



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

*Síntesis de Compuestos de Coordinación de Rutenio con
Bases de Schiff derivados de fosfin-aminas*

Tesis

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUIMICO**

PRESENTA

Jair Isai Ortega Gaxiola



MÉXICO, D.F. 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Ma. De Las Mercedes Margarita Meijueiro Morosini

VOCAL: Profesor: Laura María Gasque Silva.

SECRETARIO: Profesor: Armando Marín Becerra

1er. SUPLENTE: Profesor: Marcos Flores Álamo

2° SUPLENTE: Profesor: Jorge Luis López Zepeda

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 100, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

DR. Armando Marín Becerra

SUSTENTANTE:

Jair Isai Ortega Gaxiola

Agradecimientos.

Querer agradecer a todas las personas que aprecio, aunque me llevaría escribir todo un capítulo nuevo. Quiero agradecer a todas las personas que creyeron en mí, a aquellos que compartieron conmigo este viaje de densidades electrónicas y nubes π a lo largo de la carrera, de orbitales moleculares e interacciones químicas que le dan sentido a la vida, a mi familia que me ha guiado por el buen camino, a los viejos y nuevos amigos que me han otorgado valiosísimos segundos de su vida, y a la Universidad, ¿acaso hay otra?

A mis padres, *Ana* por tu cariño y comprensión, que me has visto crecer y madurar, que a base de sacrificios nos has sacado adelante, y *Alfonso*, que siempre me has enseñado que todo se logra a base de trabajo y amor, recupérate pronto para disfrutar tus primeras vacaciones.

A mis hermanos *Laura, Ericka, Christian*. Gracias por ser mis hermanos.

A mis sobrinos latositos ($\sum_{i=1}^n S = 5, \forall S \in \{Fam\ Ortega\ Gaxiola\}$) Edwin, Edgar, Kheni Atl (*Wish you were here*), Iker, Eban por regalarme sonrisas en momentos difíciles y permitirme entender un poco más la vida.

A mi familia: Don Luis Rey, Cuau Fabela, Luis Tetzin y Esmeralda Tlahuilli, por el cariño y la aceptación que me han brindado.

¡Gracias por su apoyo incondicional y su aceptación en cada instante!

Al Colegio de Ciencias y Humanidades por abrirme las puertas, creo que ahí comencé a formar mis ideales que me identifican, por mostrarme y encaminarme hacia la química, a mis amigos de Vallejo, que espero verlos de nuevo.

A la facultad de Química, que ha cambiado mi perspectiva de mi entorno, no pude haber estado en mejor facultad. A los profesores que fueron parte de mi formación como químico.

Al Dr. Armando Marín Becerra, por abrirme las puertas al laboratorio 100 y brindarme su amistad y apoyo para la realización de este trabajo experimental. Al Dr Rafael Moreno Esparza, Al Dr. Jesús Gracia Mora, por brindarme su amistad durante la permanencia en esta casa-laboratorio. Al Dr. Víctor Ugalde Saldívar, por las aportaciones a este trabajo y el apoyo otorgado en la parte de electroquímica.

A Mis amigos de la facultad: Humberto, Margarita Cantú, Felipe López, Ricardo Adán, Alejandro Mancilla, Jorge Luis, Claudia Mtz, Melisa, Paty, Yunuem, Claudia, Laura, Ana Lilia, Norma, Omar Saavedra, Fermín, Erick, Israel Benítez, Edgar (Chaparock) Chenchó e Irais (y además compadres), Magda, Juve, Monse^(QEPD), Myriam, Salvador, Lucero, Víctor Hugo, Enrique, Oscar Miyamoto, Liliana, Hebert, Cristian, Daniel Iván, A los nuevos amigos que tengo: Armando, Julieta, Daniel, Jesus, Nancy, Karla, A los colegas y amigos del laboratorio 100 que han compartido su tiempo valioso conmigo y degustado del místico ambiente etéreo. Víctor Trujillo (por los items), Martha, Olga(Power), Víctor Canseco, Diana, Anielka, Mariana, Manuel Cabra, al Dr. Benito (por su buen humor), Juan, Rafa, Jazmín, Javier.

A la gran familia que tengo, a mi abuelita, a todos mis primos y tíos con los que he compartido y seguiré compartiendo momentos inigualables

Este trabajo experimental se realizó con ayuda otorgada por la Unidad de Servicios Analíticos para la Investigación (USAI). Q. Georgina Duarte, QFB Margarita Guzmán, Dr. Marcos Flores Álamo, QFB Víctor Hugo Lemus Neri, M en C Nayeli Lopez Balbiaux, M. en C. Nuria Esturau Escofet, Q. Marisela Patricia Gutiérrez Franco.

Esta tesis está Dedicada a los amores de mi vida: mi esposa y mi pequeñín:

Zitlalli Domínguez Fabela y a mi Jaircito Tetzin Alexander.

Gracias por tu apoyo en cada instante, por permitirme amarte en cada momento, gracias por haberme guiado hasta aquí, ustedes son los motores que me dan vida, gracias por haberme otorgado la dicha de ser padre de un excepcional hijo. Cuatro fechas quedaron marcadas en mi vida y espero que sigan aumentando Este logro (y los que faltan) están dedicados a ustedes. Esto apenas comienza ya que nos falta mucho por vivir y disfrutar.

Creedence Clearwater Revival - Have You Ever Seen The Rain?

SOMEONE TOLD ME LONG AGO
THERE'S A CALM BEFORE THE STORM,
I KNOW; IT'S BEEN COMIN' FOR SOME TIME.
WHEN IT'S OVER, SO THEY SAY,
IT'LL RAIN A SUNNY DAY,
I KNOW; SHININ' DOWN LIKE WATER.

I WANT TO KNOW,
HAVE YOU EVER SEEN THE RAIN?
I WANT TO KNOW,
HAVE YOU EVER SEEN THE RAIN
COMIN' DOWN ON A SUNNY DAY?

YESTERDAY, AND DAYS BEFORE,
SUN IS COLD AND RAIN IS HARD,
I KNOW; BEEN THAT WAY FOR ALL MY TIME.
'TIL FOREVER, ON IT GOES
THROUGH THE CIRCLE, FAST AND SLOW,
I KNOW; IT CAN'T STOP, I WONDER.

I WANT TO KNOW,
HAVE YOU EVER SEEN THE RAIN?
I WANT TO KNOW,
HAVE YOU EVER SEEN THE RAIN
COMIN' DOWN ON A SUNNY DAY?

YEAH!

I WANT TO KNOW,
HAVE YOU EVER SEEN THE RAIN?
I WANT TO KNOW,
HAVE YOU EVER SEEN THE RAIN
COMIN' DOWN ON A SUNNY DAY

Índice

<u>Capítulo 1. Introducción</u>	1
<u>Capítulo 2. Antecedentes</u>	3
2.1 Bases de Schiff	4
2.2 Bases de Schiff derivadas de salicilaldehído	5
2.3 Bases de Schiff tetradentadas	6
2.4 Química del Rutenio	8
2.5 Complejos de Rutenio con bases de Schiff	9
2.6 Fosfinas	13
2.6.1 Aspectos generales de las fosfinas	13
2.6.2 Ángulo de cono (ligandos fosfina)	14
2.6.3 Enlace M-PR ₃	16
<u>Capítulo 3. Objetivos</u>	18
<u>Capítulo 4. Síntesis y caracterización de precursores. Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de Rutenio con bases de Schiff</u>	20
4.1 Síntesis y caracterización de precursores	23
4.1.1 Síntesis de difenilfosfina PH(C ₆ H ₅) ₂	23
4.1.2 Síntesis de fosfinaminas	25
4.1.2.1 Síntesis de 2-difenilfosfin-1-aminoetano	25
4.1.2.2 Síntesis de 3-difenilfosfin-1-aminopropano	27
4.2 Síntesis de ligantes	28
4.2.1 Síntesis de 2-(((2-(difenilfosfino)etil)imino)metil)-4-nitrofenol HL ^a	28
4.2.2 Síntesis de 2-(((3-(difenilfosfino)propil)imino)metil)-4-nitrofenol HL ^b	34
4.3 Obtención de RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	39
4.4 Compuestos de coordinación de Rutenio	40
4.4.1 (I) Compuesto de Rutenio con HL ^a en proporción ML (1:1) [ML ^a]	40
4.4.2 (II) Compuesto de Rutenio con HL ^a en proporción M:L (1:2) [M(L ^a) ₂]	50
4.4.3 (IIa) Compuesto M(L ^a) ₂ (sin la adición de Et ₃ N)	53

4.4.4 (III) Compuesto de Rutenio con el ligante HL ^b [M(L ^b)]	59
4.4.5 (IV) Compuesto de Rutenio con HL ^b en relación M:L (1:2) [M(L ^b) ₂]	66
4.5 Análisis de estructuras cristalinas de los complejos ML ^a y ML ^b	72
4.6 Estudio electroquímico de [ML ^a (MeCN)] y [ML ^b (MeCN)]	74
4.7 Resumen de resultados	78
<u>Capítulo 5. Conclusiones</u>	81
<u>Capítulo 6. Bibliografía</u>	84
<u>Capítulo 7. Método experimental y Datos Cristalográficos</u>	87

Capítulo 1
Introducción.

La química de coordinación es una de las áreas de la química que ha crecido exponencialmente debido a sus amplios campos de aplicación. Una clase de ligantes ampliamente empleados en esta área son las bases de Schiff ^[1]. Este tipo de compuestos orgánicos descubiertos en 1864 por Hugo Schiff, dependiendo de su estructura, pueden formar compuestos quelato muy estables con una amplia variedad de iones metálicos. Adicionalmente, debido a que este tipo de ligantes son fácilmente funcionalizados, es posible modular sus propiedades tanto estéricas como electrónicas lo cual permite la formación de compuestos en los que los iones metálicos coordinados presentan muy diversos estados de oxidación; por ejemplo, los complejos de Ru(Salen) y Ru(Salophen) pueden existir en estados de oxidación (II) y (III) dependiendo de las características estructurales de los correspondientes ligantes^[3,4].

La posibilidad de modular el potencial redox de los compuestos de coordinación es de gran utilidad en el áreas de como la catálisis homogénea. Cabe mencionar que los compuestos de rutenio con bases de Schiff y fosfinas han sido empleados como catalizadores en diversos procesos, tales como en la obtención de alcoholes ópticamente activos a partir de la hidrogenación asimétrica de aldehídos y cetonas^[5], en la epoxidación de olefinas^[9] y en la obtención de aziridinas^[11]. Adicionalmente, en el área biomédica también se han empleado como agentes citotóxicos ^[2].

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la preparación de cuatro distintos compuestos de Rutenio con bases de schiff aminofosforadas, en la cual se efectuaron variaciones en las proporciones estequiométricas, para estudiar la posibilidad de preparar compuestos con proporciones Metal: Ligante 1:1 y 1:2, así como la influencia de las condiciones de trabajo en los productos finales.

Capítulo 2
Antecedentes.

2.1. Bases de Schiff

Las bases de Schiff son sustancias derivadas de compuestos carbonílicos, en el que el grupo C=O es sustituido por un grupo C=N-R^[6]. Este tipo de sustancias fueron descritas por primera vez en 1864 por Hugo Schiff, a quien se les debe su nombre^[7]. En forma general, una base de Schiff se obtiene de la condensación de un aldehído o cetona con una amina primaria, de acuerdo al siguiente esquema de reacción.

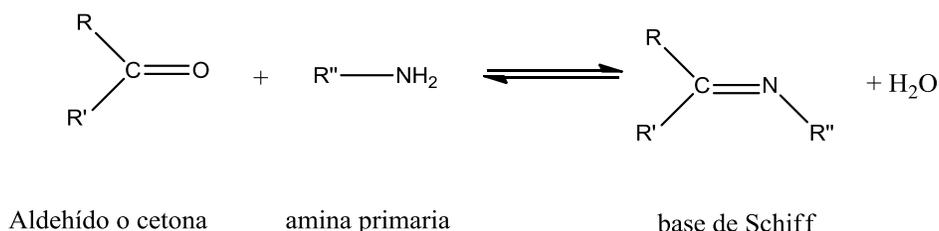


Figura 2.1. Esquema general de síntesis de bases de Schiff.

Donde R, R' y R'' pueden ser grupos alquil ó aril. A estos compuestos se les conocen también como iminas y al grupo funcional R-C=N- también se conoce también como azometino.

Estas reacciones de condensación son reversibles, y generalmente son catalizadas por ácidos o bases, (en general se obtienen mejores resultados en disoluciones alcalinas^[8]). Algunos de estos compuestos pueden hidrolizarse para regenerar a los aldehídos o cetonas de los cuales provienen. Para evitar esta reacción es recomendable remover el agua del medio de reacción.

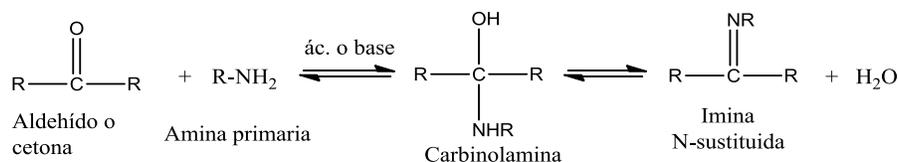


Figura 2.2. Equilibrios involucrados e intermediarios presentes en la síntesis de bases de Schiff

Cabe mencionar que las bases de Schiff derivadas de aldehídos alifáticos pueden polimerizar fácilmente, mientras que las derivadas de aldehídos aromáticos poseen mayor estabilidad gracias a la conjugación electrónica del grupo azometino con el anillo aromático^[6].

2.2. Bases de Schiff derivadas de salicilaldehído

Las bases de Schiff derivadas de salicilaldehído se conocen también como salicilaldimidas o salicilideniminas y como se mencionó anteriormente, éstas se obtienen directamente de la condensación salicilaldehído con una amina primaria.

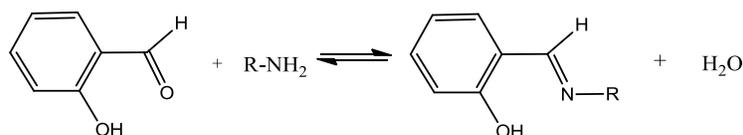


Figura 2.3. Obtención de la base de Schiff a partir de salicilaldehído y una amina primaria.

Estos compuestos han sido objeto de numerosos estudios debido a sus diversas aplicaciones en síntesis química^[9-13], biología (sistemas enzimáticos)^[2,6] medicina (envenenamiento por metales pesados)^[16] y en el diseño de sensores y biosensores^[14,15]. Las propiedades químicas de estas sustancias están relacionadas con la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular (fig. 2.4b) y la transferencia del protón en el equilibrio $O-H\cdots N=C \leftrightarrow O\cdots NH$ (fig. 2.4a). En esta clase de bases de Schiff se ha confirmado la existencia de un equilibrio tautomérico imina-enamina a temperatura ambiente mediante estudios de espectroscopía de RMN 1H ^[17] (fig. 2.4a).

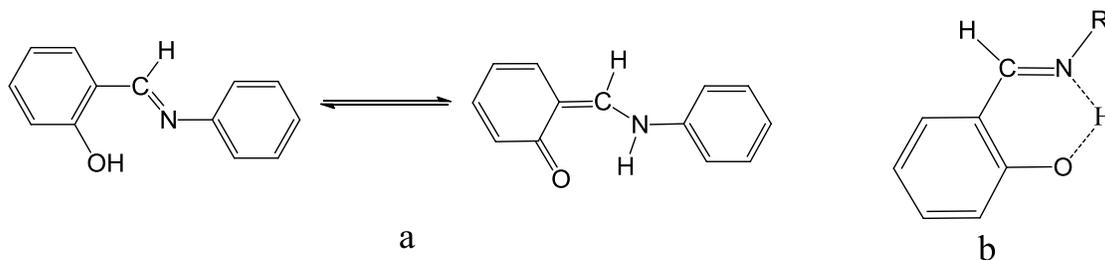


Figura 2.4. (a) Equilibrio tautomérico imina-enamina y (b) puente de hidrógeno intramolecular presentes en bases de Schiff aromáticas.

Existen básicamente dos clases de salicilideniminas: Aquellas que actúan como ligandos bidentados, ya que el grupo amino no presenta átomos donadores adicionales, (tipo a), y las tipo b, en las que están presentes otro átomos

donadores. Dentro de los salicilaldiminas tipo b las más ampliamente estudiadas son las que actúan como ligantes tetradentados.

Dependiendo de la cantidad de átomos dadores y de la estructura del ligante, éste puede reaccionar en distintas proporciones estequiométricas frente a uno o mas centro metálicos. Así, mediante un cuidadoso diseño pueden modificarse la cantidad de átomos donadores de la molécula, incorporando átomos de azufre y fósforo, lo cual permite modificar las propiedades donadoras y estéricas del ligante.

2.3. Bases de Schiff tetradentadas

Las bases de Schiff tetradentadas, (tipo b) usualmente son derivadas de la condensación de salicilaldehído y una diamina, para formar un ligante quelato. El ejemplo mejor conocido es que se obtiene a partir de etilendiamina: N,N'-etilenbis(salicilidenimina) ó H₂Salen^[27].

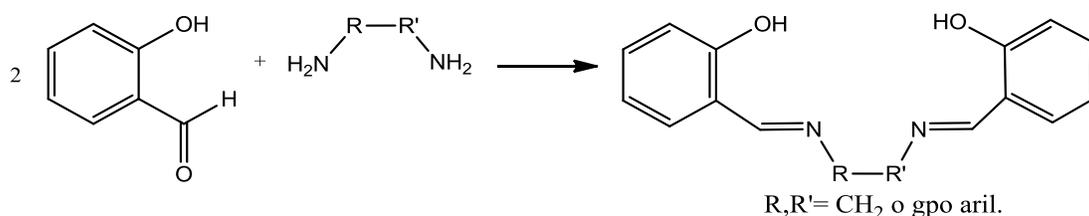


Figura 2.5. Esquema de síntesis de bases de Schiff tetradentadas.

Estos compuestos poseen en su estructura cuatro átomos donadores (N₂O₂) que, según Pearson^[18], pueden ser clasificados como bases duras, aunque la presencia del doble enlace en el grupo azometino provoca que el átomo de nitrógeno sea una base intermedia. Esta dualidad permite que este tipo de ligantes puedan interaccionar favorablemente tanto con centros metálicos considerados ácidos duros (iones metálicos de la familia I y II) como con metales de la primera serie de transición en estado de oxidación (II) considerados como ácidos intermedios.

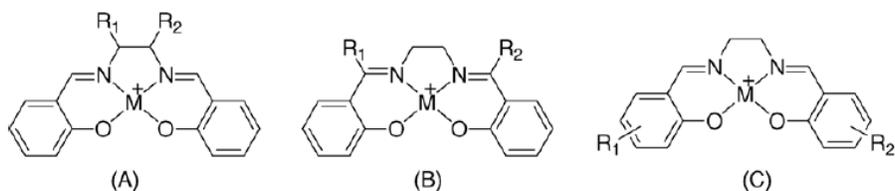


Figura 2.6. Estructuras químicas de complejos tipo Salen empleados en catálisis química.

Los complejos metálicos de las bases de Schiff (fig. 2.6) y sus derivados ya eran conocidos desde 1869^[19,20] (H. Schiff preparó complejos metálicos de salicilaldehído con aminas primarias(1869), posteriormente, preparó complejos de condensados de urea y salicilaldehído, mientras que Etlings (1840) aisló un sólido verde cristalino de la reacción entre acetato cúprico, salicilaldehído y amoniaco acuoso{bis-salicilaldiminoCu(II)}). Pfeifer y colaboradores estudiaron el primer compuesto quiral no racémico^[21,22] derivado del *trans*-1,2 diaminociclohexano en el año de 1960; décadas después fue introducido en la catálisis asimétrica con complejos de Mn(III), en la epoxidación asimétrica de olefinas no funcionalizadas por Jacobsen y su equipo de trabajo (fig. 6.1)^[23]; en paralelo Katsuki^[24] y colaboradores (fig. 2.7) reportaron complejos tipo Cr(Salen) (III) y (V) más sofisticados, cuyas modificaciones estructurales presentaron diferente selectividad, pero siendo más utilizado en la obtención de olefinas a los complejos de Jacobsen^[25,26].

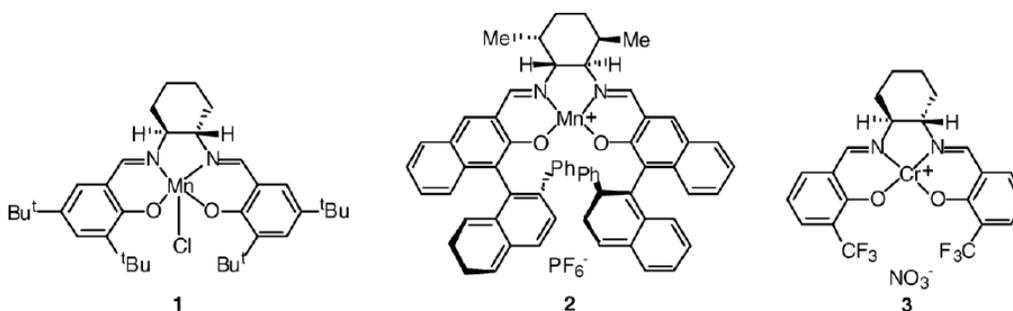


Figura 2.7. Complejos de Mn(III) y Cr(III) y (V) reportados por Jacobsen y Katsuki empleados en la epoxidación catalítica.

Estos compuestos del tipo MN_2O_2 [M(Salen)] adoptan una geometría plana (debido a que el ligante es un sistema altamente conjugado) que en algunas ocasiones se distorsiona hacia la forma tetraédrica. Algunos complejos como [Cu(salen)₂] y [Co(salen)₂] se han obtenido como especies diméricas, en la cual el oxígeno actúa como puente (μ -O), generando compuestos pentacoordinados.

Como se mencionó anteriormente este tipo de ligantes forman compuestos estables con una amplia variedad de iones metálicos, una aplicación que se deriva de este hecho es su uso en la fabricación de sensores y biosensores.

La formación del complejo hidroxilado derivado de salophen [Cd^{II}(salophen)] ha permitido desarrollar un sensor óptico de membrana basado en la inmovilización del ligante en triacetilcelulosa para la detección de iones Cd(II)^[7]. También se han desarrollado otros sensores que utilizan bases de Schiff en la determinación de Pb(II)^[28] y Hg(II)^[15]. En la siguiente tabla se muestran algunos ejemplos y sus aplicaciones en la catálisis y electroquímica.

Metal	Ligante	Aplicación
Ru(II)	salophen/salen	Catalizador de la oxidación de alcoholes
Cr(III,V)	salen	Epoxidación de olefinas
Co(II,III)	salen	Apertura asimétrica
Zn(II)	salen	Sensores de ion sulfato
Al(III)	salen	Adición de Michael a imidas α,β insaturadas
Nb(IV,V)	salophen	
Mo(II,IV)		Componentes potenciales de baterías moleculares
Ti(II,III)		
V(II,III)		

Tabla 1.1. Diferentes aplicaciones de complejos del tipo M(salen,salophen) en catálisis y electroquímica.

2.4. Química del Rutenio.

El Rutenio es el elemento de número atómico 44 situado en el grupo 8 de la tabla periódica. Debido a que puede existir en diferentes estados de oxidación (II,III,IV,VI y VIII), es un elemento con una extensa reactividad, empleándose en diversas áreas. Es considerado uno de los elementos del grupo del platino (Pt, Ir, Rh, Pd, Os, Ru), ya que éstos poseen características semejantes (puede por ejemplo mencionarse que todos estos metales se utilizan en sistemas catalíticos)^[28]. Posee una configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^75s^1$, y se caracteriza por ser un metal blanco duro y frágil.

2.5. Complejos de Rutenio con bases de Schiff

El uso de complejos derivados de las bases de Schiff han tenido mucha atención en años recientes^[33-35]; por ejemplo, los complejos de Rutenio que contienen átomos donadores de nitrógeno y oxígeno, han resultado muy eficientes en la catálisis de la oxidación de alcoholes y alquenos, empleando el N-óxido de N-metilmorfolina (NMO) o yodosilbenceno (PhIO) como agentes co-oxidantes^[41].

N. Padma Priya, y C. Jayabalakrishnan^[16] recientemente publicaron una serie de complejos octaédricos de Rutenio (III) (fig. 2.8b) con bases de Schiff con trifenilfosfina y arsina como coligandos, los cuales presentan una alta actividad (comparada con sus precursores) tanto biológica como catalítica.

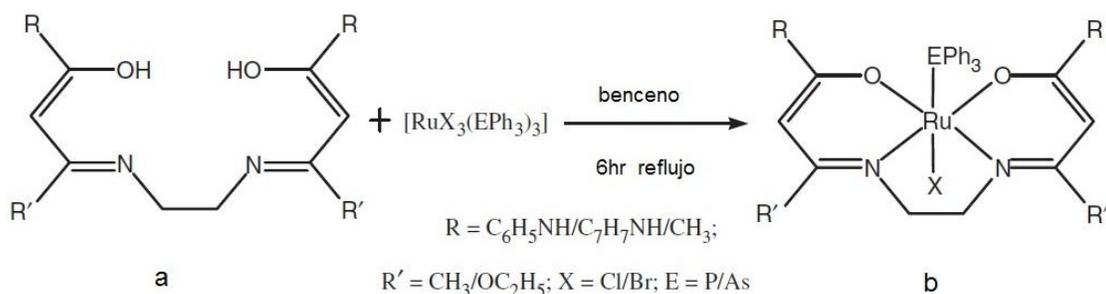
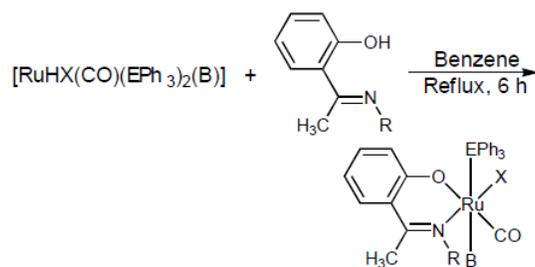


Figura 2.8. Síntesis de complejos de Ru(III) con bases de Schiff y fosfina/arsina

En los estudios realizados lograron con éxito la oxidación de alcoholes primarios y secundarios (en presencia de O₂) en sus correspondientes aldehídos y cetonas. Simultáneamente, P. Viswanathamurthi y R Karvembu^[41] reportaron otra serie de complejos de Rutenio(II) (fig. 2.9) con bases de Schiff y fosfinas/arsinas muy similares.



$(R = Ph, 2-MeC_6H_4 \text{ or } 4-MeC_6H_4; B = EPh_3, py \text{ or } pip;$
 $E = P \text{ or } As; X = H \text{ or } Cl)$

Figura 2.9. Complejos de Ru(II) con bases de Schiff

Estos mismos investigadores^[55] desarrollaron otro tipo de compuestos de Rutenio(III), también derivados de salicilideniminas, añadiendo cambios estructurales a la base de Schiff, variando el puente N-R-N y agregando un grupo metilo a la imina (fig. 2.10).

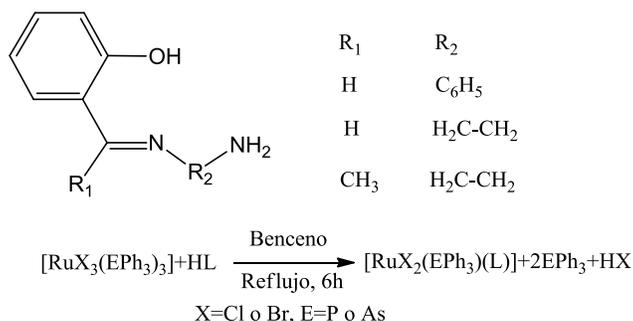


Figura 2.10. Obtención de compuestos de Ru(II) con bases de Schiff derivadas de salicilaldehído.

Lo interesante de estas modificaciones estructurales al compuesto de Rutenio es que le permiten de nuevo llevar a cabo aplicaciones en catálisis de oxidación de alcoholes primarios y secundarios.

Kugalur P. Balasubramanian y Vaiapuri Chinnusamy^[56] sintetizaron y caracterizaron una serie de complejos de rutenio(II) hexacoordinados de la forma $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{EPh}_3)(\text{B})(\text{L})]$ (E = P o As; B = PPh_3 , AsPh_3 , py o pip.) y L=base de Schiff derivada de 2 hidroxí-1-naftaldehído y anilina, 4-cloroanilina o 2-metilánilina (fig. 2.11). De la misma forma reportaron la actividad catalítica de estos compuestos de rutenio(II) para la oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído y ciclohexanol en ciclohexanona, y una posible actividad antibacterial de *E. coli*, *Aeromonas hydrophila* y *Salmonella typhi*.

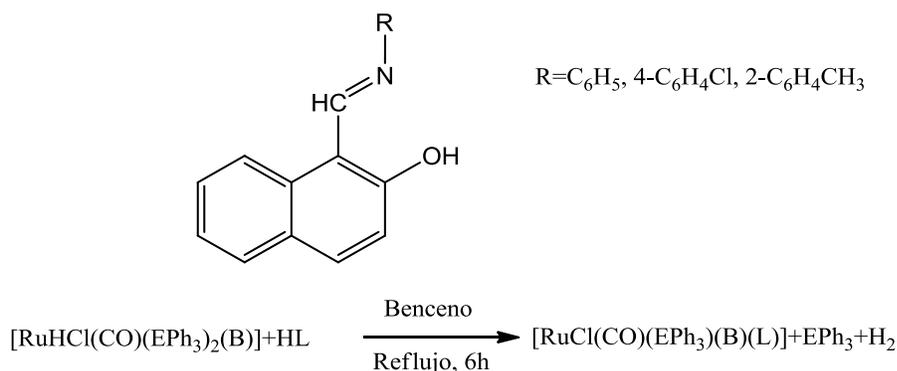


Figura 2.11. Obtención de complejos de Ru(II) con bases de Schiff bidentadas.

Las pruebas catalíticas fueron realizadas en presencia de N-óxido de N-metilmorfolina (agente cooxidante y en presencia de CHCl_3).

Marín et al. reportaron una serie de complejos de Rutenio ^[33] con ligantes tipo Salen (partiendo como fuente de Ru(II) a $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) con sustitución de grupos donadores y aceptores de electrones en las posiciones 5,5' con respecto al grupo imina, encontrando resultados interesantes (fig 2.12).

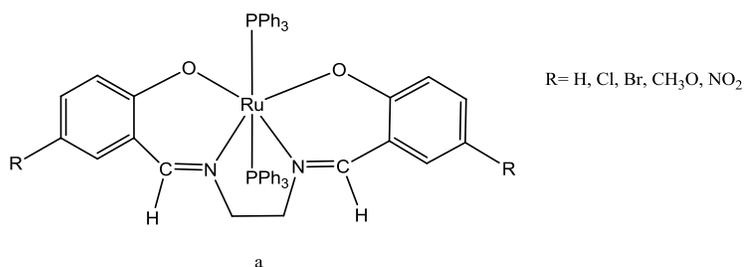


Figura 2.12. Estructura general de complejos de Ru(II) con ligantes tipo Salen.

Se observó que la estabilidad ante la oxidación de los complejos dependía importantemente de la sustitución en la posición 5,5', observándose una mayor estabilidad en los compuestos con grupos electroattractores, mientras que los grupos electrodonadores favorecen la oxidación hacia Ru(III). Empleando técnicas espectroscópicas (aparición de bandas de absorción en la zona del visible) como electroquímicas (diferentes potenciales de media onda obtenidos por voltamperometría cíclica), se estableció la tendencia hacia estados de oxidación más positivos con la presencia de grupos electrodonadores (CH_3O^-), mientras que uno de los sustituyentes electroattractores ($-\text{NO}_2$) estabilizaba a la especie Ru(II).

Con este antecedente, López Z. J. Luis reportó una serie de complejos^[4] de rutenio(III) con bases de schiff similares (fig. 2.13). Sintetizó una serie de complejos con ligandos tipo salen haciendo modificaciones tanto en la longitud del puente N-C-N y sustituciones en las posiciones 5,5' con grupos electrodonadores para favorecer el estado de oxidación hacia Rutenio(III)

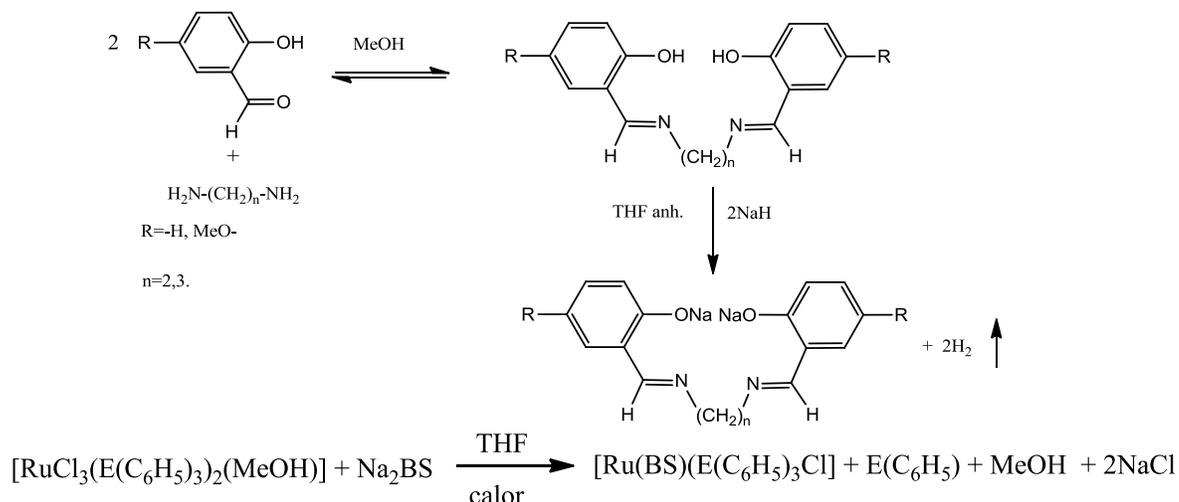


Figura 2.13. Esquema de síntesis de ligandos tipo salen y complejos de rutenio.

Fu. Ding, Sabine Van Doorslaer y colaboradores^[54] desarrollaron un sistema catalítico basado en complejos del tipo $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{H}(\text{L})$ (L = base de Schiff) para la isomerización de dos olefinas (alilbenceno y 1-octeno). Además, sugieren que la eficiencia del proceso catalítico no solo depende de los efectos estéricos y electrónicos en torno del centro metálico, sino también de la elección del disolvente (fig. 2.14).

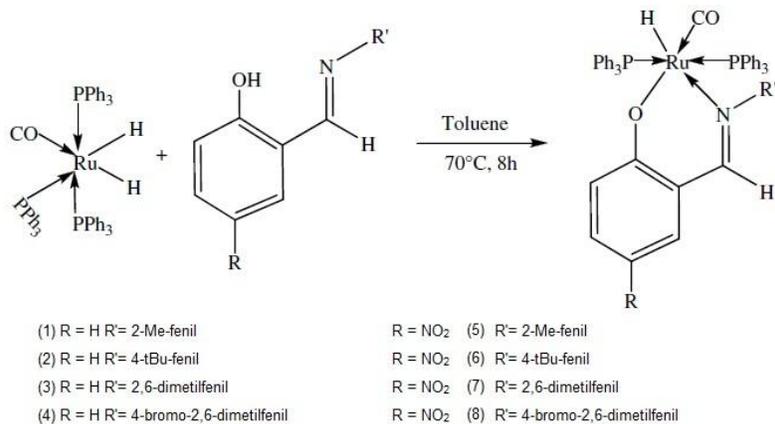


Figura 2.14. Estructuras de complejos de Ru(II) con bases de Schiff y fosfinas.

Como se observa, el diseño del ligante y la presencia de coligandos en los complejos de rutenio con bases de Schiff es muy importante, ya que modifican de manera significativa los estados de oxidación, los más comunes entre éstos son el (II) y (III). Estas modificaciones estructurales son comunes en el diseño de nuevos catalizadores, por ejemplo, las fosfinas son un tipo de ligandos que se incorporan

a complejos de rutenio, los cuales son capaces de modificar las propiedades del compuesto de coordinación resultante. A continuación se hablará un poco acerca de este tipo de ligantes, y la forma en que actúan en complejos metálicos.

2.6. Fosfinas.

Las fosfinas son compuestos organofosforados de fórmula general PR_3 (R= alquilo o arilo) y son un importante grupo de ligantes en química de coordinación, especialmente para los compuestos organometálicos^[41,42]. Estas moléculas estabilizan los bajos estados de oxidación de los centros metálicos y se pueden emplear para modificar las propiedades estéricas y electrónicas de sus correspondientes compuestos de coordinación. Cambiando el grupo R pueden estabilizarse una gran variedad de compuestos del tipo $(R_3P)_nM-L$. Esta propiedad ha facilitado el desarrollo de la catálisis basada en compuestos metal-fosfinas, particularmente en reacciones de acoplamiento cruzado^[43].

2.6.1. Aspectos generales de las fosfinas

Las fosfinas poseen una geometría piramidal trigonal; El ángulo de enlace entre los átomos de C-P-C en las fosfinas terciarias varía de 98.6° [$(CH_3)_3P$] a 109.9° [(t-But) $_3P$], mientras que los ángulos de enlace en las fosfinas secundarias oscilan en intervalos de 95° a 97° .

Al igual que las aminas, las fosfinas son compuestos triplemente sustituidos con un par libre de electrones, por lo que se esperaría que el comportamiento básico fuese similar a las aminas, sin embargo, como puede notarse en la siguiente tabla su comportamiento es muy distinto.

Esta diferencia se debe, en parte, a que el par libre de las fosfinas se encuentra localizado en un orbital s más cercano al núcleo, mientras que en las aminas, éste se localiza en un orbital híbrido sp^3 . La formación de sales de fosfonio (PR_3H^+) requiere la formación de un enlace P-H con hibridación sp^3 , en tanto que en

aminas, (NR_3H^+) no requiere un cambio de hibridación para formar el enlace N-H. Este argumento explica la débil basicidad de fosfinas en comparación con las aminas.

Valores de pKa's de fosfinas y aminas			
Fosfina	pKa	Amina	pKa
Forma ácida		Forma ácida	
$[\text{R}_3\text{PH}^+]$		$[\text{R}_3\text{NH}^+]$	
PH_4^+	-14	NH_4^+	9.21
MePH_3^+	-3.2	MeNH_3^+	10.62
$^i\text{BuPH}_3^+$	-0.02	$^i\text{BuNH}_3^+$	10.52
Me_2PH_2^+	3.9	Me_2NH_2^+	10.64
$(^i\text{Bu})_2\text{PH}_2^+$	4.1	$(^i\text{Bu})_2\text{NH}_2^+$	10.50
Me_3PH^+	8.65	Me_3NH^+	9.76
$(^i\text{Bu})_3\text{PH}_2^+$	7.97	$(^i\text{Bu})_3\text{NH}^+$	10.89

Tabla 1.2. Valores de pKa's de los ácidos conjugados de fosfinas y aminas.

La basicidad de las fosfinas ha sido ampliamente estudiada en particular en relación al efecto que tienen los sustituyentes, así como los ángulos de enlace C-P-C sobre la basicidad de estas sustancias. En general, los sustituyentes donadores de electrones aumentan la basicidad de las fosfinas, y cuando son muy voluminosos el ángulo de cono (R-P-R) aumenta y con él el carácter p del par libre del átomo de fósforo. El concepto de ángulo de cono, desarrollado por Chadwick A. Tolman ha servido para cuantificar los efectos estéricos de complejos metal-fosfina.

