0.08827	0.14277	H5,1	0.27576	0.11760	0.60166
C2,2	0.19651	0.10675	0.05556	H6,1	0.22167	0.18780	0.45125
C3,2	0.18186	0.05796	-0.02603	H2,2	0.22244	0.15883	0.05120
C4,2	0.14837	-0.00931	-0.02040	H3,2	0.19645	0.07227	-0.09355
C5,2	0.12952	-0.02779	0.06681	H4,2	0.13703	-0.04708	-0.08356
C6,2	0.14417	0.02100	0.14840	H5,2	0.10359	0.07987	0.07117
C1,3	0.26085	0.20598	0.22889	H6,2	0.12958	0.00669	0.21592
C2,3	0.25840	0.28423	0.20998	H2,3	0.21477	0.31523	0.20622
C3,3	0.31231	0.32242	0.19592	H3,3	0.31042	0.38300	0.18127

Tabla 8: (Continuación)

átomo	x/a	y/b	z/c	átomo	x/a	y/b	z/c
H4,3	0.41042	0.31194	0.18988	H6,4	-0.21019	0.20304	0.14525
H5,3	0.41477	0.17312	0.22343	H2,6	-0.08263	0.43721	0.19917
H6,3	0.31912	0.10536	0.24838	H3,6	-0.07788	0.56782	0.13323
H2,4	-0.02076	0.29840	0.03770	H4,6	0.02158	0.61512	0.09407
H3,4	-0.11113	0.24475	-0.08564	H5,6	0.11630	0.52180	0.12085
H4,4	-0.20584	0.19707	-0.03186	H6,6	0.11155	0.40119	0.18678
H5,4	-0.21019	0.20304	0.14525				

Tabla 9: Distancias de enlace (Å) observadas en el compuesto $[\text{Ru}(\text{SNO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$.

	d		d		d
Ru-N1	1.99	N1-C1	1.47	C1-C2	1.50
Ru-N2	1.98	N2-C2	1.49	C3-N1	1.28
Ru-O1	2.08	N3-O4	1.18	C4-N2	1.31
Ru-O2	2.07	N3-O3	1.20	C5-O1	1.27
Ru-P1	2.40	N4-O5	1.15	C11-O2	1.29
Ru-P2	2.41	N4-O6	1.15	C8-N3	1.57
C14-N4	1.48	C4-C12	1.45	P1-C1,1	1.83
C3-C6	1.45	C11-C12	1.45	P1-C1,2	1.83
C6-C7	1.39	C12-C13	1.39	P1-C1,3	1.81
C7-C8	1.36	C13-C14	1.40	P2-C1,4	1.85
C8-C9	1.38	C14-C15	1.35	P2-C1,4	1.85
C9-C10	1.37	C16-C11	1.44	P2-C1,4	1.85
C6-C10	1.48	C15-C16	1.38	P2-C1,4	1.85
C1,1-C2,1	1.39	C1,2-C2,2	1.39	C1,3-C2,3	1.39
C2,1-C3,1	1.39	C2,2-C3,2	1.39	C2,3-C3,3	1.39
C3,1-C4,1	1.39	C3,2-C4,2	1.39	C3,3-C4,3	1.39
C4,1-C5,1	1.39	C4,2-C5,2	1.39	C4,3-C5,3	1.39
C5,1-C6,1	1.39	C5,2-C6,2	1.39	C5,3-C6,3	1.39
C6,1-C1,1	1.39	C6,2-C1,2	1.39	C6,3-C1,3	1.39
C1,4-C2,2	1.39	C1,5-C2,5	1.47	C1,6-C2,6	1.39
C2,4-C3,2	1.39	C2,5-C3,5	1.57	C2,6-C3,6	1.39
C3,4-C4,2	1.39	C3,5-C4,5	1.44	C3,6-C4,6	1.39
C4,4-C5,2	1.39	C4,5-C5,5	1.40	C4,6-C5,6	1.39
C5,4-C6,4	1.39	C5,5-C6,5	1.44	C5,6-C6,6	1.39
C6,4-C1,4	1.39	C6,5-C1,5	1.48	C6,6-C1,6	1.39

Tabla 10: Angulos de enlace observados en $[\text{Ru}(\text{SNO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.

N2-Ru-N1	84.12	N1-Ru-O2	174.86	O2-Ru-P1	91.29
N2-Ru-O2	91.02	N1-Ru-O1	91.52	O2-Ru-P2	87.27
N2-Ru-O1	175.49	N1-Ru-P1	90.66	O1-Ru-P1	85.41
N2-Ru-P1	93.50	N1-Ru-P2	91.20	O1-Ru-P2	89.60
N2-Ru-P2	91.59	O1-Ru-O2	93.37	P1-Ru-P2	174.73

Tabla 11: Angulos diedros observados en $[\text{Ru}(\text{SNO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.

O1-N1-N2-O2	5.06	N1-C3-C5-O1	1.23	C6-C7-C9-C10	0.40
N1-C1-C2-O2	43.02	N2-C4-C11-O2	3.04	C12-C13-C15-C16	1.05

f) *Voltamperometría Cíclica.*- El comportamiento electroquímico de los compuestos preparados se estudió empleando la técnica de voltamperometría cíclica utilizando como disolvente acetonitrilo. Todos los compuestos resultaron electroquímicamente activos sobre un electrodo de carbono, en el intervalo de potencial -800, 200 mV (vs Ag/AgNO_3 0.1M en MeCN).

Experimentos de voltamperometría de barrido lineal permitieron determinar que, en las disoluciones de todos los complejos, la especie electroactiva presenta una onda de oxidación, y puesto que el intervalo de potencial en el cual se observa ésta (-600, 0 mV) corresponde al reportado⁷ para la reducción de Ru(III) a Ru(II) en los compuestos $[\text{Ru}(\text{III})(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)(\text{L})]$, la caracterización electroquímica se limitó al intervalo (-800, 200 mV).

A potenciales mayores a 500 mV se observa la presencia de señales adicionales, sin embargo no fue posible establecer las condiciones adecuadas para su estudio. Además, debido a que el par redox de interés en el presente trabajo es el Ru(III)/Ru(II) no se hicieron esfuerzos adicionales para el estudio de estas señales.

Los resultados de voltamperometría cíclica muestran en todos los casos una onda de oxidación y una de reducción, la diferencia de potencial entre

el pico anódico (E_{pa}) y catódico (E_{pc}) ΔE_p , está en el intervalo de 60 a 80 mV para velocidades de barrido de 10 a 200 mV/s, lo cual indica que sólo un electrón se intercambia en el proceso⁴⁶. La relación de corrientes i_{pa}/i_{pc} está en el intervalo de 1 a 0.8 para velocidades de barrido de 10 a 200 mV/s, además, la gráfica de i_p vs $v^{1/2}$ es lineal en el mismo intervalo para todos los complejos preparados. Lo anterior indica que el comportamiento electroquímico corresponde a sistemas rápidos, es decir reversibles, en los cuales los procesos electroquímicos están gobernados por la difusión de la especie electroactiva hacia el electrodo⁴⁶⁻⁴⁸.

Las gráficas de i_p vs $v^{1/2}$ obtenidas para los diferentes complejos se presentan en la figura 18. El comportamiento electroquímico observado se ilustra en las figuras 19-23 en las que se presentan los voltamperogramas obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mv/s. Los valores de $E_{1/2}$ se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12: $E_{1/2}$ de los compuestos estudiados.

Compuesto	$E_{1/2}$ (V)
[Ru(Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	-0.498
[Ru(SCl-Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	-0.372
[Ru(SBr-Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	-0.382
[Ru(SMeO-Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	-0.584
[Ru(SNO ₂ -Sal ₂ en)(PPh ₃) ₂]	-0.067

$E_{1/2}$ observado a 100 mV/s sobre un electrodo de carbono, vs Ag/AgNO₃ 0.1M en MeCN, con TBAPF₆⁻ 0.5M como electrolito soporte, empleando 10⁻³M de la especie electroactiva.

