

JCH-FC
DOC-4
7 662
C. L

SÍNTESIS Y TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA EN SISTEMAS ORGANOMETÁLICOS BINUCLEARES

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Doctor en Ciencias con mención en Química

Facultad de Ciencias

por

ALEJANDRA XIMENA ARANCIBIA RIQUELME

Julio, 1997



Director de Tesis: Dr. Carlos Díaz Valenzuela

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION

TESIS DE DOCTORADO

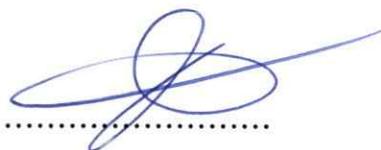
Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

Alejandra Ximena Arancibia Riquelme

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química, en el exámen de Defensa de Tesis rendido el día 27 de Marzo de 1997.

Director de Tesis:

Dr. Carlos Díaz Valenzuela



.....

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dra. Irma Crivelli



.....

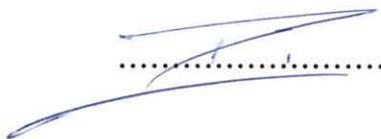
Dra. Bárbara Loeb

.....

Dr. Renato Contreras

.....

Dr. Renato Sariego



.....



A MI FAMILIA

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer al Dr. Carlos Díaz quién me ha guiado y estimulado durante el desarrollo de esta Tesis.

Agradezco cordialmente el apoyo y compañerismo que he recibido de los integrantes del Laboratorio de Síntesis Inorgánica y Electroquímica.

Deseo también manifestar mis agradecimientos al Profesor Dr. Gabino Carriedo de la Universidad de Oviedo, España por su colaboración y constante preocupación en el buen término de esta Tesis.

A Conicyt quien financió mis estudios de Postgrado por un periodo de cuatro años. A Fondecyt vía Proyecto No. 2950039, al Departamento de Postgrado y Postítulo de nuestra Universidad a través del Proyecto No. PG036 y al Instituto de Cooperación Iberoamericana, por el aporte financiero que hicieron posible el desarrollo de esta Tesis.

Finalmente agradezco a todos aquellos quienes de una u otra forma contribuyeron a la realización de esta Tesis.

INDICE DE MATERIAS

Página

I.- RESUMEN.....	xvi
II.- INTRODUCCION.....	1
II.1.- Transferencia Electrónica	4
II.1.1.- Consideraciones Generales	4
II.1.2.- Transferencia de Electrones en Sistemas Inorgánicos.....	11
II.2.- Compuestos Organometálicos y Compuestos Binucleares	13
II.3.- Ligantes puente.....	15
II.4.- Efecto del Medio.....	17
II.5.- Compuestos de Valencia Mixta.....	19
II.6.- Compuestos de Inclusión.....	26
II.6.1.- Compuestos de Inclusión Monomoleculares.....	26
II.6.2.- Compuestos de Inclusión Polimoleculares.....	30
III.- INVESTIGACION PROPUESTA	33
IV.- PARTE EXPERIMENTAL.....	35
IV.1.- Aparatos y Equipos.....	35
IV.2.- Reactivos y Solventes.....	36
IV.3.- Preparación de los Precursores Organometálicos Mononucleares.....	37
BIBLIOGRAFÍA	42

V.- RESULTADOS.....	46
V.1.- SECCION I.- COMPUESTOS ORGANOMETALICOS	
CON LIGANTES PUENTE NO CONDUCTOR	
DE ELECTRONES.....	48
V.1.1.- Ligante Puente NC(CH₂)₂CN.....	48
V.1.1.1.- Resumen.....	48
V.1.1.2.- Introducción.....	49
V.1.1.3.- Resultados y Discusión.....	51
V.1.1.3.1.- Formación de los Complejos Mononucleares.....	51
V.1.1.3.2.- Formación de los Complejos Binucleares.....	60
V.1.1.3.3.- Formación de los Complejos Oxidados.....	68
V.1.1.4.- Conclusiones.....	72
V.1.1.5.- Anexo 1.....	73
V.1.2.- Ligante Puente -C≡C(CH₂)₂CN.....	68
V.1.2.1.- Resumen.....	68
V.1.2.2.-Introducción.....	69
V.1.2.3.- Resultados y Discusión.....	70
V.1.2.4.- Conclusiones.....	77
BIBLIOGRAFÍA.....	85

V.2.- SECCION II.- COMPUESTOS ORGANOMETALICOS

CON LIGANTE PUENTE CONDUCTOR DE ELECTRONES.

LIGANTE PUENTE CIANURO.....	88
V.2.1.- Resumen.....	88
V.2.2.- Introducción.....	90
V.2.3.- Resultados y Discusión.....	91
V.2.3.1.- Obtención de los Complejos de Valencia Mixta.....	91
V.2.3.1.1.- Estudios Electroquímicos y Constantes de Comproporción.....	91
V.2.3.1.2.- Estudios de UV-Visible.....	92
V.2.3.1.3.- Dependencia del Solvente.....	100
V.2.4.- Discusión	103
V.2.5.- Conclusiones.....	106
BIBLIOGRAFÍA.....	107

V.3.- SECCION III.- COMPUESTOS DE INCLUSION

EN CICLODEXTRINAS.....	110
V.3.1.- Resumen.....	110
V.3.2.- Introducción.....	111
V.3.3.- Resultados y Discusión.....	112
V.3.3.1.- Estudio de Espectroscopía UV-Visible.....	123

V.3.3.2.- Efecto de Encapsulación por Ciclodextrina en el complejo de Valencia Mixta $[\text{Fe-CN-Fe}]^{+2}$	127
V.3.3.3.- Estudio de Voltametría Cíclica.....	128
V.3.4.- Conclusiones.....	132
BIBLIOGRAFÍA	135
VI.- DISCUSION GENERAL	137
VII.- CONCLUSIONES GENERALES	142
VIII.- APÉNDICE I: Síntesis de los Complejos Organometálicos Mono y Binucleares de Hierro y Manganeso y de Compuestos de Inclusión en Ciclodextrinas	144
IX.- APÉNDICE II.- Compuestos de Intercalación en Matrices Laminares	150
X.- APÉNDICE III.- Complejos Organometálicos con Ligante Puente 2,2'-S₂(Py)₂ y 4,4'-S₂(Py)₂	159
XI.- APÉNDICE IV.- Cálculos de Orbitales Moleculares para Compuestos Binucleares	166