2.6.2 Ángulo de cono (ligandos fosfina).

Como resultado de estudios cinéticos y termodinámicos, Tolman dedujo que en muchos casos no son los aspectos electrónicos los que controlan una reacción, sino más bien los estéricos, es decir, el tamaño de los ligandos^[44]. Estudió específicamente a las fosfinas, desarrollando el concepto de ángulo de cono, definido en términos de un sistema M-PX₃ idealizado. El ángulo de cono tiene su vértice en el metal y toca la superficie de Van der Waals de los átomos del ligante(fig 2.15).

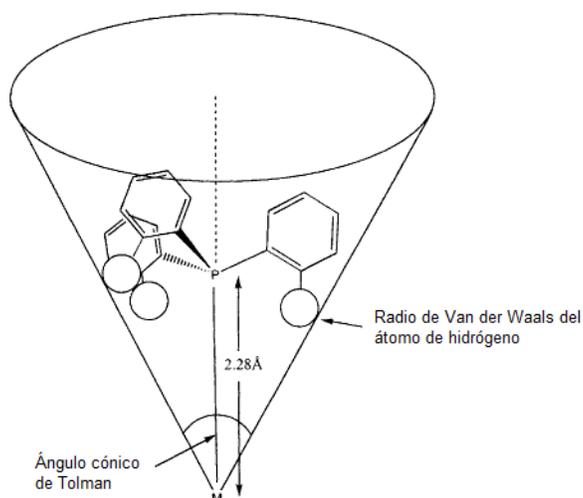


Figura 2.15. Esquema representativo del ángulo de cono de arilfosfinas.

Esta cuantificación es importante, debido a que el tamaño del ligante afecta a la reactividad del centro metálico. La tendencia de la fosfina de disociarse del metal es directamente proporcional al tamaño del ligando.

Un ejemplo claro de este efecto^[45] se puede explicar con los complejos cuadrado planos de paladio $[Pd(PR_3)_4]$, en el cual se establece el equilibrio de disociación:



Figura 2.16. Equilibrio de disociación de complejos metálicos de paladio con fosfinas.

El orden creciente de disociación de estos complejos de acuerdo al tamaño del grupo alquilo se muestra a continuación:

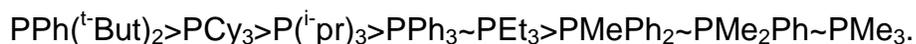


Figura 2.17. Orden decreciente de disociación en sustituyentes de alquil y aril de fosfinas

En donde se puede observar que a mayor tamaño del grupo R, la disociación del complejo será mayor.

En la siguiente tabla se muestran algunos ligandos fosfinas y sus correspondientes ángulos de cono:

ligando	Ángulo de cono	ligando	Ángulo de cono	ligando	Ángulo de cono	ligando	Ángulo de cono
H	75	Br, C ₆ H ₅	105	PH ₃	87	PCl ₃	124
Me	90	I	107	PF ₃	104	PEt ₃	132
F	92	i-Pr	114	P(OMe) ₃	107	PPh ₃	145
CO, CN	95	t-Bu	126	P(OEt) ₃	108	P(i-Pr) ₃	160
Cl, Et	102	C ₅ H ₅	136	PMe ₃	118	P(t-Bu) ₃	182

Tabla 1.3. Ángulos de cono de fosfinas^[46].

2.6.3. Enlace M-PR₃.

Básicamente existen dos tipos de enlace M-PR₃, dependiendo en gran medida de la naturaleza de los grupos R de las fosfinas. Las fosfinas, al igual que las aminas, son bases de Lewis pues poseen un par libre de electrones que participan en la formación del enlace M→PR₃, denominado enlace sigma (σ).

Sin embargo, a diferencia de las aminas, las fosfinas pueden comportarse también como aceptores π, de forma similar a lo que ocurre en los carbonilos metálicos (fig. 2.18a). Esto se debe a la presencia de orbitales vacíos de la simetría apropiada a través de los cuales se da el fenómeno de retrodonación, que consiste en la donación de electrones “d” del metal hacia orbitales vacíos del ligante (fig. 2.18b).

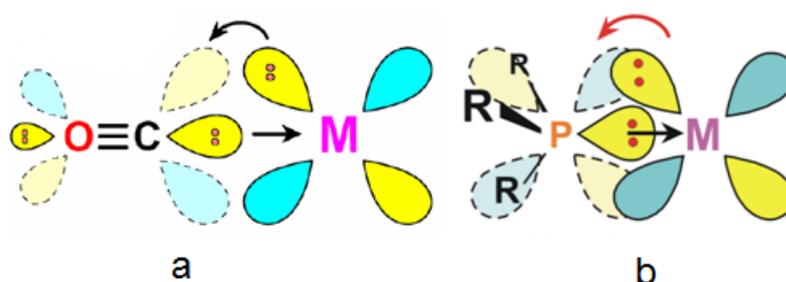


Figura 2.18. Retrodonación en complejos metálicos tipo O≡C→M y R₃P→M

En alquifosfinas, el carácter π-ácido es débil, mientras que los grupos aril le proporcionan mayor carácter π-ácido al ligante. En el PF₃, el carácter π-ácido es muy parecido al de la molécula de CO (como dato adicional, el PF₃ es un agente tóxico en humanos similar al CO, debido a que ambos se coordinan al hierro de la hemoglobina, impidiendo el transporte de O₂).

En el CO, el orbital π^* es el que actúa como receptor de electrones del metal, en cambio, en las fosfinas, los orbitales σ^* de los enlaces P-R hacen el papel de aceptores de densidad electrónica^[48].

La posibilidad de enlace π con fosfinas, o retrodonación, es muy importante en la química organometálica. Aunque tradicionalmente este fenómeno se atribuía a la interacción entre orbitales d llenos del metal de transición con orbitales d vacíos del átomo de fósforo, actualmente se ha establecido que los orbitales del átomo de fósforo que realmente participan en este enlace son los orbitales moleculares antienlazantes σ^* del enlace P-R^[45].

Capítulo 3

Objetivos.

- Como objetivo principal de este trabajo se plantea la síntesis de 4 compuestos de coordinación de Rutenio(II) con dos ligantes tipo base de Schiff derivadas de fenol y fosfinaminas, variando las proporciones estequiométricas Metal:Ligante 1:1 y 1:2.
- Realizar la síntesis del precursor difenilfosfina $HP(C_6H_5)_2$, así como la preparación de los precursores **2-difenilfosfin-1-aminoetano** y **3-difenilfosfin-1-aminopropano** empleados para la síntesis de los ligantes.
- Llevar a cabo la síntesis y caracterización de los ligantes **2-(((2-(difenilfosfino)etil)imino)metil)-4-nitrofenol** $\{HL^a\}$ y **2-(((3-(difenilfosfino)propil)imino)metil)-4-nitrofenol** $\{HL^b\}$ empleando la espectroscopía de IR, análisis elemental, espectrometría de masas, RMN y espectroscopía de Uv-Vis.
- A través de un estudio electroquímico (voltamperometría cíclica) determinar los potenciales redox de los compuestos de coordinación de Rutenio obtenidos.

Capítulo 4

Síntesis y caracterización de precursores.

Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de Rutenio con bases de Schiff.

El objetivo del presente trabajo es la síntesis de cuatro compuestos de coordinación de Rutenio(II), para lo cual fue necesario preparar dos precursores organofosforados, estos fueron sintetizados de acuerdo al esquema de la figura 4.1. Las fosfinaminas (fig. 4.1c) se emplearon en la condensación de las bases de Schiff correspondientes generando dos distintos ligantes tridentados: 2-(((2-(difenilfosfino)etil)imino)metil)-4-nitrofenol (denotado por HL^a) y 2-(((3-(difenilfosfino)propil)imino)metil)-4-nitrofenol (HL^b) (fig. 4.1e, 4.1f).

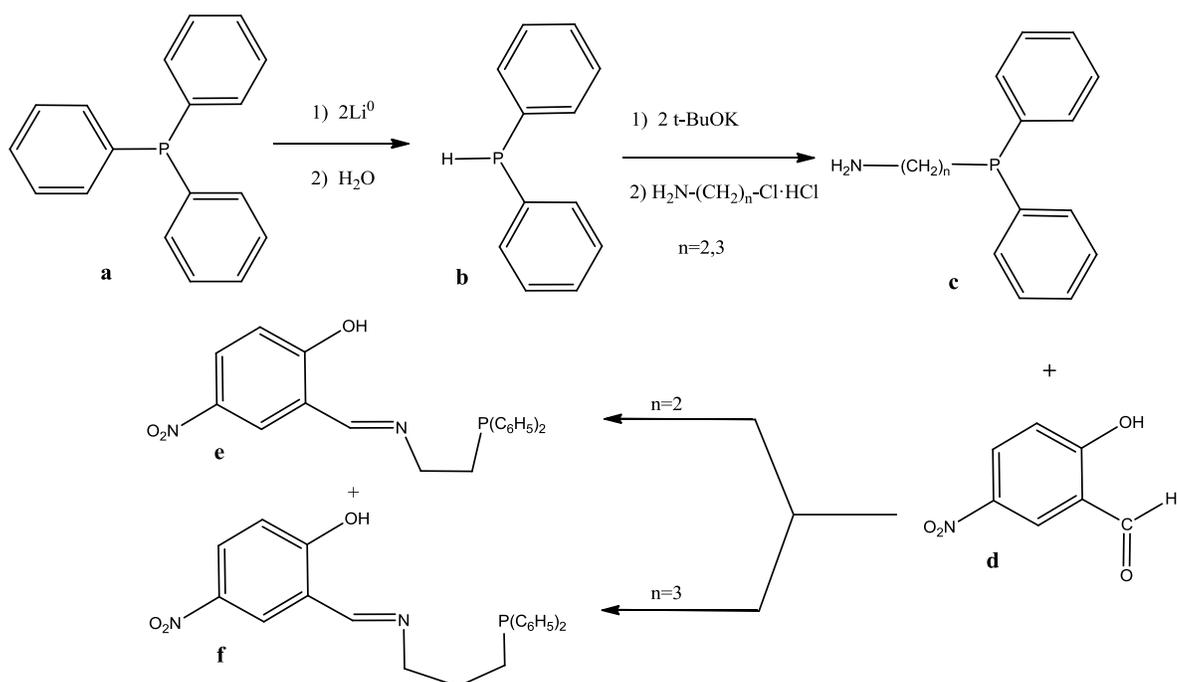


Figura 4.1. Esquema de síntesis para la obtención de los precursores (b),(c) y los ligantes de interés (e=HL^a, f=HL^b).

Adicionalmente, para la preparación de los compuestos de coordinación de rutenio, se llevó a cabo también la síntesis del precursor de Rutenio(II) [RuCl₂(PPh₃)₃], reportado originalmente por Wilkinson^[58, 59] a partir de la reacción entre tricloruro de Rutenio(III) trihidratado (RuCl₃·3H₂O) y trifenilfosfina en exceso (PPh₃) de acuerdo al siguiente esquema de reacción:

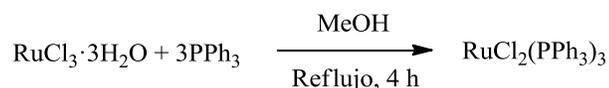


Figura 4.2. Obtención del precursor de Rutenio(II).

Los precursores b y c (fig. 4.1) se caracterizaron únicamente por espectroscopía de RMN ^1H y ^{31}P pues estas sustancias son líquidas sensibles al oxígeno atmosférico, mientras que los ligantes (fig 4.1e,f) al ser sólidos y presentar mayor estabilidad en disolución, se caracterizaron adicionalmente por espectroscopía de infrarrojo y de Uv-Vis, análisis elemental y espectrometría de masas.

Las síntesis de los compuestos de coordinación se llevaron a cabo variando las proporciones estequiométricas Metal:ligante (1:1) y (1:2) empleando diclorotris(trifenilfosfina)Rutenio(II) como materia prima y los ligantes HL^a y HL^b de acuerdo al siguiente esquema de reacción:

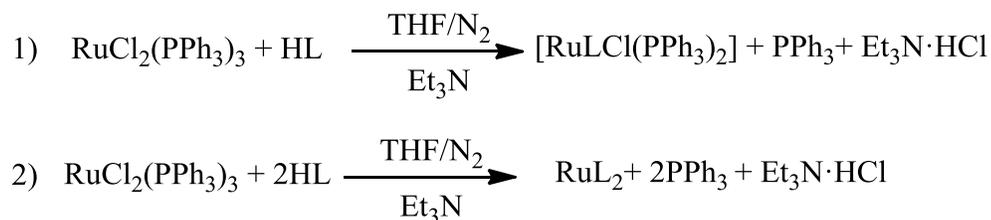


Figura 4.3. Esquema de síntesis de los compuestos de coordinación de Ru(II) con bases de Schiff tridentadas.

Para referirse a los compuestos de coordinación obtenidos, se utilizaron las siguientes abreviaciones: $[\text{Ru}(\text{L}^a)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2] = [\text{ML}^a]$ y $[\text{Ru}(\text{L}^b)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2] = [\text{ML}^b]$; $\text{Ru}(\text{L}^a)_2 = \text{M}(\text{L}^a)_2$ y $\text{Ru}(\text{L}^b)_2 = \text{M}(\text{L}^b)_2$.

Los compuestos de coordinación obtenidos por este método fueron caracterizados por empleando las técnicas antes mencionadas, además, para tres de ellos fue posible determinar la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal. En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de estos compuestos.

Los procedimientos experimentales llevados a cabo en la síntesis de cada una de las sustancias preparadas en el presente trabajo se presentan con detalle en el capítulo 7.

4.1. Síntesis y caracterización de precursores.

4.1.1. Síntesis de difenilfosfina $\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Esta sustancia se obtuvo a partir de trifenilfosfina empleando el procedimiento reportado [52].

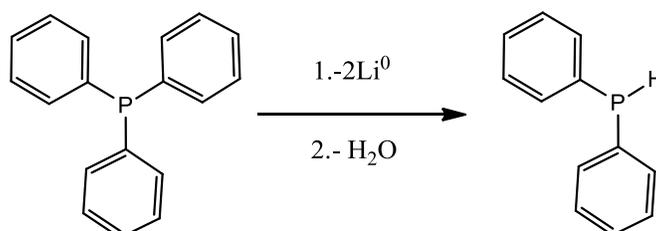


Figura 4.4. Esquema general de obtención de la difenilfosfina.

Este producto se aísla por destilación a presión reducida obteniéndose un líquido aceitoso de olor desagradable (sensible al aire) caracterizado por espectroscopía de RMN ^1H y ^{31}P utilizando TMS y H_3PO_4 como estándares interno y externo respectivamente.

4.1.1.1. Espectro de RMN ^1H de difenilfosfina.

En el espectro de la figura 4.5 observamos múltiples señales, las características de protones de grupos aromáticos alrededor de 7ppm, cuya integración concuerda con 10 H, mientras que las señales observadas en 5.77 y 5.041ppm (cuya integral concuerda con un H) se deben al protón unido al átomo de fósforo. La presencia de estas dos señales se deben al acoplamiento entre los núcleos de ^{31}P y ^1H con un valor de $J_{\text{P-H}}=218.5\text{Hz}$.

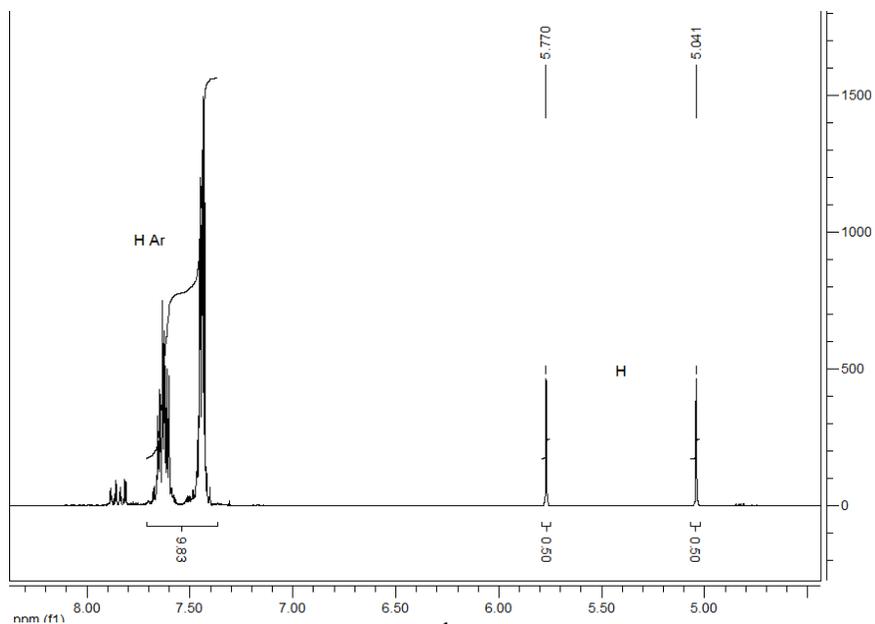


Figura 4.5. Espectro de RMN¹H de difenilfosfina en CDCl₃.

4.1.1.2. Espectro de RMN ³¹P.

La señal esperada para la fosfina aparece en -40.55ppm, que es congruente con lo reportado, solo una pequeña porción de fosfina oxidada se observa a ppm positivas.

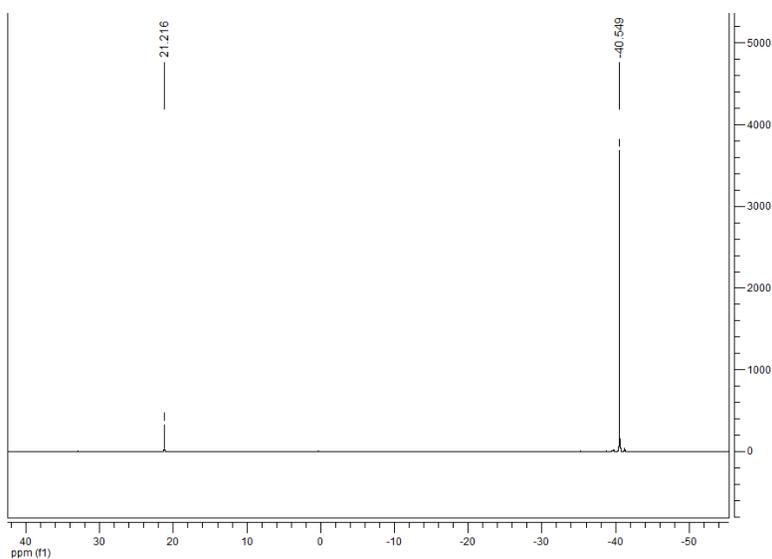


Figura 4.6. Espectro de ³¹P de difenilfosfina en CDCl₃.

4.1.2 Síntesis de fosfinaminas.

4.1.2.1. Síntesis de 2-difenilfosfin-1-aminoetano.

La síntesis de este precursor se hizo siguiendo el procedimiento reportado [48]. Este producto se utilizó en la obtención del ligando tridentado HL^a. El producto obtenido es un líquido viscoso que presenta tendencia a la descomposición en condiciones aerobias. La secuencia de reacciones que se llevaron a cabo se muestra a continuación:

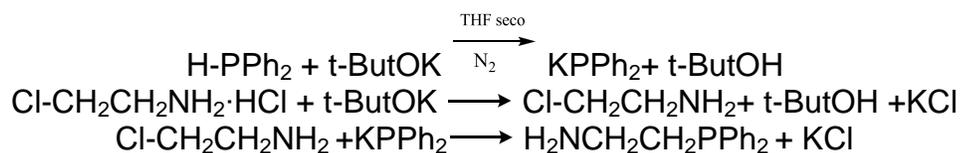


Figura 4.7. Esquema de síntesis de 2-(difenilfosfino)etanamina.

La caracterización de este precursor también se llevó a cabo por espectroscopía de RMN ¹H y ³¹P.

4.1.2.1.2 Espectro de RMN ¹H de 2-difenilfosfin-1-aminoetano.

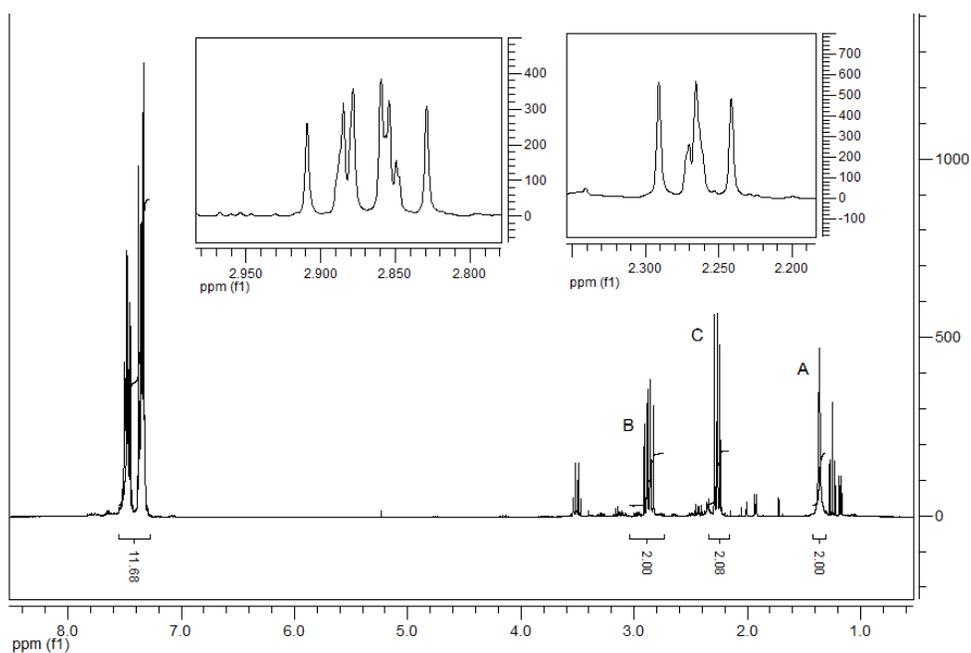


Figura 4.8. Espectro de RMN ¹H de 2-difenilfosfin-1-aminoetano.

La señal A (2H singulete) (fig. 4.8) ubicada en 1.36ppm corresponde a los protones del grupo amino -NH_2 , mientras que los multipletes B(2H) y C(2H) localizados en 2.85 y 2.66ppm respectivamente corresponden a los metilenos de la cadena alifática. Las señales de la parte aromática integran alrededor de 11 protones, aunque cabe mencionar que la señal de cloroformo residual del CDCl_3 aparece en 7.26ppm, lo que influye en la integración de la señales de la región aromática, sin embargo las señales observadas concuerdan con la estructura propuesta $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NP}$ (fig. 4.9).

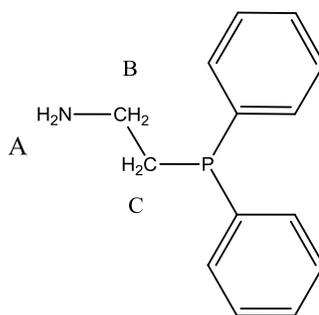


Figura 4.9. Estructura de 2-difenilfosfin-1-aminoetano.

4.1.2.1.3. Espectro de RMN ^{31}P

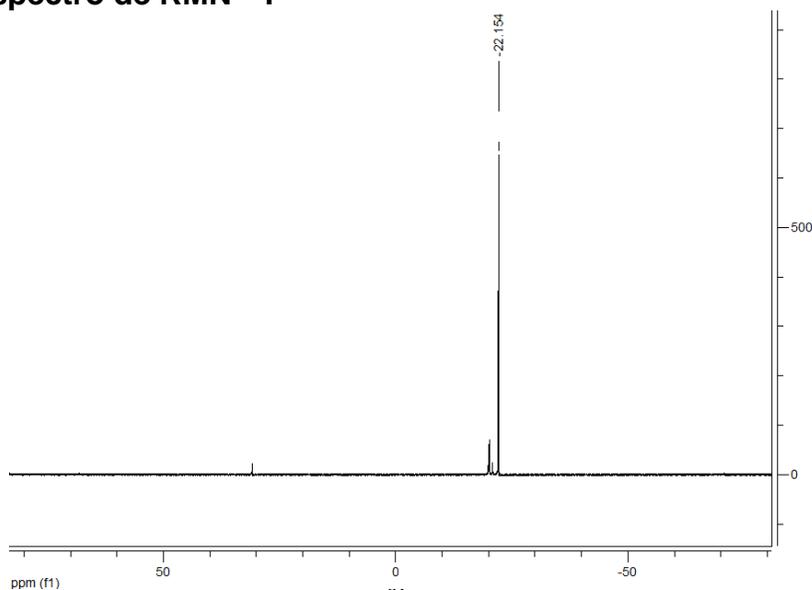


Figura 4.10. Espectro de RMN ^{31}P de 2-difenilfosfin-1-aminoetano.

La señal ubicada en -22ppm (fig. 4.10) corrobora la presencia de fosfina no oxidada, proporcionándonos información de pureza del compuesto obtenido.

4.1.2.2 Síntesis de 3-difenilfosfin-1-aminopropano.

Este precursor también se obtuvo bajo las mismas condiciones de reacción. En este caso la síntesis procede con un mejor rendimiento (85% de conversión). La caracterización se llevó a cabo por espectroscopía de RMN ^1H y ^{31}P .

4.1.2.2.1 Espectro de RMN ^1H

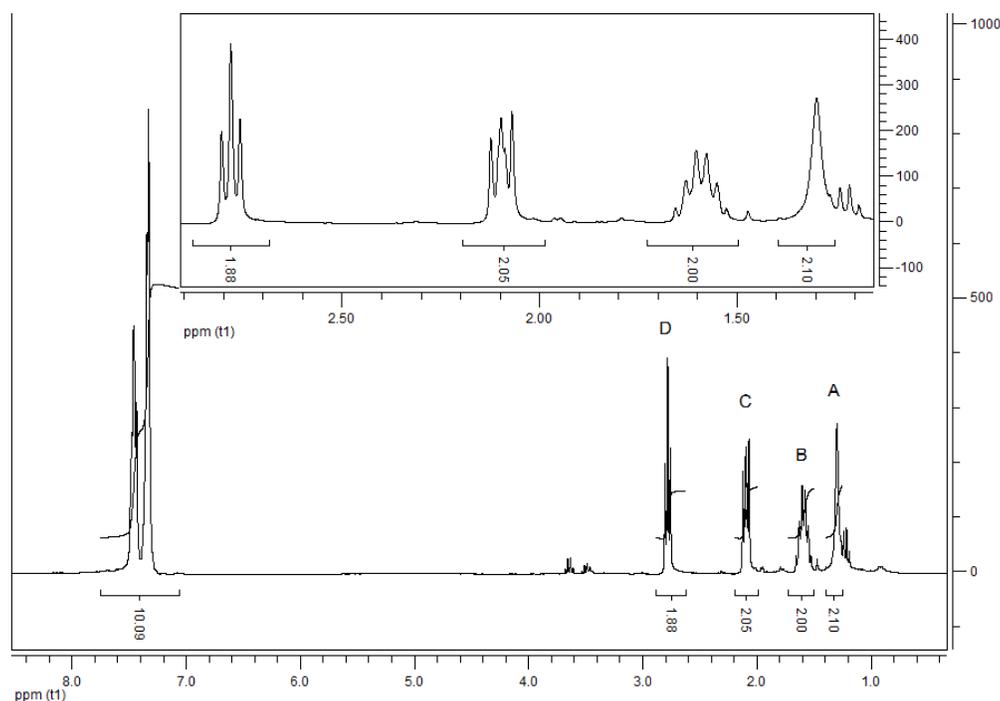


Figura 4.11. Espectro de RMN ^1H de 3-difenilfosfin-1-aminopropano.

Las señales B(1.58ppm) C(2.1ppm) y D(2.8ppm) que integran para 2 protones (fig. 4.11) pertenecen a los metilenos de la cadena alifática, mientras que la señal A ubicada en 1.3ppm se atribuye a los protones de grupo amino. Las señales de los protones aromáticos integran para un total de 10 protones, lo que concuerda con la estructura química propuesta (fig. 4.12).

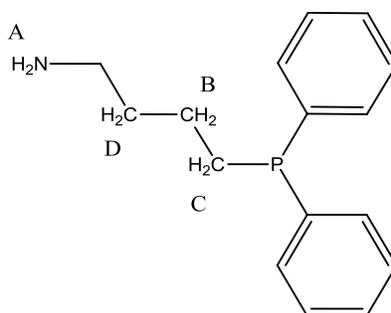


Figura 4.12. Estructura de 3-difenilfosfin-1-aminopropano.

4.1.2.2.2 Espectro de RMN ^{31}P .

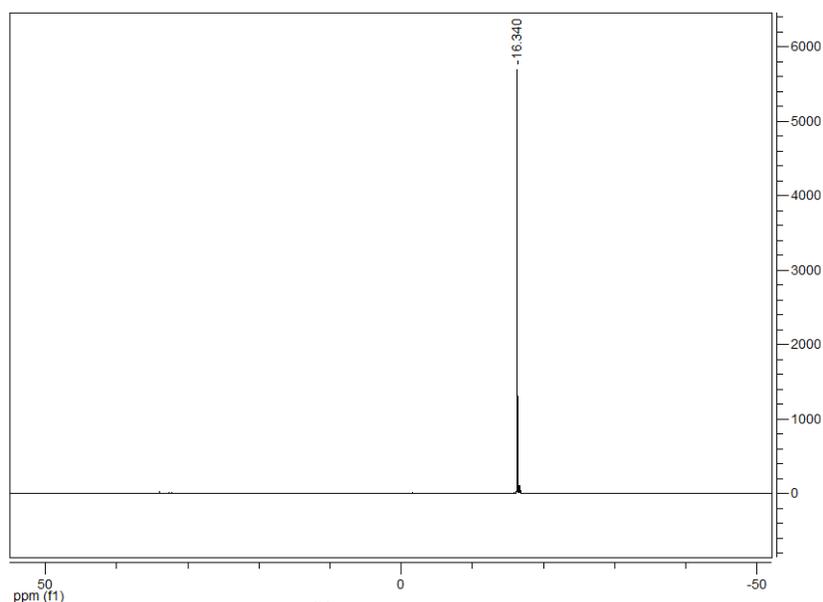


Figura 4.13. Espectro de RMN ^{31}P de 3-difenilfosfin-1-aminopropano en CDCl_3 .

La señal esperada a ppm negativas la localizamos a -16.34ppm . La ausencia de señales en la región positiva del espectro confirma la ausencia de productos de oxidación de la fosfina.

4.2. Síntesis de ligantes.

4.2.1. Síntesis de 2-(((2-(difenilfosfino)etil)imino)metil)-4-nitrofenol HL^a .

El ligante HL^a se obtuvo a partir de 2-hidroxi-5nitro-benzaldehído y la fosfinamina precursora mediante una reacción de condensación del carbonilo con

la amina primaria correspondiente (fig 4.11). El compuesto obtenido (el cual precipita del medio de reacción), se caracterizó por las técnicas de IR, análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopía de Uv-Vis y RMN de ^1H y ^{31}P . Este producto es un sólido de color amarillo intenso. A partir de 0.5179g (3.06mmol) de 2-hidroxi-5nitro-benzaldehído (99% de pureza) y 0.7041g (3.071mmol) de 2-(difenilfosfino)etanamina se obtuvieron 0.798g (2.109mmol) de ligante HL^a con un rendimiento del 68.92%

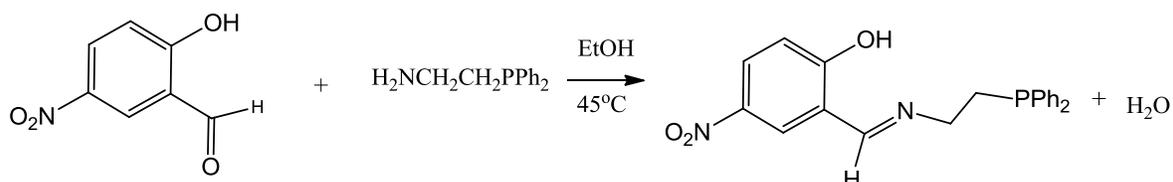


Figura 4.14. Síntesis de ligante HL^a a través de una condensación del carbonilo con la amina primaria.

4.2.1.1 Espectroscopía de IR.

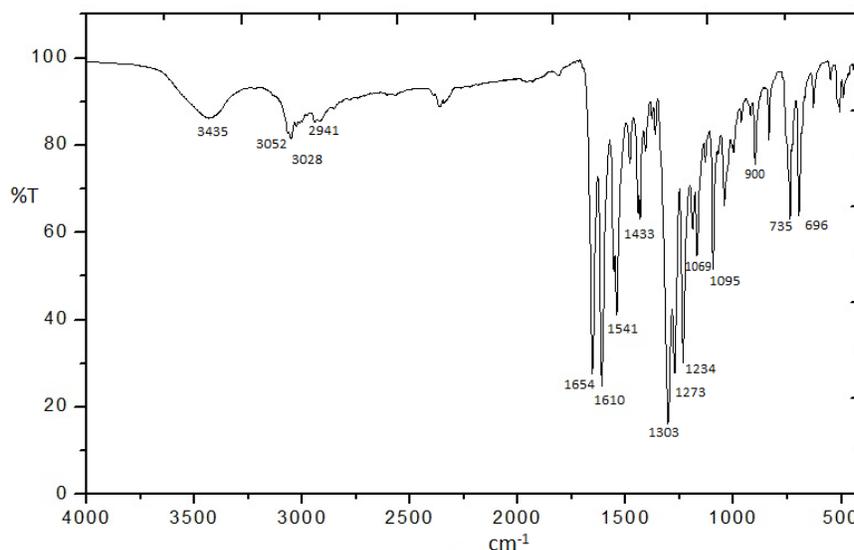


Figura 4.15. Espectro de IR de ligante HL^a.

En el espectro de IR (fig. 4.15) podemos observar las bandas asociadas a los diferentes grupos funcionales de HL^a. En 1610 y 1303cm⁻¹ se ve reflejada la presencia del grupo nitro (-NO₂). La banda en 1654cm⁻¹, indica la presencia de la base de Schiff (-C=N), las dos señales en 735 y 696cm⁻¹ son asociadas a la fosfina (enlace P-C); y las señales en 2941 y 1480 confirman la presencia de C-H

saturado de la cadena alifática. La banda ubicada en 3435cm^{-1} pertenece al enlace OH del grupo fenoxi.

4.2.1.2. Espectrometría de masas.

La espectrometría de masas utilizada para la caracterización de este compuesto fue por impacto electrónico.

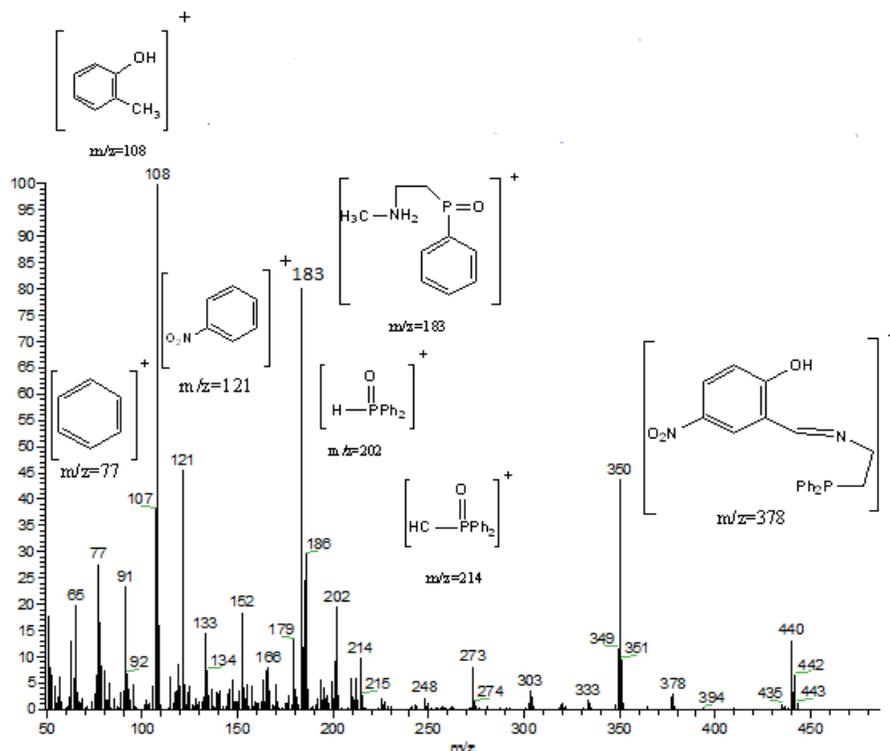


Figura 4.16. Espectro de masas de ligante HL^a por impacto electrónico.

En el espectro de masas de HL^a (fig. 4.16) podemos localizar diferentes picos, y los posibles fragmentos generados. El ion molecular M⁺, se detectó en m/z=378, el cual concuerda con la masa monoisotópica del compuesto, cuya fórmula mínima propuesta es C₂₁H₁₉N₂O₃P.

4.2.1.3. Análisis elemental.

Los resultados obtenidos en este análisis muestran congruencia con la fórmula química propuesta del ligante HL^a {C₂₁H₁₉N₂O₃P}. Calc. %C: 66.66, %H: 5.06, %N: 7.4; Enc. %C: 66.52, %H:5.02, %N:7.78.

4.2.1.4. Espectroscopía Uv-Vis del ligante HL^a.

Los espectros de Uv-Vis de ambos ligantes fueron obtenidos en disolución de CH₂CL₂ (desoxigenado), empleado concentraciones menores a 10⁻⁴M. La ventana espectral de las mediciones fue de 190 a 1100 nm.

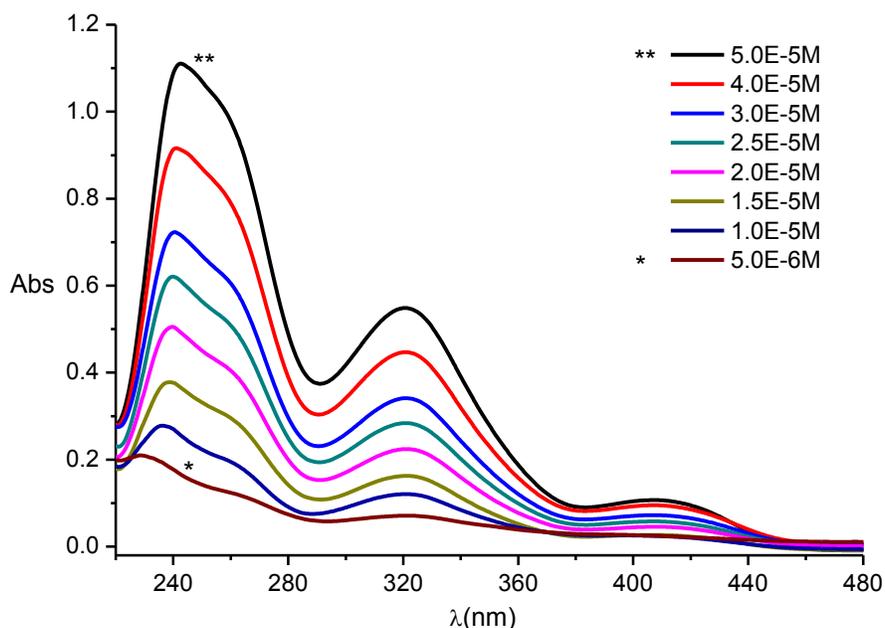


Figura 4.17. Espectro de Uv-Vis de HL^a en CH₂Cl₂ a diferentes concentraciones.