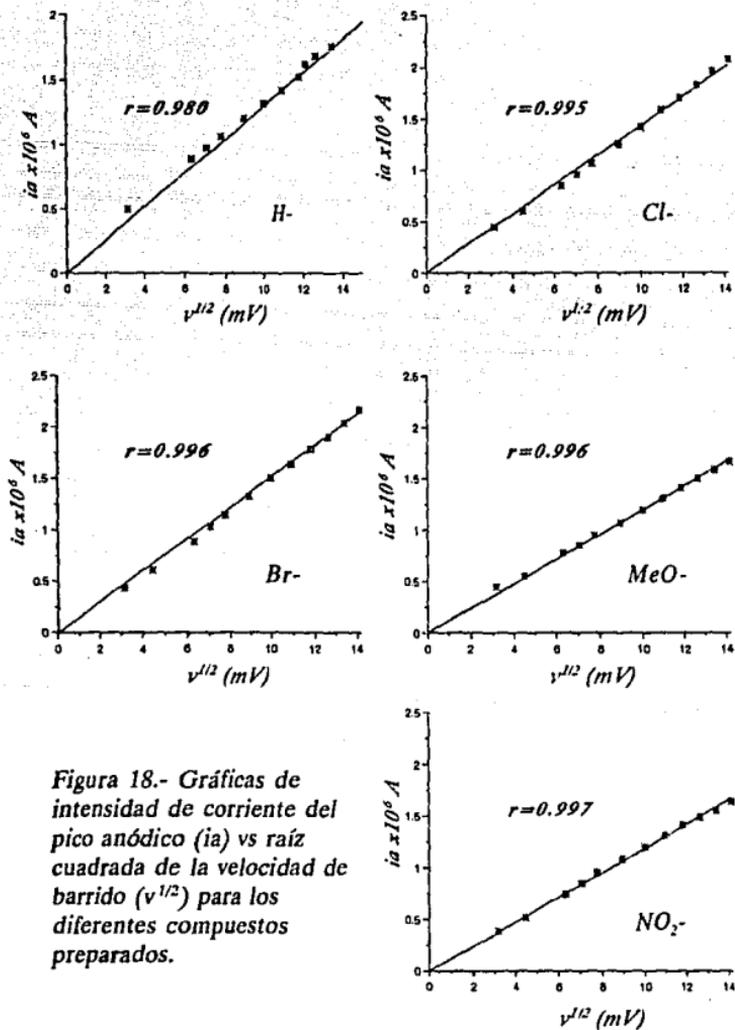


Figura 18.- Gráficas de intensidad de corriente del pico anódico (i_a) vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para los diferentes compuestos preparados.

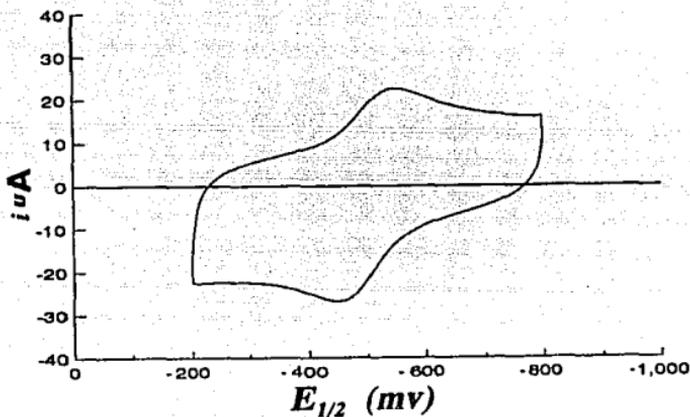


Figura 19.- Voltamperograma cíclico para el compuesto: $[\text{RuSal}_2\text{en}(\text{PPh}_3)_2]$.
 $v=100\text{mV/s}$, $\text{TBAPF}_6=0.1\text{M}$, en CH_3CN , $T=298\text{K}$.

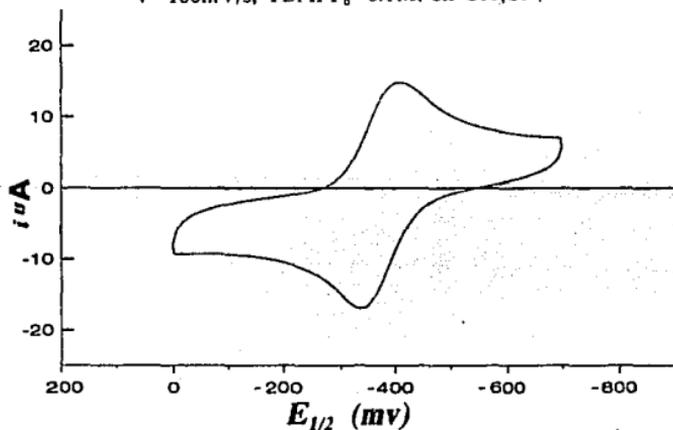


Figura 20.- Voltamperograma cíclico para el compuesto: $[\text{Ru}(5\text{Cl-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.
 $v=100\text{mV/s}$, $\text{TBAPF}_6=0.1\text{M}$, en CH_3CN a $T=298\text{K}$.

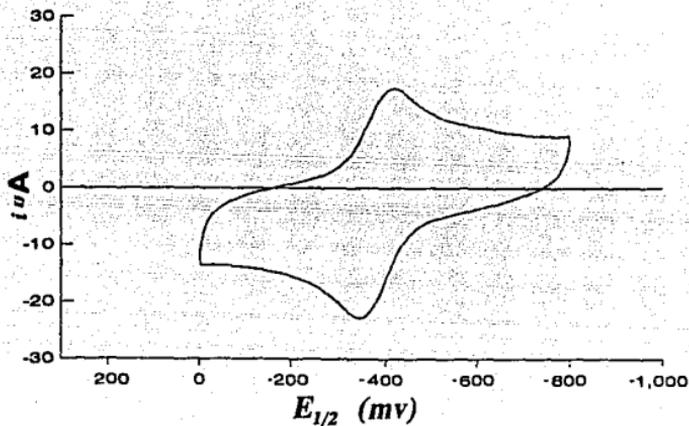


Figura 21.- Voltamperograma cíclico para el compuesto: $[\text{Ru}(5\text{Br-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.
 $v = 100 \text{ mV/s}$, $\text{TBAPF}_6 = 0.1 \text{ M}$, en CH_3CN a $T = 298 \text{ K}$.

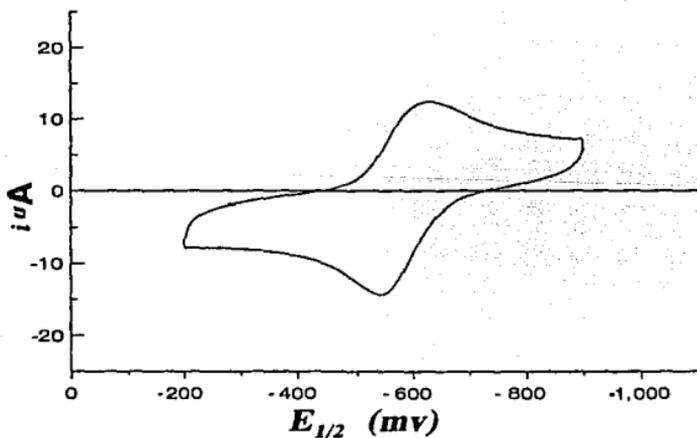


Figura 22.- Voltamperograma cíclico para el compuesto: $[\text{Ru}(5\text{MeO-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.
 $v = 100 \text{ mV/s}$, $\text{TBAPF}_6 = 0.1 \text{ M}$, en CH_3CN a $T = 298 \text{ K}$.

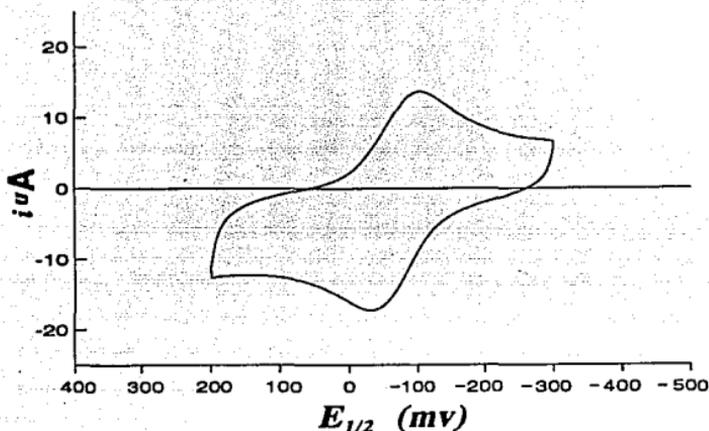


Figura 23.-Voltamperograma cíclico para el compuesto:
 $[\text{Ru}(\text{5NO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$, $v=100$ mV/s, $\text{TBAPF}_6=0.1\text{M}$,
 en CH_3CN a $T=298$ K.