LISTA DE FIGURAS

Página

II.1.- Transferencia Electrónica

Figura II.1.1.1. Descripción simple y gráfica de una mezcla de funciones de onda	7
Figura II.1.2.2. Diagrama de coordenada de reacción bidimensional, que enfatiza algunos parámetros importantes en las teorías de transferencia electrónica.....	8
Figura II.1.1.3. Relación de velocidad de ET sobre ΔG , según la Teoría de Marcus	9
Figura II.1.1.4. Gráfico de $\ln k$ vs $-\Delta G^0$	10

II.5.- Compuestos de Valencia Mixta

Figura II.5.1. Curvas de energía potencial para complejos de valencia mixta. A.- Caso homonuclear, B.- Caso heteronuclear	23
---	----

II.6.- Compuestos de Inclusión

Figura II.6.1.1. Estructura y Dimensiones de α , β y γ ciclodextrinas	27
Figura II.6.2.1. Representación de Compuestos de Intercalación	31

SECCION I

V.1.1.- Ligante Puente $\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$

Figura V.1.1.1. Representación esquemática de las posibles formas de coordinación del ligante diciano	49
Figura V.1.1.2. Espectros ^{13}C -NMR de a.- $\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$, b.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN}]\text{PF}_6$ y c.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)_2$	56
Figura V.1.1.3. Espectros IR para los complejos $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}]\text{PF}_6$; a.- $n=3$, b.- $n=4$ y c.- $n=6$	57
Figura V.1.1.4. Voltamogramas Cíclicos para los complejos dinitrilos mononucleares	59
Figura V.1.1.5. Espectros IR para los complejos $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)_2$; a.- $n=3$, b.- $n=4$ y c.- $n=6$	61
Figura V.1.1.6. Espectros de ^{31}P -NMR para los complejos dinitrilos binucleares $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)_2$; a.- $n=3$, b.- $n=4$ y c.- $n=6$	63
Figura V.1.1.7. Espectros UV-Visible de los complejos dinitrilos binucleares sin oxidar y oxidados ; a.- $n=3$, b.- $n=4$ y c.- $n=6$	69
Figura V.1.1.8. Espectros UV-Visible de los complejos dinitrilos mono y binucleares con el ligante $\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$, sin oxidar y oxidados	70

V.1.2.- Ligante Puente $C\equiv C(CH_2)_2CN$

Figura V.1.2.1. Coordinaciones posibles del ligante cianoalquino	75
Figura V.1.2.2. Representación esquemática de las principales reacciones de los complejos cianoalquinos	77
Figura V.1.2.3. Representación esquemática de las electrooxidaciones de los compuestos cianoalquinos.....	82
Figura V.1.2.4. Voltamogramas Cíclicos de a.- $Cp(dppe)Fe-C\equiv C(CH_2)_2CN$, b.- $[Cp(dppe)Fe-NC(CH_2)_2CCH]PF_6$ y c.- $[Cp(dppe)Fe-C\equiv C(CH_2)_2CN-Fe(dppe)Cp]PF_6$	83

SECCION II

V.2.- Ligante Puente CN

Figura V.2.1. Representación de los complejos organometálicos de Valencia Mixta	89
Figura V.2.2. Espectros UV-Visible de los complejos $[Cp(dppe)Fe-CN-Fe(dppe)Cp]PF_6$ y $[Cp(dppe)Fe-CN-Mn(CO)_2dppmP(OPh)_3]PF_6$	93
Figura V.2.3. Gráfico de $(E_{op}-\Delta E^0)$ vs $(1/D_{op}-1/D_s)$ para el complejo $[Cp(dppe)Fe-CN-Fe(dppe)Cp]^{ox}$	101
Figura V.2.4. Gráfico de $(E_{op}-\Delta E^0)$ vs $(1/D_{op}-1/D_s)$ para el complejo $[Cp(dppe)Fe-CN-Mn(CO)_2dppmP(OPh)_3]^{ox}$	102
Figura V.2.5. Gráfico de $\ln K$ vs ΔE^0 para una serie de complejos de valencia mixta Fe-Ru	105

SECCION III

V.3.- Compuestos de Inclusión en Ciclodextrinas

Figura V.3.1. Representación esquemática de los compuestos de inclusión preparados	112
Figura V.3.2. Espectros $^1\text{H-NMR}$ para los compuestos de inclusión: a.- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}'\beta\text{-CD}$, b.- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}'\gamma\text{-CD}$, c.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6'2\beta\text{-CD}$ y d.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6'2\gamma\text{-CD}$	115
Figura V.3.3. Espectros $^{31}\text{P-NMR}$ para los compuestos de inclusión: a.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6'2\beta\text{-CD}$ y b.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6'2\gamma\text{-CD}$	116
Figura V.3.4. Espectros IR para los compuestos de inclusión: a.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6'2\text{CD}$ (β y γ), b.- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}'\beta\text{-CD}$ y c.- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}'\gamma\text{-CD}$	118
Figura V.3.5. Difractogramas de Rayos-X de: a.- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}'\beta\text{-CD}$, b.- $\beta\text{-CD}$ y c.- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$	119
Figura V.3.6. Difractogramas de Rayos-X de: A.- $\gamma\text{-CD}$, B.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-NCCH}_3]\text{PF}_6'\gamma\text{-CD}$, C.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\eta^1\text{-dppm})]\text{PF}_6'\gamma\text{-CD}$, D.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6'2\gamma\text{-CD}$ y E.- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}'\gamma\text{-CD}$	121
Figura V.3.7. Micrografía SEM de una lámina de los compuestos A.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-NCCH}_3]\text{PF}_6'\gamma\text{-CD}$ y B.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\eta^1\text{-dppm})]\text{PF}_6'\gamma\text{-CD}$	122
Figura V.3.8. Micrografía SEM de la fractura de una lámina del compuesto $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-NCCH}_3]\text{PF}_6'\gamma\text{-CD}$	123