En el espectro de Uv-Vis de HL^a (fig. 4.17) se aprecian claramente 3 máximos de absorción. En $\lambda_1=240\text{nm}$ se observa una banda de absorción la cual es la de mayor intensidad asociada a la transición $\pi\rightarrow\pi^*$, debida a la presencia de anillos aromáticos (tanto en las fosfinas y como en el salicilaldehído). Cabe mencionar que esta asignación se hace en comparación a las 2 bandas de absorción reportadas para el benceno, (en 203 y 254nm)^[57]. Las transiciones observadas en 320 y 406nm se atribuyen a transiciones del tipo $n\rightarrow\pi^*$, debidas a la presencia de sustituyentes $-\text{OH}$ y $-\text{NO}_2$, que poseen electrones no compartidos, este tipo de transiciones son de menor energía que las $\pi\rightarrow\pi^*$. Cabe mencionar que la base de Schiff también genera este tipo de transiciones, sin embargo, debido a que este grupo se encuentra en conjugación con el anillo aromático, se espera que las transiciones debidas a este cromóforo ocurran a

menor energía (en la zona del visible). Como consecuencia, el compuesto presenta un color amarillo intenso.

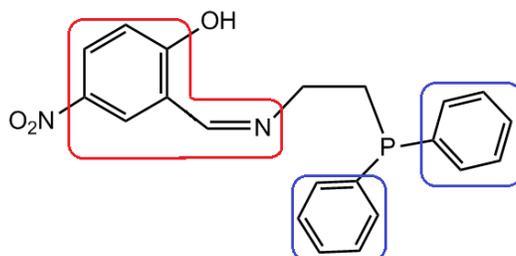


Figura 4.18. Estructura de HL^a y cromóforos presentes en el ligante.

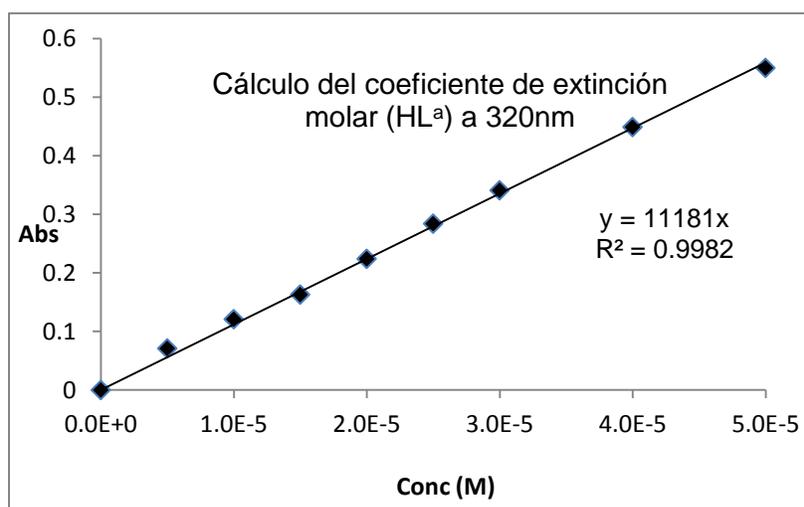


Figura 4.19. Obtención de ϵ a 320nm del ligante HL^a.

Mediante una serie de concentraciones conocidas y la determinación de los espectros de absorción, se determinaron los coeficientes de extinción molar para los 3 máximos de absorción observados.

Coefficiente de extinción molar ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	Longitud de onda λ (nm)
$\epsilon_1=22988$	$\lambda_1=240$
$\epsilon_2=11181$	$\lambda_2=320$
$\epsilon_3=2357$	$\lambda_3=406$

Tabla 4.1. Coeficientes de extinción molar de HL^a.

4.2.1.5. Espectro de RMN ¹H.

Como se observa en el espectro (fig 4.20), podemos localizar las diferentes señales generadas por los diversos núcleos de ¹H de la molécula; las señales más

relevantes corresponden a los protones alifáticos [A ($\delta=3.77\text{ppm}$) y B($\delta=2.5\text{ppm}$)], el protón de la base de Schiff C($\delta=8.29\text{ppm}$), el $-\text{OH}$ D ($\delta=14.6\text{ppm}$), y los correspondientes protones aromáticos de la fosfina y del nitrofenol. Las señales que no pertenecen al compuesto son ocasionadas por impurezas del disolvente utilizado en el análisis (CDCl_3). En 7.26ppm hay un singulete debido a la presencia de trazas de cloroformo no deuterado en el CDCl_3 , y otra señal en 1.58ppm originada por la humedad presente.

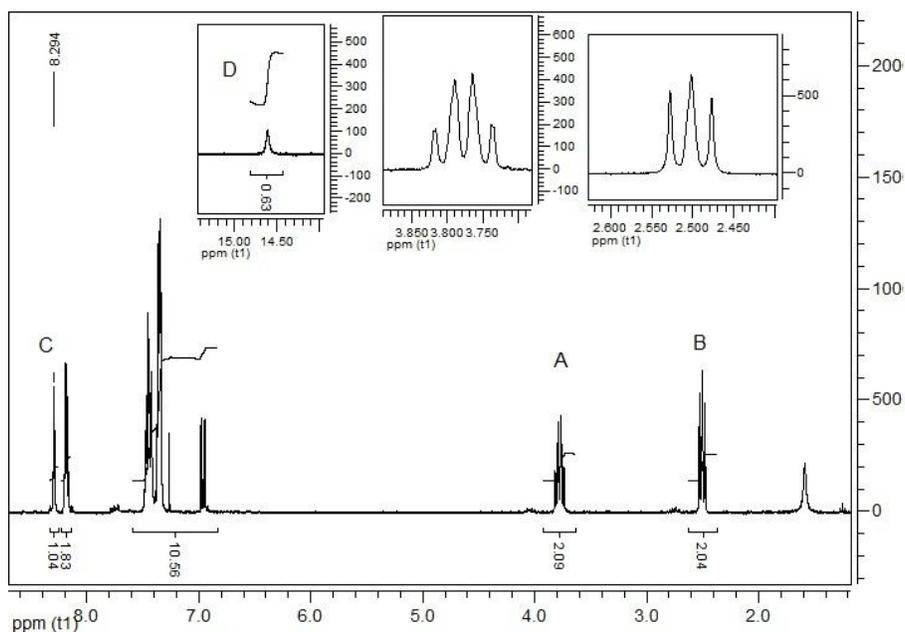


Figura 4.20. Espectro de RMN ^1H de ligante HL^{a} en CDCl_3 .

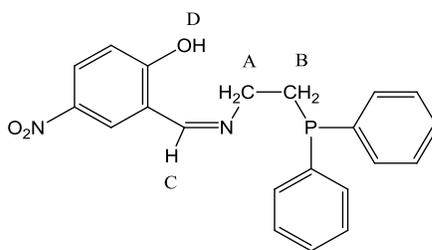


Figura 4.21. Estructura de HL^{a} y sus correspondientes protones mostrados en el espectro de RMN.

4.2.1.6. Espectro de RMN 31P.

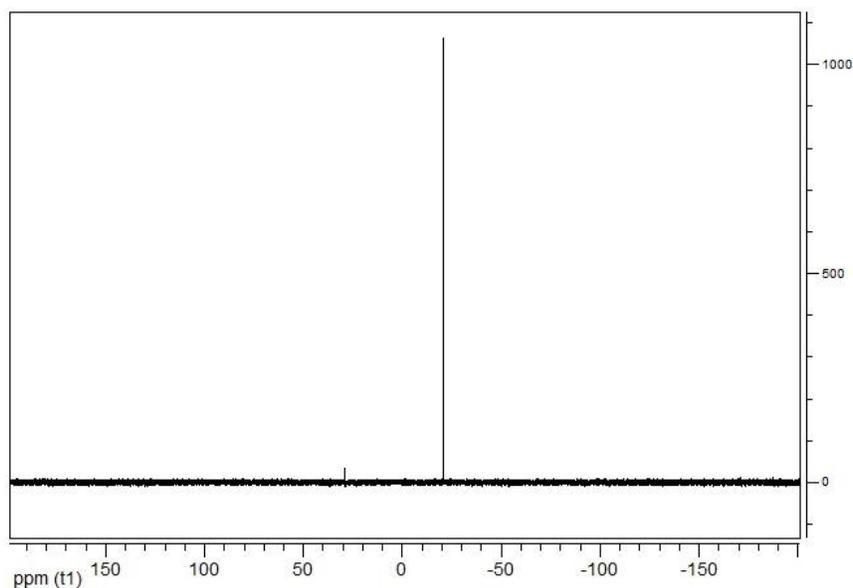


Figura 4.22. Espectro de RMN ^{31}P del ligante HL^{a} en CDCl_3 .

En -20ppm se observa una señal intensa, correspondiente a la fosfina $-\text{PPh}_2$, y más adelante, en 30ppm una señal correspondiente a una pequeña porción de la fosfina oxidada ($-\text{P}=\text{O}$).

4.2.2 Síntesis de 2-(((3-(difenilfosfino)propil)imino)metil)-4-nitrofenol HL^{b} .

Bajo las mismas condiciones de reacción del compuesto anterior se llevó a cabo la síntesis de este ligante (fig. 4.23), obteniéndose también un sólido de color amarillo intenso. Se empleó el 2-hidroxi-5nitro-benzaldehído al 99% de pureza y 3-(difenilfosfino)propanamina. Se obtuvieron 1.2201g (3.10mol) de un sólido con un rendimiento del 75.24% de conversión.

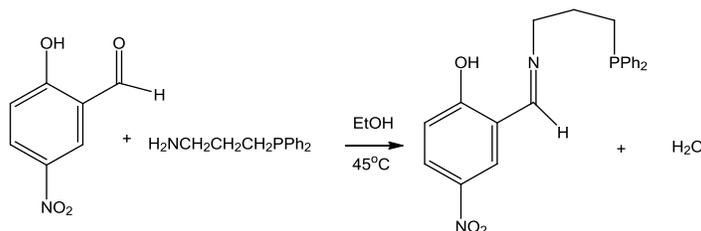


Figura 4.23. Síntesis de ligante HL^{b} .

4.2.2.1. Espectroscopía de IR de ligante HL^b.

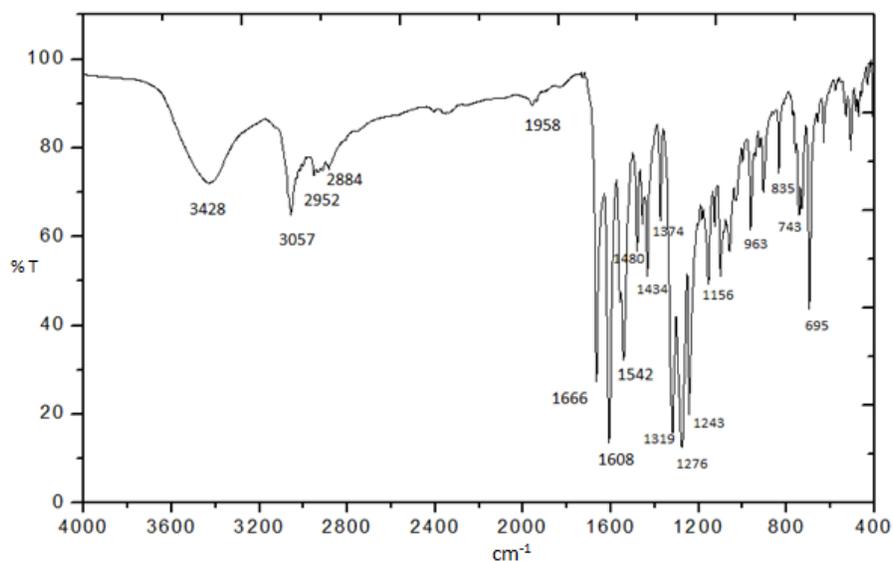


Figura 4.24. Espectro de infrarrojo de ligante HL^b.

A grandes rasgos, podemos localizar las bandas asociadas a los principales grupos funcionales, en 1608 y 1303 cm^{-1} se observan las bandas debidas al grupo nitro ($-\text{NO}_2$), y en 1666 cm^{-1} la banda asociada a la base de Schiff ($\text{C}=\text{N}$), en 743 y 695 cm^{-1} las principales señales de la fosfina ($\text{C}-\text{PPh}_2$). También localizamos la presencia de C-H saturado de la cadena alifática en las bandas ubicadas en 2952 y 2884 cm^{-1} , e insaturado (3057 cm^{-1}) de los anillos aromáticos. La banda ubicada en 3428 cm^{-1} puede asignarse al enlace OH del grupo fenoxi.

4.2.2.2. Espectrometría de masas HL^b.

El espectro de masas obtenido (ionización por impacto electrónico) nos proporcionó la información necesaria para corroborar la existencia del ion molecular del ligante, cuya relación masa/carga concuerda con la fórmula mínima planteada $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$.

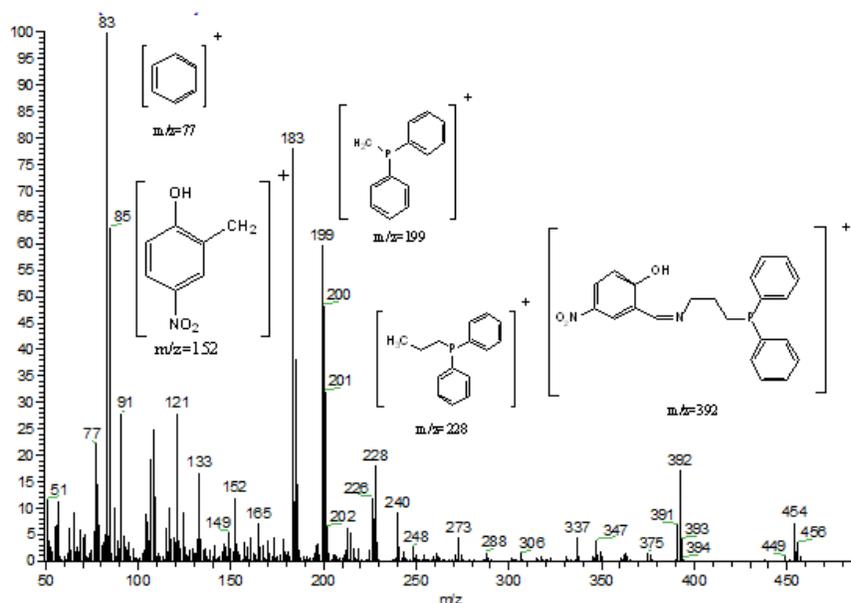


Figura 4.25. Espectro de masas de ligante HL^b por impacto electrónico.

4.2.2.3. Análisis elemental orgánico.

El análisis elemental orgánico mostró valores congruentes para HL^b, con la fórmula mínima propuesta {C₂₂H₂₁N₂O₃P}. Calc. %C: 67.34, %H: 5.39, %N: 7.13., Enc. %C: 67.14, %H: 5.3, %N: 7.5.

4.2.2.4. Espectroscopía Uv-Vis del ligante HL^b.

El análisis estructural y las transiciones observadas para este ligante (HL^b) es muy similar a HL^a, debido a que ambos poseen los mismos grupos funcionales (fig. 4.26). Las transiciones observadas en ambos ligantes prácticamente aparecen en las mismas longitudes de onda (HL^a: $\lambda_1=240\text{nm}$, $\lambda_2=320\text{nm}$, $\lambda_3=406\text{nm}$; HL^b: $\lambda_1=236\text{nm}$, $\lambda_2=320\text{nm}$, $\lambda_3=404\text{nm}$), además, ambos compuestos presentan un color amarillo intenso, tanto en estado sólido como en disoluciones de CH₂Cl₂.

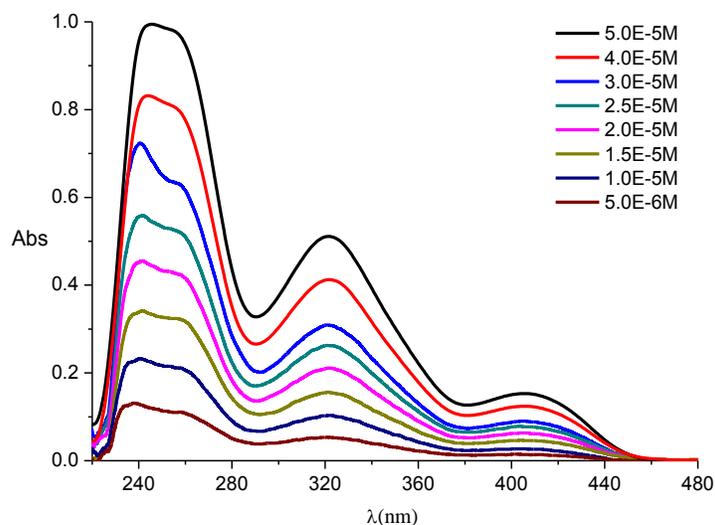


Figura 4.26. Espectro Uv-Vis del ligante HL^b en CH₂Cl₂ a diferentes concentraciones.

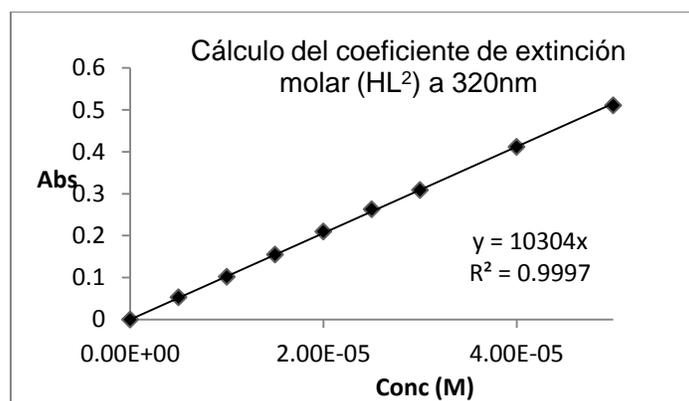


Figura 4.27 Obtención de ϵ a 320nm para el ligante HL^b.

En la siguiente tabla se muestran los máximos de absorción del ligante determinados con la misma metodología que para el ligante HL^a.

Coefficiente de extinción molar ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	Longitud de onda λ (nm)
$\epsilon_1=20491$	$\lambda_1=236$
$\epsilon_2=10304$	$\lambda_2=320$
$\epsilon_3=2931$	$\lambda_3=404$

Tabla 4.2. Máximos de absorción y coeficientes de extinción molar de ligante HL^b.

4.2.2.5. Comparación de los espectros e UV-Vis de HL^a y HL^b.

En el gráfico (fig 4.25) se observa claramente que los espectros de absorción de ambos ligandos muestran mínimas diferencias, debido a que los dos poseen los mismos grupos funcionales (-OH, -NO₂, base de Schiff y fosfinas). El tamaño

del puente N-(CH₂)_n-P para ambos compuestos no interviene aparentemente en el espectro de Uv-Vis de ambos ligantes.

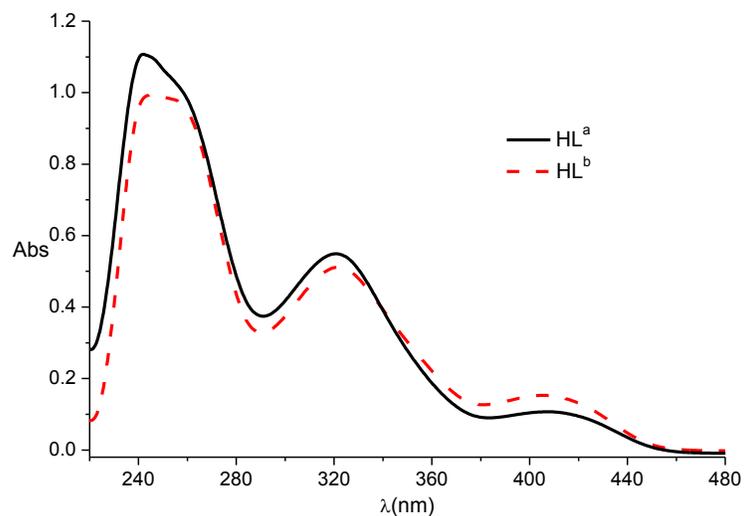


Figura 4.28. Espectros de Uv-Vis de ligantes HL^a y HL^b en CH₂Cl₂.

4.2.2.6. Espectroscopía RMN de ligante HL^b.

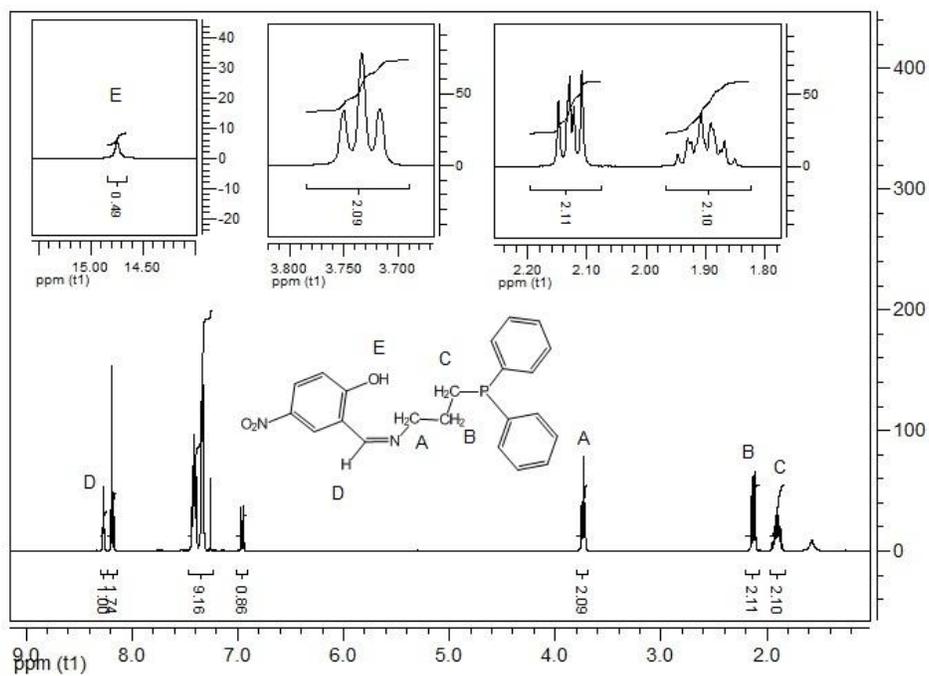


Figura 4.29. Espectro de RMN ¹H de ligante HL^b.

Como se observa en el espectro (fig. 4.29), por debajo de 4ppm aprecian 3 señales, A, B y C, pertenecientes a los protones de la cadena alifática ($\delta_A=3.73\text{ppm}$, $\delta_B=2.30\text{ppm}$, $\delta_C=1.95\text{ppm}$) cuya integración resultante es aproximadamente de 2 H para cada señal; la señal D corresponde al protón de la base de Schiff ($\delta_D=8.28\text{ppm}$) que integra para un protón, y la señal E, correspondiente al fenol ($\delta_E=14.6\text{ppm}$) integra para 0.5 protones. Como resultado de la posición relativa del OH al grupo nitro (p-nitrofenol), este protón es ácido, lo que es consistente con su desplazamiento químico al ser observado a campos bajos.

4.2.2.7. Espectroscopía RMN de ^{31}P de HL^b.

El espectro muestra la única señal esperada en -19ppm, lo cual nos proporciona información acerca de la pureza, no se observó la presencia de fosfina oxidada.

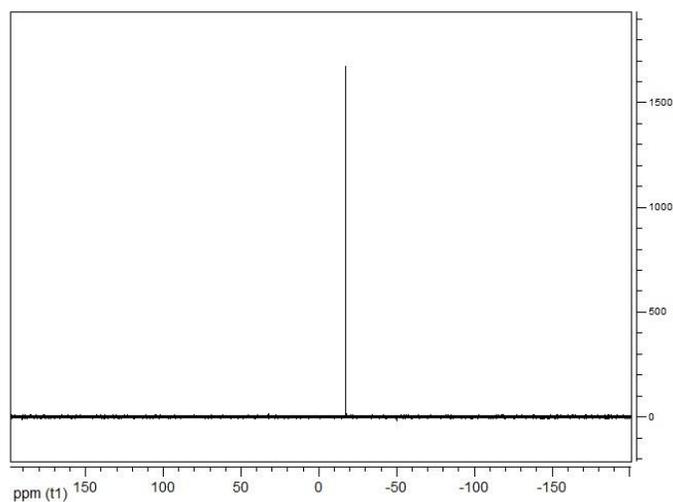


Figura 4.30. Espectro de RMN ^{31}P de ligante HL^b.

4.3. Obtención de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$

La síntesis de los compuestos de coordinación requirió una fuente de Ru(II), el cual se obtuvo a partir de la reacción entre $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y trifenilfosfina, dando como producto a $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (fig.4.31). Este sólido cristalino presenta un color café oscuro el cual se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo. En el capítulo 7 se muestra la síntesis completa de este precursor y el espectro de IR.



Figura 4.31. Síntesis del precursor de Rutenio(II)

4.4. Compuestos de coordinación de Rutenio.

Todas las síntesis de los complejos de Rutenio se llevaron a cabo en la línea de vacío bajo atmósfera de nitrógeno (técnicas Schlenk), el disolvente de reacción (THF) fue burbujeadado continuamente con este gas y mediante el uso de cánulas se mezclaron los reactivos como se muestra en la figura 4.32.

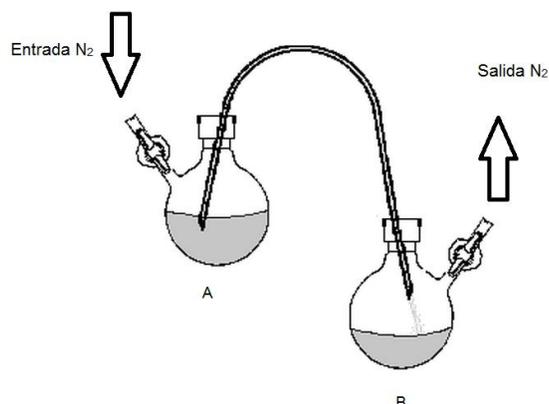


Figura 4.32. Sistema empleado para la síntesis de los complejos. (A) Matraz con disolución de HL^a ó HL^b/THF + Et₃N, (B) matraz con RuCl₂(PPh₃)₃.

4.4.1. (I) Compuesto de Rutenio con HL^a en proporción ML (1:1) [ML^a].

Este compuesto fue obtenido a partir de la reacción de un equivalente de RuCl₂(PPh₃)₃ con uno de HL^a en las condiciones mencionadas anteriormente, obteniéndose un sólido de color naranja, altamente soluble en CH₂Cl₂, THF, y acetona, solubilidad parcial en MeOH y EtOH, y prácticamente insoluble en hexano y éter etílico.

Caracterización

4.4.1.1 Espectroscopía IR.

En la figura 4.33 se observan los espectro de ML^a y HL^a, cuyas bandas más relevantes que comparten ambos compuestos corresponden al grupo nitro (–NO₂), ubicadas en 1303 y 1308cm⁻¹, así como la base de Schiff (C=N), ubicada en 1654

y 1598 cm^{-1} (HL^{a}) y 1611 cm^{-1} (ML^{a}). La banda intensa observada en 3435 cm^{-1} únicamente se aprecia en el ligante, debido a que en el compuesto de coordinación se pierde el protón asociado al grupo fenoxi. Adicionalmente se observan señales de mediana intensidad, pertenecientes a las fosfinas ($790\text{-}680\text{ cm}^{-1}$).

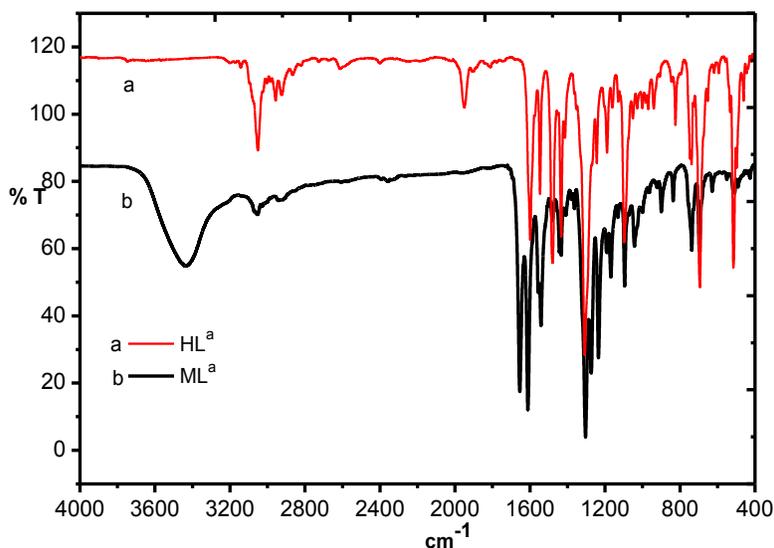


Figura 4.33. Espectro de IR de Complejo ML^{a} y HL^{a} .

4.4.1.2. Análisis elemental.

El producto obtenido [ML^{a}] al precipitarlo con EtOH mostró mejores resultados (análisis elemental e infrarrojo) que los obtenidos cuando se utiliza éter etílico en la precipitación y recristalización. El producto que se obtiene de la precipitación con etanol concuerda con la siguiente fórmula mínima $\{\text{C}_{57}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_3\text{ClP}_3\text{Ru}\}$. Calc: %C: 65.92, %H:4.65, %N:2.69; **EtOH**: Enc. %C:65.15, %H:4.48, %N:3.18. **Et₂O**: Enc. %C:59.42, %H:5.53, %N:5.29.

4.4.1.3 Espectrometría de masas.

En la figura 4.34 se presenta el espectro de masas obtenido para el compuesto ML^{a} .

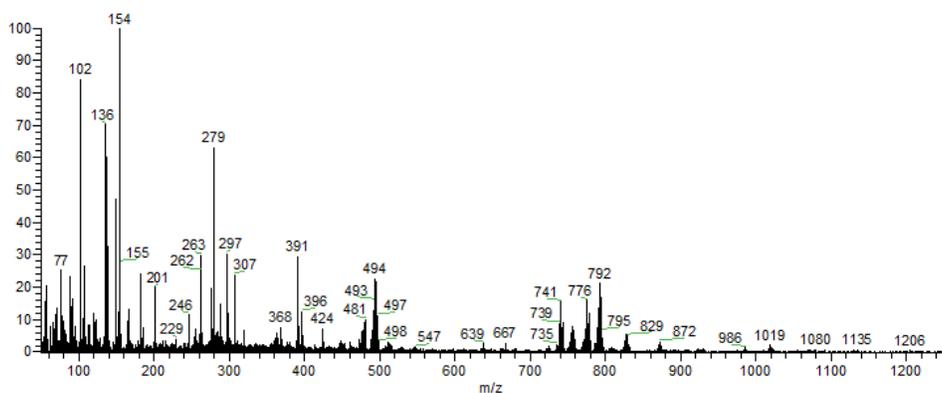


Figura 4.34. Espectro de masas del compuesto ML^a obtenido por FAB^+ .

Como se observa en el espectro, se aprecian tres picos relevantes: en 741, correspondiente a la especie $[RuL^a(PPh_3)]^+$ (especie con Ru(II)), así como los picos en 776 $[RuL^aCl(PPh_3)]^+$ y 792 $[RuL^aCl(PPh_3)O]^+$. Estos dos últimos corresponden a especies de Ru(III), su presencia tal vez se deba a que no se trabajó en las condiciones anaerobias necesarias, ya que este producto adquirió una coloración café al finalizar la reacción (posible oxidación) por lo que el producto obtenido puede presentar una mezcla de productos tanto de Ru(II) como de Ru(III).

El siguiente espectro de masas (fig. 4.35) corresponde al mismo producto el cual fue manipulado bajo estrictas condiciones anaerobias. Se burbujeó el THF antes y durante la reacción con N_2 .

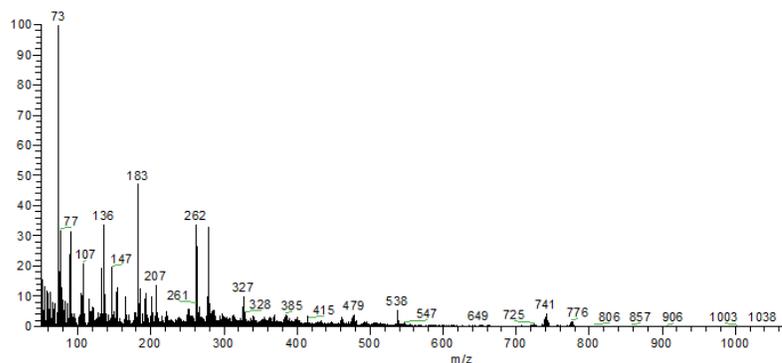


Figura 4.35. Espectro de masas del complejo ML^a obtenido en condiciones anaerobias

Observamos fragmentos correspondientes a las especies $[RuL^aPPh_3]^+$ ($m/z=741$), así como a $[RuL^a(PPh_3)_2]^+$ ($m/z=1003$) pertenecientes a Ru(II). Las

especies en las que el centro metálico se encuentra en estado de oxidación (III) corresponden a $[\text{RuL}^{\text{a}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ ($m/z=776$), y al ion molecular $[\text{RuL}^{\text{a}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ($m/z=1038$); esto no necesariamente significa que el producto sea una mezcla de productos en ambos estados de oxidación, ya que en este caso, en la mezcla de reacción no se observan cambios de coloración, por lo que las especies de Ru(III) pudieron generarse durante la manipulación de la muestra para realizar el espectro de masas, o al bombardear la muestra al realizar el experimento de FAB⁺.

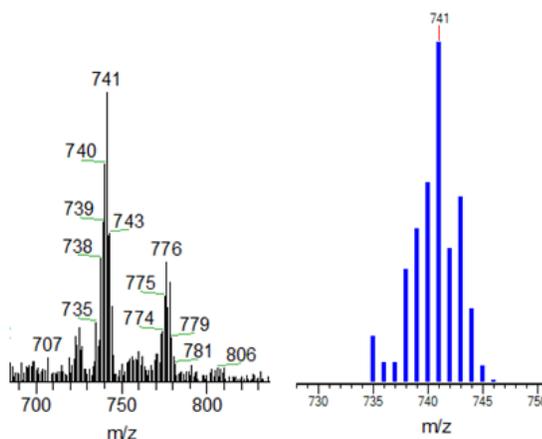


Figura 4.36. Espectro de masas experimental (izquierda) y distribución isotópica teórica (derecha) del fragmento $[\text{RuL}^{\text{a}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$

4.4.1.4. Espectroscopía UV-Vis ML^a.

Los espectro de Uv-Vis de los complejos de Rutenio con el ligante HL^a fueron obtenidos de disoluciones en concentraciones menores a 10^{-4} M, 3 de ellas fueron preparadas en diclorometano desoxigenado y a temperatura ambiente, y una en MeOH bajo las mismas condiciones. Los espectros que se presentan en las siguientes figuras corresponden a disoluciones cuya concentración es aproximadamente 5×10^{-5} M.

En el espectro (fig 4.37) básicamente observamos diferencia en cuanto a la intensidad de los máximos de absorción. En el complejo se observa un máximo de

absorción en 229nm atribuido a la presencia del ligante coordinado, una banda en $\lambda=423\text{nm}$, la cual se sobrepone a la banda en $\lambda=406\text{nm}$. A longitudes de onda superiores ($\lambda>600\text{nm}$) no se observaron señales importantes. La disolución de este complejo presentó un color naranja intenso (conc. aprox. 10^{-3}M)

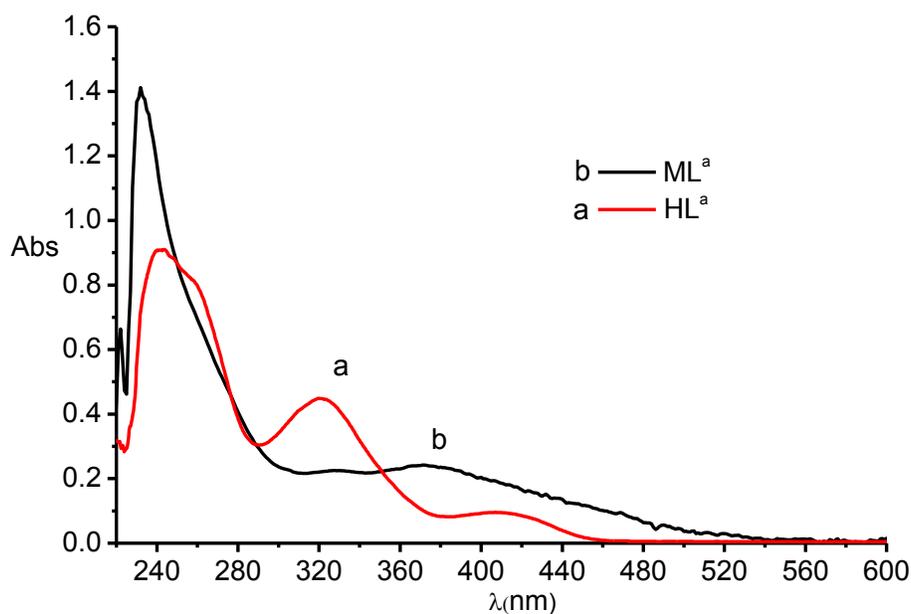


Figura 4.37. Espectro de Uv-Vis de HL^a (a) y ML^a (b) en CH_2Cl_2 .

Utilizando la metodología descrita anteriormente el valor del coeficiente de absorción molar (ϵ) en los máximos de absorción.

Coeficiente de extinción molar ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Longitud de onda λ (nm)
$\epsilon_1=9662$	$\lambda_1=330$
$\epsilon_2=11864$	$\lambda_2=372$

Tabla 4.1. Coeficientes de extinción molar del compuesto ML^a .

4.4.1.5 Difracción de rayos X de monocristal.

En la figura 4.35 se muestra la estructura de rayos X de monocristal del compuesto ML^a , cuyo cristal fue obtenido a partir de la evaporación lenta de una disolución saturada del complejo en acetonitrilo; lo interesante de este método fue que la disolución siempre mantuvo un color rojo-naranja, (se realizaron diferentes ensayos en diversos disolventes para obtener un monocristal, pero debido a la

poca estabilidad ante la oxidación del complejo en disolución, ésta cambiaba a un color verde intenso). Durante el proceso de cristalización una molécula de acetonitrilo se coordinó al centro metálico de Rutenio, desplazando a un ligante trifenilfosfina. Por otra parte, la composición de la celda unitaria (el balance de cargas) muestra que el estado de oxidación de Rutenio es (II).