Como se mencionó anteriormente, el intervalo de potencial en el cual se observan los valores de $E_{1/2}$ en los complejos $[\text{Ru}(\text{II})(\text{5R-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ ($-0.06 < E_{1/2} < -0.59$ mV) concuerda con el intervalo en el cual se encuentran los valores de $E_{1/2}$ reportados⁷ para la reducción de los complejos $[\text{Ru}(\text{III})(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)(\text{L})]$, donde $\text{L} = \text{Py}$, PBu_3 , N_3^- , Cl^- y puesto que los ligandos empleados son electroquímicamente inactivos en el intervalo de potencial estudiado, el par redox asociado a las ondas de oxidación y reducción observadas en los voltamperogramas puede ser asignado al par $[\text{Ru}(\text{III})(\text{BS})(\text{PPh}_3)_2]^+ / [\text{Ru}(\text{II})(\text{BS})(\text{PPh}_3)_2]$.

Los valores mostrados en la Tabla 12 indican que el sustituyente en la base de Schiff tiene un efecto pronunciado en el potencial de media onda de los complejos, de tal forma que los sustituyentes electroatrayentes estabilizan al $\text{Ru}(\text{II})$ en tanto que los sustituyentes electrodonadores favorecen la oxidación de $\text{Ru}(\text{II})$ a $\text{Ru}(\text{III})$. Esta tendencia ha sido observada también para los complejos de Mn^{2+} (31,33,39,49,50), Fe^{2+} (50,51), Co^{2+} ,3+(50,52,53), Ni^{2+} (50) y Cu^{2+} (50) con bases de Schiff derivadas de salicilaldiminas.

El potencial de oxido-reducción de cualquier par $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ que presenta un comportamiento reversible, está relacionado con ΔG a través de la ecuación: $\Delta G = -nF\Delta E$, (donde ΔE es el valor de la diferencia de potencial entre la semicelda $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ y una semicelda de referencia, p. ej. H^+/H).

En principio, para cualquier propiedad que esté relacionada con la energía libre (ya sea termodinámica o de activación), es posible establecer relaciones lineales de energía libre (RLEL o LFER = Linear Free Energy Relationships)^{2,3,54}.

En particular, en el caso de los complejos $[Ru(5R-Sal_2en)(PPH_3)_2]$ puesto que lo que se evalúa es el efecto del sustituyente sobre el potencial redox de los compuestos, las RLEL que pueden establecerse corresponden a relaciones del tipo estructura-reactividad⁵⁴.

De las correlaciones estructura-reactividad, quizá las más estudiadas son las que involucran sustituyentes en anillos aromáticos, tanto en compuestos de coordinación¹ como para compuestos orgánicos⁵⁵. De estos estudios se observa que el empleo de los parámetros de Hammett resulta particularmente útil en el estudio del efecto de la variación de la densidad del anillo aromático, inducida por los sustituyentes en alguna otra propiedad relacionada con ΔG (o ΔG^\ddagger).

Los parámetros de Hammett fueron originalmente calculados a partir de las constantes de disociación de ácidos benzoicos sustituidos:

$$\sigma = \log Kx - \log K_H$$

en donde K_H es la constante de disociación del ácido benzoico.

El valor de σ refleja el efecto del sustituyentes en el aumento o disminución en la densidad electrónica en el anillo aromático: es positivo para sustituyentes electroatrayentes y negativo para electrodonadores.

El parámetro σ es función tanto de la naturaleza química del sustituyente como de su posición en el anillo aromático, por lo que para cada sustituyente se definen tres distintas σ : σ_o , σ_m , σ_p . (*orto*- *meta*- y *para*-). Adicionalmente, se han empleado otros sistemas de referencia en el cálculo de σ , con la finalidad de contemplar otros efectos que no se presentan de manera importante en el ácido benzoico. En particular, cuando las contribuciones resonantes son importantes en el sistema en estudio,

como en el caso de anilinas y fenoles, es más adecuado emplear el parámetro σ^- en lugar de σ .

La Ecuación de Hammett puede expresarse en forma general como:

$$\Delta G = \rho\sigma$$

donde ρ , la pendiente, es una medida de la sensibilidad del sistema ante los cambios en la densidad electrónica inducida por los distintos sustituyentes, y depende de las condiciones de estudio, (p.ej. temperatura, disolvente, fuerza iónica etc.). En principio, la relación anterior se observa tanto para ΔG , (o ΔG^\ddagger), como para cualquier propiedad relacionada linealmente con ella, p. ej. ΔE , $\log K$, $\log k$ etc.

Con base en lo anterior, para los complejos $[\text{Ru}(\text{SR-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$, el efecto de los sustituyentes sobre el potencial de media onda puede ser evaluado a partir de la gráfica de $E_{1/2}$ en función de los parámetros de Hammett⁵⁶ (σ_p^-), esta gráfica se muestra en la figura 24.

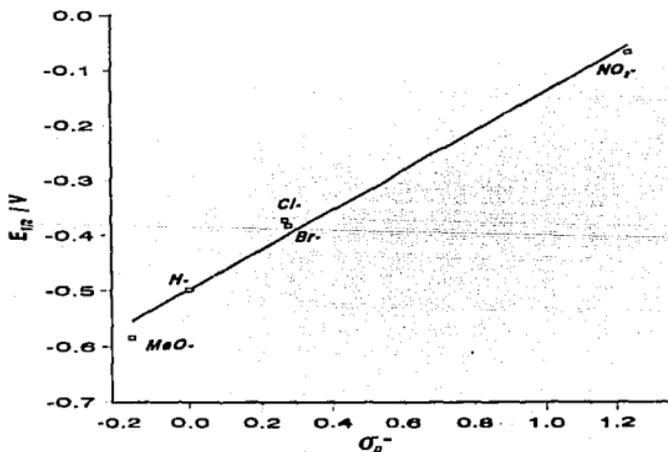


Figura 24.-Gráfica del $E_{1/2}$ vs parámetros de Hammett (σ_p^-).

Como puede notarse de la figura anterior, existe una relación lineal entre el parámetro σ_p^- y el potencial de media onda, que puede expresarse como: $E_{1/2} = \rho\sigma_p^- + C$. donde $\rho = 0.375$. Como se mencionó anteriormente, el parámetro ρ , cuantifica la sensibilidad del potencial de media onda del complejo ante la sustitución en la posición 5 y 5' de la base de Schiff, el valor de ρ obtenido en estos compuestos es mayor que el observado⁵⁰ para el $E_{1/2}$ del par Fe(III)/Fe(II) en los complejos [Fe(II)(SR-Sal₂ophen)] donde $\rho=0.174$.

Adicionalmente, si en lugar de graficar $E_{1/2}$ vs σ_p^- , se emplea σ_m , no se observa correlación, esto sugiere que el efecto del sustituyente se transmite hacia el centro metálico principalmente a través de el oxígeno fenólico, y no a través de la imina⁵¹, (esto concuerda con lo observado en los espectros de *ir.* de los complejos). De hecho la mejor correlación se obtiene empleando la siguiente ecuación:

$$E_{1/2} = \rho(\sigma_p^- + 0.135\sigma_m)$$

lo cual sugiere que el 88% del efecto del sustituyente se transmite hacia el rutenio a través del átomo de oxígeno. El valor de 88% se calculó a partir de la relación:

$$\% = 100 \times \frac{1}{(1 + 0.135)}$$

(donde 1 y 0.135 son los respectivos coeficientes de σ_p^- y σ_m).

La variación del potencial de media onda de los complejos debida al efecto del sustituyente puede relacionarse con el cambio en las propiedades nucleofílicas del oxígeno fenólico, ésto se muestra en la figura 25 en la que se presenta la gráfica del $E_{1/2}$ de los complejos vs el pKa del p-R-fenol correspondiente⁵⁷.