Figura V.3.9. Espectros UV-Visible de 1.- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$ en agua y 2- \rightarrow 6 aumento de la concentración de β -CD	124
Figura V.3.10. Cambio de la absorción electrónica del complejo $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$ por la adición de la β ciclodextrina en DMSO. La flecha indica el aumento de la concentración de CD.....	126
Figura V.3.11. Gráfico de (abl) vs a , para el complejo $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}'\beta$ -CD en DMSO para un $\lambda=400$ nm	126
Figura V.3.12. Voltamogramas Cíclicos del complejo $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-}$ $\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$ en (A) ausencia y (B) presencia de γ -CD	131
Figura V.3.13. Representación esquemática de los compuestos de inclusión: A.- Compuesto de inclusión con un organometálico mononuclear y B.- Compuesto de inclusión con un organometálico binuclear	133

VI.- DISCUSION GENERAL

Figura VI.1. Representación de un complejo organometálicos inmerso en un solvente y en ciclodextrina	140
--	-----

APÉNDICE I

Figura I.IV.1. Esquema de preparación de los compuestos de inclusión	148
---	-----

APÉNDICE III

Figura III.1. Representación esquemática de las posibles formas de coordinación del ligante 4,4'-S ₂ (Py) ₂	160
--	-----

APENDICE IV

Figura IV.1. Complejos modelo [Cp(PH ₃) ₂ Fe-C≡C(CH ₂) ₂ CN-Fe(dppe)Cp] ⁺ (7) y [Cp(PH ₃) ₂ Fe-CN-Fe(dppe)Cp] ⁺ (8)	166
Figura IV.2. OM seleccionados para (7)	167
Figura IV.3. OM seleccionados para (8)	168

LISTA DE TABLAS

Página

II.1.- Transferencia Electrónica

Tabla 1.1.1. Ecuaciones y parámetros de la transferencia electrónica	5
--	---

II.6.- Compuestos de Inclusión

Tabla II.6.2.1. Tipos de Sólidos con Estructura Cristalina Laminar	31
--	----

SECCION I

V.1.1.- Ligante Puente $\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$

Tabla V.1.1.1. Datos analíticos para los complejos dinitrilos mononucleares	52
Tabla V.1.1.2. Datos $^1\text{H-NMR}$ y $^{31}\text{P-NMR}$ para los complejos dinitrilos mononucleares	52
Tabla V.1.1.3. Datos de $^{13}\text{C-NMR}$ de los complejos dinitrilos mononucleares	54
Tabla V.1.1.4. Datos de $^{13}\text{C-NMR}$ para complejos dinitrilos η^1 -enlazados	55
Tabla V.1.1.5.. Valores electroquímicos para los complejos dinitrilos mononucleares	58
Tabla V.1.1.6. Datos IR para los complejos dinitrilos binucleares	61
Tabla V.1.1.7. Datos $^1\text{H-NMR}$ y $^{31}\text{P-NMR}$ para los complejos para los complejos dinitrilos binucleares	62
Tabla V.1.1.8. Datos de $^{13}\text{C-NMR}$ para los complejos dinitrilos binucleares	64

Tabla V.1.1.9. Datos analíticos para los complejos dinitrilos binucleares	65
Tabla V.1.1.10. Datos electroquímicos para los complejos dinitrilos binucleares	66
Tabla V.1.1.11. Datos de ^{13}C -NMR de los ligantes diciano libres	73
Tabla V.1.1.12. Datos de IR y ^1H -NMR de los ligantes diciano libres	73

V.1.2.- Ligante Puente $\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$

Tabla V.1.2.1. Datos de IR para los complejos cianoalquino mononucleares	78
Tabla V.1.2.2. Datos de IR para el complejo cianoalquino binuclear	78
Tabla V.1.2.3. Datos de ^{13}C -NMR para los complejos cianoalquino mononucleares ..	79
Tabla V.1.2.4. Datos de ^1H -NMR y ^{31}P -NMR para los complejos cianoalquino mononucleares	80
Tabla V.1.2.5. Datos de ^1H -NMR y ^{31}P -NMR para el complejo cianoalquino binuclear	80
Tabla V.1.2.6. Datos electroquímicos para los complejos cianoalquinos mononucleares	83
Tabla V.1.2.7. Datos electroquímicos para el complejo cianoalquino binuclear	83

SECCION II

V.2.- Ligante Puente CN

Tabla V.2.1. Constantes de comproporción para algunos complejos de Ru y Fe puenteados con el grupo CN y otros ligantes	92
Tabla V.2.2. Datos del espectro de absorción para la banda de intervalencia para los complejos 1^+ y 2^+	95

Tabla V.2.3. Parámetros de las energías de reorganización de las esferas externas e internas para los complejos 1 ⁺ y 2 ⁺ y para otros sistemas Fe(II)-Fe(III) de valencia mixta	96
Tabla V.2.4. Valores de energía de resonancia para complejos de valencia mixta puenteados por el grupo CN y otros ligantes	98
Tabla V.2.5. Constantes de velocidad y energía de activación para complejos con puente CN y otros ligantes	99
Tabla V.2.6. Dependencia del solvente sobre la banda de intervalencia	101

SECCION III

V.3.- Compuestos de Inclusión en Ciclodextrinas

Tabla V.3.1. Datos analíticos de los compuestos de inclusión sintetizados	114
Tabla V.3.2. Datos de ¹ H- y ³¹ P-NMR para los compuestos de inclusión	114
Tabla V.3.3. Datos de IR de los compuestos de inclusión sintetizados	117
Tabla V.3.4. Datos de UV-Visible del complejo [Cp(dppe)Fe-CN- Fe(dppe)Cp]PF ₆ al aumentar la concentración de β y γ-CD	124
Tabla V.3.5. Datos de UV-Visible del complejo Cp(dppe)FeI al aumentar la concentración de β y γ-CD	125
Tabla V.3.6. Efectos de la inclusión sobre datos de Voltametría Cíclica	130
Tabla V.3.7. Efectos de la inclusión sobre datos de Voltametría Cíclica	131