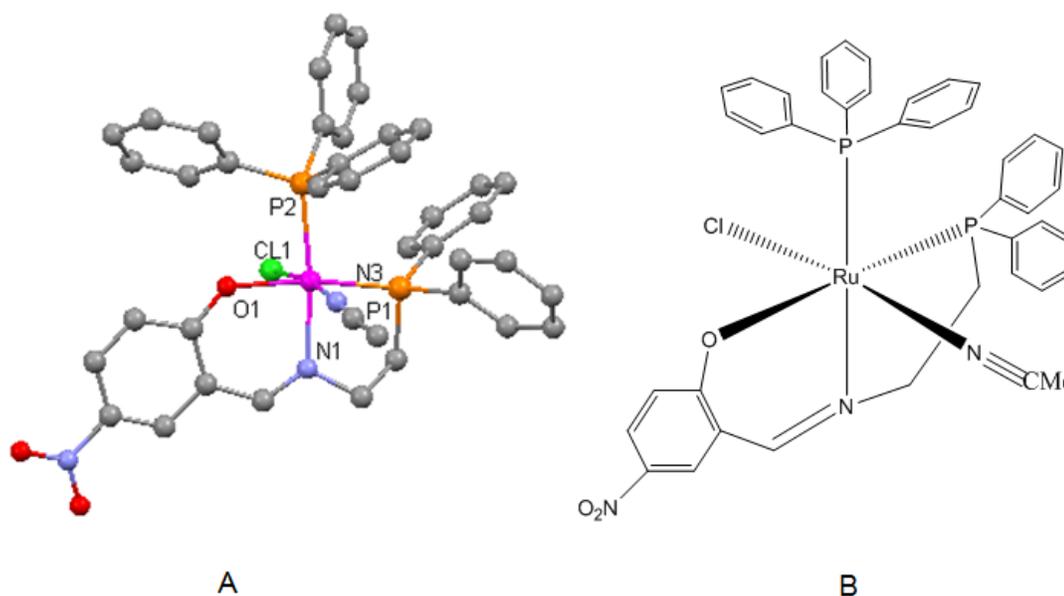


Figura 4.38. (A) Estructura de rayos x de monocristal complejo ML^a y (B) representación del complejo.

En esta estructura (fig. 4.35A) se aprecia claramente que el ligante tridentado (L^a) al coordinarse adopta una configuración *mer*, mientras que la molécula de trifenilfosfina adoptan una configuración *cis* (respecto al grupo $-PR_2$). Esta configuración resulta un tanto inesperada pues, debido al impedimento estérico de los fenilos y su relativo ángulo de cono elevado, se esperaría que estos grupos presentaran una configuración *trans*, sin embargo esto no se observa.

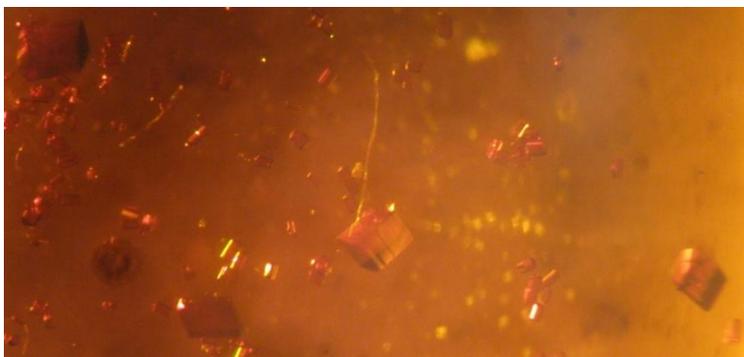


Figura 4.39. Fotografía de monocristales del complejo $[ML^a(MeCN)]$ tomada a través de microscopio óptico.

Las distancias y los ángulos de enlace más relevantes se muestran a continuación.

Enlace	Distancia [\AA]
N(1)-Ru(1)	2.1024(016)
N(3)-Ru(1)	1.9953(16)
O(1)-Ru(1)	2.1004(13)
P(1)-Ru(1)	2.2839(5)
P(2)-Ru(1)	2.3532(5)
Cl(1)-Ru(1)	2.4078(5)

Tabla 4.2. Distancias de enlace más relevantes del compuesto $[ML^a(MeCN)]$

Enlace	Ángulo de enlace [$^\circ$]	Enlace	Ángulo de enlace [$^\circ$]
N(3)-Ru(1)-O(1)	87.50(6)	N(3)-Ru(1)-P(2)	93.39(5)
N(3)-Ru(1)-N(1)	85.35(6)	O(1)-Ru(1)-P(2)	85.09(4)
O(1)-Ru(1)-N(1)	87.89(6)	N(1)-Ru(1)-P(2)	172.92(5)
N(3)-Ru(1)-P(1)	91.77(5)	P(1)-Ru(1)-P(2)	103.297(18)
O(1)-Ru(1)-P(1)	171.61(4)	N(1)-Ru(1)-P(1)	83.72(5)
N(3)-Ru(1)-Cl(1)	170.85(5)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	91.033(17)
O(1)-Ru(1)-Cl(1)	88.46(4)	P(2)-Ru(1)-Cl(1)	94.440(17)
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	86.30(4)		

Tabla 4.3. Ángulos de enlace más sobresalientes del compuesto $[ML^a(MeCN)]$

La coordinación de MeCN no produce un cambio apreciable en el color de este compuesto pues en apariencia es muy similar al compuesto que le dio origen, sin embargo, este presenta muy baja solubilidad en disolventes tales como MeCN, en CH_2Cl_2 y THF. Esto impidió obtener satisfactoriamente los espectros de RMN 1H y ^{31}P , además pudo observarse que el compuesto se descompone al preparar la muestra para RMN. Sin embargo se pudo elucidar un poco más acerca de su estructura química con las técnicas restantes (IR, a. elemental y EM).

4.4.1.6 Espectroscopía de IR [ML^a(MeCN)]

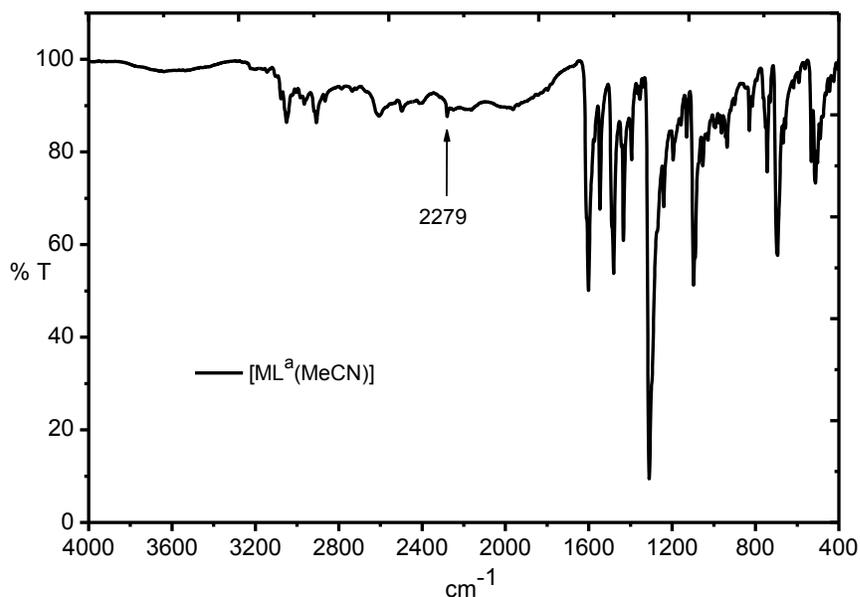


Figura 4.40. Espectro de IR del compuesto [ML^a(MeCN)]

La pequeña banda que aparece en $\nu=2279\text{cm}^{-1}$ (fig. 4.40) podría deberse a la presencia de acetonitrilo, sin embargo dada su intensidad esta asignación es dudosa.

4.4.1.8. Espectrometría de masas [ML^a(MeCN)].

En la figura 4.41 se observa el espectro de masas de este compuesto y los fragmentos resultantes durante el análisis.

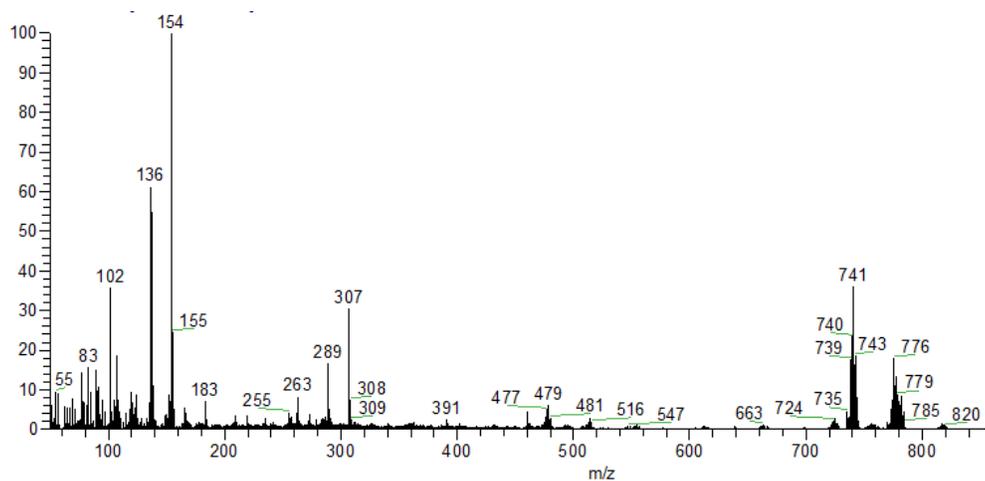


Figura 4.41. Espectro de masas del complejo ML^a (1:1) con MeCN coordinado.

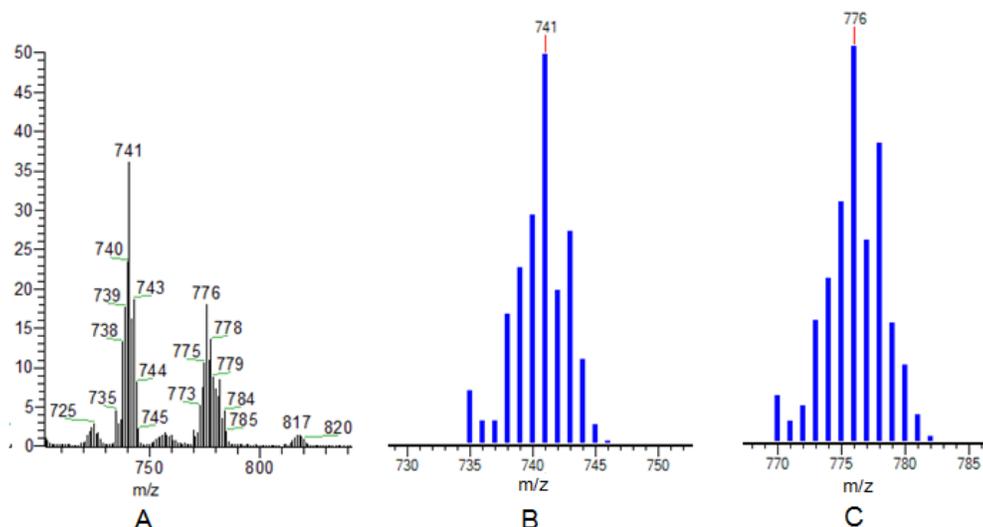


Figura 4.42. (A) Ampliación del espectro principal, (B) y(C) distribuciones isotópicas teóricas correspondientes a los fragmentos observados.

Los fragmentos en $m/z=741$, 776 , y 817 , corresponden a las especies $[\text{RuL}^a(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{RuL}^a(\text{PPh}_3)\text{Cl}]^+$ y $[\text{RuL}^a(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})\text{Cl}]^+$ respectivamente. El fragmento $[\text{RuL}^a(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})]^+$ ($m/z=782$) no se observa con claridad ya que se sobrepone con los ya mencionados anteriormente.

4.4.1.9. Análisis elemental $[\text{ML}^a(\text{MeCN})]$

El análisis elemental mostró coherencia con la nueva fórmula propuesta para el compuesto de Rutenio con el ligante L^a con acetonitrilo coordinado. $\{\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_3\text{RuP}_2\text{Cl}\}$. Calc. %C: 60.17, %H: 4.58, %N: 6.52; Enc. %C: 60.15, %H: 4.54, %N: 5.53.

4.4.1.10. Espectroscopía de RMN ^1H

El espectro de RMN de ^1H mostró poca información, además, este compuesto presentó poca solubilidad en los disolventes deuterados (CDCl_3 y $\text{DMSO-}6\text{D}$); se esperaba obtener un espectro muy semejante al del ligante HL^a , sin embargo, solamente se observaron 2 señales que nos proporcionan información acerca de la estructura del compuesto, una en $\delta=1.37\text{ppm}$ y la otra en

$\delta=2.029\text{ppm}$, correspondientes a los $-\text{CH}_2$ del puente alifático N-P, y al acetonitrilo coordinado.

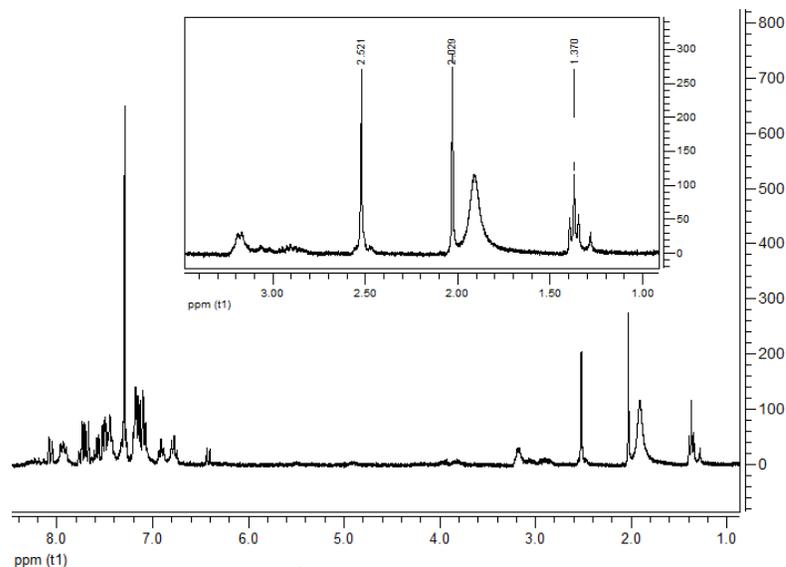


Figura 4.43. Espectro de RMN¹H del compuesto $[\text{ML}^a(\text{MeCN})]$ en CDCl_3 .

4.4.1.11. Espectroscopía de RMN ³¹P

Como se esperaba, se observan dos señales a campo alto, correspondientes a los dos distintos átomos de fósforo: el de la trifenilfosfina y a el de la difenilfosfina del ligante tridentado (-26 y -31ppm), sin embargo, se observa adicionalmente otra señal debida a la fosfina oxidada ($\delta=+30\text{ppm}$), que probablemente se haya generado durante el análisis.

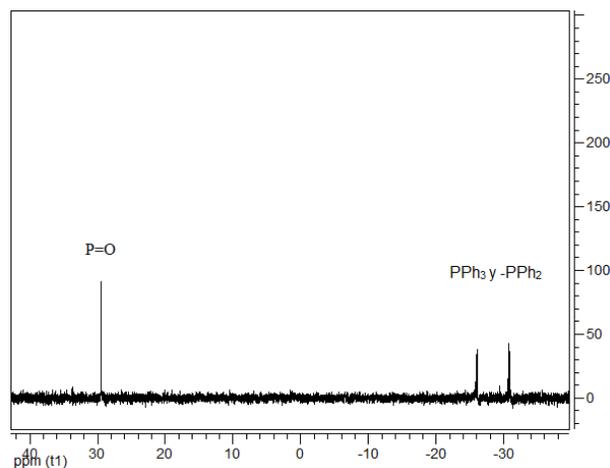


Figura 4.44. Espectro de RMN ³¹P del compuesto $[\text{ML}^a(\text{MeCN})]$ en CDCl_3 .

4.4.2 (II) Compuesto de Rutenio con L^a en proporción M:L (1:2) [M(L^a)₂].

Este compuesto, obtenido en las mismas condiciones experimentales descritas en la figura 4.3, presentó el mismo color que ML^a (sólido color naranja). Sin embargo este producto es más soluble en MeOH y EtOH que el obtenido anteriormente aunque también es altamente soluble en acetona, CH₂Cl₂ y THF e insoluble en hexano éter etílico.

Caracterización

4.4.2.1. Espectroscopía de IR [M(L^a)₂].

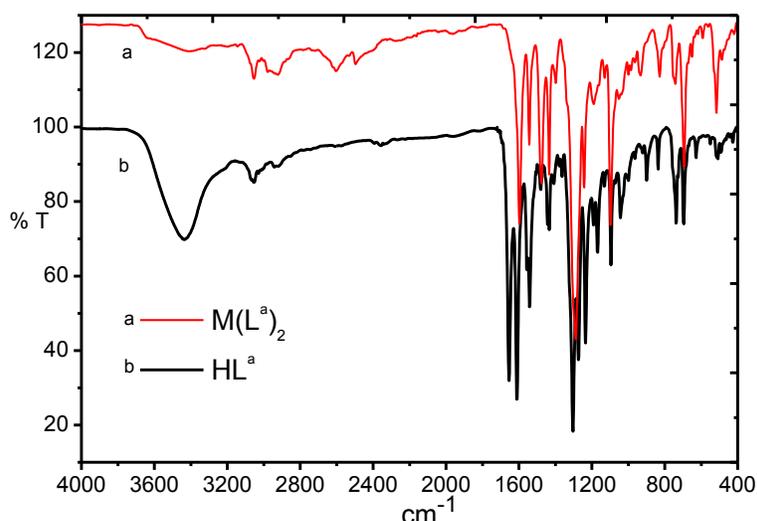


Figura 4.45. Espectro de IR de compuesto [M(L^a)₂].

El espectro de IR del compuesto [M(L^a)₂] guarda mucha similitud con su análogo ML^a (1:1), podría decirse que la única diferencia notoria es que la banda que aparece en 1949cm⁻¹(ML^a 1:1) (esa banda no fue asignada, y realmente es un poco extraña ya que aparece en la región de carbonilos) desaparece en este complejo, así como las bandas de mediana intensidad de las fosfinas del complejo ML^a son menos intensas para este complejo. En el gráfico también se muestran ambos espectros para observar las diferencias entre el complejo y el ligante libre.

4.4.2.2 Espectrometría de masas $[M(L^a)_2]$.

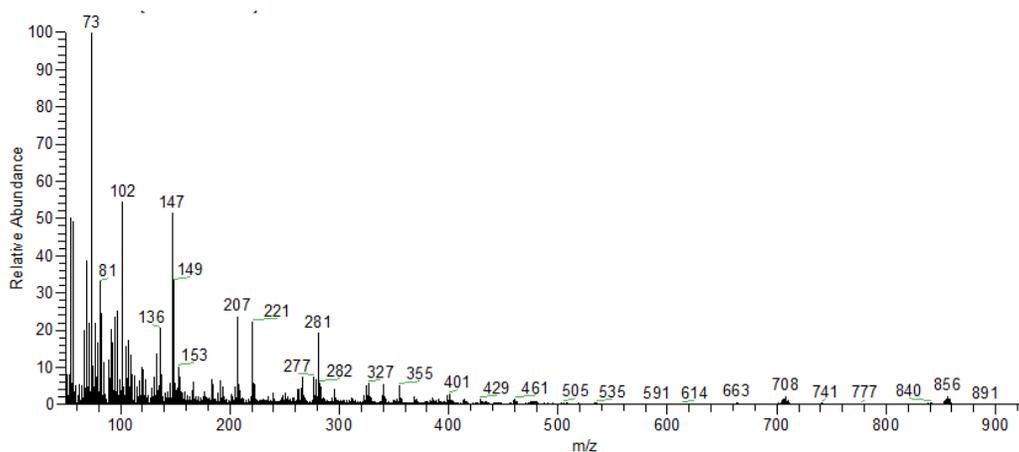


Figura 4.46. Espectro de masas (FAB+) del compuesto $[M(L^a)_2]$.

En el espectro de masas se pueden observar 2 picos relevantes a masas altas, en $m/z=708$ localizamos un pico que puede estar formado por el fragmento $[RuL^{af}]^+$ (f =fosfinamina precursora: $C_{14}H_{16}NP$). En $m/z=856$ observamos al fragmento $[Ru(L^a)_2]^+$ (ion molecular) que concuerda con la distribución isotópica simulada (fig 4.47B y 4.47C).

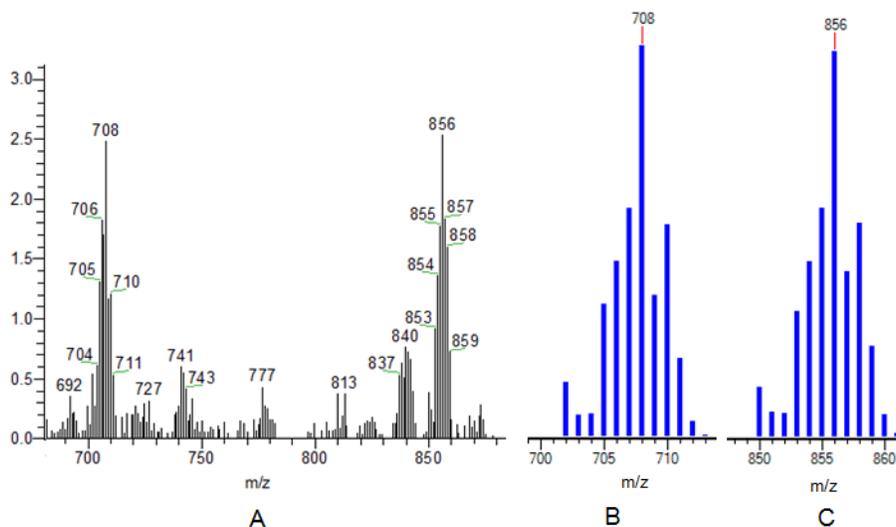


Figura 4.47. (A) Sección ampliada del espectro principal, y (B), (C) distribuciones isotópicas teóricas de los correspondientes fragmentos

4.4.2.3. Análisis elemental orgánico.

Este producto únicamente se recristalizó (para su purificación) con Et_2O debido a que mostró mayor solubilidad en disolventes próticos. La fórmula mínima

que corresponde al compuesto $[M(L^a)_2]$ es $C_{42}H_{36}N_4O_6RuP_2$. Calc. %C: 58.94, %H: 4.24, %N: 6.54; Enc. %C: 59.13, %H: 5.35, %N: 6.20.

4.4.2.4 Espectro Uv-Vis de $[M(L^a)_2]$.

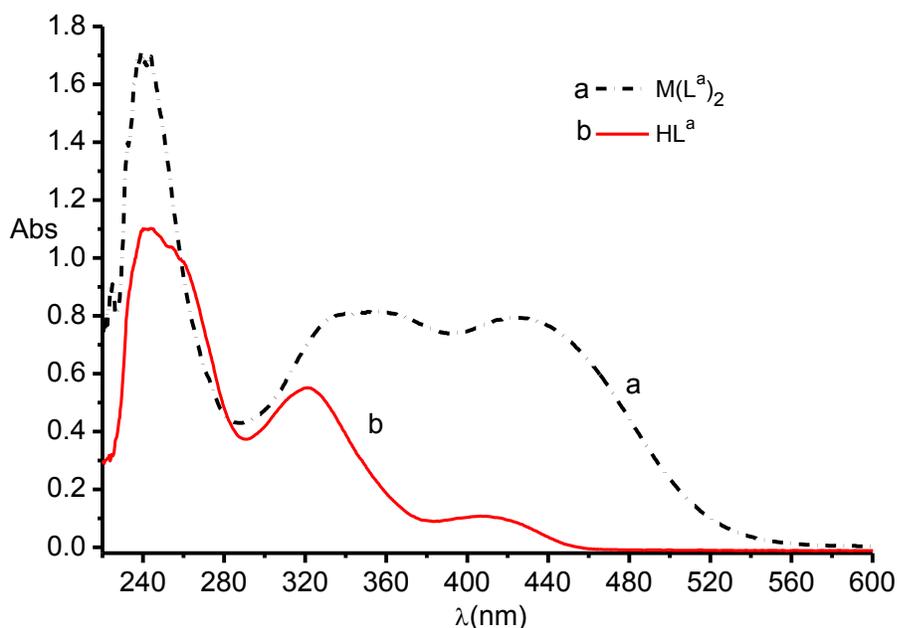


Figura 4.48. Espectro Uv-Vis $[M(L^a)_2]$ y HL^a en CH_2Cl_2 .

En este espectro (fig 4.45) se pueden apreciar 2 máximos de absorción del complejo $M(L^a)_2$, en $\lambda=350$ y 425 nm. De igual forma, parecen incrementar la absorbancia de las transiciones del ligando, obteniéndose coeficientes de extinción molar de mayor magnitud. En la siguiente tabla se muestran los valores de los coeficientes de absortividad molar para este compuesto.

Coeficiente de extinción molar ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	Longitud de onda λ (nm)
$\epsilon_1=15846$	$\lambda_1=350$
$\epsilon_2=15526$	$\lambda_2=425$

Tabla 4.4. Coeficientes de extinción molar de complejo $M(L^a)_2$.

Los espectros de RMN^1H y de ^{31}P no fueron obtenidos satisfactoriamente, se observaron múltiples señales debido a la presencia de impurezas tales como subproductos de la reacción principal (PPh_3 y Et_3NHCl) combinado con la descomposición del complejo en $CDCl_3$ durante el análisis. La estructura cristalina de este complejo no se pudo determinar ante la imposibilidad de obtener monocristales.

4.4.3 (II.a) Compuesto $M(L^a)_2$ (sin la adición de Et_3N).

Este compuesto (denotado por $[M(L^a)f]$) se obtuvo inesperadamente, ya que durante la síntesis de $[M(L^a)_2]$, al no agregar trietilamina al medio de reacción como agente desprotonante del ligante (fig 4.3, esquema 2) condujo a la obtención de un producto de características diferentes. En el matraz de reacción se observó la formación de un precipitado naranja, muy soluble en DMSO, parcialmente soluble en MeCN, MeOH y EtOH e insoluble en THF, Et_2O , CH_2Cl_2 y acetona. Este producto se caracterizó por las mismas técnicas empleadas para los compuestos anteriores. Los análisis obtenidos muestran la hidrólisis de uno de los ligantes.

Caracterización

4.4.3.1 Espectroscopía de IR $[M(L^a)f]$.

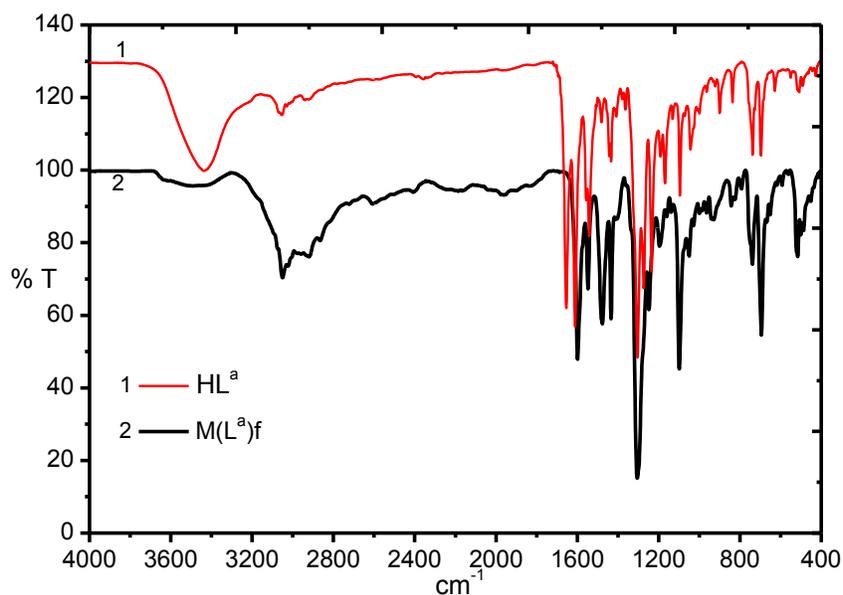


Figura 4.49. Espectro de IR del complejo $[M(L^a)f]$.

En el espectro de la figura 4.49 se observan las señales del grupo $-NO_2$ ($\nu=1305cm^{-1}$), la base de Schiff ($\nu=1599cm^{-1}$) y las señales asociadas a las fosfinas, ($694, 738cm^{-1}$) del complejo $M(L^a)f$, lo que nos sugiere que el ligante se ha coordinado al centro metálico. De igual forma se muestra el espectro de IR de

HL^a, Al comparar ambos espectros puede observarse la desaparición de la banda (-O-H) en 3436cm⁻¹ del grupo fenoxi en el compuesto de coordinación.

4.4.3.2. Espectro de masas

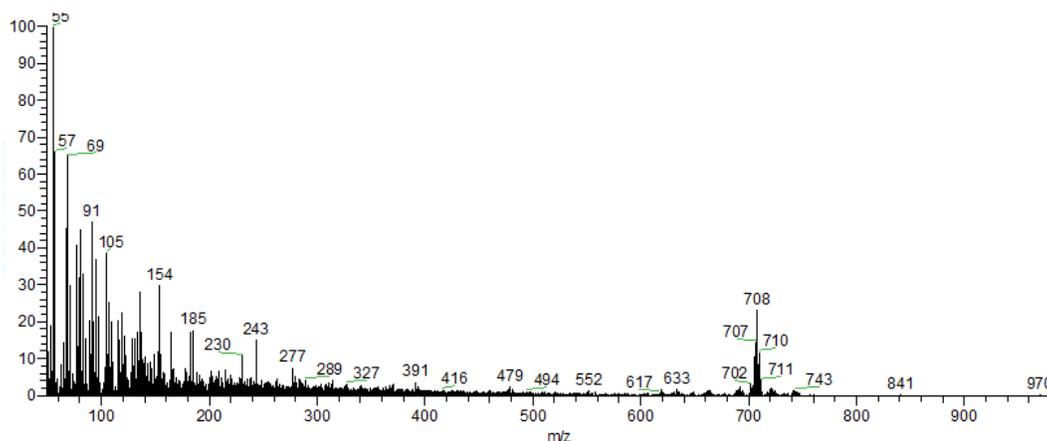


Figura 4.50. Espectro de masas del compuesto [M(L^a)f].

En la figura 4.50 se muestra el espectro de masas para este compuesto, donde se ve con claridad un pico que sobresale de los demás, que probablemente corresponde al ion [Ru(L^a)f]⁺ (m/z = 708). La especie f = {C₁₄H₁₆NP} corresponde a la fosfinamina precursora, la cual claramente debe provenir de la hidrólisis del ligante durante la síntesis del complejo. La distribución isotópica de este fragmento (fig. 4.51A) corresponde a la formulación planteada (fig. 4.51.B).

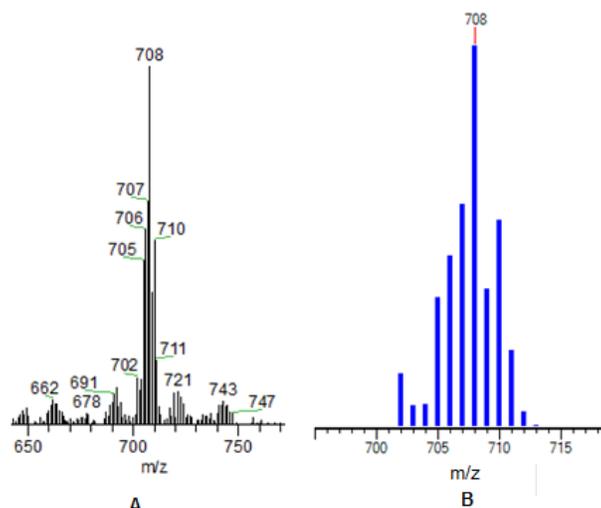


Figura 4.51. (A) Sección ampliada del fragmento [RuL^af]⁺ y (B) distribución isotópica teórica.

4.4.3.3 Análisis elemental.

Este análisis mostró congruencia en los porcentajes en masa de los elementos C, H y N con la fórmula planteada $[\text{RuL}^{\text{a}}\text{fCl}] \text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_3\text{RuP}_2\text{Cl}$. Existe desviación en relación a la proporción de carbono esperada, esto puede deberse a la presencia de exceso de ligante {Calc. %C: 56.56, %H: 4.61, %N:6.45., Enc. %C: 52.26, %H: 4.70, %N: 5.34.}

4.4.3.4 Espectro de Uv-Vis $[\text{M}(\text{L}^{\text{a}})\text{f}]$.

Este complejo mostró mayor estabilidad en disolución, facilitando la preparación de las disoluciones, y presentando mayor solubilidad en MeOH que en CH_2Cl_2 , permitiéndonos obtener dos espectros con características diferentes. En la figura 4.49 se muestra el espectro obtenido en CH_2Cl_2 (curva c) donde se observaron 3 máximos de absorción en longitudes de onda cercanos a los del ligante libre. Las transiciones de alta energía son atribuidas al ligante (transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$), en $\lambda = 326\text{nm}$ se observa otro máximo de absorción, que coincide casi con el máximo de absorción del ligante HL^{a} (320nm). Por último, en $\lambda = 382\text{nm}$ se aprecia otro máximo, relativamente cercano al máximo de absorción del ligante ($\lambda = 406\text{nm}$).

Si se observa con detalle, alrededor de 460 nm se asoma un máximo de absorción, que correspondería a una transición debida al centro metálico. Para la curva obtenida a partir de MeOH (b) se observaron 4 máximos de absorción, los cuales se desplazaron a diferentes longitudes de onda. En 228 nm se ubica un máximo de absorción atribuido al ligante coordinado (transición $\pi \rightarrow \pi^*$), por otra parte en los valores de 320, 360 y 424nm encontramos los restantes máximos de absorción. En la tabla 4.5 se muestran los valores de los coeficientes de absorción molar obtenidos en los disolventes mencionados.

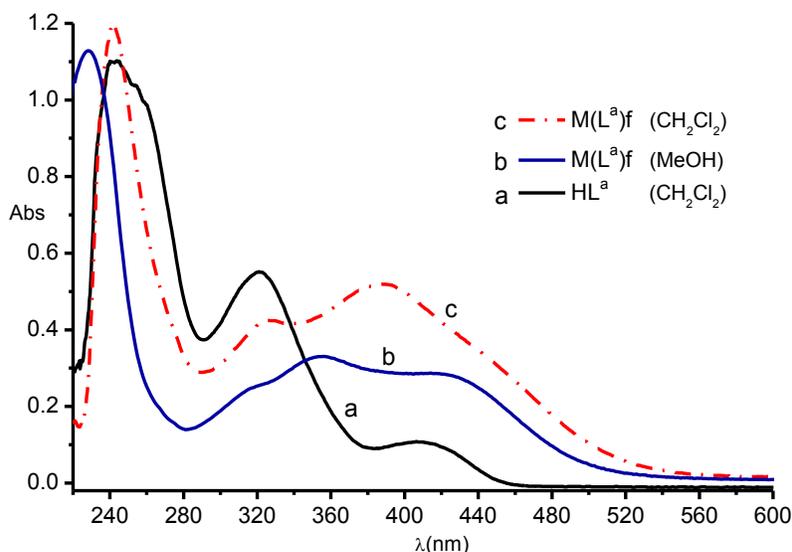


Figura 4.52. Espectro de Uv-Vis del complejo $M(L^a)f$ (b y c) y ligante libre HL^a (a).

Coefficiente de extinción molar ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	Longitud de onda λ (nm)
^a $\epsilon_1=28931$	$\lambda_1=241$
^a $\epsilon_2=8744$	$\lambda_2=326$
^a $\epsilon_3=10631$	$\lambda_3=382$
^b $\epsilon_1=39788$	$\lambda'_1=228$
^b $\epsilon_2=8737$	$\lambda'_2=320$
^b $\epsilon_3=11394$	$\lambda'_3=350$
^b $\epsilon_4=9599$	$\lambda'_4=424$

Tabla 4.5. Coeficientes de absorptividad molar del complejo $[M(L^a)f]$. (^a CH_2Cl_2 , ^b MeOH)

4.4.3.5. Difracción de rayos x de monocristal.

Cabe mencionar que se intentó obtener el cristal de este compuesto. El sistema que pareciese mostrar resultados favorables era una disolución saturada del complejo en MeOH con la difusión lenta de éter. Se observó la aparición de pequeños cristales en forma de láminas delgadas anaranjadas en repetidas ocasiones, sin embargo, durante el análisis cristalográfico fue reportado que éste no poseía las características adecuadas (únicamente dos pequeños cristales pudieron ser analizados). Sin embargo los datos colectados no fueron de la calidad adecuada para refinar exitosamente la estructura.

La estructura que pudo generarse a partir de los datos obtenidos se muestra en la figura 4.50. El error obtenido fue del 11%. Esta estructura muestra la presencia de la fosfinamina precursora $\{C_{14}H_{16}NP\}$ la cual se genera a partir de la

hidrólisis de un equivalente de HL^a. Esto es consistente con los resultados de la espectrometría de masas y en el análisis elemental. También en este caso se observa que el ligante genera el isómero *mer-*, similar a lo observado para el compuesto ML^a (1:1).

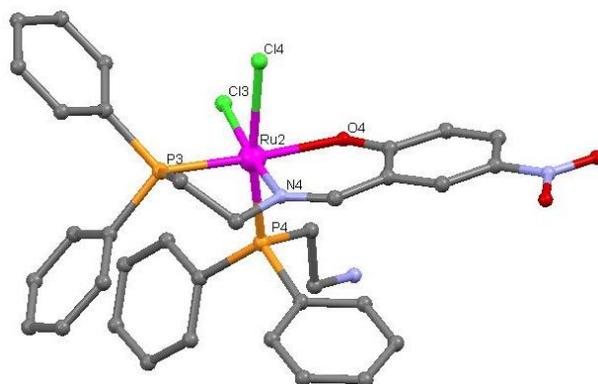


Figura 4.53. Estructura cristalina del complejo M(L^a)f.

En la estructura se observa que tanto los átomos de fósforo como los átomos de cloro presentes adoptan configuración *cis*. Como se mencionó anteriormente se esperaba que las fosfinas se coordinaran en posiciones *trans* debido a su alto ángulo de cono. La fosfinamina precursora (H₂NCH₂CH₂PPh₂) se coordinó únicamente por el átomo de fósforo, dejando libre el grupo –NH₂. En las siguientes tablas se muestran algunas posiciones relativas de los átomos dadores en el compuesto de coordinación, así como las longitudes y los ángulos de enlace más sobresalientes.

Átomos involucrados	Posiciones relativas
P3-P4 (Ligante-fosfinamina)	<i>Cis</i>
P4-N4 (fosfinamina-ligante)	<i>Cis</i>
P3-N4 (Ligante-Ligante)	<i>Cis</i>
P4-O4 (fosfinamina-ligante)	<i>Cis</i>
P3-O4 (Ligante-Ligante)	<i>Trans</i>

Tabla 4.6. Posiciones relativas de los átomos más relevantes.

Enlace	Longitud de enlace [Å]
O(4)-Ru(2)	2.144(8)
Ru(2)-N(4)	2.062(8)
Ru(2)-P(4)	2.261(3)
Ru(2)-P(3)	2.265(3)
Ru(2)-Cl(3)	2.466(3)
Ru(2)-Cl(4)	2.490(3)

Tabla 4.7. Longitudes de enlace más relevantes de este compuesto.

Enlace	Ángulo de enlace [°]
Cl(3)-Ru(2)-Cl(4)	90.08(9)
P(4)-Ru(2)-P(3)	100.69(11)
N(4)-Ru(2)-P(3)	83.8(3)
O(4)-Ru(2)-P(4)	86.7(2)
N(4)-Ru(2)-P(4)	94.8(3)

Tabla 4.8. Ángulos de enlace más relevantes de M(L^a)f.

En la figura 4.54 se muestra una propuesta de la posible hidrólisis de L^a durante la síntesis de [M(L^a)f], en la que observamos la formación de las especies (C) y (E) mediante equilibrios ácido-base y la hidrólisis de (B), favorecidos por la presencia de agua en el disolvente. Esta reacción ocurrió bajo las mismas condiciones de obtención de los complejos ya descritos con anterioridad, (agitación durante 4 horas y atmósfera de N₂), pero en ausencia de trietilamina.