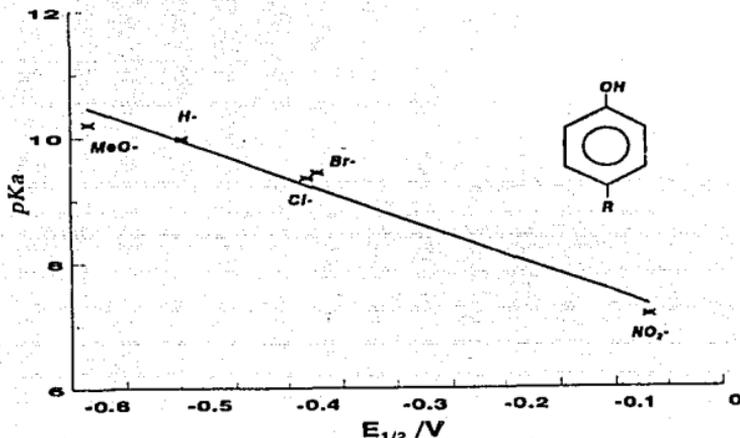


Figura 25.- Gráfica del pKa del 5R-fenol vs $E_{1/2}$

Si bien el *p*-R-fenol puede servir de modelo del comportamiento ácido-base de los ligantes empleados, una mejor comparación podría efectuarse a partir de los valores de pKa de sustancias químicamente más relacionadas a éstos, por ej., bases de Schiff derivadas del salicilaldehído. Sin embargo, debido a que las bases de Schiff son en general muy sensibles a la hidrólisis, el pKa de estas sustancias no ha sido determinado aún y por lo tanto, no es posible efectuar la correlación directa entre el pKa de estos compuestos y el $E_{1/2}$ de los complejos. Sin embargo es posible estimar⁵⁸ el pKa que tendría una base de Schiff como la N-etil-5R-salicilaldimina, la cual es muy semejante a los ligantes empleados. En la figura 26 se presenta la gráfica de $E_{1/2}$ vs el pKa calculado para estas iminas.

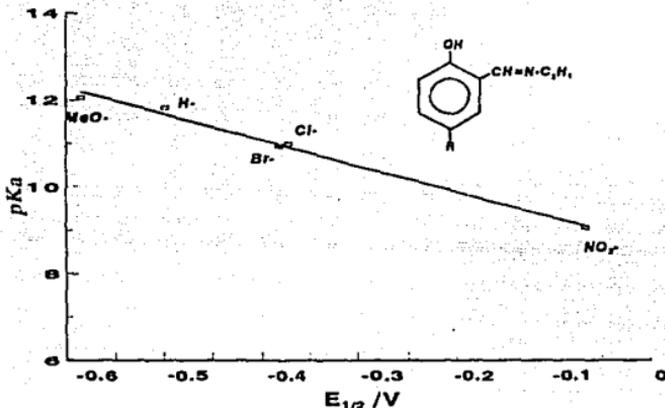


Figura 26.- Gráfica de los valores de pKa calculados para los ligantes N-etil(5R-salicilidanimina) vs $E_{1/2}$.

Como puede observarse en las figura anteriores, la tendencia observada en la gráfica del pKa del *p*-R-fenol vs. $E_{1/2}$ es la misma que la que se observa en la gráfica del pKa estimado de la N-etil-5R-salicilidanimina vs $E_{1/2}$, por lo que puede esperarse que el primer pKa de las bases de Schiff empleadas presente una tendencia análoga.

Es bien conocido que la presencia de un sustituyente en un anillo aromático modifica la densidad electrónica en éste. La presencia de sustituyentes electrodonadores aumentan la densidad electrónica en el anillo aromático, mientras que los electroatrayentes la disminuyen. Como puede observarse en la figura 25, la variación de la densidad electrónica en el anillo aromático se refleja en el pKa del fenol. Esto se debe a que el aumento o disminución de la densidad electrónica del anillo aromático afecta la densidad electrónica del oxígeno lo que a su vez influye en la fuerza del enlace que éste forma con el hidrógeno.

Puesto que la tendencia observada para los valores de pKa en el *p*-R-fenol es la misma que la que se observa para el pKa calculada para la N-etil-5R-salicilidanimina y debido a que existe una relación directa entre el potencial de media onda observado en los complejos

[Ru(SR-Sal₂en)(PPh₃)₂] y el pKa reportado para el *p*-R-fenol correspondiente, es posible proponer que la tendencia observada para la nucleofilia del oxígeno fenólico en el *p*-R-fenol ante el protón, sea la misma que la que presenta el oxígeno fenólico de la base de Schiff ante el Ru(II). Por tanto la fuerza de enlace σ Ru-O en los complejos [Ru(SR-Sal₂en)(PPh₃)₂] varía en función del sustituyente en la posición 5 y 5', aumentando en proporción directa a la capacidad electrodonadora del mismo.

Si la presencia de los sustituyentes afecta de la misma forma la acidez de los ligantes y la del *p*-R-fenol, es posible proponer con base en lo expuesto anteriormente, que en los complejos preparados, la variación en la fuerza del enlace Ru-O es la responsable del cambio observado en el potencial de media onda de estos sistemas.

Desafortunadamente la fuerza de enlace Ru-O en estos complejos no ha podido estimarse pues, como se mencionó anteriormente, no se cuenta con la información suficiente que permita asignar la vibración Ru-O en los espectros de infrarrojo lejano.

Cuando se compara el valor del potencial de media onda del par Ru(III)/Ru(II) en el complejo [Ru(II)(Sal₂en)(PPh₃)₂] con el reportado⁷ para [Ru(III)(Sal₂en)(PPh₃)(PBu₃)]ClO₄, se observa que la diferencia es sólo de 0.02 V y dado que ambos potenciales fueron determinados bajo condiciones experimentales muy semejantes: el mismo disolvente, los mismos electrodos de referencia, de trabajo y auxiliar, la diferencia en el E_{1/2} entre ambos sistemas resulta ser muy pequeño si se toma en cuenta que la tri(*n*-butil)fosfina es mucho más básica⁵⁹ (pKa = 8.43) que la trifenilfosfina (pKa = 2.73). El cambio en el potencial de media onda que induce el cambio en la basicidad de las fosfinas ($\Delta E/\Delta pK_a = 0.003$) es muy pequeño comparado con el valor de $\Delta E/\Delta pK_a$ que se obtiene con la variación de la basicidad de la base de Schiff $\Delta E/\Delta pK_a = 0.16$. Lo anterior sugiere que la variación en la capacidad donadora σ de las fosfinas axiales tiene poca influencia sobre el potencial de media onda de los complejos, comparado con el efecto observado en el cambio en las propiedades nucleofílicas de la base de Schiff.

La poca influencia del cambio en las propiedades ácido-base de los

ligantes axiales en el potencial redox de este tipo de compuestos puede notarse también en los valores de $E_{1/2}$ reportados^{21,23} para los complejos [Ru(III)(BS)(CO)(L)] y [Ru(III)(BS)(Cl)(L)] en los cuales el cambio de $L = Cl^-$ a $L =$ Imidazol induce un cambio en $E_{1/2}$ de 0.01-0.03 mV. Las bases de Schiff empleadas en estos complejos también son tetradentadas del tipo N_2O_2 y dada la naturaleza de los ligantes, es de esperarse que los grupos L, Cl^- , CO e imidazol ocupen posiciones *trans*.

La relación entre la variación en la fuerza de enlace Ru-O y el cambio en el potencial de media onda puede explicarse de varias maneras, quizá la más sencilla es a través del principio de electroneutralidad de Pauli²⁵, a la luz del cual, la disminución en la basicidad de los ligantes implica que se dona una menor densidad electrónica del ligante hacia el metal, esto produce que la carga positiva total en el rutenio aumente.

El aumento en la carga positiva en el metal provoca que la atracción entre el núcleo y los electrones de valencia se incremente, con la consecuente estabilización de los orbitales t_{2g} que ahora tienen menor energía, y por lo tanto se requiere un gasto energético mayor para extraer un electrón de dichos orbitales, que para una configuración d^6 de bajo espín en un campo octaédrico, constituyen el orbital más alto ocupado (HOMO), esto se refleja en el aumento del potencial de media onda del par Ru(III)/Ru(II).

R. L. Lindvet y D. E. Fenton⁶⁰ proponen una explicación distinta, a partir de consideraciones puramente electrostáticas asociadas a la Teoría de Campo Cristalino; estos autores proponen que la energía potencial de los electrones del metal en un complejo depende principalmente del campo eléctrico en el cual se encuentran inmersos.

Este campo puede ser descrito en función de dos contribuciones: una no-direccional (esférica) y otra direccional. La parte direccional del potencial es la responsable del desdoblamiento de los orbitales d ($10Dq$), y depende de la simetría del complejo. La parte no direccional o esférica, es función de la carga puntual asociada a los átomos donadores de los ligantes, (o del momento dipolar para ligantes neutros). A este campo esférico se atribuye la mayor contribución de la energía potencial total.

Debido a que la presencia de sustituyentes en los ligantes afecta la

densidad electrónica de los átomos donadores, (la cual se relaciona directamente a este campo esférico), los cambios observados en el potencial redox de los complejos pueden relacionarse tanto a los parámetros de Hammett de los sustituyentes como al pKa de de los ligantes.

La proposición de Lindvet y Fenton explica por qué, en general, no se observa correlación entre el potencial de media onda y el $\log k$, debido a que la presencia de sustituyentes afecta principalmente el campo esférico y no a la componente direccional del campo eléctrico.