APENDICE I

Tabla I.IV.1. Datos de preparación de los compuestos de inclusión	149
---	-----

APENDICE III

Tabla III.1. Datos de espectroscopías ^1H - y ^{31}P -NMR para los complejos

$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-2,2'\text{-S}_2(\text{Py})_2]\text{PF}_6$ y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-4,4'\text{-S}_2(\text{Py})_2]\text{PF}_6$	161
---	-----

Tabla III.2. Datos de IR para los complejos con los ligantes $\text{S}_2(\text{Py})_2$	162
--	-----

APENDICE IV

Tabla IV.1. Composición de los OM seleccionados en las moléculas

modelo, medidas por los elementos de matriz de carga	166
--	-----

RESUMEN

El problema central planteado en la presente Tesis es contribuir al conocimiento de los factores que afectan al proceso de transferencia de electrones en sistemas inorgánicos. Para tal propósito se han sintetizado una serie de compuestos organometálicos binucleares del tipo $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{X}-\text{ML}_n]^{+z}$, $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$, $\text{ML}_n = \text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}$; $\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppm})\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$, $\text{X} = \text{CN}$, $\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ y $\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$, así como también compuestos de inclusión en ciclodextrinas, utilizando algunos de los sistemas organometálicos como huésped. Todos estos nuevos compuestos han sido caracterizados usando Análisis Elemental y técnicas espectroscópicas usuales. Métodos Electroquímicos se han utilizado para los estudios de transferencia de electrones. También fueron sintetizados complejos de Valencia Mixta, en los que se utilizó la Teoría de Hush para interpretar las transiciones de intervalencia observadas.

Los resultados obtenidos indican que en los diversos sistemas organometálicos binucleares estudiados el proceso de transferencia electrónica se ve considerablemente afectado por factores tales como: la naturaleza del ligante puente, el entorno electrónico de los centros metálicos y medio en el cual se encuentran tales sistemas.

Un gráfico del logaritmo natural de la constante de velocidad de transferencia de electrones intramolecular, $\ln k$ vs la energía libre del proceso $-\Delta G^0$, indica una relación inversa lo que constituye una evidencia de la región invertida de Marcus para sistemas de valencia mixta.

La inclusión de los compuestos organometálicos en ciclodextrinas, produce cambios que son discutidos en un modelo en el cual la matriz actuaría como un "pseudosolvente". Algunos de estos compuestos en estado sólido, muestran una inusual estructura laminar, la primera encontrada en este tipo de compuestos.

Finalmente, los procesos de transferencia de electrones son discutidos desde un punto de vista global considerando todos los efectos antes mencionados.

ABSTRACT

The main objective of this Thesis is to contribute to the knowledge of the factors affecting the electron transfer of inorganic systems. For this purpose several binuclear organometallic compounds of the type $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{X}-\text{ML}_n]^{+z}$, $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$, $\text{ML}_n = \text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}$; $\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppm})\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$, $\text{X} = \text{CN}$, $\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ and $\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ as well as their cyclodextrin inclusion compounds have been synthesized. All the new compounds were characterized by elemental analyses and usual spectroscopic techniques. Electrochemical methods were used for the electron-transfer studies. The mixed valence complexes were also prepared and their intervalence transitions were interpreted using the Hush theory.

The obtained results indicated that the electron transfer process for the studied organometallic systems is considerably affected by the following factors: nature of the bridging ligand, the electronic environment of the metallic centers and the medium.

A plot of $\ln k_{\text{th}}$ versus $-\Delta G^0$ indicate an inverse relationship which constitute an evidence for the Marcus inverted region in mixed valence systems.

The inclusion of the organometallic compounds in cyclodextrins, produces changes which were discussed using a model in which the matrix acts as a "pseudosolvent". Some of these compounds exhibit in its solid state an unusual laminar structure.

Finally, the electron transfer processes were discussed from a global point of view considering all the effects before mentioned.

II.- INTRODUCCION

La transferencia de electrones (TE) es sin duda uno de los procesos químicos más importantes. El grupo de procesos conocido colectivamente como transferencia electrónica es crucial para muchas reacciones químicas que van desde escalas de tiempo de los femtosegundos a los segundos y a escalas de distancia desde 1 \AA hasta más de 20 \AA . En física, biología y en ciencias de materiales, así como en todas las subdivisiones de la química también cumplen un rol importante. La relevancia de este proceso ha conducido a una gran cantidad de investigaciones sobre las reacciones de TE, dando origen a una serie de grandes avances de este tema en los años 50. Así, el trabajo experimental de Taube ^[1] y los enfoques teóricos de Marcus ^[2,3], constituyen aspectos sobresalientes de este periodo de investigación, otros como Libby, Hush, Dogonadze y Levich ^[4,5] también aportaron con sus estudios. En las tres décadas siguientes estas investigaciones sobre los procesos de transferencia de electrones se extendieron a través de la química y de otras disciplinas relacionadas a la química, especialmente en bioquímica, ciencia de materiales y física.

Uno de los aspectos más interesantes en la transferencia de electrones, es el estudio de los factores que controlan este proceso. Así por ejemplo, las distancias entre los sitios redox, la energía libre del proceso de transferencia electrónica y la energía de reorganización del sistema, son variables suficientes para definir parámetros tales como la velocidad del proceso de transferencia electrónica ^[2,5,6].