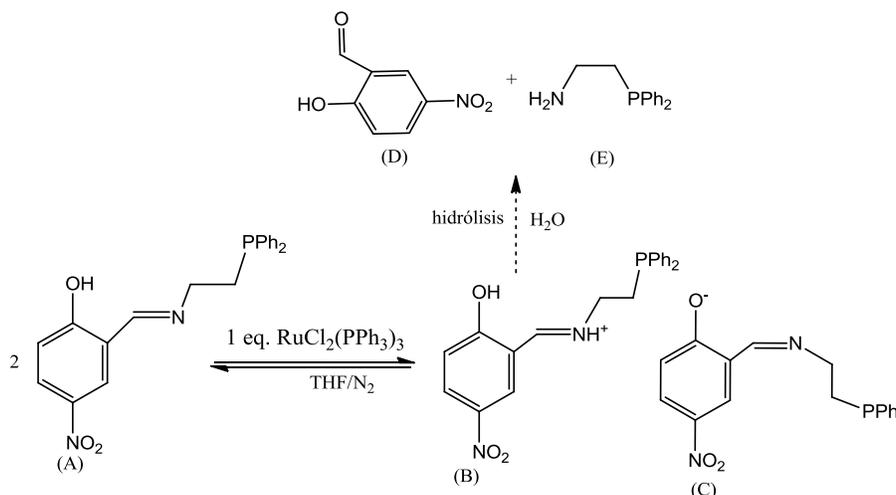


Figura 4.54 Propuesta de hidrólisis del ligante HL^a en ausencia de Et₃N

Este nuevo producto adquirió características físicas diferentes, ya que presentó poca solubilidad en CH₂Cl₂, THF, Et₂O y acetona, en cambio mayor solubilidad en MeOH y EtOH. Esta diferencia puede deberse a la presencia de un grupo amino en el complejo, lo que permite la posibilidad de formar puentes de hidrógeno en dichos disolventes.

4.4.3.6 Espectros de Uv-vis de ligante libre (HL^a) y complejos derivados de este ligante.

A continuación se muestran los espectros de Uv-Vis del ligante HL^a y los respectivos complejos obtenidos en CH₂Cl₂ (fig 4.55). En este gráfico se puede observar la diferencia existente entre el ligante libre (a) y los complejos (b, c y d); (c) y (d) presentaron mayor intensidad en las absorbancias en la zona del visible ($\lambda > 400\text{nm}$). Otra diferencia notoria se observó en las curvas (b) y (d) (complejos ML^a y M(L^a)₂ respectivamente). La distinta proporción estequiométrica metal-ligante entre estos dos compuestos se ve reflejada en la intensidad de las absorbancias. La presencia de Et₃N durante la síntesis de los complejos (curvas c y d) modifica totalmente el espectro absorción de ambos compuestos, observándose transiciones energéticas a diferentes energías, siendo más intensas las absorbancias en el complejo M(L^a)₂.

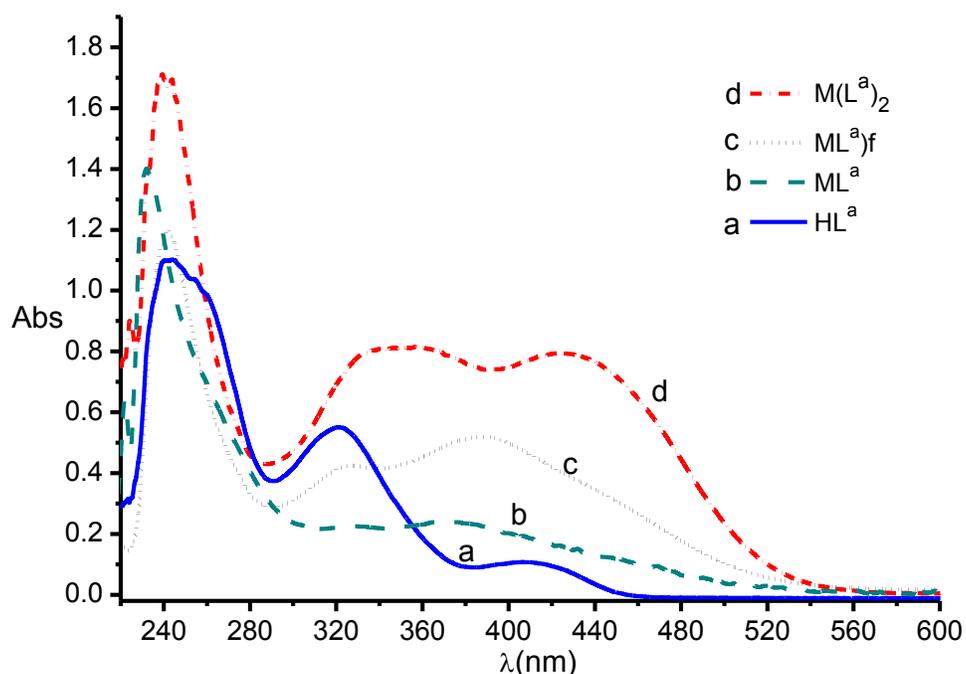


Figura 4.55. Espectros de Uv-Vis ligante HL^a (a) y complejos (b, c, y d) en CH₂Cl₂.

4.4.4 (III) Compuesto de Rutenio con el ligante HL^b [M(L^b)].

Este compuesto fue obtenido a partir de la reacción de un equivalente de RuCl₂(PPh₃)₃ con uno de HL^b (fig. 4.3, esquema 1) bajo las mismas condiciones experimentales, obteniéndose un sólido de color rojo, altamente soluble en CH₂Cl₂, THF, Et₂O y acetona, solubilidad parcial EtOH, y prácticamente insoluble en hexano y metanol, además de poseer poca estabilidad en disolventes oxigenados, tornándose hacia color verde.

Caracterización

4.4.4.1. Espectroscopía de IR

En la figura 4.56 se puede ver a los espectro de ambos compuestos, estos poseen la banda intensa localizada en 1310cm⁻¹ ([M(L^b)]) y 1319cm⁻¹ (HL^b) característica del grupo -NO₂, así como la base de Schiff (1599cm⁻¹) para el complejo y 1607cm⁻¹ para el ligante libre. Las bandas de mediana intensidad (fosfinas) son compartidas por ambos compuestos en el intervalo de 693-740cm⁻¹.

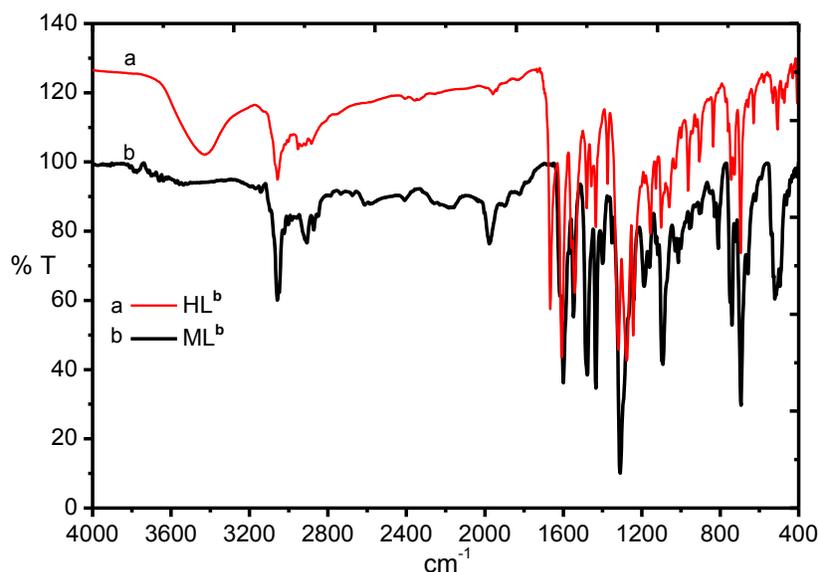


Figura 4.56. Espectro de IR de complejo ML^b y ligante libre HL^b.

4.4.4.2. Espectrometría de masas

En el espectro (fig. 4.57) se observan los picos más relevantes, por ejemplo $m/z=755$ corresponde a la especie $[\text{RuL}^b(\text{PPh}_3)]^+$, más adelante en $m/z=790$ se localiza el fragmento $[\text{RuL}^b\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$, y a masas inferiores, $m/z=528$ a $[\text{RuL}^b\text{Cl}]^+$. Las distribuciones isotópicas se muestran en la figura 4.58, ajustándose las distribuciones isotópicas con las teóricas para los picos en $m/z=755$ y 790 .

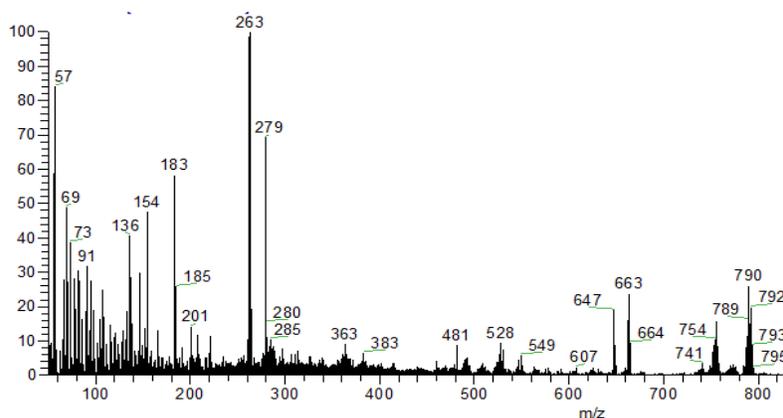


Figura 4.57. Espectro de masas del compuesto ML^b mediante la técnica FAB+

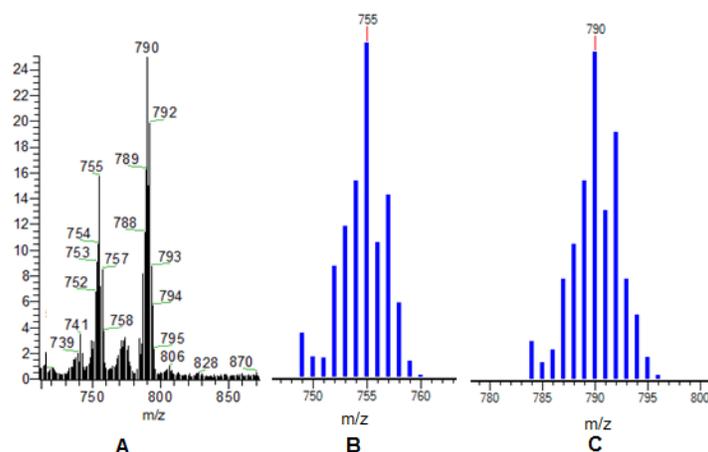


Figura 4.58. (A) Segmento ampliado del espectro, (B) y (C) distribuciones isotópicas teóricas de los fragmentos.

4.4.4.3. Análisis elemental.

La fórmula mínima propuesta $\{\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_3\text{RuP}_3\text{Cl}\}$ es congruente para el análisis elemental orgánico para las proporciones en masa de los elementos C, H y N. Calc. %C:66.18, %H: 4.78 %N: 2.66; Enc. %C: 66.83, %H: 5.09, % N:2.52.

4.4.4.4 Espectroscopía de Uv-Vis

En la figura 4.59 se observan los espectros del complejo ML^b y el ligante libre HL^b . Las absorbancias del ligante libre (240, 320 y 406nm) casi coinciden con los observados para el complejo (252, 325 y 385nm) además de verse incrementados en intensidad. Este compuesto tuvo la característica principal de descomponerse rápidamente en disolución cuando se hallaba en condiciones aerobias. La disolución inicial (bajo atmósfera de N_2) presentaba un color amarillo-naranja, conforme pasaba el tiempo, la disolución se tornaba café hasta obtenerse disoluciones de color verde. Una consecuencia de este cambio de color fue la modificación del espectro de absorción. La manipulación de estas disoluciones se hicieron con precaución, burbujeando constantemente a la disolución con N_2 .

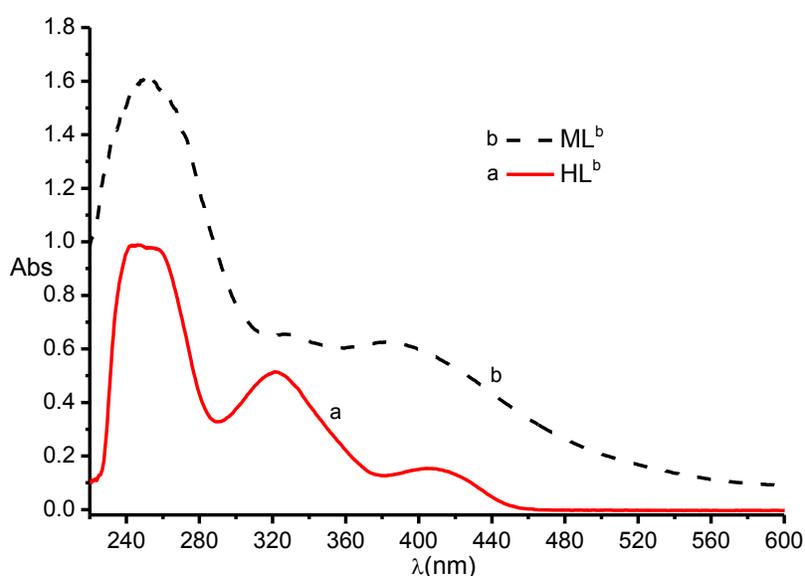


Figura 4.59. Espectros de Uv-Vis de ligante HL^b (a) y ML^b (b) en CH_2Cl_2 .

El valor de ϵ en 252nm no pudo determinarse con exactitud debido a que no se pudo obtener un buen coeficiente de correlación lineal. En la siguiente tabla se muestran los coeficientes de absortividad molar de este compuesto.

Coefficiente de extinción molar ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	Longitud de onda λ (nm)
$\epsilon_1=12530$	$\lambda_1=325$
$\epsilon_2=12255$	$\lambda_2=385$

Tabla 4.9. Coeficientes de extinción molar del complejo ML^b en CH_2Cl_2

4.4.4.5 Estudio del espectro de Uv-Vis de ML^b. Efecto de la presencia de O₂.

Al paso del tiempo, logró observarse la aparición de un máximo de absorción en la zona del visible (fig. 4.60b). Esta banda de absorción que se observó en $\lambda=648\text{nm}$, que puede asociarse a la presencia de Ru(III), cuya transición observable en esta longitud de onda se deba a una transferencia de carga ligante→metal (TCLM), en la que se esté llevando a cabo un proceso de oxidación-reducción interna (fig. 4.61)

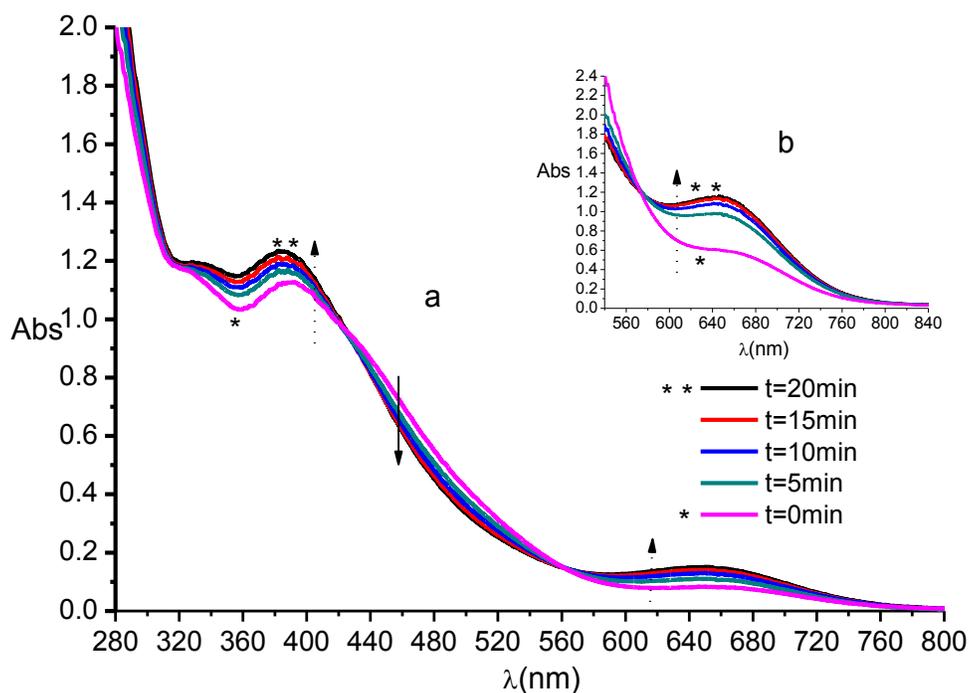


Figura 4.60. Efecto de la presencia de O₂ en la disolución del compuesto ML^b en CH₂Cl₂ a diferentes tiempos. ([a]=1x10⁻⁴M y [b]=1x10⁻³M).

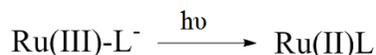


Figura 4.61. Proceso de transferencia de carga observado en el espectro de Uv-Vis de ML^b a 648nm.

4.4.4.6 Difracción de rayos X.

En este compuesto se observó la misma reactividad observada anteriormente en el compuesto ML^a, pues al disolverlo en acetonitrilo una molécula del disolvente desplazó a una trifenilfosfina. En este caso el ligante adopta una configuración *fac*- (cara de un octaedro), la cual difiere de lo

observado en el compuesto derivado de L^a cuya isomería fue del tipo *mer*-. Este tipo de coordinación facial puede estar favorecida por la flexibilidad de la cadena alifática del puente N-P (libre giro del brazo), ya que a diferencia del otro complejo ML^a esta se ve limitada por el tamaño del grupo puente.

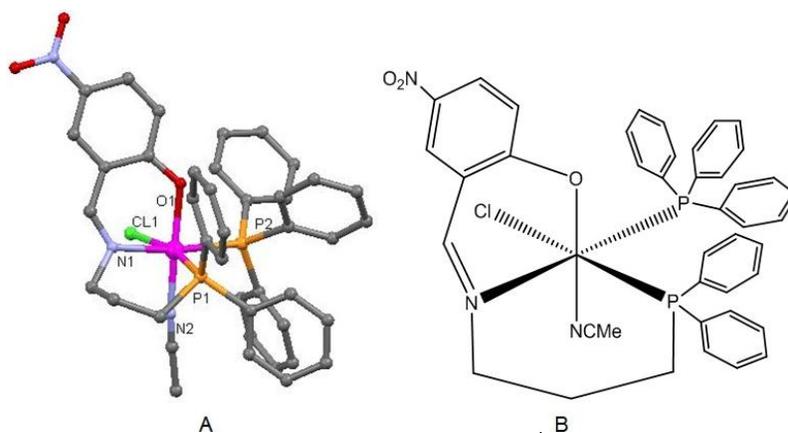


Figura 4.62. (A) Estructura de rayos X de monocristal $[ML^b(MeCN)]$ y (B) representación de la estructura del complejo.

Algunas posiciones relativas de los átomos dadores, distancias y ángulos de enlace se muestran en las siguientes tablas:

Átomos involucrados	Posiciones relativas
O1-N2 (L^b -MeCN)	trans
P1-P2 (L^b -PPh ₃)	cis
N1-P2 (L^b -PPh ₃)	trans
P1-Cl1 (L^b -Cl)	trans

Tabla 4.10. Posiciones relativas de los enlaces en el complejo $[ML^b(MeCN)]$

Enlace	Ángulo de enlace [°]	Enlace	Ángulo de enlace [°]	Enlace	Ángulo de enlace [°]
N(2)-Ru(1)-O(1)	171.81(11)	N(1)-Ru(1)-P(1)	86.83(9)	N(2)-Ru(1)-Cl(1)	86.10(9)
N(2)-Ru(1)-N(1)	96.25(13)	N(2)-Ru(1)-P(2)	90.26(9)	O(1)-Ru(1)-Cl(1)	87.86(8)
O(1)-Ru(1)-N(1)	88.45(11)	O(1)-Ru(1)-P(2)	84.55(7)	N(1)-Ru(1)-Cl(1)	82.56(9)
N(2)-Ru(1)-P(1)	86.29(9)	N(1)-Ru(1)-P(2)	171.95(9)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	166.19(3)
O(1)-Ru(1)-P(1)	100.71(8)	P(1)-Ru(1)-P(2)	98.34(4)	P(2)-Ru(1)-Cl(1)	93.20(3)

Tabla 4.11. Ángulos de enlace más relevantes del compuesto $[ML^b(MeCN)]$.

Este nuevo compuesto tiene características similares al derivado de L^a , pues presenta poca solubilidad en MeCN, en CH_2Cl_2 y THF. Esto impidió obtener satisfactoriamente los espectros de RMN 1H y ^{31}P , además de observarse la

descomposición del producto al preparar la muestra. También se pudo elucidar un poco más acerca de su estructura química con las técnicas de IR, a. elemental y espectrometría de masas.

4.4.4.7 Espectroscopía IR.

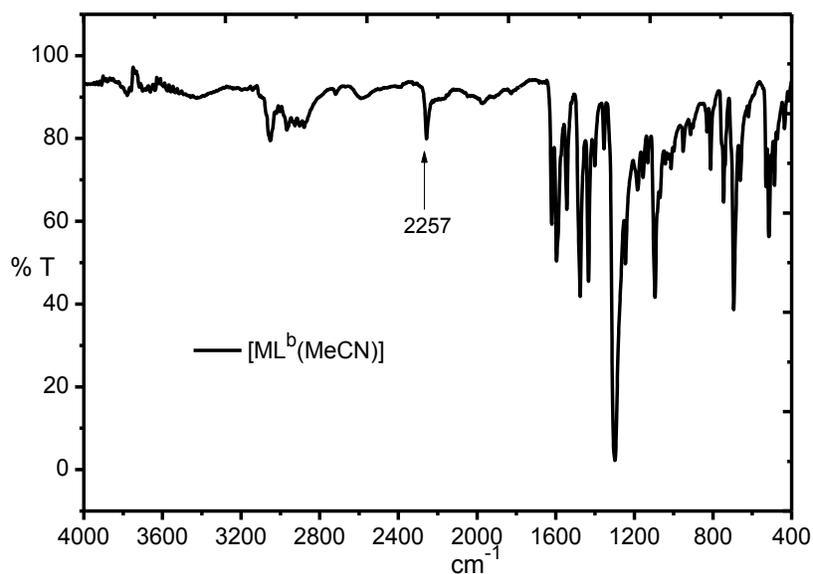


Figura 4.63. Espectro de IR del compuesto [ML^b(MeCN)]

En 2257cm⁻¹ se observa una nueva banda, que corresponde a la vibración C ≡ N del acetonitrilo coordinado a este compuesto. Las otras bandas presentes en el espectro ya se fueron discutidas anteriormente.

4.4.4.8 Espectrometría de masas.

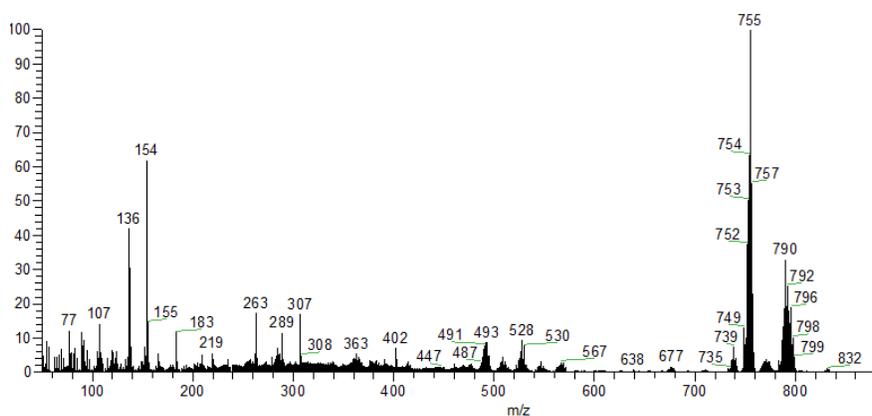


Figura 4.64. Espectro de masas del complejo [ML^b(MeCN)]

En este espectro (fig. 4.64) se pueden observar algunos fragmentos, los cuales muestran la presencia del complejo, como en el caso del pico en $m/z=755$, que corresponde a la especie $[\text{RuL}^b(\text{PPh}_3)]^+$, así como el que posee cloro, $m/z=790$; este último se traslapa con el pico en el cual está presente una molécula de acetonitrilo $m/z=796$ $[\text{RuL}^b(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})]^+$. Un último fragmento en $m/z=832$ nos podría proporcionar información acerca del ion molecular, cuya especie correspondiente sería $[\text{RuL}^b(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})\text{Cl}]^+$, sin embargo muestra una unidad de diferencia con lo propuesto, debido a que existe la posibilidad de protonación del complejo en el análisis.

4.4.4.9. Análisis elemental.

La fórmula mínima $\text{C}_{44}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{O}_3\text{RuP}_2\text{Cl}$ para $[\text{RuL}^b\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{MeCN}](\text{MeCN})$ concuerda con los resultados de análisis elemental para los porcentajes en masa de los elementos C, H y N. Calc. %C: 60.58, %H: 4.73, %N: 6.42; Enc. %C: 59.58, %H: 4.54, %N: 5.81.

4.4.5. (IV) Compuesto de Rutenio con HL^b en relación M:L (1:2) $[\text{M}(\text{L}^b)_2]$.

Caracterización

4.4.5.1. Espectroscopía de IR.

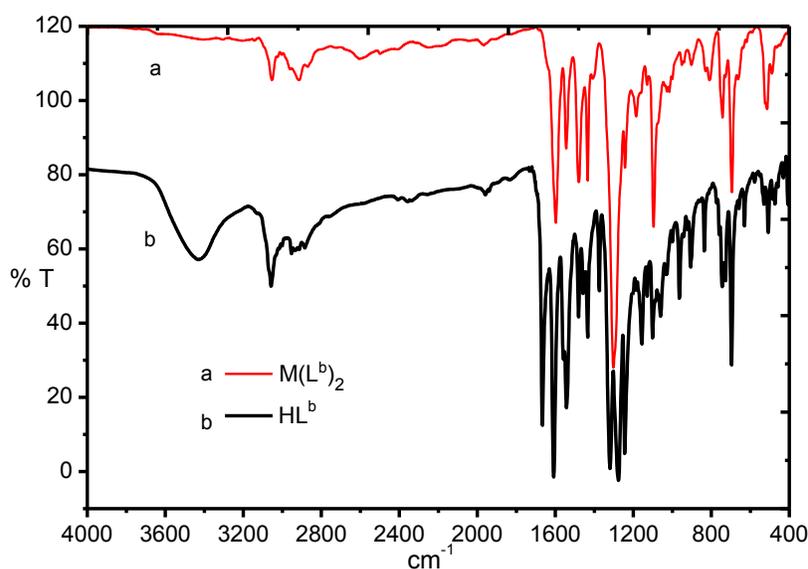


Figura 4.65. Espectro de IR de complejo $\text{M}(\text{L}^b)_2$ y ligante HL^b .

La banda intensa que se aprecia en 1302cm^{-1} ($\text{M}(\text{L}^{\text{b}})_2$) se atribuye al grupo nitro del ligante coordinado (fig 4.62). Las demás señales guardan una relación muy estrecha con las observadas de los demás complejos presentados con anterioridad ($\nu \text{C} = \text{N}$ 1527cm^{-1} ; νPPh_2 $742, 696\text{cm}^{-1}$). La banda de estiramiento O-H del ligante no es observada en el espectro del complejo, mostrando la desprotonación del grupo fenoxi durante la síntesis del compuesto $\text{M}(\text{L}^{\text{b}})_2$.

4.4.5.2. Espectro de masas

Como se observa en el espectro de masas (fig 4.66), los fragmentos relevantes son los que se aprecian a masas altas, se observa un pico en $m/z=884$, correspondiente a la especie $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{b}})_2]^+$ (ion molecular), sugiriéndonos la posible formación del compuesto $\text{M}(\text{L}^{\text{b}})_2$ cuya fórmula condensada corresponde a $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_6\text{RuP}_2$. Se observan otros fragmentos tales como $m/z=790$, el cual puede deberse a la especie $\text{RuL}^{\text{b}}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$. Las distribuciones isotópicas experimentales de estos fragmentos ($m/z = 790$ y 884) y la distribución isotópica calculada para las especies propuestas se presenta en la figura 4.67. Los picos que se observan a masas inferiores pueden asociarse a la fragmentación de la matriz (alcohol nitrobenzílico) empleada en el análisis.

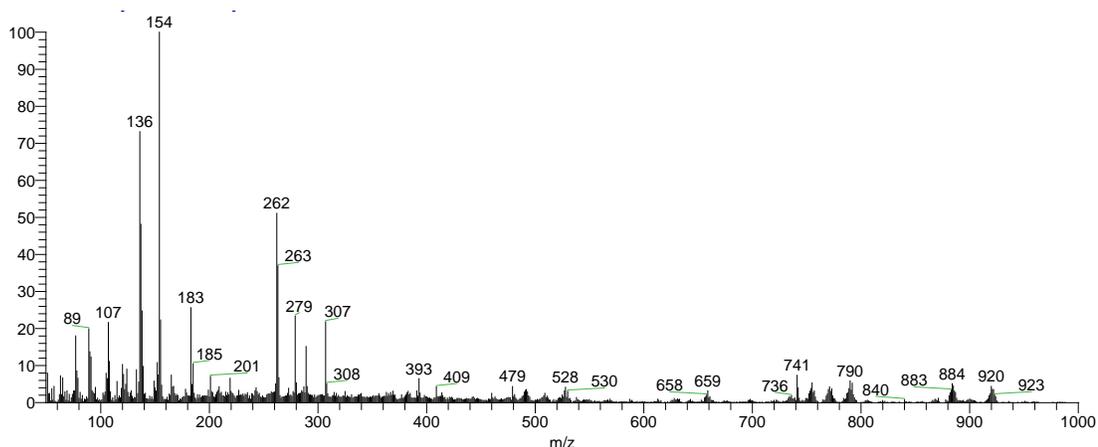


Figura 4.66. Espectro de masas de complejo $\text{M}(\text{L}^{\text{b}})_2$.

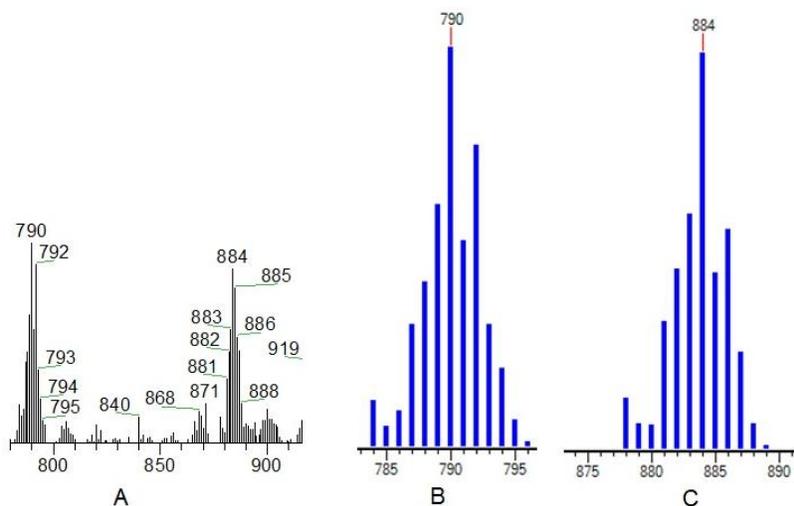


Figura 4.67. (A) Picos relevantes del compuesto $M(L^b)_2$, (B) y (C) distribuciones isotópicas teóricas de dichos fragmentos.

4.4.5.3. Análisis elemental.

El análisis elemental orgánico mostró congruencia para el porcentaje en masa de C, ajustándose en su totalidad al % en masa de H, y mostrando un poco de error en el % de N presente.

Calc. %C: 59.79, %H: 4.56, %N: 6.33., Enc. %C: 62.07, %H: 4.56, %N: 4.72.

4.4.5.4 Espectroscopía Uv-Vis de $M(L^b)_2$.

Este compuesto presentó un comportamiento similar al de su análogo $M(L^b)_2$ (oxidación en disolución), ya que éste fue sensible a las condiciones aerobias. Sin embargo, no se realizó un estudio del cambio del espectro en función del tiempo (aunque pudo observarse la aparición de un máximo de absorción cercano a los 630nm) ya que éste tarda más en descomponerse.

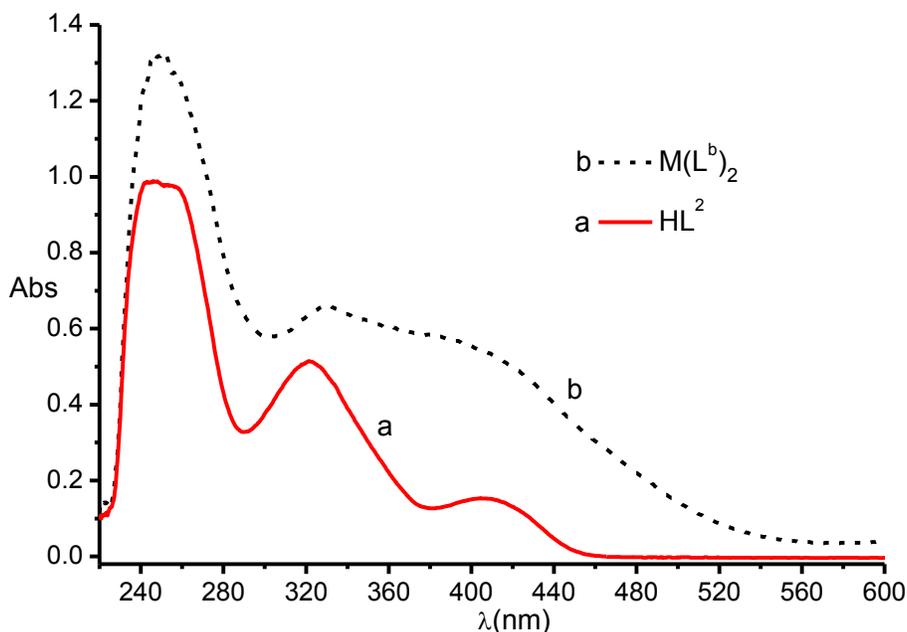


Figura 4.68. Espectros de Uv-Vis de ligante HL^b (a) y del complejo $M(L^b)_2$ (b) en CH_2Cl_2 .

En el espectro (fig 4.68, curva b) se observan 3 máximos de absorción, cuyas longitudes de onda son muy cercanas con los observados en el ligante libre HL^b . En el compuesto de coordinación parece haber un incremento en la intensidad de las bandas. En la siguiente tabla se muestran los valores de ϵ para cada una de las transiciones observadas en el complejo $M(L^b)_2$.

Coefficiente de extinción molar ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	Longitud de onda λ (nm)
$\epsilon_1=38936$	$\lambda_1=238$
$\epsilon_2=12428$	$\lambda_2=320$
$\epsilon_3=10597$	$\lambda_3=408$
-----	$\lambda_4=630^*$

Tabla 4.12. Coeficientes de extinción molar del complejo $M(L^b)_2$ con el ligante HL^b . (*señal atribuida a la presencia de Ru^{III}).

4.4.5.5 Espectroscopía de Uv-Vis del ligante HL^b y sus complejos.

En la figura 4.69 se observa claramente que los espectros de los complejos poseen la misma forma que la del ligante libre HL^b , únicamente los máximos de absorción se ven desplazados. Las transiciones se deben a la presencia de los ligantes L^a y L^b coordinados a rutenio. La banda característica por arriba de 600nm

fue observada para los 2 complejos (648nm para ML^b y 630nm para $M(L^b)_2$) debida a la oxidación del centro metálico.

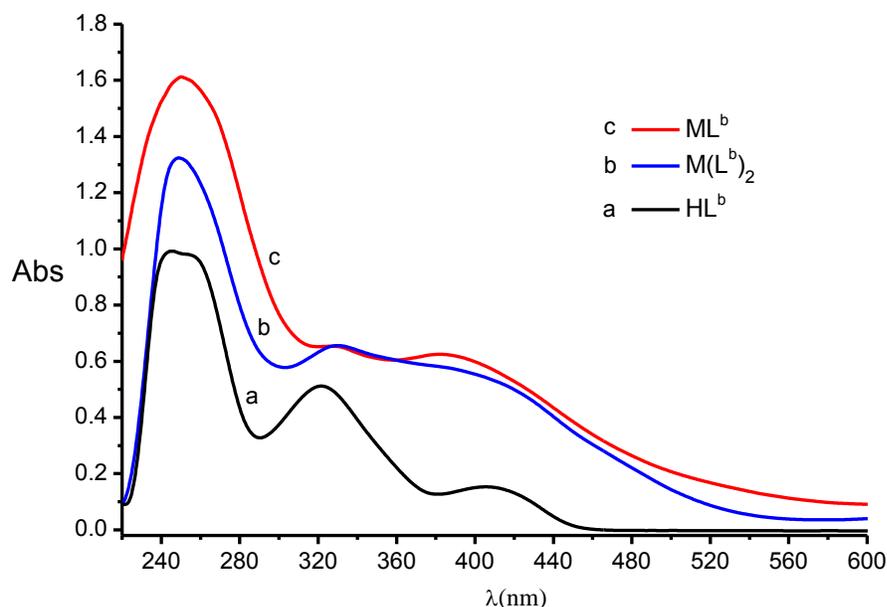


Figura 4.69. Espectros de Uv-Vis de HL^b (a) y sus complejos derivados (b y c) en CH_2Cl_2 .

	Coefficiente de extinción molar ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	Longitud de onda λ (nm)
ML^b	-----	238*
	12530	325
	12255	385
	-----	648**
$M(L^b)_2$	38936	238
	12428	320
	10597	408
	-----	630**

Tabla 4.13. Coeficientes de extinción molar de complejos ML^b y $M(L^b)_2$ (* transición observada sin la determinación de ϵ , ** señales asociadas a la presencia de Ru^{III})

4.4.5.6. Espectroscopía de Uv-Vis de ML^a y ML^b .

Observando la gráfica en la figura 4.70 se ve claramente que ambos complejos (ML^a y ML^b) presentan absorbancias en valores de λ en las zonas del Uv y del visible muy cercanos entre sí (transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$), además de observarse únicamente una banda distinta para el complejo ML^b a 648nm. Esta banda ya fue analizada y su presencia se justifica por la oxidación del complejo, presentando cambio de color en disolución de rojo a verde. Las transiciones observadas en

ambos complejos principalmente se deben a la presencia de los ligandos L^a y L^b coordinados.

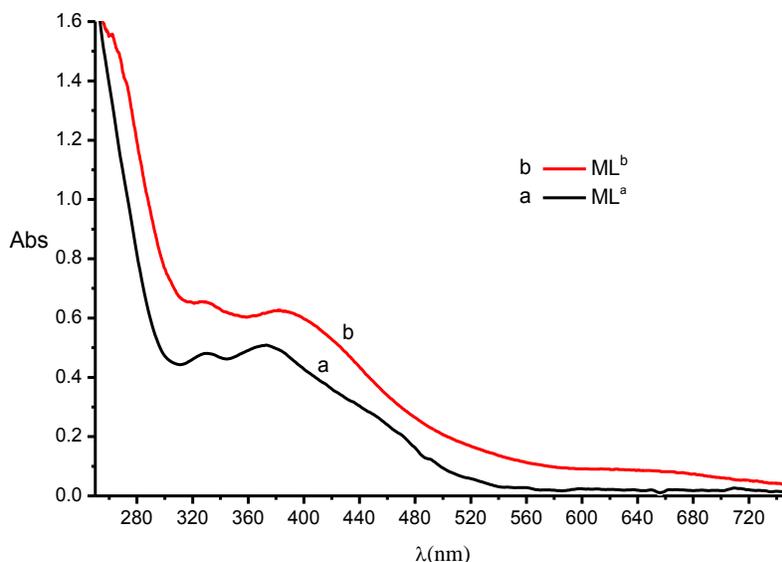


Figura 4.70. Espectros de Uv-Vis de complejos ML^a (a) y ML^b (b) en CH₂Cl₂.