Tanto la aproximación covalente (Pauling) como la iónica (TCC) conducen a resultados semejantes: la desestabilización de los orbitales del metal por un incremento en la densidad electrónica de los átomos donadores del ligante.

Este tipo de argumentos han sido propuestos para explicar la correlación entre los potenciales redox del par Ru(III)/Ru(II) tanto con los parámetros de Hammett como con el pKa de los ligantes coordinados para algunos complejos de Ru(II)^{6,52,61}.

Cabe mencionar que en algunos de estos complejos, los ligantes involucrados son buenos aceptores π , (p. ej. piridina o pirazina), y consecuentemente y en analogía a lo observado en los compuestos de coordinación que presentan carbonilos coordinados, se planteó la posibilidad de que la acidez π en los ligantes era responsable de la estabilización del estado de oxidación II. Sin embargo Lever²⁷ observó que la estabilización se presenta tanto en los complejos en los que la retrodonación es posible, donde el metal es un buen donador π y el ligante es un ácido π , como en los complejos para los esta interacción es desfavorecida, por lo cual la estabilización de los orbitales del metal se atribuye a efectos que dependen principalmente de la interacción σ , (principio de electroneutralidad de Pauling).

Las consideraciones anteriores no explican por qué el cambio en la basicidad de los ligantes monodentados *trans* presenta una pequeña influencia en el potencial de media onda en comparación con el que se observa cuando cambia la basicidad del oxígeno fenólico, sobre todo en el caso de los complejos $[Ru(III)(BS)(CO)(L)]$ y $[Ru(III)(BS)(Cl)(L)]$ en los que $L = Cl^-$ se sustituye por $L = \text{imidazol}$, lo que desde el punto de vista

electrostático disminuye el campo esférico en el entorno del metal.

Otra explicación de la desestabilización de los orbitales t_{2g} en el Ru(II) es la siguiente:

Como se mencionó anteriormente, la presencia de sustituyentes modifica la densidad electrónica de los átomos donadores. El aumento en la densidad electrónica en el átomo donador implica que la repulsión electrónica se incrementa y como consecuencia, la energía de los electrones en dicho átomo crece.

En la medida que se incrementa la energía de los electrones en el átomo donador, la "mezcla" de los orbitales de la simetría adecuada en este átomo con los orbitales t_{2g} del metal aumenta. Esto confiere un mayor carácter antienlazante a los orbitales t_{2g} del metal con la consecuente desestabilización de los electrones que los ocupan, lo que se ve reflejado en la disminución de la energía asociada al proceso de oxidación de estos sistemas. (Esto se observa en el incremento del valor del potencial de media onda del par Ru(III)/Ru(II)).

La interacción entre los orbitales π del ligante y los orbitales t_{2g} del Ru se presenta en el diagrama de orbitales moleculares de la figura 27^{25b}:

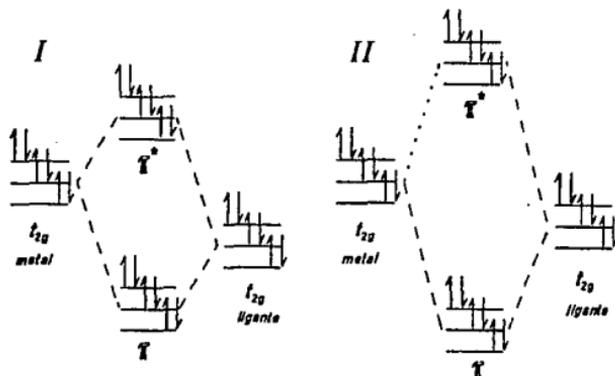


Figura 27.- Diagrama de OM para una interacción $\pi L \rightarrow M$ para un metal con configuración d^6 de bajo espín, la diferencia entre I y II radica en la energía relativa de los orbitales t_{2g} del ligante.

En la figura anterior se observa que a medida que la energía de los electrones en el ligante aumenta como consecuencia de la presencia de un sustituyente electrodonador, la diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} del metal y los orbitales π del oxígeno disminuye, aumentando entonces la interacción entre los orbitales $d\pi$ del metal y los orbitales π del ligante, esto produce que el proceso de oxidación $Ru(II) \rightarrow Ru(III)$ se leve a cabo más fácilmente, lo que concuerda con lo observado experimentalmente.

Si se considera que la interacción π se establece principalmente con la base de Schiff y no con los átomos de fósforo de la trifenil fosfina, y si esta mezcla de los orbitales π es la responsable de la desestabilización de los orbitales t_{2g} del metal, entonces el cambio en la basicidad de los ligantes *trans* tendrá poca influencia en el potencial redox de estos sistemas.

La figura 27 corresponde a un complejo de tipo ML_6 ; en el caso de los complejos del tipo $[Ru(BS)(PPh_3)_2]$ el diagrama de OM correspondiente será distinto pues habrá de considerarse el grupo puntal al que pertenece la molécula (Czv), además de tomar en cuenta la presencia de los orbitales π del grupo $-C=N-R$ los cuales también presentan la simetría adecuada para interactuar con los orbitales t_{2g} del metal.

Por lo tanto una descripción más adecuada de los orbitales moleculares sólo se podrá generar a partir del cálculo de los orbitales moleculares de estos compuestos, lo que permitirá confrontar las proposiciones antes mencionadas y poder elucidar cual contribución (σ ó π) es la responsable del cambio en la estabilidad de estos sistemas.

Conclusiones.

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede plantear que:

-El método empleado para preparar los compuestos de Ru(II): $[\text{Ru}(\text{SR}-\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ con $\text{R} = \text{H}-, \text{Cl}-, \text{Br}-, \text{NO}_2-$ y $\text{MeO}-$, resultó conveniente, pues permitió obtener estos compuestos con pureza y rendimientos adecuados.

-La configuración propuesta pudo corroborarse a partir de la determinación estructural del complejo $[\text{Ru}(\text{SNO}_2-\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ por medio de la difracción de rayos X del monocristal. La estructura observada en este compuesto puede probablemente extrapolarse a los otros complejos preparados, dada la similitud en sus propiedades espectroscópicas, (*uv-vis*, *ir*, y *rmn* de ^1H y ^{31}P).

-Se demostró que el espectro de *uv-vis* reportado para el complejo $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ es incorrecto. Esto es relevante, pues el espectro presentado en este trabajo difiere de manera importante con el reportado, lo cual permite emplear el espectro electrónico correcto, para determinar la presencia de impurezas de Ru(III) en este tipo de compuestos.

-La velocidad de oxidación de estos compuestos se modifica con la naturaleza del sustituyente en el anillo aromático de la base de Schiff: la velocidad de oxidación de los complejos con sustituyentes electroatrayentes es más lenta que la que presentan los complejos con sustituyentes electrodonadores. Si el mecanismo de oxidación es el mismo para todos los compuestos estudiados, entonces esto implica que el sustituyente en la base de Schiff modifica la energía del estado de transición de tal forma que éste es más accesible cuando están presentes sustituyentes electrodonadores.

-La naturaleza del sustituyente modifica no sólo la velocidad de oxidación de los complejos; también afecta la energía del estado basal, lo cual se refleja en la variación del potencial de media onda de los complejos: La variación en el potencial redox de los diferentes complejos puede ser atribuida a la energía relativa de los orbitales t_{2g} , los cuales, para una configuración d^6 en un entorno octaédrico constituyen los últimos orbitales ocupados.

-El efecto de los sustituyentes en la base de Schiff afecta principalmente las propiedades nucleofílicas del oxígeno fenólico lo que se refleja en la interacción Ru-O.

-La variación de la basicidad del oxígeno fenólico repercute de manera más importante sobre el potencial redox del par Ru(III)/Ru(II) de los complejos que la variación en la basicidad de los ligantes axiales.

Comentarios finales.

A partir de los resultados obtenidos es posible proponer que, debido a que el potencial de media onda muestra una relación lineal con los parámetros de Hammett, el potencial de óxido-reducción de estos complejos pueda modificarse a voluntad mediante la variación de los sustituyentes en la base de Schiff, y en consecuencia, es posible predecir el potencial de media onda de los complejos que presenten sustitución asimétrica en la base de Schiff, esto se muestra en la figura 28.