Entre estos factores uno de los más estudiados ha sido la naturaleza del ligante puente y el efecto de la distancia entre los centros metálicos. Este último, muy importante en relación

a los procesos de transferencia de electrones a largas distancias, como ocurre en las metaloproteínas [2]. Aún cuando mucho se ha trabajado en estos aspectos aún persisten muchas interrogantes por contestar. Cuando el ligante puente es un conductor clásico de electrones, es decir, posee enlaces múltiples que pueden conducir efectivamente la carga entre los centros metálicos, se encuentra que la velocidad del proceso es inversamente proporcional a la distancia; sin embargo, últimamente se han encontrado sistemas conjugados de gran longitud que conducen electrones a gran rapidez [6b].

Por otra parte, cuando el ligante puente es un aislante debido a que por ejemplo posee cadenas solo con enlaces σ (por ejemplo cadenas CH_2 alifáticas) generalmente no se observa interacción entre los centros metálicos [7a-c]. Sin embargo, en compuestos tales como $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{L}-\text{L}-\text{Ru}[(\text{NH}_3)_5]]^{+5}$ en donde $\text{L}-\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y $\text{S} \langle \diamond \rangle_n \text{S}$, se observa una débil interacción entre los centros metálicos, probablemente a través de un mecanismo "túnel" [2,3].

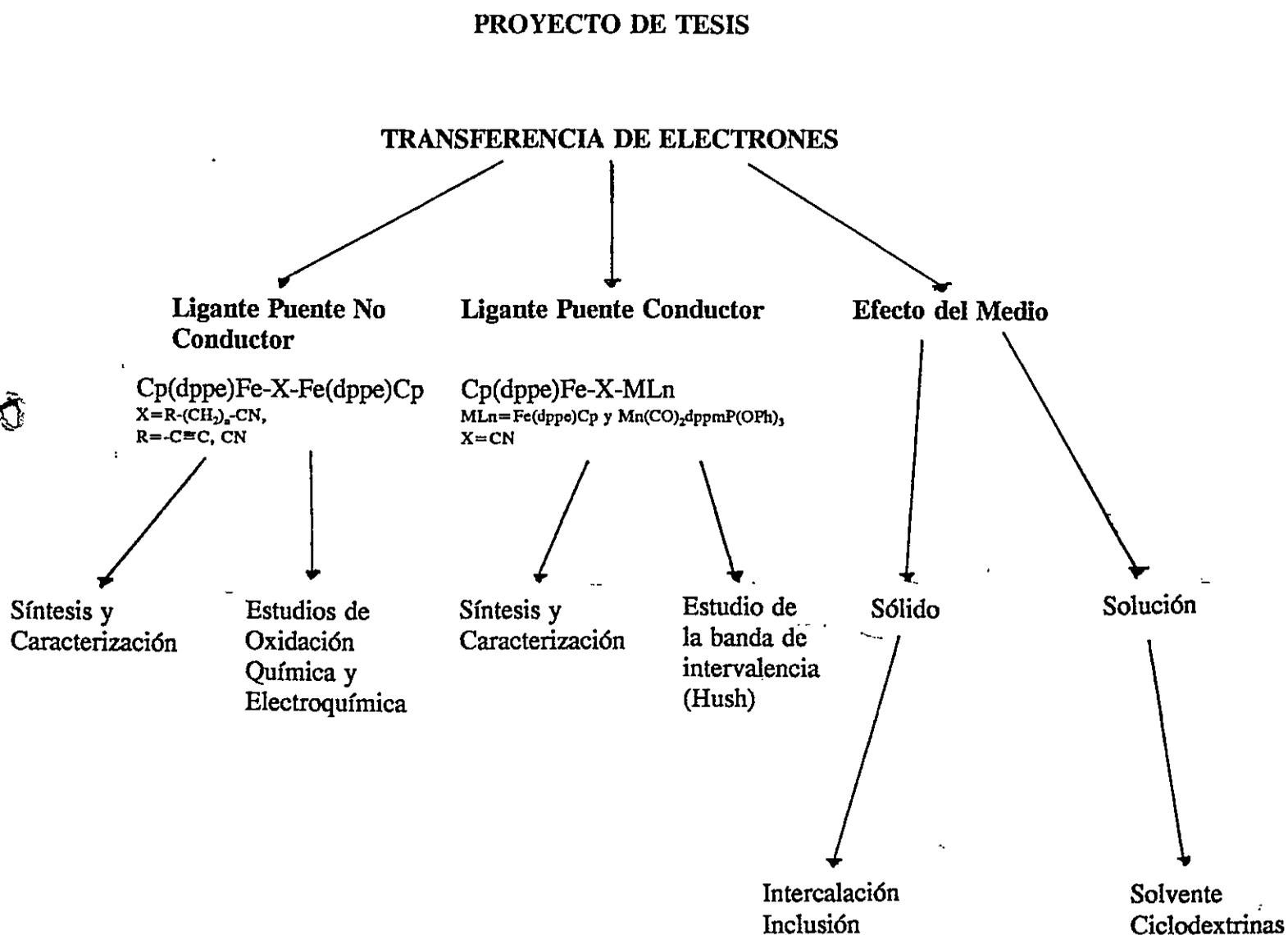
Para estos casos se encuentra que el grado de interacción entre los centros metálicos disminuye con el aumento de la longitud de la cadena.

A través del desarrollo de esta Tesis, se pretende contribuir al esclarecimiento de estos puntos mediante la síntesis, caracterización y estudio electroquímico de una serie de compuestos binucleares del tipo $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{X}-\text{ML}_n^{+z}$ con $\text{X}=\text{CN}$ ligante puente conductor de electrones y $\text{X}=\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ y $\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ ligantes puente no conductores de electrones.

También se ha analizado en el marco de esta Tesis, algunos efectos del medio, factor

importante en el proceso de la transferencia electrónica. Para ésto se realizaron estudios de la transferencia de electrones en varios solventes y también en ciclodextrinas como una forma de modificar el entorno de los sistemas organometálicos binucleares a estudiar.