	Coeficiente de extinción molar ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	Longitud de onda λ (nm)
ML ^a	-----	$\lambda_0=229$
	$\epsilon_1=9662$	$\lambda_1=330$
	$\epsilon_2=11864$	$\lambda_2=372$
ML ^b	-----	$\lambda_0=252$
	$\epsilon_1=12530$	$\lambda_1=325$
	$\epsilon_2=12255$	$\lambda_2=385$
	-----	$\lambda_3=648^*$

Tabla 4.14. Coeficientes de extinción molar de complejos tipo ML (λ_0 transiciones observadas sin la determinación de ϵ , *señal debida presencia de Ru^{III}).

4.4.5.7. Espectroscopía de Uv-Vis de M(L^a)₂ y M(L^b)₂.

En este gráfico (fig. 4.71) se presentan los espectros de Uv-Vis de los complejos de Rutenio con los ligantes L^a (curva a) y L^b(curva b) en relación estequiométrica M:L (1:2). Se observa que ambos son similares en la zona del Uv (231 y 238nm), pero difieren en las transiciones observadas en la zona cercana al espectro visible.

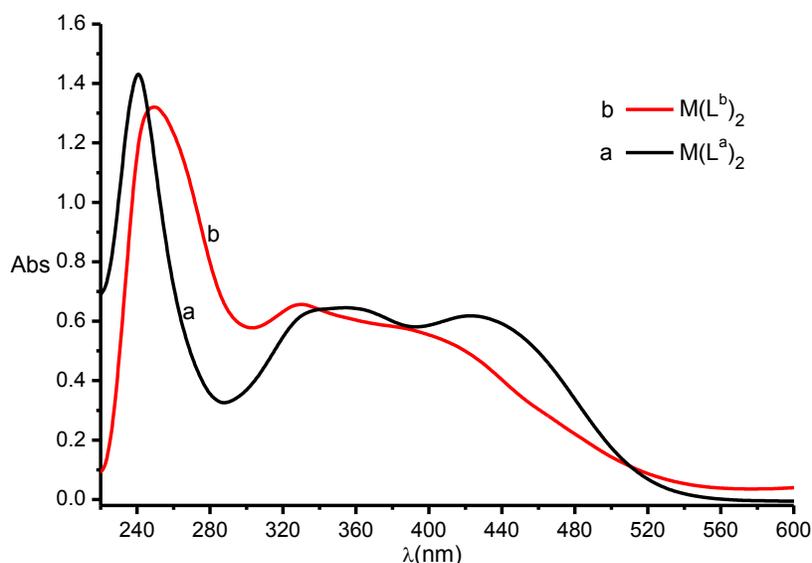


Figura 4.71. Espectros de Uv-Vis de complejos $M(L^a)_2$ y $M(L^b)_2$.

El complejo $M(L^a)_2$ (curva a) presenta dos transiciones de la misma intensidad, localizados a diferentes longitudes de onda con respecto a su análogo. Estos máximos de absorción se encuentran en 350 y 425nm, mientras que en el derivado de L^b (curva b) se encuentran en 320 y 408nm.

	Coeficiente de extinción molar ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	Longitud de onda λ (nm)
$M(L^a)_2$	-----	231*
	15846	350
	15526	425
$M(L^b)_2$	38936	238
	12428	320
	10597	408
	-----	630**

Tabla 4.15. Valores de coeficientes de extinción molar de complejos tipo ML_2 . (* transición observada sin la determinación de ϵ , ** banda asociada a la presencia de Ru(III)).

4.5 Análisis de estructuras cristalinas de los complejos ML^a y ML^b .

A continuación se muestra un resumen de los valores de longitudes y ángulos de enlace más relevantes de estos complejos y las diferencias existentes.

	Ru-N(L)	Ru-O	Ru-P(L)	Ru-P (PPh ₃)	Ru-N (MeCN)	Ru-Cl
ML^a	2.1024(16)	2.1004(13)	2.2839(5)	2.3532(5)	1.9953(16)	2.4078(5)
ML^b	2.103(3)	2.062(3)	2.2980(9)	2.3318(10)	2.019	2.4711(9)
ΔÅ	-0.006	0.0384	-0.0141	0.0214	-0.1137	-0.0633

Tabla 4.16. Comparación de distancias de enlace entre ML^a y ML^b con MeCN coordinado.

Las distancias de enlace M-L de ambos complejos muestran similitud para los átomos donadores N,P del ligante coordinado, observándose mayor distancia de enlace entre los átomos P (PPh₃) y O (L) al centro metálico en el compuesto ML^a. El valor más sobresaliente se da para el enlace Ru-N (MeCN) observándose una mayor longitud del enlace para el complejo ML^b. Estas variaciones en las longitudes de enlace se ven afectadas principalmente por el tamaño del puente N-(CH₂)_n-P, generando isomería de coordinación facial (ML^b) y meridional (ML^a) (fig. 4.72).

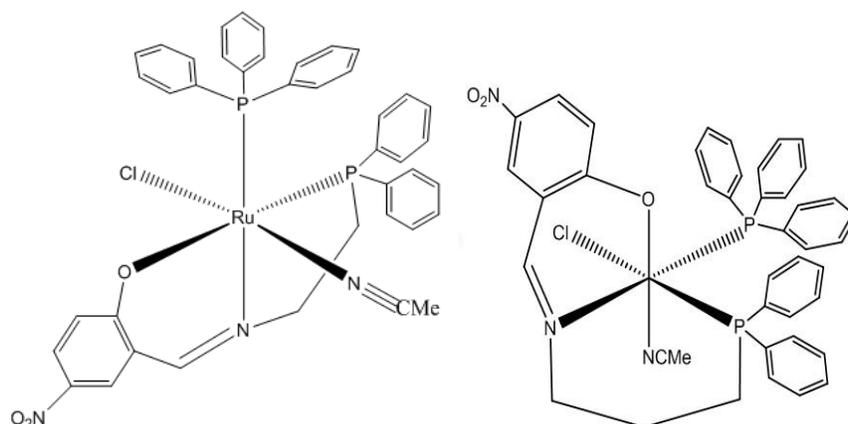


Figura 4.72. Representación de las estructuras de los complejos ML^a (Izquierda) y ML^b (derecha).

En la tabla 4.17 se muestran los valores de ángulos de enlace intramoleculares del anillo quelato (puente =N-(CH₂)_n-P) y las fosfinas para las estructuras cristalinas de ML^a y ML^b.

Compuesto	Ángulos de enlace [°]		
	N(L)-Ru-P(L)	N(L)-Ru-O(L)	P(L)-Ru-P(PPh ₃)
ML^a	86.83(9)	88.45(11)	98.34(4)
ML^b	83.72(5)	87.89(6)	103.297(18)

Tabla 4.17. Ángulos de enlace intermoleculares más importantes.

Como se observa, la mayor longitud de la cadena alifática en el puente N-(CH₂)_n-P del ligando L^b distorsiona un poco geometría octaédrica del compuesto. En cambio, los valores más cercanos a 90° se observan para el complejo ML^a. Es más notoria esta distorsión para el ángulo entre las fosfinas y el centro metálico, debido al alto impedimento estérico que ocasionan los grupos fenilo (ángulo de cono), y a pesar de esto ambos compuestos prefieren adoptar isomerías *cis*.

4.6. Estudio electroquímico por Voltamperometría cíclica de [ML^a(MeCN)] y [ML^b(MeCN)] .

En este estudio electroquímico se obtuvieron los voltamperogramas cíclicos en sentido anódico de los complejos ML^a y ML^b (con acetonitrilo coordinado) y los de sus respectivos ligantes (HL^a y HL^b), todos ellos obtenidos en disolución de acetonitrilo (grado HPLC), en concentraciones 1X10⁻³M, burbujeando continuamente N₂ a la disolución. Se empleó hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (C₄H₉)₄NPF₆ como electrolito soporte. El intervalo de trabajo para todas las mediciones fue de -2.0V a 2.0V, trabajando con velocidades de barrido de 100mV/s.

A partir de los voltamperogramas obtenidos, se determinaron los potenciales redox del par Ru^{II}/Ru^{III} de los compuestos ML^a y ML^b, empleando como referencia al par ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc⁺). Estos resultados, que a continuación se presentan, muestran diferencias notorias en cuanto al valor del potencial de media onda ($E_{1/2}$) para cada complejo. Estas diferencias se atribuyen al efecto que tiene en cada uno de ellos el tamaño del anillo quelato, formado por el puente -N-(CH₂)_n-P- de los ligantes coordinados.

4.6.1. Voltamperograma cíclico de complejo ML^a y HL^a.

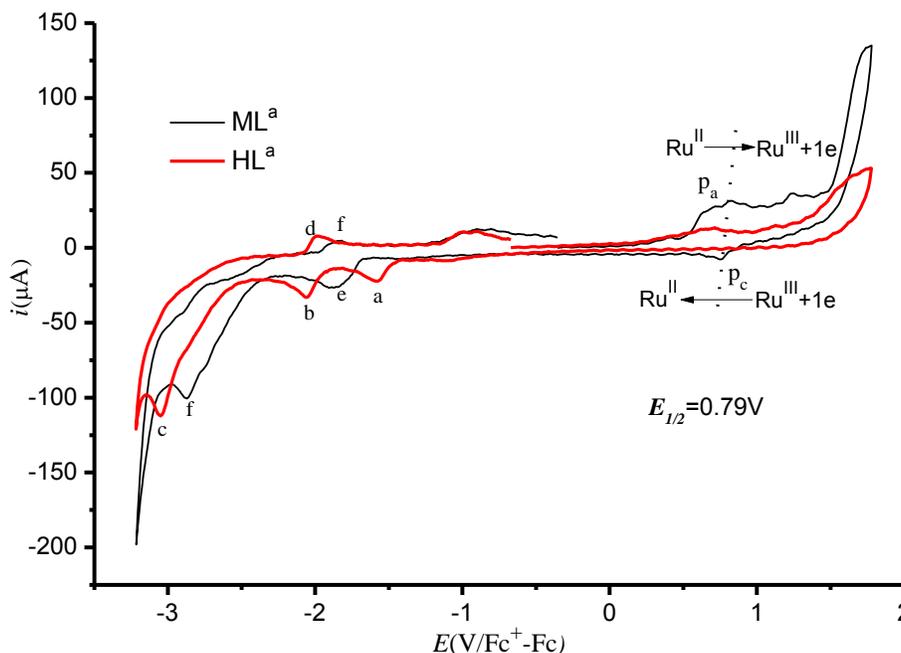


Figura 4.73. Voltamperogramas cíclicos del complejo ML^a y HL^a en sentido anódico.

La señal que nos proporciona información del proceso redox $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}} + 1\text{e}^-$ (pico anódico) la encontramos a potenciales positivos (0.79V) en la cual se observa que ocurre una oxidación atribuida al ligante antes que suceda la de rutenio. Se esperaría que el proceso fuera reversible, en cambio, la intensidad de señal de reducción (pico catódico) $\text{Ru}^{\text{III}} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}$ es de menor magnitud (las señales a-d mostradas son atribuidas a proceso redox del ligante libre, mientras que la señal mostrada en e,f se atribuye al proceso $\text{Ru}^{\text{II}} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ru}^0$). En el siguiente gráfico (fig. 4.74) se muestra una ampliación del voltamperograma, en las cuales observamos las señales atribuidas a la oxidación del ligante y al proceso de oxidación del centro metálico.

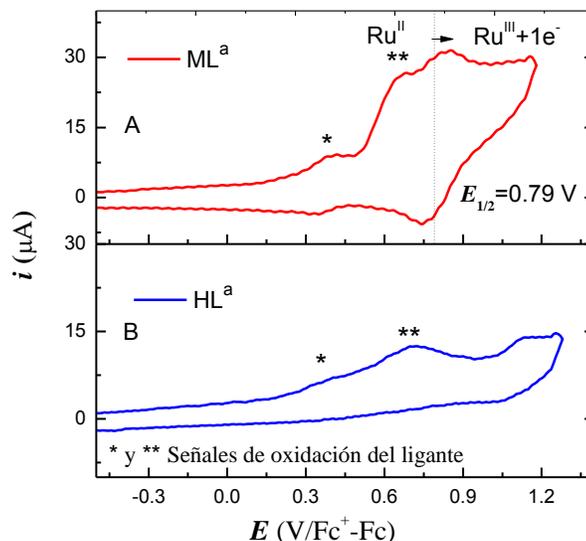


Figura 4.74. Voltamperogramas de complejo ML^a (A) y ligante HL^a (B) en sentido anódico.

4.6.2. Voltamperogramas cíclicos de ML^b y HL^b .

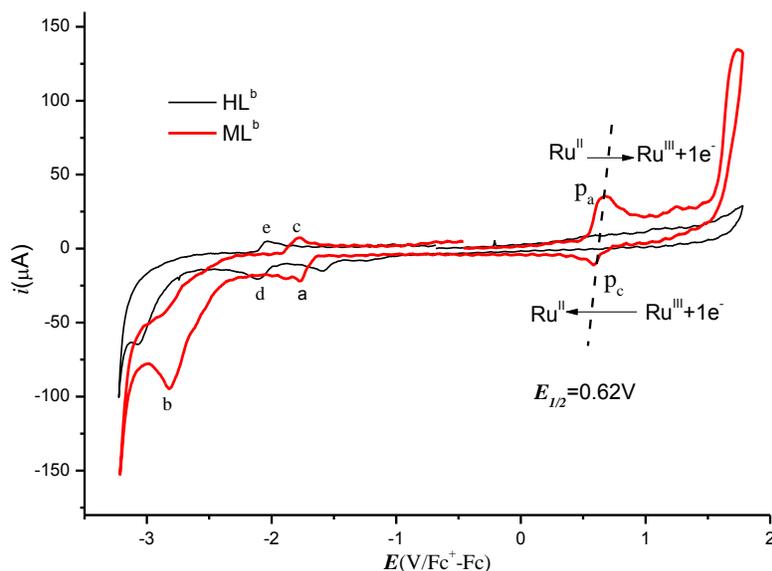


Figura 4.75. Voltamperogramas cíclicos de ligante libre HL^b y complejo ML^b

En el gráfico de la figura 4.75 observamos las señales de oxidación del centro metálico hacia Rutenio(III), donde se observa una mayor intensidad del pico anódico (i_{pa}) que la del complejo ML^a , observándose también de menor magnitud la señal de reducción (i_{pc}), comprobándose que es un proceso no reversible ($i_{pa}/i_{pc} \neq 1$). El potencial de media onda está menos desplazado hacia valores

positivos ($E_{1/2}=0.62\text{V}$), mientras que el complejo ML^a posee un valor de $E_{1/2}=0.79\text{V}$. Estos valores son un parámetro que indica la estabilidad ante la oxidación cuando se encuentran en disolución para ambos complejos, observándose mayor para el compuesto ML^a .

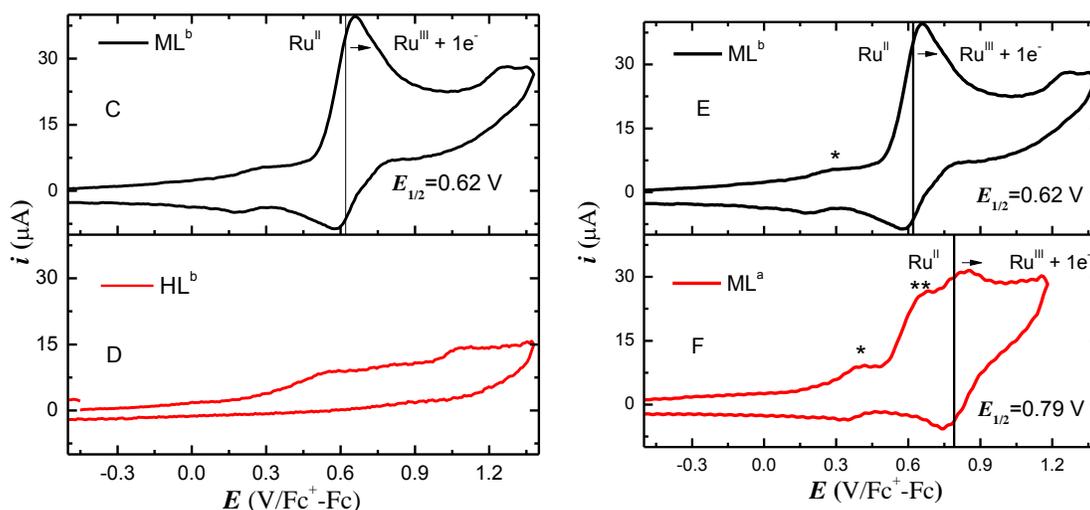
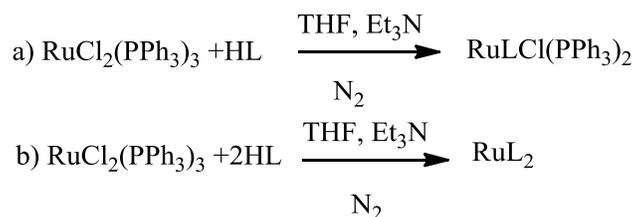


Figura 4.76. Voltamperogramas de complejos ML^a (E) y ML^b (F) (* y ** señales de oxidación de los ligantes)

La evidencia encontrada con la voltamperometría cíclica de ML^a y ML^b muestra congruencia con lo observado durante los ensayos analíticos de ambos compuestos. Estos muestran una tendencia a la oxidación, pero en diferente magnitud, especialmente el complejo ML^b que es el que posee una mayor tendencia a descomponerse en disolución. Esta tendencia a la oxidación fue uno de los problemas que se tuvieron durante la síntesis, purificación y caracterización de los complejos.

4.7 Resumen de resultados.

Los cuatro compuestos de coordinación de rutenio con los ligantes HL^a y HL^b fueron sintetizados de acuerdo al siguiente esquema de reacción:



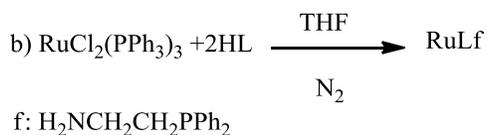
Los cuatro complejos (**I**: {RuL} y **II**: {RuL₂} ambos con L^a) y (**III**: {RuL} y **IV**: {RuL₂} ambos con L^b) presentaron colores diferentes al de sus precursores y mostraron una tendencia a la oxidación cuando se encontraban en disolución.

Para el compuesto **I** (sólido color naranja) se determinó su composición química por análisis elemental, se caracterizó por IR, espectrometría de masas y espectroscopía de Uv-Vis, además de obtenerse cristales únicos para la determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos x de monocristal (Este compuesto se obtuvo con un rendimiento de 37.65%).

Para el compuesto **II** {RuL₂ con L^a} (sólido color naranja) también se determinó su composición química (análisis elemental), se caracterizó por las espectroscopías de IR y Uv-Vis además de analizarse por espectrometría de masas. No fue posible obtener monocristales, por lo que no se realizó la difracción de rayos X. (rendimiento de reacción del 92.8%)

En disolución ambos compuestos muestran una tendencia a la oxidación la cual se manifiesta por la aparición de bandas de absorción cercanas a los 640nm. Este comportamiento es común en compuestos de Rutenio(II), sugiriendo una posible oxidación hacia Rutenio(III). Por último, el análisis de estos compuestos por espectroscopía de RMN {¹H y ³¹P} quedó inconcluso por la presencia de impurezas paramagnéticas las cuales posiblemente se generaron durante la preparación de la muestra.

En un experimento análogo para la obtención del compuesto **II** se observó que la ausencia de trietilamina durante la síntesis genera un nuevo compuesto de rutenio no contemplado.



Este producto (denotado por **II.a**) presentó un color beige, el cual fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopía de IR y Uv-Vis y espectrometría de masas. Adicionalmente fue posible determinar la estructura cristalina de este compuesto, la cual reveló que el fragmento fosfín-amina generado durante la ruptura del ligante se coordina al centro metálico únicamente por el átomo de fósforo (fig. 4.53).

Para el compuesto **III**, al igual que el compuesto **I**, se obtuvieron buenos resultados de su caracterización. Este producto se obtiene como un sólido rojo (57.78% de rendimiento) muy sensible al aire cuando se encuentra en disolución. La estructura cristalina fue obtenida con éxito por difracción de rayos x de monocristal.

Para el compuesto **IV** {RuL₂ con L^b} se obtuvo un sólido morado (72.33% de rendimiento) caracterizado por análisis elemental, IR espectrometría de masas y espectroscopía de Uv-Vis. Los espectros de RMN de este compuesto no se pudieron obtener satisfactoriamente debido a la descomposición del producto en disolución.

Como fue descrito anteriormente, los compuestos **I** y **III** fueron los que tuvieron mejores resultados de su caracterización. En ambos casos fue posible determinar su estructura cristalina. En el compuesto **I** se observó isomería de coordinación del tipo *-mer*, mientras que para el compuesto **III** fue observado una isomería de coordinación del tipo *-fac*, observándose posiciones relativas *cis* para los átomos donadores de fósforo de las fosfinas en ambos compuestos, contrario a lo que se esperaba por el alto impedimento estérico de los fenilos.

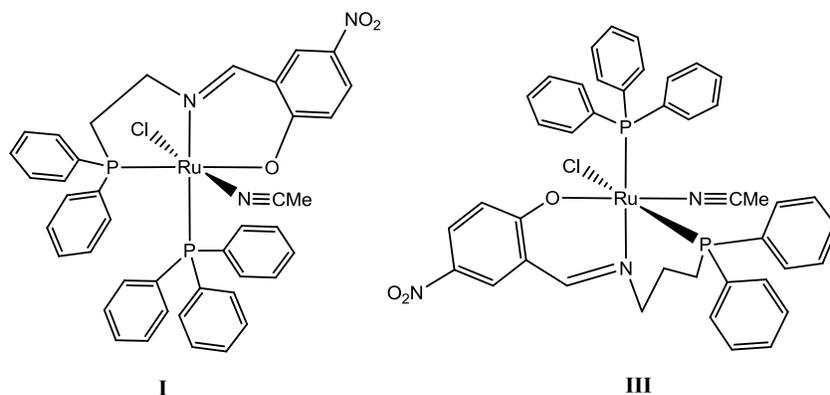


Figura 4.77. Estructuras cristalinas de compuestos **I** y **III** obtenidas por difracción de rayos x de monocristal.

Para efectuar el estudio electroquímico por voltamperometría cíclica es necesario contar con productos con un alto grado de pureza, por lo que sólo los compuestos **I** y **III** presentaron la pureza requerida para llevar a cabo este análisis.

El compuesto **III** (ML^b) mostró una mayor tendencia a la oxidación (menor potencial de oxidación) que el compuesto **I** (ML^a) reflejado en los valores de $E_{1/2}$ obtenidos por voltamperometría cíclica.

Compuesto	E_{p_a} (V)	E_{p_c} (V)	$E_{1/2}$ (V)	$E_{p_a} - E_{p_c}$ (V)
ML^a (I)	0.83	0.76	0.79	0.07
ML^b (III)	0.66	0.58	0.62	0.08

Tabla 4.18 Valores de $E_{1/2}$ de compuestos ML^a y ML^b . $E_{1/2} = 0.5(E_{p_a} + E_{p_c})$.

Capítulo 5

Conclusiones

- Se obtuvieron los precursores (difenílfosfina y las fosfinaminas) y los ligantes 2-(((2-(difenílfosfino)etil)imino)metil)-4-nitrofenol (HL^a) y 2-(((3-(difenílfosfino)propil)imino)metil)-4-nitrofenol (HL^b), estos dos últimos caracterizados por espectroscopía de IR, RMN de ¹H y ³¹P, análisis elemental y espectrometría de masas. Estos análisis muestran que estos ligantes se obtuvieron con un alto grado de pureza.
- Se llevó a cabo la síntesis de los 4 complejos planteados como objetivos de trabajo, aunque únicamente se obtuvieron resultados favorables para los complejos en relación M: L 1:1. Desafortunadamente los espectros de RMN¹H y ³¹P no fueron de la calidad adecuada para realizar inferencias estructurales en disolución de estos compuestos. Esto se debe a que en disolución se oxidan con facilidad generando sustancias paramagnéticas que interfieren con el análisis.
- Durante la síntesis de los complejos se observó que al exponerse al oxígeno atmosférico, las disoluciones de los compuestos cambian de color. Se determinó que los complejos de Rutenio con estos ligantes son sensibles al aire, observándose la aparición de bandas de absorción en la zona del visible (630y 648nm) originadas por la presencia del centro metálico en estado de oxidación (III).
- Los experimentos desarrollados a lo largo del trabajo mostraron que una pequeña variación en la longitud puente N-(CH₂)_n-P produce una diferencia significativa, tanto en la solubilidad de los complejos como en las absorciones en el espectro UV-vis así como en su tendencia a la oxidación por el oxígeno atmosférico.

- Se observó que el ligante HL^a estabiliza mejor al rutenio en estado de oxidación (II), que el ligante HL^b.
- Cuando se hicieron reaccionar 2 equivalentes de HL^a con uno de RuCl₂(PPh₃)₃ en ausencia de Et₃N, se obtuvo un producto inesperado el cual presenta fragmentos de la hidrólisis del ligante. De este compuesto se obtuvo la estructura cristalina, aunque con un error del 11%. La estructura obtenida muestra desorden por lo que los resultados no son concluyentes. Sin embargo se pudo observar que el ligante adopta una configuración *mer*, así como la presencia de fosfinamina en la esfera de coordinación.
- Para los complejos ML^a y ML^b se observó que el MeCN, utilizado para la obtención de los monocristales, además de estabilizarlos en disolución, en ambos casos se coordinó al complejo desplazando al ligante trifenilfosfina (PPh₃). En el compuesto ML^a el ligante adopta una configuración *mer*, mientras que en ML^b adquirió una configuración *fac*. Se observó que en ambos casos los átomos de fósforo adoptan una configuración *cis*. Este comportamiento no es el esperado debido al impedimento estérico generado por los sustituyentes en ambos átomos de fósforo.
- Se observó una mayor estabilidad ante la oxidación del complejo ML^a en comparación con ML^b. La señal de oxidación de Ru^{II}/Ru^{III} en ML^a se observa 170 mV por encima del potencial al cual se observa este par redox en el complejo ML^b. Estos resultados son consistentes con la tendencia a la oxidación observada al realizar los experimentos de espectroscopía Uv-Vis.

Capítulo 6
Bibliografía

1. W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorganic Chemistry*, 1964, 3, 1184.
2. T. Jeewoth, M. G. Bhowon, H. L. Kam Wah. *Transition Metal Chemistry*. 1999, 24, 445-448.
3. A. Marín Becerra. Estudio del efecto de la substitucion 5,5' en el ligante N, N'-etilen-bis-salicilidenimina) en la estabilidad de los compuestos de rutenio (II). Tesis Maestría (Maestría en Ciencias Químicas (Química Inorgánica)) UNAM, Facultad de Química, México 1992.
4. J. L. López Zepeda. Síntesis y caracterización de compuestos de rutenio (III) con bases de Schiff tetradentadas. Tesis Licenciatura (Químico)-UNAM, Facultad de Química. México 1999.
5. I. Karamé, M. Jahjah, A.Messaoudi. *Tetrahedron: Asymmetry*. 2004, 15, 1569–1581.
6. Bahauddin Zakariya. Synthesis and biological studies of some Schiff base compounds and their transition metal complexes. Tesis de doctorado en Química, Department of Chemistry University Multan, Pakistan. Agosto 2005.
7. M. Revenga Parra. Síntesis y caracterización de ligandos hidroxilados de base de Schiff. Aplicación al desarrollo de sensores y biosensores. Tesis de Doctorado en Ciencias (Químicas) Universidad Autónoma de Madrid. España 2009.
8. K. N. Campbell, H. Sommers and B.K. Campbell, *Journal of the American Chemical Society*. 1944, 66, 82.
9. A. S. Scafford. *Organometallics*. 1997. Vol. 16, 5120-5123.
10. S.Chang, L .Jones II, C. Wang, L. M. Henling, and R. H. Grubbs. *Organometallics*. 1998, 17, 3460-3465.
11. L. Gong-Yong, Z. Jing, X. Zhen-Jiang, N. Zhu. *Organometallics*. 2006, 25, 1676-1688.
12. W. Tsz-Wing, L. Tai-Chu, W. Wing-Tak. *Inorganic Chemistry*. 1999, 38, 6181-6186.
13. A. Osowole. *Electronic-Journal of Chemistry*. 2008, Vol. 5, No. 1, 130-135.
14. N. M. Ibrahim, E. Salah, A. Sharif. *Electronic -Journal of Chemistry*. 2007, Vol. 4, No. 4, p531-535.
15. A. A. Ensafi, A. K. Far and S. Meghdadi. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008, Vol. 133, Issue 1, 28 , p84-90.
16. N. Padma Priyaa, S. Arunachalama, N. Sathyaa, C. Jayabalakrishnana. *Journal of Coordination Chemistry*. 2010 Vol. 63, No. 8, 20, p1440–1450.

17. W. Schilf, B. Kamienski, T. Dziembowska, Z. Rozwadowski, A. Szady Chelmieńska, *Journal of Molecular Structure*. 2000. 552, 33.
18. R. G. Pearson. *Coordination Chemistry Reviews*. 1990, p100-403.
19. H. Schiff, *Ann. Suppl.* 1869, 150, 193.
20. R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chakravorty, *Progress in Inorganic Chemistry*. 1966, 7, 83.
21. P. Pfeiffer, E. Buchholz, O. Bauer, *Journal für Praktische Chemie*. 1931, 129, 163.
22. P. Pfeiffer, W. Christeleit, T. Hesse, H. Pfitzinger, H. Theilert, *Journal für Praktische Chemie*. 1938, 150, 261.
23. E. N. Jacobsen, M. H. Wu, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, 1999, vol. II, Springer, New York, pp. 649–677, Chapter 18.2.
24. T. Katsuki, in: I. Ojima (Ed.), *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2nd ed., Wiley/VCH, New York, 2000, pp. 287–325, Chapter 6B.
25. E. M. McGarrigle, D. G. Gilheany, *Chemical Reviews*. 2005, 104.
26. M. F. Renehan, H-J. Schanz, M. McGarrigle. *Journal of Molecular Catalysis*. 2005, 231, p205–220.
27. J. M. McInnes, D. Swallow, A. J. Blake, and P. Mountford. *Inorganic Chemistry*. 1998, 37, p5970-5977.
28. M. Mazlum Ardakany, A. A. Ensafi, H. Naeimi, A. Dastanpour and A. Shamlii. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003 Vol. 96, Issues 1-2, p441-445.
29. E. A. Seddon, K. R. Seddon. *The chemistry of Ruthenium*. Amsterdam, Oxford, 1984, Elsevier. Chapter 9: Ruthenium (II), p409-4013.
30. J. C. Urrea. Characterization and catalytic activity of made up of coordination of Ruthenium(II) with ligands N-Heterocyclics of the family of the pyridine. Tesis Maestría en Ciencias. Universidad del Valle Colombia 2005.
31. M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto. *Chemical Reviews*. 2001, 101, p3689-3745.
32. G. W. Gokel, D.J. Cram, Charles L. Liotta, Henry P. Harris, F. L. Cook, "18-Crown-6", *Organic Syntheses*, 1988, Coll. Vol. 6: 301.
33. A. Marin-Becerra, L. Ruiz-Ramirez, R. Moreno-Esparza, *Journal of Coordination Chemistry*. 1992. p359-370.

34. Y. Li, Q. Ma, et al. Zeitschrift Fur Naturforschung. Section B. *Journal of Chemical Sciences*. 2011, 324-32.
35. D. Ramakrishna, B. R. Bhat. *Inorganic Chemistry Communications*, 2011, p155-158.
36. R. I. Kureshy, N. H. Khan and S. H. R. Abdi. *Journal of Molecular Catalysis*. 1995, 96 117.
37. A. M. El-Hendawy, A. Alkubaisi, H. El-Ghany, A. El-Kourashy, M. M. Shanab. *Polyhedron*. 1993, 12 2343.
38. A. M. El-Hendawy, H. El-Ghany, A. El-Kourashy, M. M. Shanab. *Polyhedron*. 1992, 11, 523.
39. G. Bhowon, L. Kam, H. Wah and R. Narain. *Polyhedron*. 1999, 18, 341.
40. P. Viswanathamurthi, R. Karvembu, V. Tharaneeswaran and K Natarajan. *Journal of Chemical Sciences*. 2005, Vol. 117, No. 3, p235–238.
41. Wenjun Tang and Xumu Zhang. *Chemical Reviews*. 2003, 103, p3029-3069.
42. R. H. Crabtree. Química Organometálica de los Metales de Transición. Universidad de Jaume. 1997, p122-129.
43. A. N. Marziale, E. Herdtweck, J. Eppinger, S. Schneider. *Inorganic Chemistry*. 2009, 48, p3699-3709.
44. C. A. Tolman. *Journal of the American Chemical Society*. 1970, 2953-2956.
45. M. R. Núñez Aguilera. Síntesis y caracterización de monofosfinas que incorporan la unidad 7,8dicarba-nido-undecarbato(1-) y de sus complejos. Aplicaciones. Tesis doctoral 1996. Universidad Autónoma de Barcelona. www.tdx.cat/handle/10803/3262;jsessionid=0F6631C65E4B4513109AB1AC705AE35B.tdx2
46. G. J. Leigh, N. Winterton. Modern Coordination Chemistry: the Legacy of Joseph Chatt. Royal Society of Chemistry. 2002, p69-77.
47. J. R. Gispert, Coordination Chemistry. 2008, Wiley-VCH. p215, 216.
48. A. Habtemariam, B. Watchman, A Brian, S. Potter, R. Palmer, A. Parkin, P. J. Sadler, S. Parsons. *Journal of the Chemical Society, Dalton Trans*. 2001, p1306–1318
49. M. T. Honaker, J. M. Hovland, R. N. Salvatore. *Current Organic Synthesis*. 2007, Vol. 4, No. 1. p31-45.
50. M. Aydemir, A. Baysal, S. Ozkar, L. Tatar Yıldırım. *Inorganica Chimica Acta*. 2011, 367. p166–172.

51. M. Aydemir , A. Baysal, S. Ozkar. *Polyhedron*. 2011, 30, p796–804.
52. V. D. Bianco, S. Doronzo. *Inorganic Syntheses*. 2007, Vol 16, p161-163.
53. H. Siegel, V. Himmele, *Angewandte Chemie International Edition*. England. 1980, 92,182.
54. F. Ding, S. Van Doorslaer. *Applied Organometallic Chemistry*, 2011, 25, p601–607. wileyonlinelibrary.com/journal/aoc.
55. K. Saridha, R. Karvembu, P. Viswanathamurthi & S. Yasodhai. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 2005, 35:9, p707-711.
56. K. P. Balasubramanian, V. Chinnusamy. *Transition Metal Chemistry*. 2004, 29, p644–648.
57. S. J. Weininger, F. R. Stermitz. *Química Orgánica*, Reverté, 1988, p565.
58. D. E. Linn, Jr. *Journal of Chemical Education*. 1999, Vol. 76 No. 1.
59. P. S. Hallman, T. A. Stephenson, G. Wilkinson. *Inorganic Syntheses*. 1970, 12, p237-240.

Capítulo 7

Método experimental y Datos Cristalográficos

Análisis elemental

El análisis elemental se determinó en un equipo Perkin Elmer PE2400 empleando cistina PE como estándar. Temperatura del reactor de combustión 975°C, temperatura del reactor de reducción: 501°C.

Espectroscopía de Infrarrojo.

Las muestras se analizaron en dos equipos. Espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 400 FTIR/FT-FIR Spectrometer, con accesorio de reflectancia por ATR. Spectrum RXI FTIR Spectrometer Perkin Elmer 1615, por pastilla de KBr.

Espectrometría de masas.

Las muestras fueron analizadas con un Espectrómetro de Masas marca: Thermo-Electron Modelo: DFS (Double Focus Sector), Analizador másico: Doble sector (magnético y eléctrico, geometría inversa).

ID-IE: Sonda para introducción directa, velocidad de calentamiento: 100°C/min

FAB: Bombardeo con iones de Cesio. Temperatura de la cámara: menor a 50°C. Detección de iones: Positivos ó Negativos (según la muestra).

Espectroscopía de Uv-Vis.

Los equipos utilizados fueron: *Espectrofotómetro Hewlett-Packard 8453* con celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico, *Espectrofotómetro Ocean optics, modelo PC2000*, con una ventana espectral de 200nm a 850nm y una resolución de 0.36nm acoplado con un baño con un intervalo de (15°C – 60°C). Las mediciones se realizaron en el laboratorio 100 de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química. UNAM

Resonancia magnética nuclear.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{31}P se obtuvieron con un equipo Varian Unity Inova de 300Hz. Los desplazamientos químicos se reportan en ppm. Se utilizó

TMS y H₃PO₄ como estándares interno y externo para los espectros de ¹H y ³¹P respectivamente.

Voltamperometría cíclica.

El equipo de trabajo para las determinaciones electroquímicas fue un Potenciostato-Galvanostato EG&G PAR 260A. Software Power Suite Versión 2.56, Electrodo de trabajo: Carbono vítreo (diámetro interno de 7.1 mm²), Electrodo de pseudo referencia: Ag/AgCl/(C₄H₉)₄NCl 0.1 M, Electrodo auxiliar o contraelectrodo: Alambre de platino. Electrolito soporte: (C₄H₉)₄NPF₆ 0.1M. El disolvente empleado fue acetonitrilo grado HPLC. Las concentraciones de los analitos fueron aproximadamente 1X10⁻³M, empleando Ferroceno/Ferrocinio como referencia.

Difracción de rayos X de monocristal.

El cristal del compuesto [M(L^a)f] fue protegido usando Paratone-N, montado en fibra de vidrio e inmediatamente enfriado hasta aproximadamente 103K. Los cristales de ML^a y ML^b fueron analizados a temperatura ambiente. Los datos de las difracciones fueron colectados en un difractor Oxford Diffraction Gemini con detector CCD-Atlas. El software empleado para el tratamiento y la integración de los datos fue CrysAlisPro y CryAlis RED.

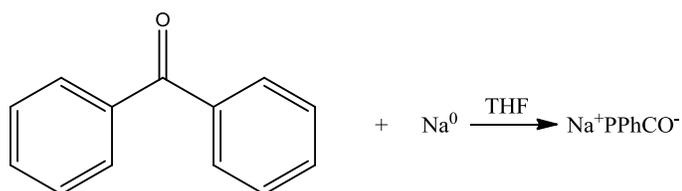
Secado de disolventes.

Destilación de THF

La síntesis de PPh₂H y las fosfinaminas preparadas en este trabajo requirieron THF anhidro, el cual fue manipulado bajo atmósfera inerte y secado con sodio metálico.