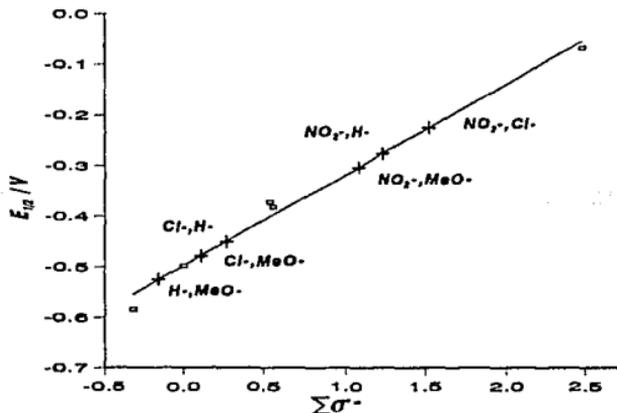


Figura 28.-Gráfica de $E_{1/2}$ como función de los parámetros de Hammett para complejos 5,5' sustituidos asimétricamente.(potencial observado □, potencial calculado +).

La predicción del potencial redox de estos compuestos es importante pues la actividad catalítica que han mostrado los complejos análogos de Ru(III) tanto en procesos de oxidación como de reducción de olefinas, está relacionada a las propiedades electroatrayentes o donadoras del sustituyente^{7,9} y, según la hipótesis de Lever²⁴, los resultados encontrados para el par Ru(III)/Ru(II) pueden extrapolarse al par Ru(IV)/Ru(III). Aparentemente este último par redox es el responsable de la actividad catalítica de estos sistemas, por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos, es posible predecir que la actividad catalítica del complejo $[\text{Ru}(\text{5MeO-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ será mayor que la observada⁹ en $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$.

El efecto de los sustituyentes en el potencial redox de los complejos y la relación de éste con la energía de los orbitales t_{2g} del metal puede explicarse de diversas maneras, dependiendo del modelo de enlace empleado:

a) El aumento en la densidad electrónica en el átomo donador produce un mayor campo eléctrico en el entorno del metal lo que provoca el aumento en la energía de los orbitales t_{2g} (Teoría del Campo de los Ligantes).

b) El aumento en la densidad electrónica en el átomo donador se traduce en una mayor donación $\text{L} \rightarrow \text{M}$ lo que provoca una disminución en la carga nuclear efectiva del ión metálico y con ello aumenta la energía de los orbitales t_{2g} (Enlace covalente).

c) El aumento en la densidad electrónica en el átomo donador aumenta la energía de los orbitales del ligante lo que conduce a que la "mezcla" entre los orbitales del ligante de la simetría adecuada y los orbitales t_{2g} del metal aumente, confiriendo a éstos últimos un mayor carácter antienlazante (Teoría de Orbitales Moleculares).

Aunque los tres modelos de enlace antes mencionados permiten explicar el efecto de los sustituyentes sobre el potencial redox de los complejos, no queda claro el porqué los ligantes monodentados *trans* no presentan el mismo efecto, por lo que es necesario efectuar el cálculo teórico de estas moléculas, con la finalidad de explicar este hecho.

Los resultados obtenidos amplían el conocimiento de la química de estos sistemas y permiten plantear trabajos futuros como:

-Efectuar el cálculo teórico de estos compuestos a fin de determinar cual contribución (σ y/o π), es la responsable de la desestabilización de los orbitales t_{2g} del metal.

-Preparar una serie de complejos en donde se varíe el ligante axial, (empleando por ejemplo Py, AsPh₃, SbPh₃ ó NPh₃), a fin de estudiar con más profundidad el efecto de la variación de este ligante sobre el potencial de media onda, ya que no fue posible cuantificar este efecto de una forma análoga al efecto del sustituyente en el anillo aromático, debido a que no existen los suficientes datos reportados para hacerlo.

-Efectuar un estudio más detallado de la reactividad de estos sistemas ante el O₂ a fin de conocer la cinética y el mecanismo de oxidación de estos complejos.

-Estudiar la reactividad de los complejos ante CO, NO y CN⁻ a fin de conocer el mecanismo de reacción y evaluar la influencia de las distintas variables, (p. ej. la sustitución axial, ecuatorial, y tamaño del puente en la base de Schiff), sobre la velocidad de la reacción y de los parámetros cinéticos asociados. (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger).

-Evaluar el potencial catalítico de estos sistemas, así como corroborar el efecto de los sustituyentes en la actividad catalítica en procesos de oxidación y reducción.

Parte Experimental

Materiales y Métodos

Todas las manipulaciones relacionadas con la síntesis y caracterización de los compuestos, (en particular aquellas efectuadas en disolución), fueron efectuadas bajo atmósfera inerte, empleando una línea de vacío-nitrógeno y material tipo Schlenk.

Todos los disolventes empleados fueron grado analítico, los cuales se destilaron, secaron y desoxigenaron justo antes de ser empleados. Los disolventes empleados fueron marca Merck y J. T. Baker.

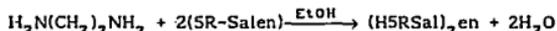
El método de desoxigenación empleado para la síntesis de los compuestos consistió en burbujear el disolvente con nitrógeno grado alta pureza, durante un período no menor a 0.5 hrs. durante este tiempo el disolvente se mantiene en ebullición, después de lo cual, se permite que el disolvente alcance la temperatura ambiente, siempre manteniendo constante el burbujeo de nitrógeno.

I Síntesis de materias primas :

a).- Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Este complejo fue preparado según el método reportado⁶²:

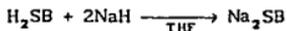
A una disolución de 9 g de PPh_3 , (0.034 mol) en 250 ml de MeOH, se agregan 1.5 g (0.006 mol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (Aldrich), la disolución resultante permanece en reflujo bajo atmósfera de nitrógeno durante 5 Hrs. Durante este tiempo se va depositando un polvo café rojizo. Transcurrido el tiempo de reflujo, el precipitado formado se filtra y lava repetidamente con MeOH y Et_2O . El rendimiento de la síntesis es de 80%.

b).- Síntesis del los ligantes. Los ligantes fueron preparados a partir de la condensación de etilendiamina y el salicilaldehído correspondiente en etanol, empleando cantidades estequiométricas de la diamina y el salicilaldehído, de acuerdo a la siguiente reacción :



La reacción procede en unos cuantos minutos, en general se obtiene un precipitado color amarillo. Sólo en el caso del 5MeO-Sal₂en, el producto permanece en disolución, y para aislarlo es necesario concentrar y precipitar agregando hexano. Los rendimientos obtenidos son altos y oscilan entre 90-98 %. Los ligantes así obtenidos se recrystalizaron de etanol-hexano.

La caracterización de los ligantes se efectuó por medio de espectroscopía infrarroja y *rmn* de ¹H. Puesto que los ligantes no son muy solubles en los disolventes deuterados accesibles, para el análisis por *rmn* fue necesario preparar las sales de sodio de los ligantes empleando NaH al 80% , según la siguiente reacción:

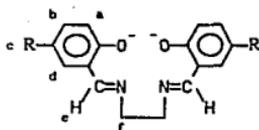


En las tablas 13 y 14 se presentan los datos espectroscópicos de los ligantes.

TABLA 13 : Frecuencias (cm^{-1}) de las bandas más intensas observadas en los espectros de fr. de los ligantes empleados, en el intervalo 1800 - 200 cm^{-1} .

Sal ₂ en		5Cl-Sal ₂ en		5Br-Sal ₂ en		5MeO-Sal ₂ en		5NO ₂ -Sal ₂ en	
H ₂ BS	Na ₂ BS	H ₂ BS	Na ₂ BS	H ₂ BS	Na ₂ BS	H ₂ BS	Na ₂ BS	H ₂ BS	Na ₂ BS
1637	1672	1633	1654	1635	1375	1640	1655	1646	1651
1611	1654	1572	1632	1568	1653	1611	1640	1613	1595
1578	1647	1484	1594	1476	1648	1589	1611	1546	1547
1499	1636	1397	1470	1393	1635	1493	1589	1483	1492
1462	1624	1363	1419	1362	1624	1470	1493	1449	1427
1420	1619	1282	1364	1292	1588	1451	1463	1405	1382
1284	1596	1274	1308	1277	1509	1393	1453	1327	1355
1150	1578	1209	1243	1218	1468	1330	1440	1239	1299
1043	1526	1197	828	1185	1446	1277	1392	1217	1240
1022	1507	1182	707	1079	1414	1264	1365	1175	1224
858	1499	1036	665	1034	1380	1230	1329	1130	1180
775	1471	870	645	978	1362	1192	1277	1090	1099
757	1456	829		896	1245	1159	1263	1037	829
750	1439	707		826	1171	1043	1231	940	707
742	1420	645		777	828	1031	1160	898	636
	1386			692	637	977	1144	841	
	1151			629	629	855	1032	755	
	759			558		829	856	731	
	749			278		784	830		
	743						784		

Todos los espectros fueron obtenidos en pastillas de CsI

Tabla 14: Datos de RMN de ^1H de los ligantes preparados.