Los objetivos específicos necesarios para el logro de este planteamiento se muestran en forma esquemática en el siguiente Diagrama:



II.1.- TRASFERENCIA ELECTRONICA

II.1.1.- Consideraciones Generales

Una reacción de transferencia de electrones entre un donador y un aceptor en donde la especie donador y aceptor están a una distancia fija y en la cual la difusión no cumple un rol importante, puede ser considerada como una reacción unimolecular dentro de una "supermolécula", compuesta por la especie donador, aceptor y el entorno de éstos. Uno de los parámetros mas importantes que caracterizan a este tipo de procesos es su constante de velocidad, la cual puede ser descrita como ^[8]:

$$k_{et} = (2\pi/h) |V_{ab}|^2 \cdot FCWD$$

En esta ecuación (ecuación 1 en la tabla II.1.1.1), mientras el primer término es la barrera limitante de la velocidad y proviene de la teoría de estado de transición, el segundo término (el elemento de matriz tunnelling) describe la superposición de las funciones de onda de los reactantes y productos y el tercer término, que es una densidad de estados de Franck-Condon, describe el movimiento nuclear a lo largo de la coordenada de reacción que acompaña al proceso de transferencia electrónica.

La descripción clásica del movimiento nuclear realizada por Marcus ^[2,3], conduce a la ecuación 3a de la Tabla II.1.1.1, mientras que una descripción cuántica de los osciladores armónicos, conduce a la expresión corregida de mecánica cuántica de Levich y Dogonadze ^[4] y de Jortner ^[9], ecuación 3b de la Tabla II.1.1.1 y finalmente a la expresión semiclásica de Hopfield ^[10], ecuación 3c de la Tabla II.1.1.1.

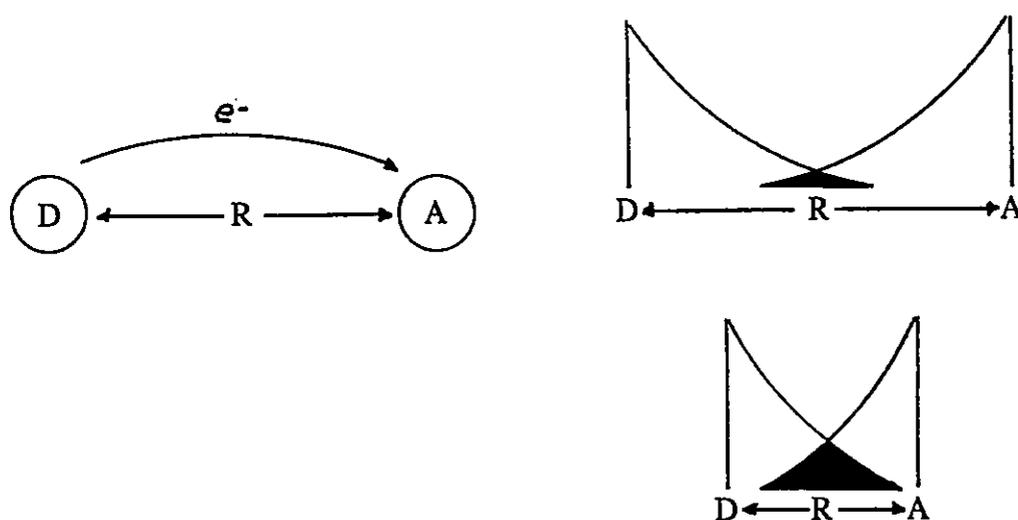
Tabla II.1.1.1 : Ecuaciones y parámetros de la transferencia electrónica

(1) $k_{et} = (2\pi/h) V_R^2 FC$	Velocidad de transferencia electrónica : Regla de Fermi derivada desde la teoría de Perturbación de Mecánica Cuántica aplicada a reacciones no adiabáticas.
Simbolo	Definición
V_R^2	Elemento de Matriz de Mecánica Cuántica de acoplamiento entre las funciones de onda electrónicas de los reactantes y productos.
FC	Solapamiento integrado de las funciones de onda nucleares de los reactantes y productos de igual energía.
h	Constante de Plank
(2) $V_R^2 = V_0^2 \exp(-\beta R)$	Acoplamiento electrónico, reflejado en un simple decaimiento exponencial de las funciones de onda con la distancia.
Simbolo	Definición
V_0^2	Acoplamiento Electrónico Máximo
R	Distancia entre las especies donador y aceptor.
β	Coefficiente exponencial de decaimiento del acoplamiento electrónico con la distancia.

(3a) $FC = (4\pi\lambda kT)^{1/2} \exp[-(\Delta G^0 - \lambda)^2 / \lambda kT]$	Expresión clásica de Marcus de la superposición de las funciones de onda de los osciladores armónicos con frecuencias idénticas.
Simbolo	Definición
λ	Energía de Reorganización, energía requerida para distorsionar la configuración electrónica del estado producto en la geometría del estado reactante sin transferencia electrónica. Generalmente se toma con el incremento de la polaridad del entorno de los sitios redox.
$-\Delta G^0$	Diferencia de Energía Libre entre los estados de los reactantes y productos.
k	Constante de Boltzman
(3b) $FC = (\hbar\omega)^{-1} \exp[-S(2n+1)] [(n+1)/n]^{P/2} I_P[2S(n(n+1))^{1/2}]$	Expresión cuántica corregida tipo Marcus de Levich y Dogonadze y de Jortner.
Simbolo	Definición
$\hbar\omega$	Frecuencia Característica, peso de la energía de reorganización, promedio de las frecuencias de los osciladores armónicos acoplados a la transferencia electrónica, en unidades de energía
$S = \lambda / \hbar\omega$	Frecuencia característica normalizada a λ
$P = -\Delta G^0 / \hbar\omega$	Frecuencia característica normalizada a energía libre.
$n = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$	Promedio de los niveles poblados de vibraciones de los osciladores armónicos a temperatura T
$I_P(0)$	Función de Bessel modificada de orden P
(3c) $FC = (2\pi\sigma^2)^{1/2} \exp[-(\Delta G - \lambda)^2 / 2\sigma^2]$	Expresión Semiclásica de Hopfield. Esta simple forma gaussiana es usualmente similar a la ecuación 3b.
$\sigma^2 = \lambda\hbar\omega \coth(\hbar\omega/2kT)$	Variación de la distribución con corrección cuántica para bajas temperaturas.