Se emplearon 500 mL de THF (R.A), dejándolos en agitación en un matraz bola de 1L con aproximadamente 5g de sodio metálico y una pequeña cantidad de benzofenona como indicador.

La reacción que sucede es la siguiente:



La benzofenona es un sólido blanco en forma de hojuelas, soluble en THF; se agrega Na⁰ para eliminar la humedad contenida en el THF, produciendo antes en el proceso de secado H₂ y NaOH:



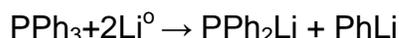
La benzofenona es el agente indicador que al reaccionar con sodio metálico produce un intermediario de color azul marino intenso. Esta especie sólo existe en condiciones anhidras y por lo tanto indica la ausencia de agua en el disolvente. Esta técnica se empleó para mejorar los rendimientos de la síntesis de la difenilfosfina y las fosfinaminas correspondientes.

Síntesis de difenilfosfina H-PPh₂

Se pesaron 40.405g (0.152mol) de trifenilfosfina (reactivo Aldrich) y se colocaron en un matraz bola de 500mL de 3 bocas, posteriormente se adicionaron aproximadamente 250mL de THF anhidro, manteniéndolo en agitación constante y bajo atmósfera inerte.

En seguida, lentamente y en pequeños trozos, se adicionaron 2.20g (0.316mol) de Litio metálico (previamente lavado con hexano). El progreso de la reacción se manifestó al apreciarse el cambio de color de la disolución, de incoloro a amarillo y posteriormente a rojo-vino. La reacción se dejó en agitación durante 5 días, (hasta que se observa que todo el litio metálico fue consumido).

La reacción que ocurrió fue la siguiente:



Hidrólisis de la sal de fosfina PPh₂Li

Al término de la reacción se llevó a cabo una hidrólisis, para ello, (en baño de hielo), al matraz de reacción se adicionaron lentamente 100mL de H₂O desoxigenada. La reacción es exotérmica y viene acompañada de la decoloración de la disolución, pasando de rojo-vino a incolora, formándose como subproductos hidróxido de litio y benceno.



Para extraer el producto de interés de la fase acuosa, se agregaron 50mL de éter etílico. La fase orgánica se separa y la fase acuosa remanente se concentró hasta obtener aproximadamente $\frac{3}{4}$ partes del volumen inicial.

La mezcla resultante se extrajo con 3 X 20mL de éter etílico. La fase orgánica inicial y las extracciones con éter se trataron con 100mL de HCl 0.8M

Se descartó la fase acuosa y a la orgánica se le hicieron lavados con H₂O destilada hasta obtener un pH neutro de las aguas de lavado. El líquido obtenido posee un olor desagradable. Posteriormente se trasladó a un matraz bola y se agregaron 4g de Na₂CO₃·H₂O a la fase orgánica para secar. Se dejó almacenado y cerrado durante 24 horas.

Empleando un destilador Kugelrohr para aislar la difenilfosfina, se obtuvieron 16.38g (0.0879mol) de un líquido aceitoso de olor desagradable, (p.eb.= 160-165°C) con un rendimiento de 57.87%.

Síntesis de 2-difenilfosfin-1-aminoetano.

Se pesaron 3.27g (27.9mmol) de clorhidrato de 2-cloroetilamina (Aldrich) al 99% de pureza, 8.96g (75.8mmol) de terbutóxido de potasio (t-ButOK) al 95% de pureza, y 5.237g (28.1mmol) de difenilfosfina.

En un matraz bola de tres bocas se disolvieron 8.96g de t-ButOK en 100mL de THF anhidro. A esta disolución (previamente enfriada en un baño de hielo) se adicionaron gota a gota 4.9mL (5.237g) de difenilfosfina, manteniendo las condiciones anaerobias. Al agregar la difenilfosfina se observa un cambio del color de la disolución de incoloro a rojo-naranja. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 40minutos, posteriormente se agregaron lentamente 3.27g de clorhidrato de etilamina, manteniendo la agitación y atmósfera inerte durante 7 días. El progreso de la reacción se manifestó con el cambio de coloración de la disolución, de un rojo-naranja a amarillo hasta obtener una emulsión blanca.

Se evaporó la mayor parte del disolvente con el rotavapor y posteriormente se agregan 100 mL de $\text{HCl}_{(\text{ac})}$ al 10%. Con esto se consigue protonar el grupo amino y desplazarlo a la fase acuosa a fin de separar al producto de interés de la difenilfosfina que no reaccionó. La fase acuosa se lava con varias porciones de benceno (3 x 30mL). En este paso es importante verificar que la fase acuosa presente un pH ácido para asegurar que la fosfinamina permanezca en la fase acuosa.

La fase acuosa resultante se coloca en un matraz Erlenmeyer de 250mL y en baño de hielo y agitación continua, se adicionaron lentamente perlas de NaOH a fin de desprotonar el grupo amino de la fosfinamina. Es importante asegurarse que la disolución presente un pH alcalino (12-14) para evitar la pérdida del producto. Nuevamente se hicieron extracciones con benceno (2X50mL), recuperando la fase orgánica, finalizando con la evaporación del disolvente orgánico. En este último paso se obtuvo un líquido amarillo-naranja muy viscoso (fosfinamina). Este líquido se purificó redisolviéndolo en 8mL de éter etílico y pasándolo a través de una

columna de alúmina. Se evaporó el disolvente, obteniéndose 1.31g (5.7mmol) de un líquido aceitoso de color amarillo, con un rendimiento de 20.28%.

Síntesis de 3-difenilfosfin-1-aminopropano

Bajo las mismas condiciones de reacción que el compuesto 2-(difenilfosfino)etanamina, se realizó la síntesis de este compuesto. Se pesaron 3.66g (0.02758mol) del clorhidrato de 3-cloropropilamina al 98% de pureza, 8.947g (0.07582mol) de terbutóxido de potasio al 95% de pureza y 5mL (0.02873mol) de difenilfosfina: Se obtuvieron 5.6765g (0.02333mol) de un líquido transparente aceitoso de color naranja-café con un rendimiento del 85% de conversión.

Síntesis de 2-(((2-(difenilfosfino)etil)imino)metil)-4-nitrofenol (HL^a)

En un matraz Erlenmeyer de 100mL se disolvieron 0.5179g (3.06mmol) de 2-hidroxi-5nitro-benzaldehído (99% de pureza) en aproximadamente 80mL de etanol a 45°C, formando una disolución amarilla; bajo agitación y temperatura constante se agregaron lentamente 0.7041g (3.071mmol) de 2-(difenilfosfino)etanamina previamente disueltos en 5mL de éter etílico. La reacción se dio rápidamente formando un precipitado amarillo intenso, insoluble en etanol. Se dejó en agitación 20 minutos, y posteriormente se colocó en baño de hielo. Se filtró por vacío y se lavó con éter, obteniéndose 0.798g (2.109mmol) de un sólido amarillo en forma de hojuelas, con un rendimiento del 68.92% de conversión.

Síntesis de 2-(((3-(difenilfosfino)propil)imino)metil)-4-nitrofenol (HL^b)

Bajo las mismas condiciones de reacción y purificación del compuesto anterior se llevó a cabo la síntesis de este ligante. Se pesaron 3.66g (27.58mmol) de clorhidrato de 3-cloropropilamina al 98% de pureza, 8.947g (75.82mmol) de terbutóxido de potasio al 95% de pureza y 5mL (28.73mmol) de difenilfosfina. Se obtuvieron 5.6765g (23.33mmol) de un líquido aceitoso de color naranja-café transparente con un rendimiento del 85% de conversión.

Síntesis de compuestos de coordinación de Rutenio.

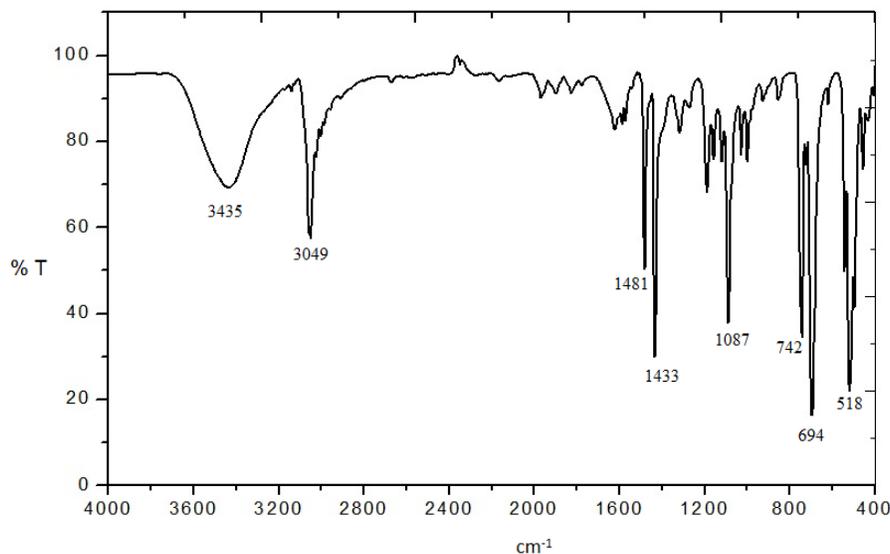
Síntesis del precursor $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

La síntesis se realizó de acuerdo a lo reportado^[58]. En un matraz bola de 500mL se colocaron 250mL de MeOH R.A., posteriormente fueron disueltos 1.52g (5.81mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, agitando continuamente hasta obtener una disolución homogénea, se adicionaron 9.12g (34.77mmol) de trifenilfosfina (PPh_3). La reacción se dejó en agitación bajo atmósfera de N_2 en posición reflujo durante 4 horas. La disolución inicial posee un color verde oscuro, conforme pasa el tiempo se observa la aparición de un sólido café oscuro. Al término de la reacción se observó una disolución de color azul intenso, con un sólido marrón al fondo del matraz. La mezcla se filtró por vacío, agregando pequeñas porciones de MeOH y éter etílico fríos para remover impurezas, obteniéndose 5.275g (5.5mmol) de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ con un rendimiento del 94%. Se ha puesto exceso de trifenilfosfina para favorecer al producto de interés (existiendo la posibilidad de formación de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$). La reacción balanceada se muestra a continuación:



Espectroscopía IR.

La bandas características de este compuesto, son las de las fosfinas, localizadas en 742, 694 y 518cm^{-1} , la zona de los aromáticos, en 3049cm^{-1} y los correspondientes sobretonos característicos de la monosustitución de los anillos aromáticos ($1960\text{-}1920\text{cm}^{-1}$).



Espectro de Infrarrojo de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en pastilla de KBr.

Síntesis de complejos de Rutenio.

Síntesis de $\text{RuL}^a\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ (ML^a)

En un matraz Schlenk se disolvieron 39.5mg(0.1mmol) de ligante HL^a en 50mL de THF desoxigenado, posteriormente se adicionaron 13.9 μL (0.1mmol) de Et_3N . Bajo condiciones anaerobias y agitación continua, la disolución se transfiere a otro matraz Schlenk que contiene 99.3mg(0.103mmol) de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. La disolución obtenida tomó un color naranja intenso. Esta disolución se dejó en agitación durante 3horas. Posteriormente se filtró y se evaporó el disolvente hasta sequedad. El sólido resultante se redisolvió en 10mL de CH_2Cl_2 . Se filtró por gravedad y de nuevo se llevó a sequedad. Se agregaron 15mL de EtOH y se sonicó por unos minutos, obteniéndose 0.0391g (3.76×10^{-2} mmol) de un sólido naranja-amarillo con un rendimiento del 37.65%. Se llevó a cabo otra reacción para obtener el mismo compuesto, aunque variando la metodología de purificación, sustituyendo el EtOH por hexano, filtrando por vacío y lavando con éter etílico, aumentando el rendimiento hasta el 60%. $\{\text{C}_{57}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_3\text{RuP}_3\text{Cl}\}$ (%C: 65.15, %H: 4.48, %N:3.18.). Uv-Vis $\lambda_1=229\text{nm}$, $\lambda_2=330\text{nm}$, $\lambda_3=372\text{nm}$. El compuesto ML^a con MeCN coordinado se obtuvo a partir del producto anterior ya aislado, disolviéndolo en la mínima cantidad de acetonitrilo, para su posterior

recristalización con éter etílico, el cual precipita (sólido amarillo) y se filtra por vacío.

Síntesis de complejo $M(L^a)_2$.

En un matraz Schlenk de 50mL con 40mL de THF desoxigenado se agregaron 0.0915g (0.242mmol) de ligante HL^a , a esta disolución se añadieron 33.73 μ L de Et_3N . Bajo agitación constante y atmósfera de N_2 se esta disolución se transfirió a otro matraz Schlenk que contiene 0.1158g(0.12mmol) de $RuCl_2(PPh_3)_3$. Al cabo de 3horas se detuvo la agitación. La disolución resultante se filtra para posteriormente evaporarla a sequedad. El sólido resultante, se redisolvió en aprox. 10mL de CH_2Cl_2 . La disolución obtenida posee un color naranja similar al complejo $ML(1:1)$. Se filtró por gravedad y de nuevo se evaporó hasta sequedad. Se sonicó con hexano por unos minutos, obteniendo un precipitado naranja, finalizando con la filtración por vacío y lavados de éter. Se obtuvieron 0.0953g(0.111mmol) con un rendimiento de 92.8%. ($C_{42}H_{36}N_4O_6RuP_2$), {%C: 59.13, %H: 5.35, %N: 6.20}. (Uv-Vis: $\lambda_1=231nm$, $\lambda_2=350nm$, $\lambda_3=425nm$)

Compuesto $M(L^a)_2$ sin la adición de Et_3N .

Este compuesto fue un producto inesperado, debido a que por omisión no se adicionó trietilamina para desprotonar al grupo $-OH$ del ligante. En este caso se observó un comportamiento totalmente distinto, ya que este producto presentó una marcada diferencia en la solubilidad en comparación con los compuestos preparados con anterioridad.

Se pesaron 107mg (0.282mmol) de ligante HL^a , se colocaron en un matraz Schlenk de 50mL y se disolvieron 136mg (0.141mmol) en 35mL de THF previamente burbujeado con N_2 . Bajo condiciones anaerobias, la disolución se transfirió a otro matraz que contenía 0.1360g (0.142mmol) de $RuCl_2(PPh_3)_3$. Después de 2 horas se empezó a observar la formación de un precipitado amarillo; al cabo de 4 horas la mezcla de reacción se filtró por vacío y se lavó con

THF frío. El producto se secó por vacío obteniéndose 80.6mg (0.1084 mmol) de un polvo color beige, con un rendimiento del 76.87%. ($C_{35}H_{34}N_3O_3RuP_2Cl_2$) { %C: 52.26, %H: 4.70, %N: 5.34} (Uv-Vis: $\lambda_1=241$, $\lambda_2=326$, $\lambda_3=382$)

Síntesis de complejos de Rutenio con ligante HL^b.

Síntesis de RuL^bCl(PPh₃)₂ (ML^b)

Se pesaron 0.1029g (0.262mmol) de ligante HL^b, se disolvieron en 40mL THF desoxigenado, posteriormente se adicionaron 36.5 μ L de Et₃N. La disolución resultante se transfiere lentamente a otro matraz Schlenk con 0.2528g (0.263mmol) de RuCl₂(PPh₃)₃. Se dejó en agitación durante 3 horas, observándose una disolución color rojo-vino. Transcurrido este tiempo la disolución se filtra y evaporando el disolvente. El producto remanente se redisolvió en 10mL de CH₂Cl₂, repitiendo la filtración. Por último, se evaporó el disolvente hasta la sequedad, se agrega hexano (15 mL) y se sónica durante unos minutos, obteniéndose un polvo fino de color rojo. Esta sustancia se filtra por vacío y lavado con MeOH frío. Se obtuvieron 0.148g(0.141mmol) de un polvo rojo con un rendimiento del 53.78% de conversión. ($C_{58}H_{50}N_2O_3RuP_3Cl$) { %C: 66.83, %H: 5.09, % N:2.52} (Uv-Vis: $\lambda_1=252$, $\lambda_2=325$, $\lambda_3=385$). El compuesto ML² con MeCN coordinado se obtuvo a partir del producto anterior ya aislado, disolviéndolo en la mínima cantidad de acetonitrilo, para su posterior recristalización con éter etílico, el cual precipita (formando un sólido cristalino rojo) el cual se filtra por vacío.

Síntesis M(L^b)₂.

Se empleó la misma metodología de obtención y de purificación que el complejo anterior. Se pesaron 0.134g (0.14mmol) de RuCl₂(PPh₃)₃, 0.11g (0.28mmol) de ligante HL^b, con la adición de 39 μ l(0.28mmol) de Et₃N. Obteniéndose 0.089g (0.101mmol) del complejo (color violeta) con un rendimiento del 72.33%. { $C_{44}H_{40}N_4O_6RuP_2$ } (%C: 62.07, %H: 4.56, %N: 4.72.), Uv-Vis: $\lambda_1=238$ nm, $\lambda_2=320$ nm, $\lambda_3=408$ nm.

Datos cristalográficos y refinamiento para la estructura ML^a

Fórmula empírica	C43 H39 Cl N4 O3 P2 Ru		
Peso Fórmula	858.24		
Temperatura	293(2) K		
Longitud de onda ($\lambda_{Mo K\alpha}$)	0.71073 Å		
Sistema cristalino	Triclinic		
Grupo espacial	P-1		
Dimensiones de la celda unitaria	a = 10.1147(4) Å	$\alpha = 83.692(4)^\circ$.	
	b = 12.7708(7) Å	$\beta = 73.170(4)^\circ$.	
	c = 16.5487(8) Å	$\gamma = 70.094(4)^\circ$.	
Volumen	1923.68(16) Å ³		
Z	2		
Densidad (calculada)	1.482 Mg/m ³		
Coefficiente de absorción	0.606 mm ⁻¹		
F(000)	880		
Intervalo del ángulo θ empleado en la adquisición de datos	3.61 to 26.10°.		
Intervalo de índices	-12<=h<=9, -14<=k<=15, -20<=l<=20		
Reflexiones colectadas	13911		
Reflexiones independientes	7599 [R(int) = 0.0193]		
Completez a $\theta = 26.10^\circ$	99.1 %		
Método de refinamiento de datos	Full-matrix least-squares on F ²		
Datos/restricciones/parámetros	7599 / 0 / 489		
Bondad del ajuste de F ²	1.110		
Índices finales de R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0671		
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0689		
Densidad residual (máximo y mínimo)	0.551	and	-0.394 e.Å ⁻³ .

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para ML^a . $U(\text{eq})$ está definido como un tercio de la traza del tensor U^{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(1)	7942(2)	7636(2)	5874(1)	18(1)	C(28)	4571(2)	10357(2)	6790(1)	15(1)
C(2)	8533(2)	8241(2)	5158(1)	23(1)	C(29)	5922(2)	10408(2)	6815(1)	21(1)
C(3)	9882(2)	7785(2)	4617(1)	28(1)	C(30)	6572(2)	11102(2)	6263(1)	28(1)
C(4)	10734(2)	6700(2)	4777(1)	28(1)	C(31)	5896(3)	11738(2)	5673(1)	31(1)
C(5)	10226(2)	6080(2)	5461(1)	26(1)	C(32)	4558(3)	11711(2)	5645(1)	31(1)
C(6)	8838(2)	6522(2)	6020(1)	21(1)	C(33)	3884(2)	11030(2)	6213(1)	24(1)
C(7)	8361(2)	5787(2)	6683(1)	21(1)	C(34)	3075(2)	10274(2)	8492(1)	14(1)
C(8)	6865(2)	5093(2)	7830(1)	22(1)	C(35)	2027(2)	11330(2)	8485(1)	17(1)
C(9)	6138(2)	5502(2)	8727(1)	20(1)	C(36)	1454(2)	11990(2)	9196(1)	20(1)
C(10)	3997(2)	7259(2)	9789(1)	15(1)	C(37)	1928(2)	11612(2)	9919(1)	22(1)
C(11)	5025(2)	7425(2)	10129(1)	17(1)	C(38)	2998(2)	10587(2)	9921(1)	19(1)
C(12)	4633(2)	7785(2)	10948(1)	20(1)	C(39)	3574(2)	9921(2)	9208(1)	17(1)
C(13)	3220(2)	7977(2)	11451(1)	24(1)	C(40)	4062(2)	6583(2)	6473(1)	24(1)
C(14)	2182(2)	7834(2)	11119(1)	27(1)	C(41)	3333(3)	6078(2)	6064(2)	45(1)
C(15)	2562(2)	7489(2)	10297(1)	22(1)	C(42)	3766(3)	3457(3)	7301(2)	47(1)
C(16)	3087(2)	6208(2)	8728(1)	17(1)	C(43)	2384(3)	3645(2)	7126(2)	44(1)
C(17)	2961(3)	5245(2)	9177(1)	27(1)	N(1)	7147(2)	6021(1)	7272(1)	17(1)
C(18)	1797(3)	4874(2)	9225(2)	33(1)	N(2)	12175(2)	6217(2)	4218(1)	36(1)
C(19)	751(3)	5458(2)	8809(2)	29(1)	N(3)	4540(2)	7006(1)	6832(1)	17(1)
C(20)	837(2)	6427(2)	8374(1)	23(1)	N(4)	1285(3)	3772(2)	7003(2)	70(1)
C(21)	1989(2)	6803(2)	8341(1)	21(1)	O(1)	6644(1)	8121(1)	6328(1)	18(1)
C(22)	2176(2)	9459(2)	7268(1)	14(1)	O(2)	12968(2)	5307(2)	4405(1)	46(1)
C(23)	2307(2)	9208(2)	6443(1)	19(1)	O(3)	12565(2)	6740(2)	3564(1)	50(1)
C(24)	1120(2)	9099(2)	6232(1)	23(1)	P(1)	4552(1)	6761(1)	8702(1)	13(1)
C(25)	-185(2)	9214(2)	6845(1)	24(1)	P(2)	3826(1)	9398(1)	7552(1)	12(1)
C(26)	-329(2)	9467(2)	7662(1)	22(1)	Cl(1)	7047(1)	8072(1)	8152(1)	17(1)
C(27)	841(2)	9601(2)	7872(1)	16(1)					

Longitudes de enlace de ML^a

enlace	Distancia [Å]	enlace	Distancia [Å]	enlace	Distancia [Å]
C(1)-O(1)	1.284(2)	C(16)-C(17)	1.390(3)	C(32)-C(33)	1.399(3)
C(1)-C(2)	1.436(3)	C(16)-C(21)	1.397(3)	C(32)-H(32)	0.93
C(1)-C(6)	1.441(3)	C(16)-P(1)	1.8339(19)	C(33)-H(33)	0.93
C(2)-C(3)	1.367(3)	C(17)-C(18)	1.391(3)	C(34)-C(39)	1.390(3)
C(2)-H(2)	0.93	C(17)-H(17)	0.93	C(34)-C(35)	1.405(3)
C(3)-C(4)	1.404(4)	C(18)-C(19)	1.386(3)	C(34)-P(2)	1.8357(19)
C(3)-H(3)	0.93	C(18)-H(18)	0.93	C(35)-C(36)	1.385(3)
C(4)-C(5)	1.385(3)	C(19)-C(20)	1.377(3)	C(35)-H(35)	0.93
C(4)-N(2)	1.447(3)	C(19)-H(19)	0.93	C(36)-C(37)	1.393(3)
C(5)-C(6)	1.404(3)	C(20)-C(21)	1.389(3)	C(36)-H(36)	0.93
C(5)-H(5)	0.93	C(20)-H(20)	0.93	C(37)-C(38)	1.387(3)
C(6)-C(7)	1.446(3)	C(21)-H(21)	0.93	C(37)-H(37)	0.93
C(7)-N(1)	1.292(3)	C(22)-C(23)	1.394(3)	C(38)-C(39)	1.393(3)
C(7)-H(7)	0.93	C(22)-C(27)	1.396(3)	C(38)-H(38)	0.93
C(8)-N(1)	1.475(3)	C(22)-P(2)	1.8363(19)	C(39)-H(39)	0.93
C(8)-C(9)	1.515(3)	C(23)-C(24)	1.396(3)	C(40)-N(3)	1.138(3)
C(8)-H(8A)	0.97	C(23)-H(23)	0.93	C(40)-C(41)	1.457(3)
C(8)-H(8B)	0.97	C(24)-C(25)	1.385(3)	C(41)-H(41A)	0.96
C(9)-P(1)	1.851(2)	C(24)-H(24)	0.93	C(41)-H(41B)	0.96
C(9)-H(9A)	0.97	C(25)-C(26)	1.379(3)	C(41)-H(41C)	0.96
C(9)-H(9B)	0.97	C(25)-H(25)	0.93	C(42)-C(43)	1.444(4)
C(10)-C(15)	1.399(3)	C(26)-C(27)	1.392(3)	C(42)-H(42A)	0.96
C(10)-C(11)	1.399(3)	C(26)-H(26)	0.93	C(42)-H(42B)	0.96
C(10)-P(1)	1.8380(19)	C(27)-H(27)	0.93	C(42)-H(42C)	0.96
C(11)-C(12)	1.381(3)	C(28)-C(33)	1.390(3)	C(43)-N(4)	1.142(4)
C(11)-H(11)	0.93	C(28)-C(29)	1.403(3)	N(1)-Ru(1)	2.1024(16)
C(12)-C(13)	1.383(3)	C(28)-P(2)	1.8424(19)	N(2)-O(2)	1.234(3)
C(12)-H(12)	0.93	C(29)-C(30)	1.387(3)	N(2)-O(3)	1.243(3)
C(13)-C(14)	1.386(3)	C(29)-H(29)	0.93	N(3)-Ru(1)	1.9953(16)
C(13)-H(13)	0.93	C(30)-C(31)	1.383(3)	O(1)-Ru(1)	2.1004(13)
C(14)-C(15)	1.380(3)	C(30)-H(30)	0.93	P(1)-Ru(1)	2.2839(5)
C(14)-H(14)	0.93	C(31)-C(32)	1.379(3)	P(2)-Ru(1)	2.3532(5)
C(15)-H(15)	0.93	C(31)-H(31)	0.93	Cl(1)-Ru(1)	2.4078(5)

Ángulos de enlace del complejo ML^a.

Enlace	Ángulo[°]	Enlace	Ángulo[°]	Enlace	Ángulo[°]
O(1)-C(1)-C(2)	117.51(19)	C(12)-C(13)-H(13)	120.3	C(22)-C(27)-H(27)	119.6
O(1)-C(1)-C(6)	124.85(18)	C(14)-C(13)-H(13)	120.3	C(33)-C(28)-C(29)	118.77(18)
C(2)-C(1)-C(6)	117.63(18)	C(15)-C(14)-C(13)	120.2(2)	C(33)-C(28)-P(2)	124.81(15)
C(3)-C(2)-C(1)	122.1(2)	C(15)-C(14)-H(14)	119.9	C(29)-C(28)-P(2)	116.41(15)
C(3)-C(2)-H(2)	119	C(13)-C(14)-H(14)	119.9	C(30)-C(29)-C(28)	120.5(2)
C(1)-C(2)-H(2)	119	C(14)-C(15)-C(10)	121.02(19)	C(30)-C(29)-H(29)	119.7
C(2)-C(3)-C(4)	119.1(2)	C(14)-C(15)-H(15)	119.5	C(28)-C(29)-H(29)	119.7
C(2)-C(3)-H(3)	120.5	C(10)-C(15)-H(15)	119.5	C(31)-C(30)-C(29)	119.9(2)
C(4)-C(3)-H(3)	120.5	C(17)-C(16)-C(21)	117.68(18)	C(31)-C(30)-H(30)	120.1
C(5)-C(4)-C(3)	121.4(2)	C(17)-C(16)-P(1)	122.14(16)	C(29)-C(30)-H(30)	120.1
C(5)-C(4)-N(2)	119.1(2)	C(21)-C(16)-P(1)	120.01(15)	C(32)-C(31)-C(30)	120.5(2)
C(3)-C(4)-N(2)	119.5(2)	C(16)-C(17)-C(18)	121.1(2)	C(32)-C(31)-H(31)	119.8
C(4)-C(5)-C(6)	120.8(2)	C(16)-C(17)-H(17)	119.4	C(30)-C(31)-H(31)	119.8
C(4)-C(5)-H(5)	119.6	C(18)-C(17)-H(17)	119.4	C(31)-C(32)-C(33)	119.8(2)
C(6)-C(5)-H(5)	119.6	C(19)-C(18)-C(17)	119.9(2)	C(31)-C(32)-H(32)	120.1
C(5)-C(6)-C(1)	119.1(2)	C(19)-C(18)-H(18)	120	C(33)-C(32)-H(32)	120.1
C(5)-C(6)-C(7)	116.8(2)	C(17)-C(18)-H(18)	120	C(28)-C(33)-C(32)	120.4(2)
C(1)-C(6)-C(7)	123.99(18)	C(20)-C(19)-C(18)	119.9(2)	C(28)-C(33)-H(33)	119.8
N(1)-C(7)-C(6)	127.4(2)	C(20)-C(19)-H(19)	120	C(32)-C(33)-H(33)	119.8
N(1)-C(7)-H(7)	116.3	C(18)-C(19)-H(19)	120	C(39)-C(34)-C(35)	119.13(18)
C(6)-C(7)-H(7)	116.3	C(19)-C(20)-C(21)	119.8(2)	C(39)-C(34)-P(2)	120.63(15)
N(1)-C(8)-C(9)	109.52(16)	C(19)-C(20)-H(20)	120.1	C(35)-C(34)-P(2)	120.19(15)
N(1)-C(8)- H(8A)	109.8	C(21)-C(20)-H(20)	120.1	C(36)-C(35)-C(34)	120.30(19)
C(9)-C(8)- H(8A)	109.8	C(20)-C(21)-C(16)	121.44(19)	C(36)-C(35)-H(35)	119.9
N(1)-C(8)- H(8B)	109.8	C(20)-C(21)-H(21)	119.3	C(34)-C(35)-H(35)	119.9
C(9)-C(8)- H(8B)	109.8	C(16)-C(21)-H(21)	119.3	C(35)-C(36)-C(37)	120.00(19)
H(8A)-C(8)- H(8B)	108.2	C(23)-C(22)-C(27)	118.77(17)	C(35)-C(36)-H(36)	120
C(8)-C(9)-P(1)	107.61(14)	C(23)-C(22)-P(2)	118.65(14)	C(37)-C(36)-H(36)	120
C(8)-C(9)- H(9A)	110.2	C(27)-C(22)-P(2)	122.03(15)	C(38)-C(37)-C(36)	120.06(19)
P(1)-C(9)- H(9A)	110.2	C(22)-C(23)-C(24)	120.26(19)	C(38)-C(37)-H(37)	120
C(8)-C(9)- H(9B)	110.2	C(22)-C(23)-H(23)	119.9	C(36)-C(37)-H(37)	120
P(1)-C(9)- H(9B)	110.2	C(24)-C(23)-H(23)	119.9	C(37)-C(38)-C(39)	119.99(19)
H(9A)-C(9)- H(9B)	108.5	C(25)-C(24)-C(23)	120.14(19)	C(37)-C(38)-H(38)	120
C(15)-C(10)- C(11)	118.00(18)	C(25)-C(24)-H(24)	119.9	C(39)-C(38)-H(38)	120

C(15)-C(10)-P(1)	122.16(15)	C(23)-C(24)-H(24)	119.9	C(34)-C(39)-C(38)	120.45(19)
C(11)-C(10)-P(1)	119.84(14)	C(26)-C(25)-C(24)	120.10(18)	C(34)-C(39)-H(39)	119.8
C(12)-C(11)-C(10)	120.69(18)	C(26)-C(25)-H(25)	120	C(38)-C(39)-H(39)	119.8
C(12)-C(11)-H(11)	119.7	C(24)-C(25)-H(25)	120	N(3)-C(40)-C(41)	175.2(3)
C(10)-C(11)-H(11)	119.7	C(25)-C(26)-C(27)	120.00(19)	C(40)-C(41)-H(41A)	109.5
C(11)-C(12)-C(13)	120.56(19)	C(25)-C(26)-H(26)	120	C(40)-C(41)-H(41B)	109.5
C(11)-C(12)-H(12)	119.7	C(27)-C(26)-H(26)	120	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5
C(13)-C(12)-H(12)	119.7	C(26)-C(27)-C(22)	120.71(19)	C(40)-C(41)-H(41C)	109.5
C(12)-C(13)-C(14)	119.48(19)	C(26)-C(27)-H(27)	119.6	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5
H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5	C(1)-O(1)-Ru(1)	128.44(13)	O(1)-Ru(1)-N(1)	87.89(6)
C(43)-C(42)-H(42A)	109.5	C(16)-P(1)-C(10)	100.95(9)	N(3)-Ru(1)-P(1)	91.77(5)
C(43)-C(42)-H(42B)	109.5	C(16)-P(1)-C(9)	104.04(9)	O(1)-Ru(1)-P(1)	171.61(4)
H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5	C(10)-P(1)-C(9)	101.54(9)	N(1)-Ru(1)-P(1)	83.72(5)
C(43)-C(42)-H(42C)	109.5	C(16)-P(1)-Ru(1)	118.57(7)	N(3)-Ru(1)-P(2)	93.39(5)
H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5	C(10)-P(1)-Ru(1)	128.04(6)	O(1)-Ru(1)-P(2)	85.09(4)
H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5	C(9)-P(1)-Ru(1)	100.06(7)	N(1)-Ru(1)-P(2)	172.92(5)
N(4)-C(43)-C(42)	178.1(3)	C(34)-P(2)-C(22)	102.46(9)	P(1)-Ru(1)-P(2)	103.297(18)
C(7)-N(1)-C(8)	116.78(17)	C(34)-P(2)-C(28)	98.93(9)	N(3)-Ru(1)-Cl(1)	170.85(5)
C(7)-N(1)-Ru(1)	126.01(15)	C(22)-P(2)-C(28)	103.91(9)	O(1)-Ru(1)-Cl(1)	88.46(4)
C(8)-N(1)-Ru(1)	117.18(12)	C(34)-P(2)-Ru(1)	124.11(7)	N(1)-Ru(1)-Cl(1)	86.30(4)
O(2)-N(2)-O(3)	122.6(2)	C(22)-P(2)-Ru(1)	112.85(6)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	91.033(17)
O(2)-N(2)-C(4)	119.0(2)	C(28)-P(2)-Ru(1)	112.06(7)	P(2)-Ru(1)-Cl(1)	94.440(17)
O(3)-N(2)-C(4)	118.4(2)	N(3)-Ru(1)-O(1)	87.50(6)		
C(40)-N(3)-Ru(1)	173.96(17)	N(3)-Ru(1)-N(1)	85.35(6)		

Datos cristalográficos y refinamiento para la estructura ML^b.