Ligante	Asignación					
	a	b	c	d	e	f
$\text{Na}_2\text{Sal}_2\text{en}$	6.58d	7.08dt	6.40t	7.34dd	8.53s	3.75s
$\text{Na}_25\text{Cl-Sal}_2\text{en}$	6.41d	6.88dd		7.25d	8.38s	3.66s
$\text{Na}_25\text{Br-Sal}_2\text{en}$	6.33d	6.96dd		7.35d	8.38s	3.66d
$\text{Na}_25\text{CH}_3\text{O-Sal}_2\text{en}$	6.33d	6.61d	3.6s	6.78d	8.35s	3.63s
$\text{Na}_25\text{NO}_2\text{-Sal}_2\text{en}$	6.16d	7.73dd		8.25d	8.43s	3.41s

Todos los espectros se obtuvieron en disolución de $\text{D}_6\text{-DMSO}$ vs. TMS como referencia interna, en un equipo Varian de 90 MHz. $J_{ab} = 9$ Hz., $J_{bd} = 3$ Hz. y en el caso del ligante $\text{Sal}_2\text{en}^{2-}$ $J_{bc} = 9$ Hz., $J_{cd} = 9$ Hz.

II Síntesis de los complejos $[\text{Ru}(\text{SR-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$:

En la síntesis de estos complejos, se encontró que el procedimiento que permite obtenerlos con un mayor grado de pureza es una modificación a las técnicas reportadas^{15,16} para la obtención de $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$.

a).- Síntesis de *N,N'* etilen bis (salicilidenoiminato) bis (trifenilfosfina) ruteno(II). $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$. En un matraz Schlenk que contiene 20 ml de THF seco y desoxygenado se disuelven 0.27 g, (1 mmol) de *N,N'* etilenbis(salicilidenoimina) (HSal_2en), y 0.42 ml, (3mmol) de trietilamina

(NEt_3), posteriormente se añaden 0.95 g, (1mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. La mezcla de reacción permanece en reflujo bajo atmósfera de nitrógeno por 3 horas, durante este tiempo la disolución cambia de color de café oscuro a rojo intenso, y se observa la aparición de un precipitado (NEt_3HCl). Transcurrido el tiempo de reacción, el precipitado se filtra y lava con tres porciones de THF (1 ml cada una), y la disolución roja resultante se concentra a un volumen final de 5ml. Se añaden 5ml de Et_2O y se observa la aparición de un pp. rojo intenso, el cual se filtra y lava con varias porciones de Et_2O . El complejo así obtenido se recrystaliza de THF y éter etílico. El rendimiento de la síntesis es de 60% (antes de recrystalizar).

b).- Síntesis de *N,N'* etilen bis (5-Cloro-salicilideniminato) bis (trifenilfosfina) rutento(II). $[\text{Ru}(\text{SCl-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$. En 20 ml de THF se disuelven 0.34 g, (1mmol) de *N,N'* etilenbis(5Cloro-salicilidenimina) y 0.42 ml, (3mmol) de trietilamina (NEt_3), posteriormente se añaden 0.95 g, (1mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. La mezcla de reacción permanece en reflujo por 4 hrs, durante este tiempo la disolución cambia de color café a rojo y se observa la precipitación de NEt_3HCl . la disolución se filtra y el precipitado se lava con varias porciones de THF. La disolución roja resultante se concentra y agrega éter etílico, (5 ml) a fin de precipitar el producto. El $[\text{Ru}(\text{SCl-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ así obtenido se recrystaliza de THF y éter etílico. Rendimiento obtenido 90%.

c).- Síntesis de *N,N'* etilen bis (5-Bromo-salicilideniminato) bis (trifenilfosfina) rutento(II). $[\text{Ru}(\text{SBr-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$. En 20 ml de THF se disuelven 0.43 g, (1mmol) de *N,N'* etilenbis(5Bromo-salicilidenimina) y 0.42 ml, (3mmol) de trietilamina (NEt_3), posteriormente se añaden 0.95 g, (1mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. La disolución resultante se refluja bajo atmósfera de nitrógeno durante 4 hrs, se filtra el NEt_3HCl formado, se lava dicho precipitado con THF, la disolución resultante se concentra hasta un volumen de 5 ml y se agregan 5 ml de éter etílico. El $[\text{Ru}(\text{SBr-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ así obtenido se recrystaliza de THF y éter etílico. El rendimiento obtenido es de 85%.

d).- Síntesis de *N,N'* etilen bis (5-Metoxi-salicilideniminato) bis (trifenilfosfina) rutenio(II). $[\text{Ru}(\text{5MeO-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$. A 20 ml de THF se agregan 0.33 g (1mmol) de *N,N'* etilenbis(5Metoxi-salicilidenimina), 0.42 ml, (3mmol) de trietilamina (NEt_3) y 0.95 g, (1mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. La disolución resultante se refluye bajo atmósfera de nitrógeno durante 4 hrs. Transcurrido este tiempo, se filtra y lava el NEt_3HCl formado con THF. A la disolución roja resultante se agregan 5 ml de éter etílico, y se observa la formación de un aceite rojo, el cual se separa por decantación. El aceite obtenido se lava repetidamente con éter etílico, hasta que se obtiene finalmente un polvo rojo, el cual se recrystaliza de THF y éter etílico. El complejo $[\text{Ru}(\text{5MeO-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ es un polvo color rojo el cual se descompone lentamente cuando se expone al aire por lo que debe guardarse en un tubo cerrado bajo atmósfera inerte. El rendimiento obtenido es de 60%.

e).- Síntesis de *N,N'* etilen bis (5-Nitro-salicilideniminato) bis (trifenilfosfina) rutenio(II). $[\text{Ru}(\text{5NO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$. A 20 ml de benceno se agregan 0.36 g (1mmol) de *N,N'* etilenbis(5Nitro-salicilidenimina), 0.42 ml, (3mmol) de trietilamina (NEt_3) y 0.95 g, (1mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. La disolución resultante se refluye durante 3 hrs. Durante este tiempo se observa la precipitación de un producto de color rojo, el cual se filtra y lava con agua a fin de separar el NEt_3HCl que coprecipita junto con el producto de interés. Posteriormente el precipitado remanente se lava repetidamente con éter etílico. El $[\text{Ru}(\text{5NO}_2\text{-Sal}_2\text{en})(\text{PPh}_3)_2]$ así formado se recrystaliza de diclorometano- éter etílico. El rendimiento obtenido fue de 80 %.

III Caracterización :

Dado que los complejos cuando se encuentran en disolución, son extremadamente sensibles al oxígeno disuelto, los análisis de las muestras que se llevaron a cabo en disolución, debieron efectuarse bajo estricta atmósfera inerte. A continuación se describe brevemente la metodología

empleada en cada caso.

a).- *Uv-vis*. Los espectros de *uv-vis* se obtuvieron en un espectrofotómetro Hewlett Packard HP8452A. Para preparar las disoluciones se emplearon matraces aforados provistos de una junta 19/22 lo que permite transvasar a través de cánulas. El THF empleado debe secarse previamente y desoxigenarse por medio de ciclos sucesivos congelación/calentamiento bajo atmósfera de argón. La concentración de los complejos empleada fue 1×10^{-4} M. En la figura 29 se presenta un esquema de la celda de *uv-vis* utilizada.

b).- *RMN de 1H y ^{31}P* . Los espectros tanto de 1H como de ^{31}P fueron obtenidos en un espectrofotómetro Varian de 300 Mz. Las muestras se prepararon bajo atmósfera inerte. El $CDCl_3$ utilizado se desoxigenó exhaustivamente empleando ciclos de congelación y calentamiento. El tubo de la muestra fue cerrado al vacío. La muestra y el disolvente permanecieron congelados en $N_2(l)$, y se descongelaron justo antes de tomar el espectro correspondiente.

c).- *Electroquímica*: El estudio de voltamperometría cíclica de los complejos se efectuó en un analizador electroquímico BAS 100A. con un montaje a tres electrodos: $Ag/AgNO_3$ 0.1 M en MeCN como referencia, un electrodo de carbono vítreo como electrodo de trabajo y por último un alambre de platino como electrodo auxiliar. El electrolito soporte que se usó fue Hexafluorofosfato de tetrabutil amonio ($TBAPF_6$), 0.5 M en MeCN. La concentración de la especie electroactiva empleada fue 1×10^{-3} M. El intervalo de velocidades de barrido estudiadas fue 10-500 mV seg.