Para visualizar todas las expresiones antes mencionadas se puede realizar un gráfico como el mostrado en la figura II.1.1.1 en la cual se ve claramente que : a) existe una probabilidad (área tachada) de que las funciones de onda de las especies dador y receptor se superpongan y b) la magnitud de esta superposición (es decir, la energía de interacción), depende fuertemente de la distancia entre las especies dador y receptor; $|V_{ab}| \propto \exp(-\alpha R)$.

Figura II.1.1.1. Una descripción simple y gráfica de una mezcla de funciones de onda (el que es reflejado en el elemento de matriz $|V|$) sobre la distancia, puede ser obtenida por la superposición de funciones de onda. A una distancia (R) grande, la superposición es pequeña (área tachada), a medida que disminuye la distancia, la superposición (y $|V|$) incrementa exponencialmente.



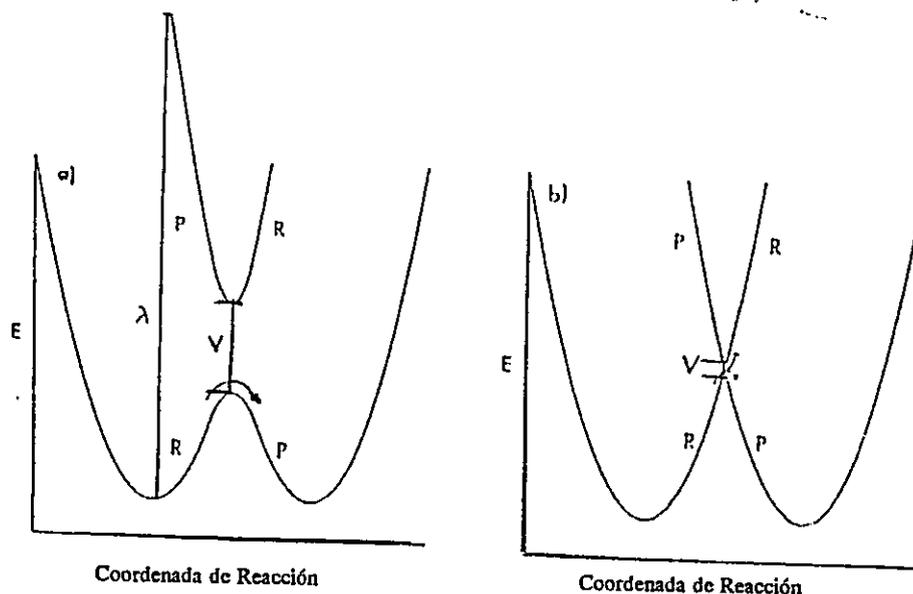
En un cuadro semiclásico, $|V|$ está relacionado al cociente entre las superficies de potencial de los reactantes y productos (Figura II.1.1.2), así cuando $|V|$ es grande (superposición grande, distancia pequeña), la coordenada de reacción procederá solamente a lo largo de la superficie más baja, por tanto, todas las trayectorias que alcancen el estado de transición, conducirán a los productos y se dirá que la reacción es adiabática. Sin embargo, si $|V|$ es pequeño (Figura II.1.1.2b), una trayectoria dada, puede fácilmente "saltar" un

pequeño gap, permaneciendo sobre la superficie reactante, sin pasar a través de la superficie producto, así la reacción puede alcanzar el estado de transición muchas veces sin llegar a los productos (reacción no adiabática).

En la figura II.1.1.1, la superposición de orbitales, no toma en cuenta el posible rol que cumple el medio. Este modelo se puede visualizar como una aplicación especial del familiar principio de superintercambio ^[11]. Por tanto, $|V_{ex}| \propto \exp(-\alpha R)$ con $\alpha \approx (1/d) \ln(B/\beta)$.

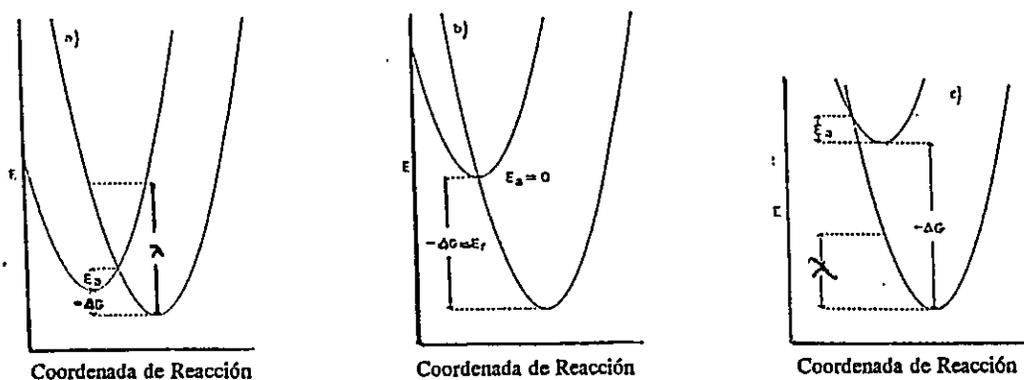
Retornando a la teoría clásica de Marcus ^[2,3], un número de movimientos nucleares acompaña al proceso de transferencia electrónica (por ejemplo, en los reactantes un enlace largo, como un electrón localizado en un orbital σ^* o en el entorno, por repolarización del solvente para estabilizar el centro de carga), así en la figura II.1.1.3 el mínimo de la superficie de los reactantes y productos difiere. Introduciendo el Principio de Franck-Condon, este movimiento nuclear (el cual es necesario para la consideración de energía), ocurre "a priori" al salto del electrón ^[12].