Fórmula empírica	C48 H47 Cl N6 O3 P2 Ru
Peso Fórmula	954.38
Temperatura	130(2) K
Longitud de onda ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha}$)	1.54184 Å
Sistema cristalino	Triclinic
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unitaria	a = 10.2879(6) Å α = 108.442(6)°. b = 12.2410(8) Å β = 94.616(5)°. c = 19.1690(12) Å γ = 100.788(5)°.
Volumen	2224.2(2) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1.425 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.478 mm ⁻¹
F(000)	984
Intervalo del ángulo θ empleado en la adquisición de datos	3.91 to 68.11°.
Intervalo de índices	-12<=h<=10, -14<=k<=14, -20<=l<=23
Reflexiones colectadas	15539
Reflexiones independientes	8082 [R(int) = 0.0575]
Completez a $\theta = 68.11^\circ$	99.6 %
Corrección de absorción	Analytical
Transmisión de máximos y mínimos	0.584 and 0.299
Método de refinamiento de datos	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/restricciones/parámetros	8082 / 0 / 554
Bondad del ajuste de F ²	1.009
Índices finales de R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0475, wR2 = 0.1149
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.0671, wR2 = 0.1220
Densidad residual (máximo y mínimo)	1.272 and -1.023 e.Å ⁻³

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para ML^b . $U(\text{eq})$ está definido como un tercio de la traza del tensor U^{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(1)	5523(4)	2824(3)	5894(2)	19(1)	C(32)	7553(7)	8617(4)	9954(3)	55(2)
C(2)	4771(4)	1680(4)	5803(2)	25(1)	C(33)	6306(7)	8069(4)	9546(3)	50(2)
C(3)	4003(4)	959(4)	5143(2)	24(1)	C(34)	6098(5)	6962(4)	9005(2)	32(1)
C(4)	3973(4)	1373(4)	4543(2)	24(1)	C(35)	5248(4)	4225(4)	8245(2)	23(1)
C(5)	4698(4)	2478(4)	4602(2)	25(1)	C(36)	5125(4)	4176(4)	8957(2)	28(1)
C(6)	5455(4)	3224(3)	5269(2)	21(1)	C(37)	3987(4)	3497(4)	9084(3)	34(1)
C(7)	6242(4)	4345(4)	5271(2)	21(1)	C(38)	2960(4)	2865(4)	8503(2)	33(1)
C(8)	7783(4)	6172(4)	5660(2)	23(1)	C(39)	3070(4)	2918(4)	7801(3)	34(1)
C(9)	9243(4)	6047(4)	5683(2)	28(1)	C(40)	4212(4)	3598(4)	7674(2)	25(1)
C(10)	9954(4)	6306(4)	6462(2)	28(1)	C(41)	8117(5)	9187(4)	8247(2)	34(1)
C(11)	10480(4)	5881(4)	7807(2)	24(1)	C(42)	7814(4)	7944(4)	7766(2)	24(1)
C(12)	10861(5)	7101(4)	8164(3)	36(1)	C(43)	5379(6)	1141(5)	8039(4)	62(2)
C(13)	11756(5)	7582(4)	8818(3)	42(1)	C(44)	5722(7)	956(5)	8744(4)	64(2)
C(14)	12287(4)	6851(5)	9130(3)	40(1)	C(45)	3786(7)	8143(5)	7355(5)	95(3)
C(15)	11921(4)	5651(5)	8779(2)	36(1)	C(46)	3379(8)	8546(8)	6723(6)	89(3)
C(16)	11030(4)	5161(4)	8129(2)	28(1)	C(47)	477(7)	9824(7)	6527(4)	73(2)
C(17)	9902(4)	3962(3)	6408(2)	20(1)	C(48)	886(6)	9866(5)	7271(4)	53(1)
C(18)	11277(4)	4035(4)	6408(2)	25(1)	O(1)	6257(3)	3415(2)	6527(1)	20(1)
C(19)	11731(4)	3075(4)	5981(2)	26(1)	O(2)	2602(4)	-388(3)	3787(2)	50(1)
C(20)	10841(4)	2052(4)	5540(2)	30(1)	O(3)	3194(4)	970(3)	3305(2)	47(1)
C(21)	9478(4)	1985(4)	5528(2)	32(1)	Cl(1)	4741(1)	5493(1)	6766(1)	25(1)
C(22)	9014(4)	2938(4)	5966(2)	26(1)	P(1)	9290(1)	5257(1)	6934(1)	19(1)
C(23)	7923(4)	4110(3)	8366(2)	19(1)	P(2)	6873(1)	5012(1)	8096(1)	18(1)
C(24)	8113(4)	3140(4)	7801(2)	23(1)	N(1)	6972(3)	5190(3)	5831(2)	19(1)
C(25)	8803(4)	2347(4)	7959(2)	28(1)	N(2)	7600(3)	6986(3)	7418(2)	21(1)
C(26)	9313(4)	2526(4)	8680(2)	30(1)	N(3)	3215(4)	605(3)	3841(2)	35(1)
C(27)	9132(4)	3490(4)	9257(2)	30(1)	N(4)	6006(7)	807(6)	9288(4)	88(2)
C(28)	8436(4)	4273(4)	9102(2)	24(1)	N(5)	3102(9)	8921(11)	6251(5)	137(4)
C(29)	7162(4)	6404(3)	8869(2)	26(1)	N(6)	1217(6)	9876(5)	7860(3)	67(2)
C(30)	8432(5)	6986(4)	9263(2)	34(1)	Ru(1)	7047(1)	5212(1)	6935(1)	17(1)
C(31)	8614(6)	8090(4)	9803(3)	48(1)					

Longitudes de enlace del complejo ML^b

Enlace	Distancia [Å]	Enlace	Distancia [Å]	Enlace	Distancia [Å]
C(1)-O(1)	1.287(4)	C(17)-P(1)	1.841(4)	C(36)-H(36)	0.95
C(1)-C(2)	1.418(6)	C(18)-C(19)	1.388(6)	C(37)-C(38)	1.384(7)
C(1)-C(6)	1.433(5)	C(18)-H(18)	0.95	C(37)-H(37)	0.95
C(2)-C(3)	1.370(5)	C(19)-C(20)	1.377(6)	C(38)-C(39)	1.381(6)
C(2)-H(2)	0.95	C(19)-H(19)	0.95	C(38)-H(38)	0.95
C(3)-C(4)	1.396(6)	C(20)-C(21)	1.386(6)	C(39)-C(40)	1.393(6)
C(3)-H(3)	0.95	C(20)-H(20)	0.95	C(39)-H(39)	0.95
C(4)-C(5)	1.383(6)	C(21)-C(22)	1.396(6)	C(40)-H(40)	0.95
C(4)-N(3)	1.435(5)	C(21)-H(21)	0.95	C(41)-C(42)	1.468(6)
C(5)-C(6)	1.382(5)	C(22)-H(22)	0.95	C(41)-H(41A)	0.98
C(5)-H(5)	0.95	C(23)-C(24)	1.388(5)	C(41)-H(41B)	0.98
C(6)-C(7)	1.455(6)	C(23)-C(28)	1.405(5)	C(41)-H(41C)	0.98
C(7)-N(1)	1.289(5)	C(23)-P(2)	1.837(4)	C(42)-N(2)	1.119(5)
C(7)-H(7)	0.95	C(24)-C(25)	1.395(6)	C(43)-C(44)	1.466(10)
C(8)-N(1)	1.472(5)	C(24)-H(24)	0.95	C(43)-H(43A)	0.98
C(8)-C(9)	1.536(5)	C(25)-C(26)	1.372(6)	C(43)-H(43B)	0.98
C(8)-H(8A)	0.99	C(25)-H(25)	0.95	C(43)-H(43C)	0.98
C(8)-H(8B)	0.99	C(26)-C(27)	1.392(6)	C(44)-N(4)	1.139(9)
C(9)-C(10)	1.517(6)	C(26)-H(26)	0.95	C(45)-C(46)	1.503(12)
C(9)-H(9A)	0.99	C(27)-C(28)	1.386(6)	C(45)-H(45A)	0.98
C(9)-H(9B)	0.99	C(27)-H(27)	0.95	C(45)-H(45B)	0.98
C(10)-P(1)	1.855(4)	C(28)-H(28)	0.95	C(45)-H(45C)	0.98
C(10)-H(10A)	0.99	C(29)-C(30)	1.392(6)	C(46)-N(5)	1.176(12)
C(10)-H(10B)	0.99	C(29)-C(34)	1.394(6)	C(47)-C(48)	1.436(9)
C(11)-C(12)	1.394(6)	C(29)-P(2)	1.826(4)	C(47)-H(47A)	0.98
C(11)-C(16)	1.397(6)	C(30)-C(31)	1.388(6)	C(47)-H(47B)	0.98
C(11)-P(1)	1.843(4)	C(30)-H(30)	0.95	C(47)-H(47C)	0.98
C(12)-C(13)	1.382(6)	C(31)-C(32)	1.374(8)	C(48)-N(6)	1.148(8)
C(12)-H(12)	0.95	C(31)-H(31)	0.95	O(1)-Ru(1)	2.062(3)
C(13)-C(14)	1.388(7)	C(32)-C(33)	1.376(9)	O(2)-N(3)	1.228(5)
C(13)-H(13)	0.95	C(32)-H(32)	0.95	O(3)-N(3)	1.243(5)
C(14)-C(15)	1.371(7)	C(33)-C(34)	1.388(6)	Cl(1)-Ru(1)	2.4711(9)
C(14)-H(14)	0.95	C(33)-H(33)	0.95	P(1)-Ru(1)	2.2980(9)
C(15)-C(16)	1.375(6)	C(34)-H(34)	0.95	P(2)-Ru(1)	2.3318(10)
C(15)-H(15)	0.95	C(35)-C(40)	1.377(6)	N(1)-Ru(1)	2.103(3)
C(16)-H(16)	0.95	C(35)-C(36)	1.400(5)	N(2)-Ru(1)	2.019(3)
C(17)-C(22)	1.378(6)	C(35)-P(2)	1.857(4)		
C(17)-C(18)	1.401(5)	C(36)-C(37)	1.390(6)		

Ángulos de enlace del complejo ML^b.

Enlace	Ángulo[°]	Enlace	Ángulo[°]	Enlace	Ángulo[°]
O(1)-C(1)-C(2)	117.5(3)	C(12)-C(11)-P(1)	120.1(3)	C(25)-C(24)-H(24)	119.5
O(1)-C(1)-C(6)	124.6(4)	C(16)-C(11)-P(1)	121.8(3)	C(26)-C(25)-C(24)	119.9(4)
C(2)-C(1)-C(6)	117.9(3)	C(13)-C(12)- C(11)	120.8(5)	C(26)-C(25)-H(25)	120.1
C(3)-C(2)-C(1)	122.2(4)	C(13)-C(12)- H(12)	119.6	C(24)-C(25)-H(25)	120.1
C(3)-C(2)-H(2)	118.9	C(11)-C(12)- H(12)	119.6	C(25)-C(26)-C(27)	120.3(4)
C(1)-C(2)-H(2)	118.9	C(12)-C(13)- C(14)	120.1(5)	C(25)-C(26)-H(26)	119.9
C(2)-C(3)-C(4)	118.3(4)	C(12)-C(13)- H(13)	119.9	C(27)-C(26)-H(26)	119.9
C(2)-C(3)-H(3)	120.8	C(14)-C(13)- H(13)	119.9	C(28)-C(27)-C(26)	120.0(4)
C(4)-C(3)-H(3)	120.8	C(15)-C(14)- C(13)	119.3(4)	C(28)-C(27)-H(27)	120
C(5)-C(4)-C(3)	121.7(4)	C(15)-C(14)- H(14)	120.4	C(26)-C(27)-H(27)	120
C(5)-C(4)-N(3)	119.5(4)	C(13)-C(14)- H(14)	120.4	C(27)-C(28)-C(23)	120.4(4)
C(3)-C(4)-N(3)	118.7(4)	C(14)-C(15)- C(16)	121.2(5)	C(27)-C(28)-H(28)	119.8
C(6)-C(5)-C(4)	120.5(4)	C(14)-C(15)- H(15)	119.4	C(23)-C(28)-H(28)	119.8
C(6)-C(5)-H(5)	119.7	C(16)-C(15)- H(15)	119.4	C(30)-C(29)-C(34)	119.4(4)
C(4)-C(5)-H(5)	119.7	C(15)-C(16)- C(11)	120.5(4)	C(30)-C(29)-P(2)	122.0(3)
C(5)-C(6)-C(1)	119.4(4)	C(15)-C(16)- H(16)	119.7	C(34)-C(29)-P(2)	118.1(3)
C(5)-C(6)-C(7)	116.9(4)	C(11)-C(16)- H(16)	119.7	C(31)-C(30)-C(29)	119.7(5)
C(1)-C(6)-C(7)	123.5(3)	C(22)-C(17)- C(18)	119.0(4)	C(31)-C(30)-H(30)	120.2
N(1)-C(7)-C(6)	127.6(4)	C(22)-C(17)-P(1)	120.5(3)	C(29)-C(30)-H(30)	120.2
N(1)-C(7)-H(7)	116.2	C(18)-C(17)-P(1)	120.3(3)	C(32)-C(31)-C(30)	120.7(5)
C(6)-C(7)-H(7)	116.2	C(19)-C(18)- C(17)	120.1(4)	C(32)-C(31)-H(31)	119.7
N(1)-C(8)-C(9)	109.2(3)	C(19)-C(18)- H(18)	119.9	C(30)-C(31)-H(31)	119.7
N(1)-C(8)-H(8A)	109.8	C(17)-C(18)- H(18)	119.9	C(31)-C(32)-C(33)	119.9(5)
C(9)-C(8)-H(8A)	109.8	C(20)-C(19)- C(18)	120.7(4)	C(31)-C(32)-H(32)	120.1
N(1)-C(8)-H(8B)	109.8	C(20)-C(19)- H(19)	119.7	C(33)-C(32)-H(32)	120.1
C(9)-C(8)-H(8B)	109.8	C(18)-C(19)- H(19)	119.7	C(32)-C(33)-C(34)	120.4(5)
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.3	C(19)-C(20)- C(21)	119.4(4)	C(32)-C(33)-H(33)	119.8
C(10)-C(9)-C(8)	113.6(3)	C(19)-C(20)- H(20)	120.3	C(34)-C(33)-H(33)	119.8

C(10)-C(9)-H(9A)	108.8	C(21)-C(20)-H(20)	120.3	C(33)-C(34)-C(29)	119.9(5)
C(8)-C(9)-H(9A)	108.8	C(20)-C(21)-C(22)	120.3(4)	C(33)-C(34)-H(34)	120.1
C(10)-C(9)-H(9B)	108.8	C(20)-C(21)-H(21)	119.9	C(29)-C(34)-H(34)	120.1
C(8)-C(9)-H(9B)	108.8	C(22)-C(21)-H(21)	119.9	C(40)-C(35)-C(36)	118.7(4)
H(9A)-C(9)-H(9B)	107.7	C(17)-C(22)-C(21)	120.4(4)	C(40)-C(35)-P(2)	122.9(3)
C(9)-C(10)-P(1)	115.3(3)	C(17)-C(22)-H(22)	119.8	C(36)-C(35)-P(2)	118.1(3)
C(9)-C(10)-H(10A)	108.4	C(21)-C(22)-H(22)	119.8	C(37)-C(36)-C(35)	120.7(4)
P(1)-C(10)-H(10A)	108.4	C(24)-C(23)-C(28)	118.5(4)	N(2)-Ru(1)-O(1)	171.81(11)
C(9)-C(10)-H(10B)	108.4	C(24)-C(23)-P(2)	116.7(3)	N(2)-Ru(1)-N(1)	96.25(13)
P(1)-C(10)-H(10B)	108.4	C(28)-C(23)-P(2)	124.6(3)	O(1)-Ru(1)-N(1)	88.45(11)
H(10A)-C(10)-H(10B)	107.5	C(23)-C(24)-C(25)	120.9(4)	N(2)-Ru(1)-P(1)	86.29(9)
C(12)-C(11)-C(16)	118.1(4)	C(23)-C(24)-H(24)	119.5	O(1)-Ru(1)-P(1)	100.71(8)
C(39)-C(38)-C(37)	119.7(4)	H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5	N(1)-Ru(1)-P(1)	86.83(9)
C(39)-C(38)-H(38)	120.1	C(46)-C(45)-H(45C)	109.5	N(2)-Ru(1)-P(2)	90.26(9)
C(37)-C(38)-H(38)	120.1	H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5	O(1)-Ru(1)-P(2)	84.55(7)
C(38)-C(39)-C(40)	120.3(4)	H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5	N(1)-Ru(1)-P(2)	171.95(9)
C(38)-C(39)-H(39)	119.9	N(5)-C(46)-C(45)	176.3(12)	P(1)-Ru(1)-P(2)	98.34(4)
C(40)-C(39)-H(39)	119.9	C(48)-C(47)-H(47A)	109.5	N(2)-Ru(1)-Cl(1)	86.10(9)
C(35)-C(40)-C(39)	120.7(4)	C(48)-C(47)-H(47B)	109.5	O(1)-Ru(1)-Cl(1)	87.86(8)
C(35)-C(40)-H(40)	119.6	H(47A)-C(47)-H(47B)	109.5	N(1)-Ru(1)-Cl(1)	82.56(9)
C(39)-C(40)-H(40)	119.6	C(48)-C(47)-H(47C)	109.5	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	166.19(3)
C(42)-C(41)-H(41A)	109.5	H(47A)-C(47)-H(47C)	109.5	P(2)-Ru(1)-Cl(1)	93.20(3)
C(42)-C(41)-H(41B)	109.5	H(47B)-C(47)-H(47C)	109.5	C(11)-P(1)-C(10)	99.33(19)
H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5	N(6)-C(48)-C(47)	178.6(7)	C(17)-P(1)-Ru(1)	122.12(13)
C(42)-C(41)-H(41C)	109.5	C(1)-O(1)-Ru(1)	126.6(2)	C(11)-P(1)-Ru(1)	120.99(12)
H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5	C(17)-P(1)-C(11)	102.90(18)	C(10)-P(1)-Ru(1)	107.36(13)
H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5	C(17)-P(1)-C(10)	99.87(18)	C(29)-P(2)-Ru(1)	114.76(13)
N(2)-C(42)-C(41)	177.7(4)	C(37)-C(36)-H(36)	119.6	C(23)-P(2)-Ru(1)	115.93(12)

C(44)-C(43)- H(43A)	109.5	C(35)-C(36)- H(36)	119.6	C(35)-P(2)-Ru(1)	118.48(13)
C(44)-C(43)- H(43B)	109.5	C(38)-C(37)- C(36)	119.8(4)	C(7)-N(1)-C(8)	116.1(3)
H(43A)-C(43)- H(43B)	109.5	C(38)-C(37)- H(37)	120.1	C(7)-N(1)-Ru(1)	123.6(3)
C(44)-C(43)- H(43C)	109.5	C(36)-C(37)- H(37)	120.1	C(8)-N(1)-Ru(1)	120.3(2)
H(43A)-C(43)- H(43C)	109.5	O(2)-N(3)-C(4)	119.4(4)	C(42)-N(2)-Ru(1)	170.0(3)
H(43B)-C(43)- H(43C)	109.5	O(3)-N(3)-C(4)	118.8(4)	O(2)-N(3)-O(3)	121.9(4)
N(4)-C(44)-C(43)	179.0(7)	C(29)-P(2)-C(23)	106.98(18)		
C(46)-C(45)- H(45A)	109.5	C(29)-P(2)-C(35)	100.84(18)		
C(46)-C(45)- H(45B)	109.5	C(23)-P(2)-C(35)	97.47(17)		

Datos cristalográficos y refinamiento para la estructura $M(L^a)f$.

Fórmula empírica	C35 H34 N3 O3 Ru P2 Cl2	
Peso Fórmula	778.58	
Temperatura	130 (2) K	
Longitud de onda ($\lambda_{Mo K\alpha}$)	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclinic	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 15.1490(5) Å	$\alpha = 94.074(2)^\circ$.
	b = 15.5192(6) Å	$\beta = 101.080(2)^\circ$.
	c = 19.1128(4) Å	$\gamma = 115.591(3)^\circ$.
Volumen	3916.4(2) Å ³	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.388 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.284 mm ⁻¹	
F(000)	1710	
Intervalo del ángulo θ empleado en la adquisición de datos	3.35 to 26.73°.	

Intervalo de índices	-19<=h<=16, -19<=k<=19, -24<=l<=22
Reflexiones colectadas	31964
Reflexiones independientes	16513 [R(int) = 0.0560]
Completez a $\theta = 26.73^\circ$	99.2 %
Método de refinamiento de datos	Full-matrix least-squares on F^2
Datos/restricciones/parámetros	16513 / 0 / 901
Bondad del ajuste de F^2	1.177
Índices finales de R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1145, wR2 = 0.3154
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.1320, wR2 = 0.3197
Densidad residual (máximo y mínimo)	4.021 and -1.309 e.Å ⁻³

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para $M(L^a)f$. U(eq) está definido como un tercio de la traza del tensor U^{ij} ortogonalizado.

	x	Y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(1A)	2600(30)	6010(40)	2620(20)	141(16)	C(26)	2069(11)	3833(10)	3867(7)	31(3)
C(2A)	1770(40)	6220(30)	2460(20)	130(13)	C(27)	2422(10)	3257(9)	4221(6)	22(2)
C(3A)	300(40)	6050(40)	2870(20)	167(19)	C(28)	3945(9)	2634(9)	5300(7)	22(3)
C(4A)	-190(40)	5730(50)	3510(30)	210(30)	C(29)	4591(9)	3653(9)	5383(6)	22(3)
C(5A)	1170(140)	7100(50)	7680(40)	670(160)	C(30)	5610(10)	3981(11)	5399(7)	32(3)
C(6A)	330(90)	7300(80)	7460(70)	650(150)	C(31)	5974(11)	3312(11)	5273(9)	34(3)
O(1A)	1110(20)	5848(19)	2970(11)	123(8)	C(32)	5349(11)	2328(12)	5164(10)	42(4)
O(2A)	766(12)	8609(10)	7254(7)	63(4)	C(33)	4330(10)	2007(10)	5165(7)	28(3)
C(1)	1800(9)	-364(8)	5836(6)	18(2)	C(34)	2006(8)	1197(9)	4543(6)	18(2)
C(2)	1097(9)	-1342(8)	5468(6)	20(2)	C(35)	879(9)	914(9)	4276(6)	23(3)
C(3)	1326(9)	-2087(9)	5498(6)	22(2)	O(1)	1491(6)	281(5)	5805(4)	16(2)
C(4)	2303(10)	-1906 (10)	5901(8)	30(3)	O(2)	3360(12)	-2568 (11)	6291(12)	115(9)
C(5)	2989(10)	-999(10)	6235(7)	29(3)	O(3)	1916(9)	-3515(8)	5602(8)	65(4)
C(6)	2777(9)	-223(8)	6227(6)	18(2)	Ru(1)	2309(1)	1723(1)	6385(1)	14(1)
C(7)	3601(9)	721(9)	6597(6)	18(2)	P(1)	2627(2)	2215(2)	5326(2)	16(1)
C(8)	4523(8)	2377(9)	7098(6)	19(2)	P(2)	3255(2)	3163(2)	7164(2)	16(1)
C(9)	4230(9)	2888(9)	7672(6)	22(2)	Cl(1)	706(2)	1798(2)	6143(2)	21(1)
C(10)	2746(9)	3571(8)	7842(6)	20(2)	Cl(2)	1872(2)	876(2)	7437(2)	22(1)
C(11)	1789(10)	2972(10)	7935(7)	28(3)	N(1)	3571(7)	1540(7)	6659(5)	14(2)
C(12)	1394(12)	3281(12)	8446(8)	36(3)	N(2)	444(8)	232(8)	3559(5)	28(3)
C(13)	1934(13)	4193(12)	8855(8)	40(4)	N(3)	2532(12)	-2719 (10)	5936(10)	61(5)

C(14)	2898(13)	4799(10)	8778(8)	38(4)	C(36)	1614(8)	2362(8)	929(6)	18(2)
C(15)	3314(11)	4493(10)	8273(7)	28(3)	C(37)	872(9)	2617(9)	589(8)	28(3)
C(16)	4001(10)	4335(8)	6906(6)	20(2)	C(38)	1090(12)	3559(10)	514(9)	39(4)
C(17)	3458(12)	4807(10)	6581(7)	29(3)	C(39)	2078(11)	4285(9)	769(7)	27(3)
C(18)	3976(13)	5677(11)	6321(8)	38(4)	C(40)	2834(10)	4086(9)	1101(7)	23(3)
C(19)	5020(14)	6041(10)	6401(7)	39(4)	C(41)	2641(9)	3128(8)	1193(6)	16(2)
C(20)	5568(12)	5594(10)	6755(8)	37(4)	C(42)	3489(9)	3005(9)	1550(6)	21(2)
C(21)	5036(10)	4728(10)	7004(7)	29(3)	C(43)	4496(9)	2328(9)	2081(6)	20(2)
C(22)	2269(9)	3086(8)	4913(6)	19(2)	C(44)	4369(9)	1702(9)	2680(7)	21(2)
C(23)	1750(10)	3497(9)	5218(7)	26(3)	C(45)	4122(9)	-87(9)	1934(6)	20(2)
C(24)	1411(11)	4102(10)	4865(9)	35(3)	C(46)	5140(10)	439(10)	1928(7)	24(3)
C(25)	1583(12)	4267(10)	4193(9)	37(3)	C(47)	5661(11)	-42(11)	1719(7)	28(3)
C(48)	5169(12)	-1041 (11)	1481(7)	31(3)	C(65)	3715(10)	2907(10)	-450(7)	28(3)
C(49)	4169(12)	- 1576(11)	1477(7)	32(3)	C(66)	4738(11)	3161(9)	-242(7)	28(3)
C(50)	3649(10)	-1096 (10)	1711(7)	27(3)	C(67)	5051(9)	2556(10)	114(7)	30(3)
C(51)	3083(9)	-139(9)	3004(6)	21(2)	C(68)	4374(9)	1729(8)	291(6)	19(2)
C(52)	3873(12)	-8(13)	3580(8)	40(4)	C(69)	1231(8)	63(8)	-284(5)	14(2)
C(53)	3674(13)	-477(13)	4170(8)	45(4)	C(70)	1281(9)	-306(9)	-1027(6)	18(2)
C(54)	2697(14)	-1077 (13)	4184(9)	45(4)	O(4)	1343(6)	1460(6)	987(4)	17(2)
C(55)	1896(12)	-1223 (12)	3608(9)	41(4)	O(5)	3210(9)	5907(7)	905(7)	46(3)
C(56)	2091(11)	-745(11)	3025(8)	35(3)	O(6)	1646(9)	5462(8)	388(7)	51(3)
C(57)	2615(9)	-632(8)	175(6)	16(2)	Ru(2)	2289(1)	879(1)	1523(1)	13(1)
C(58)	3270(9)	-639(9)	-248(7)	24(3)	P(3)	3386(2)	482(2)	2235(2)	15(1)
C(59)	3212(10)	-1533 (10)	-510(8)	29(3)	P(4)	2429(2)	432(2)	415(2)	14(1)
C(60)	2530(11)	-2395 (10)	-358(8)	32(3)	Cl(3)	739(2)	-662(2)	1354(2)	18(1)
C(61)	1897(10)	-2380(9)	60(7)	27(3)	Cl(4)	1957(2)	1483(2)	2638(1)	19(1)
C(62)	1929(10)	-1500(9)	327(7)	24(3)	N(4)	3518(6)	2229(6)	1714(5)	11(2)
C(63)	3339(8)	1442(8)	89(5)	16(2)	N(5)	314(7)	-598(7)	-1582(5)	20(2)
C(64)	3011(9)	2049(9)	-282(6)	19(2)	N(6)	2331(10)	5282(9)	706(8)	38(3)

Distancias de enlace de M(L^a)f.

Enlace	Distancia[Å]	Enlace	Distancia[Å]	Enlace	Distancia[Å]
C(1A)-C(2A)	1.41(5)	C(25)-C(26)	1.39(2)	C(47)-C(48)	1.39(2)
C(2A)-O(1A)	1.49(4)	C(26)-C(27)	1.379(19)	C(48)-C(49)	1.37(2)
C(3A)-O(1A)	1.37(4)	C(28)-C(33)	1.367(18)	C(49)-C(50)	1.404(19)
C(3A)-C(4A)	1.54(5)	C(28)-C(29)	1.432(16)	C(51)-C(52)	1.392(19)
C(5A)-C(6A)	1.43(18)	C(28)-P(1)	1.825(12)	C(51)-C(56)	1.396(18)
C(1)-O(1)	1.275(14)	C(29)-C(30)	1.394(18)	C(51)-P(3)	1.838(12)
C(1)-C(6)	1.438(16)	C(30)-C(31)	1.40(2)	C(52)-C(53)	1.40(2)
C(1)-C(2)	1.448(15)	C(31)-C(32)	1.38(2)	C(53)-C(54)	1.37(2)
C(2)-C(3)	1.345(17)	C(32)-C(33)	1.402(19)	C(54)-C(55)	1.40(2)
C(3)-C(4)	1.426(18)	C(34)-C(35)	1.533(16)	C(55)-C(56)	1.391(19)
C(4)-C(5)	1.350(19)	C(34)-P(1)	1.860(11)	C(57)-C(62)	1.392(17)
C(4)-N(3)	1.449(18)	C(35)-N(2)	1.509(15)	C(57)-C(58)	1.399(17)
C(5)-C(6)	1.374(18)	O(1)-Ru(1)	2.121(8)	C(57)-P(4)	1.832(12)
C(6)-C(7)	1.463(16)	O(2)-N(3)	1.219(19)	C(58)-C(59)	1.400(18)
C(7)-N(1)	1.288(15)	O(3)-N(3)	1.212(17)	C(59)-C(60)	1.38(2)
C(8)-N(1)	1.495(14)	Ru(1)-N(1)	2.029(9)	C(60)-C(61)	1.37(2)
C(8)-C(9)	1.549(17)	Ru(1)-P(1)	2.279(3)	C(61)-C(62)	1.402(18)
C(9)-P(2)	1.833(13)	Ru(1)-P(2)	2.281(3)	C(63)-C(68)	1.395(16)
C(10)-C(11)	1.399(17)	Ru(1)-Cl(1)	2.438(3)	C(63)-C(64)	1.414(16)
C(10)-C(15)	1.402(17)	Ru(1)-Cl(2)	2.517(3)	C(63)-P(4)	1.829(11)
C(10)-P(2)	1.834(12)	C(36)-O(4)	1.298(14)	C(64)-C(65)	1.407(17)
C(11)-C(12)	1.395(18)	C(36)-C(37)	1.407(17)	C(65)-C(66)	1.39(2)
C(12)-C(13)	1.37(2)	C(36)-C(41)	1.451(15)	C(66)-C(67)	1.39(2)
C(13)-C(14)	1.40(2)	C(37)-C(38)	1.378(18)	C(67)-C(68)	1.368(18)
C(14)-C(15)	1.408(19)	C(38)-C(39)	1.39(2)	C(69)-C(70)	1.520(14)
C(16)-C(21)	1.382(18)	C(39)-C(40)	1.365(19)	C(69)-P(4)	1.862(11)
C(16)-C(17)	1.411(19)	C(39)-N(6)	1.446(17)	C(70)-N(5)	1.497(14)
C(16)-P(2)	1.842(11)	C(40)-C(41)	1.416(16)	O(4)-Ru(2)	2.144(8)
C(17)-C(18)	1.42(2)	C(41)-C(42)	1.431(17)	O(5)-N(6)	1.223(16)
C(18)-C(19)	1.40(2)	C(42)-N(4)	1.282(16)	O(6)-N(6)	1.246(17)
C(19)-C(20)	1.40(2)	C(43)-N(4)	1.450(14)	Ru(2)-N(4)	2.062(8)
C(20)-C(21)	1.409(19)	C(43)-C(44)	1.541(17)	Ru(2)-P(4)	2.261(3)
C(22)-C(23)	1.386(17)	C(44)-P(3)	1.837(12)	Ru(2)-P(3)	2.265(3)
C(22)-C(27)	1.410(16)	C(45)-C(50)	1.401(18)	Ru(2)-Cl(3)	2.466(3)
C(22)-P(1)	1.835(11)	C(45)-C(46)	1.402(17)	Ru(2)-Cl(4)	2.490(3)
C(23)-C(24)	1.40(2)	C(45)-P(3)	1.839(12)		
C(24)-C(25)	1.38(2)	C(46)-C(47)	1.387(18)		

Ángulos de enlace de $M(L^a)f$.

Enlace	Ángulo[Å]	Enlace	Ángulo[Å]	Enlace	Ángulo[Å]
C(1A)-C(2A)-O(1A)	111(3)	O(1)-Ru(1)-P(2)	170.7(2)	C(53)-C(54)-C(55)	120.2(14)
O(1A)-C(3A)-C(4A)	107(3)	P(1)-Ru(1)-P(2)	99.87(11)	C(56)-C(55)-C(54)	119.7(15)
C(3A)-O(1A)-C(2A)	115(3)	N(1)-Ru(1)-Cl(1)	173.2(3)	C(55)-C(56)-C(51)	120.4(14)
O(1)-C(1)-C(6)	126.2(10)	O(1)-Ru(1)-Cl(1)	86.8(2)	C(62)-C(57)-C(58)	119.9(11)
O(1)-C(1)-C(2)	117.6(10)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	92.31(11)	C(62)-C(57)-P(4)	115.6(9)
C(6)-C(1)-C(2)	116.1(10)	P(2)-Ru(1)-Cl(1)	97.79(11)	C(58)-C(57)-P(4)	123.5(9)
C(3)-C(2)-C(1)	122.5(11)	N(1)-Ru(1)-Cl(2)	83.5(3)	C(57)-C(58)-C(59)	118.3(12)
C(2)-C(3)-C(4)	118.8(11)	O(1)-Ru(1)-Cl(2)	82.0(2)	C(60)-C(59)-C(58)	121.7(12)
C(5)-C(4)-C(3)	120.3(12)	P(1)-Ru(1)-Cl(2)	169.56(11)	C(61)-C(60)-C(59)	119.6(12)
C(5)-C(4)-N(3)	121.6(13)	P(2)-Ru(1)-Cl(2)	89.88(10)	C(60)-C(61)-C(62)	120.3(13)
C(3)-C(4)-N(3)	118.1(12)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	90.04(10)	C(57)-C(62)-C(61)	120.2(12)
C(4)-C(5)-C(6)	122.5(13)	C(28)-P(1)-C(22)	104.5(6)	C(68)-C(63)-C(64)	118.1(11)
C(5)-C(6)-C(1)	119.6(11)	C(28)-P(1)-C(34)	99.8(5)	C(68)-C(63)-P(4)	122.1(9)
C(5)-C(6)-C(7)	116.4(11)	C(22)-P(1)-C(34)	98.6(5)	C(64)-C(63)-P(4)	119.1(9)
C(1)-C(6)-C(7)	123.9(10)	C(28)-P(1)-Ru(1)	113.3(4)	C(65)-C(64)-C(63)	120.4(11)
N(1)-C(7)-C(6)	127.0(10)	C(22)-P(1)-Ru(1)	124.5(4)	C(66)-C(65)-C(64)	119.5(12)
N(1)-C(8)-C(9)	107.2(9)	C(34)-P(1)-Ru(1)	112.7(4)	C(67)-C(66)-C(65)	119.6(12)
C(8)-C(9)-P(2)	105.6(8)	C(9)-P(2)-C(10)	105.9(6)	C(68)-C(67)-C(66)	121.3(12)
C(11)-C(10)-C(15)	119.0(12)	C(9)-P(2)-C(16)	102.8(6)	C(67)-C(68)-C(63)	121.1(12)
C(11)-C(10)-P(2)	120.8(9)	C(10)-P(2)-C(16)	99.6(5)	C(70)-C(69)-P(4)	112.2(7)
C(15)-C(10)-P(2)	120.2(9)	C(9)-P(2)-Ru(1)	98.9(4)	N(5)-C(70)-C(69)	111.5(9)
C(12)-C(11)-C(10)	121.1(13)	C(10)-P(2)-Ru(1)	121.4(4)	C(36)-O(4)-Ru(2)	126.5(7)
C(13)-C(12)-C(11)	120.1(14)	C(16)-P(2)-Ru(1)	125.4(4)	N(4)-Ru(2)-O(4)	89.8(3)
C(12)-C(13)-C(14)	119.7(14)	C(7)-N(1)-C(8)	114.8(9)	N(4)-Ru(2)-P(4)	94.8(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120.9(13)	C(7)-N(1)-Ru(1)	125.6(8)	O(4)-Ru(2)-P(4)	86.7(2)
C(10)-C(15)-C(14)	119.1(13)	C(8)-N(1)-Ru(1)	118.5(7)	N(4)-Ru(2)-P(3)	83.8(3)

C(21)-C(16)- C(17)	121.0(12)	O(3)-N(3)-O(2)	122.0(14)	O(4)-Ru(2)-P(3)	170.6(2)
C(21)-C(16)-P(2)	122.5(10)	O(3)-N(3)-C(4)	119.8(13)	P(4)-Ru(2)-P(3)	100.69(11)
C(17)-C(16)-P(2)	116.5(10)	O(2)-N(3)-C(4)	118.2(13)	N(4)-Ru(2)- Cl(3)	174.6(3)
C(16)-C(17)- C(18)	119.5(14)	O(4)-C(36)- C(37)	118.4(10)	O(4)-Ru(2)- Cl(3)	87.1(2)
C(19)-C(18)- C(17)	118.4(15)	O(4)-C(36)- C(41)	123.8(10)	P(4)-Ru(2)-Cl(3)	89.52(10)
C(18)-C(19)- C(20)	122.1(13)	C(37)-C(36)- C(41)	117.8(11)	P(3)-Ru(2)-Cl(3)	98.67(10)
C(19)-C(20)- C(21)	118.4(14)	C(38)-C(37)- C(36)	122.3(12)	N(4)-Ru(2)- Cl(4)	85.2(3)
C(16)-C(21)- C(20)	120.5(14)	C(37)-C(38)- C(39)	119.3(14)	O(4)-Ru(2)- Cl(4)	83.9(2)
C(23)-C(22)- C(27)	118.6(11)	C(40)-C(39)- C(38)	121.4(12)	P(4)-Ru(2)-Cl(4)	170.62(11)
C(23)-C(22)-P(1)	122.3(9)	C(40)-C(39)- N(6)	117.9(12)	P(3)-Ru(2)-Cl(4)	88.63(10)
C(27)-C(22)-P(1)	118.7(9)	C(38)-C(39)- N(6)	120.6(13)	Cl(3)-Ru(2)- Cl(4)	90.08(9)
C(22)-C(23)- C(24)	121.5(12)	C(39)-C(40)- C(41)	121.1(12)	C(44)-P(3)- C(51)	102.8(6)
C(25)-C(24)- C(23)	118.6(14)	C(40)-C(41)- C(42)	116.3(10)	C(44)-P(3)- C(45)	102.5(6)
C(24)-C(25)- C(26)	120.7(13)	C(40)-C(41)- C(36)	118.2(11)	C(51)-P(3)- C(45)	99.0(6)
C(27)-C(26)- C(25)	120.6(13)	C(42)-C(41)- C(36)	125.5(10)	C(44)-P(3)- Ru(2)	99.6(4)
C(26)-C(27)- C(22)	120.0(12)	N(4)-C(42)- C(41)	128.9(11)	C(51)-P(3)- Ru(2)	122.1(4)
C(33)-C(28)- C(29)	118.2(11)	N(4)-C(43)- C(44)	109.4(9)	C(45)-P(3)- Ru(2)	126.8(4)
C(33)-C(28)-P(1)	122.3(9)	C(43)-C(44)- P(3)	105.6(8)	C(63)-P(4)- C(57)	107.2(5)
C(29)-C(28)-P(1)	119.4(9)	C(50)-C(45)- C(46)	118.4(12)	C(63)-P(4)- C(69)	102.5(5)
C(30)-C(29)- C(28)	119.7(12)	C(50)-C(45)- P(3)	118.5(10)	C(57)-P(4)- C(69)	97.4(5)
C(29)-C(30)- C(31)	119.7(13)	C(46)-C(45)- P(3)	123.1(10)	C(63)-P(4)- Ru(2)	112.5(4)
C(32)-C(31)- C(30)	120.9(13)	C(47)-C(46)- C(45)	120.0(13)	C(57)-P(4)- Ru(2)	123.3(4)
C(31)-C(32)- C(33)	118.8(14)	C(46)-C(47)- C(48)	120.6(13)	C(69)-P(4)- Ru(2)	111.1(3)
C(28)-C(33)- C(32)	122.3(13)	C(49)-C(48)- C(47)	120.7(12)	C(42)-N(4)- C(43)	116.6(9)
C(35)-C(34)-P(1)	111.2(8)	C(48)-C(49)- C(50)	118.8(13)	C(42)-N(4)- Ru(2)	125.3(8)
N(2)-C(35)-C(34)	109.9(10)	C(45)-C(50)- C(49)	121.4(13)	C(43)-N(4)- Ru(2)	118.1(7)
C(1)-O(1)-Ru(1)	125.1(7)	C(52)-C(51)- C(56)	119.1(12)	O(5)-N(6)-O(6)	121.8(12)
N(1)-Ru(1)-O(1)	90.3(3)	C(52)-C(51)- P(3)	118.6(10)	O(5)-N(6)-C(39)	119.9(13)

N(1)-Ru(1)-P(1)	93.7(3)	C(56)-C(51)- P(3)	122.3(10)	O(6)-N(6)-C(39)	118.0(12)
O(1)-Ru(1)-P(1)	88.0(2)	C(51)-C(52)- C(53)	120.3(14)		
N(1)-Ru(1)-P(2)	84.2(3)	C(54)-C(53)- C(52)	120.3(15)		

Simbología empleada a lo largo del texto.

HL^a: 2-(((2-(difenilfosfino)etil)imino)metil)-4-nitrofenol
HL^b: 2-(((3-(difenilfosfino)propil)imino)metil)-4-nitrofenol
ML^a: [Ru(L^a)Cl(PPh₃)₂]
ML^b: [Ru(L^b)Cl(PPh₃)₂]
M(L^a)₂: Ru(L^a)₂
M(L^b)₂: Ru(L^b)₂
M(L^a)f: [RuCl(L^a)f]
f: 2-difenilfosfin-1-aminoetano
PPh₃: Trifenilfosfina
σ: Orbital sigma de enlace
σ*: Orbital sigma antienlazante
π: Orbital pi de enlace
π*: Orbital pi de antienlace
λ: Longitud de onda
nm: nanómetros
ε: Coeficiente de extinción molar
δ: Desplazamiento químico
ppm partes por millón
ν: Número de onda
μL: microlitros
CH₂Cl₂: Diclorometano
THF: Tetrahidrofurano
MeCN: Acetonitrilo
EtOH: Etanol
MeOH: Metanol
Et₂O: éter etílico

CDCl_3 : Cloroformo deuterado

DMSO- d_6 : dimetilsulfóxido deuterado

m/z : relación masa/carga

Et_3N : Trietilamina

TMS: Tetrametilsilano

$E_{1/2}$: Potencial de media onda

i_{pa} : Intensidad de pico anódico

i_{pc} : Intensidad de pico catódico

Fc/Fc⁺: Ferroceno/Ferrocinio.

$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$: Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio

mV/s: miliVolts sobre segundo

La materia sufre los estragos del tiempo...

Pink Floyd- Time

Ticking away the moments that make up a dull day
You fritter and waste the hours in an offhand way
Kicking around on a piece of ground in your home town
Waiting for someone or something to show you the way

Tired of lying in the sunshine
staying home to watch the rain
You are young and life is long and
there is time to kill today
And then one day you find
ten years have got behind you
No one told you when to run,
you missed the starting gun

And you run and you run to catch up with the sun, but its sinking
And racing around to come up behind you again
The sun is the same in a relative way, but you're older
Shorter of breath and one day closer to death

Every year is getting shorter,
never seem to find the time
Plans that either come to naught
or half a page of scribbled lines
Hanging on in quiet desperation
is the English way
The time has gone, the song is over,
thought I'd something more to say