El disolvente empleado (MeCN), se refluó y destiló de CaH_2 antes de ser empleado, además, fue necesario desoxigenarlo cuidadosamente justo antes de preparar las disoluciones, utilizando para ello ciclos sucesivos de congelación y calentamiento, empleando argón como gas inerte.

Las voltamperometrías cíclicas se llevaron a cabo bajo estricta atmósfera inerte, para lo cual fue necesario diseñar una celda electroquímica que permitiera trabajar en estas condiciones. El diseño de la celda se presenta en la figura 29.

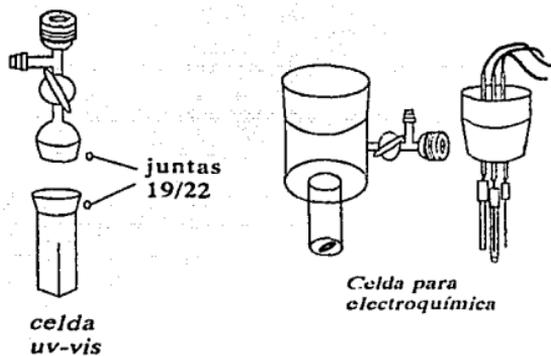


Figura 29.- Equipos empleados en la caracterización de los compuestos preparados.

Bibliografía

1. C.V. Senoff, *Coord. Chem. Rev.*, (1980), 32, 111.
2. M. Charton, *Chemtech*, (1974), 502.
3. M. Charton, *Chemtech*, (1975), 245.
4. R. H. Holm, G. W. Everett and A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem.*, (1966), 7, 83.
6. B. K. Ghosh, and A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.*, (1989), 95, 239
7. L. Wa-Hung and C. Chi-Ming, *Inorg. Chem.*, (1989), 28, 4619.
8. M. M. Taqui Khan, S. A. Mirza, A. Prakash Rao and Ch. Sreelatha, *J. Mol. Cat.*, (1988), 44, 107.
9. J. Ramírez, L. Ruiz, R. Nava A. Marín, en preparación.
10. M. Calligaris, *Coord. Chem. Rev.*, (1972), 7, 385.
11. M. D. Hobday and T. D. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, (1973), 9, 311.
12. F. Calderazzo, C. Floriani, R. Henzi, and F. L'Eplattenier, *J. Chem. Soc. A*, (1969), 1378.
13. K. S. Finney and G. W. Everett, Jr., *Inorg. Chim. Acta*, (1974), 11, 185.
14. M. A. A. F. de C. T. Carrondo, P. R. Rudolf, A.C. Skapski, J. R. Thornback and G. Wilkinson., *Inorg. Chim. Acta*, (1977), 24, L95.
15. J. R. Thornback and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978), 110.
16. K. S. Murray, A. M. van den Bergen and B. O. West, *Aust. J. Chem.*, (1978), 31, 203.
17. J.J. Sosa Rivadeneira. "Síntesis, Caracterización y Estudio Electroquímico de Sistemas Multidentados de Rutenio" informe de trabajo. Facultad de Química. UNAM 1987.
18. L. Ruiz-Ramírez y L. Gasque Silva., *Rev. Soc. Quím. Mex.*, (1989), 33, [5], 300.
19. L. Gasque Silva " Compuestos de Ru(III) con Bases de Schiff Tetradentadas" Tesis de Licenciatura, Facultad de Química. UNAM 1979.
20. M. M. Taqui Khan, Ch. Sreelatha, S. A. Mirza, G. Ramachandralah and S. H. R. Abdi, *Inorg. Chim. Acta.*, (1988), 154, 103.

21. M. M. Taqui Khan, N. H. Khan, R. I. Kureshy, A. B. Boricha and Z. A. Shaikh, *Inorg. Chim. Acta.*, (1990), 170, 210.
22. M. M. Taqui Khan, N. H. Khan, R. I. Kureshy and A. B. Boricha, *Inorg. Chim. Acta.*, (1990), 174, 175.
23. M. M. Taqui Khan, D. Srinivas, R. I. Kureshy, and N. H. Khan N. H. Khan, *Inorg. Chem.*, (1990), 29, 2320.
24. A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, (1990), 29, 1271.
- 25a. J. E. Huheey, "Química Inorgánica, Principios de Estructura y Reactividad". 2a Ed. ed Harla México, 1978. p. 373
- 25b. *Ibid* p 432.
- 25c. *Ibid* p 392.
26. E. A. Seddon and K. R. Seddon "The Chemistry of Ruthenium" Elsevier, Amsterdam, 1984.
27. R. J. Crutchley, and A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, (1982), 21, 2276.
28. G. M. Bryant, J. E. Fergusson, and H. H. J. Powell., *Aust. J. Chem.*, (1971), 24, 257.
29. L. J. Boucher, *J. Inorg. Nucl., Chem.*, (1974), 36, 531.
30. B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, (1968), 90, 627.
31. W.M. Coleman, R. K. Boggess, J. W. Hughes and L. T. Taylor, *Inorg. Chem.*, (1981), 20, 700.
32. B.C. Whitmore, and R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, (1983), 22, 1.
33. R. K. Boggess, J. W. Hughes W. M. Coleman, and L. T. Taylor, *Inorg. Chim. Acta.*, (1980), 38, 183.
34. A. R. Midelton, J.R. Thornback, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980), 174.
35. R.J Caulton and P. R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, (1975), 97, 4221.
36. A.B. Gilchrest and D. Sutton, *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, (1977), 677.
37. J. L. Herdé and C. V. Senoff, *Can. J. Chem.*, (1953), 51, 1016.
38. R. A Krause, and K. Krause, *Inorg. Chem.*, (1980), 19, 2600.
39. W. M. Coleman, R. K. Boggess, J. W. Hughes and L. T. Taylor, *Inorg. Chem.*, (1981), 20, 1253.
40. I. Vargas Baca, Estudio de la Interacción del Ni(II) con el Ligante N,N'- trimetilen-bis (salicilidenimina). Tesis de licenciatura. Fac. de Química UNAM (1989).

41. D. A. Adams. "Metal-Ligand and Related Vibrations. A Critical Survey of Infrared and Raman Spectra of Metallic and Organometallic Compounds". Edward Arnold. London. 1967
42. J. March. "Advanced Organic Chemistry" . 3rd. Ed. p.68. John Wiley & Sons. New York, 1985.
43. M. Calligaris, D. Minichelli, G. Nardin, and L. Randaccio, *J. Chem. Soc. A*, (1970), 2411.
44. M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, and A. Ripamonti, *J. Chem. Soc. A*, (1970), 1069.
45. A. G. Manfreditti and C. Guastini., *Acta Cryst.*, (1983), C39, 863.
46. A. J. Bard and L. R. Faulkner "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications". John Wiley & Sons. New York. 1980.
47. G. A. Mabbott, *J. Chem. Educ.*, (1983), 60, [9], 697.
48. P. T. Kissinger and W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, (1983), 60, [9], 702.
49. W. M. Coleman, R.R. Goering, L. T. Taylor, J. G. Mason, and R.K. Boggess, *J. Am. Chem. Soc.*, (1979), 101, 2311.
50. P. Zanella, and A. Cinquantini, *Trans. Met. Chem.*, (1985), 10, 370.
51. P. Zanella, R. Cini and A. Cinquantini, *Polyhedron*, (1985), 4, [3], 1383.
52. G. Costa, A. Puxeddu, and E. Reisenhofer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972), 1519.
53. D. F. Averill and R. F. Broman, *Inorg Chem.*, (1978), 17, 3389.
54. W. B. Jensen "The Lewis Acid-Base Concept. An overview". John Wiley & Sons. New York 1980. p230.
55. P. Zuman "Substituent Effects in Organic Polarography". Plenum Press, New York. 1967
56. C. Hansch, and A. Leo. "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology". John Willey. New York 1979
57. A. E. Martell and R. M. Smith. "Critical Stability Constants" V. 3. Plenum Press, New York 1977.
58. D. D. Perrin, D. Boyd, and E. P. Serjeant. "pKa Prediction for Organic Acid and Bases" Chapman and Hall, London, 1981.

59. C. A. Stevll and W. A. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1960), 82, 5791.
60. R. L. Lindvet and D. E. Fenton., *Inorg. Chem.*, (1980), 19, 596.
61. D. P. Rillema, G. Allen, T. J. Meyer, and D. Conrad., *Inorg. Chem.*, (1983), 22, 1617.
62. T. A. Sthephenson, and G. J. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1966), 28, 945.