Figura II.1.1.2. Un diagrama de coordenada de reacción simple bidimensional, que enfatiza algunos parámetros importantes en las teorías de transferencia electrónica. El elemento de matriz $|V|$ está cuantitativamente relacionado a la interacción de las superficies de los reactantes (R) y productos (P). Cuando $|V|$ es grande, todas las trayectorias de reacción permanecen en la superficie mas baja (adiabática). Cuando $|V|$ es pequeño, hay una alta probabilidad de que la trayectoria a lo largo de R pueda permanecer sobre la superficie del reactante sin pasar a través de la superficie del producto. Así, las trayectorias de reacción pueden cruzar el punto de "turning" (estado de transición), sin conducir a la formación de producto (reacción no adiabática).



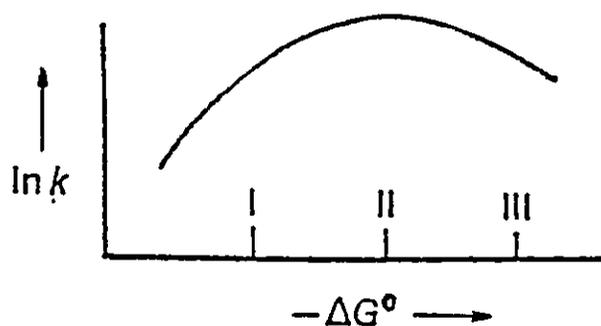
En la figura II.1.1.3, se ilustra la energía de reorganización λ , involucrada en el movimiento del electrón desde la especie dador a la especie aceptor, considerando λ , como la energía total requerida para una transición (Frank-Condon) entre las superficies de los reactantes-productos, sin permitir el movimiento nuclear. Claramente λ incorpora la información estructural fundamental inherente en la superficie de potencial (es decir, frecuencias de enlace y desplazamientos) : $\lambda = 1/2 \sum_j (h\omega_j)^2 (\Delta l_j)^2$ [2] (aquí se puede ver una contribución desde los términos no vibracionales). En esta figura, la energía de activación E_a puede ser obtenida directamente desde λ : $E_a = \lambda/4$. En el caso mas general, donde $\Delta G_{\text{prod}} - \Delta G_{\text{reac}} < 0$ (Figura II.1.1.3), es claro que E_a depende de ΔG , a medida que ΔG se hace mas negativo, la energía de activación disminuye. Usando argumentos geométricos, se obtiene que $E_a = (\Delta G - \lambda)^2 / 4\lambda$ como lo primero derivado por Marcus [3], nótese que de esta expresión se hace simple la predicción de un óptimo ΔG para la transferencia electrónica y k_{et} se maximiza cuando $\Delta G = \lambda$.

Figura II.1.1.3. De acuerdo a la teoría de Marcus, $E_a = (\Delta G - \lambda)^2 / 4\lambda$. a.- Cuando $\Delta G < \lambda$, la velocidad aumenta a medida que ΔG aumenta, b.- llegando a un valor óptimo cuando $\Delta G = \lambda$ y c.- cuando $\Delta G > \lambda$, la velocidad disminuye a medida que ΔG aumenta, "región invertida de Marcus".



En el caso en que $\Delta G > \lambda$, se tiene la llamada "región invertida" predicha por la Teoría de Marcus. En esta región se observa que a medida que ΔG se hace más negativo, la velocidad del proceso de transferencia de electrones disminuye (ver Figura II.1.1.4). Algunas corroboraciones experimentales para la existencia de esta región han aparecido en la literatura, para sistemas orgánicos sin embargo, no se conoce nada para compuestos de valencia mixta.

Figura II.1.1.4. Gráfico de $\ln k$ vs $-\Delta G^\circ$. Los tramos I, II y III son las regiones normal (I y II) e invertida respectivamente. El máximo de velocidad se alcanza a $-\Delta G^\circ = \lambda$.



En resumen, la teoría hace dos predicciones fundamentales: i) la velocidad de la transferencia electrónica debería disminuir rápidamente con el aumento de la distancia: $k \propto \exp(-\alpha R)$. El valor preciso de α , sin embargo, podría depender marcadamente del medio. ii) a una distancia dada, la velocidad podría depender significativamente de ΔG , teniendo un máximo cuando $\Delta G = \lambda$.

Existen claramente dos requisitos previos para que se produzca un mecanismo de esfera interna. El primer requisito es que un reactivo (usualmente el oxidante) posea por lo menos un ligando que sea capaz de enlazarse simultáneamente a dos iones metálicos, si bien transitoriamente. Aún cuando este ligando puente es transferido frecuentemente desde el oxidante al reductor en el transcurso de la transferencia de electrones, no es necesario que sea así: la transferencia del ligando no es un requisito para que se produzca un mecanismo de esfera interna. El segundo requisito para el mecanismo de esfera interna es que un ligando de uno de los reactivos (usualmente el reductor) sea lábil con respecto a la sustitución; es decir, un ligando debe ser capaz de ser remplazado por un ligando puente en un proceso de sustitución fácil.

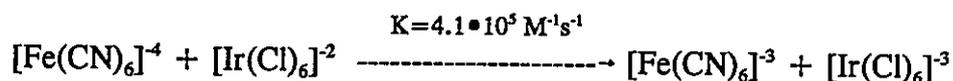
Existen numerosos ejemplos de ambos tipos de mecanismos. Sin embargo, es útil tener siempre presente que el mecanismo de esfera externa es siempre posible, pero que en ciertos casos el mecanismo de esfera interna puede ser competitivo e incluso dominante.

En la actualidad se dedican grandes esfuerzos a profundizar las investigaciones sobre la naturaleza de los procesos de transferencia electrónica y, especialmente, en determinar sus posibles mecanismos ^[14]. Es así como, el mecanismo de esfera interna aparece como fundamental para varios procesos químicos y biológicos ^[15]. Investigaciones relacionadas con el comportamiento redox de diferentes tipos de complejos binucleares con dos centros metálicos conectados por algún ligante puente son relevantes en el estudio de este tipo de procesos. Por este motivo, en esta investigación se estudia la síntesis y propiedades químicas y electroquímicas de compuestos organometálicos binucleares con ligantes puente tanto conductores como también aislantes de electrones.

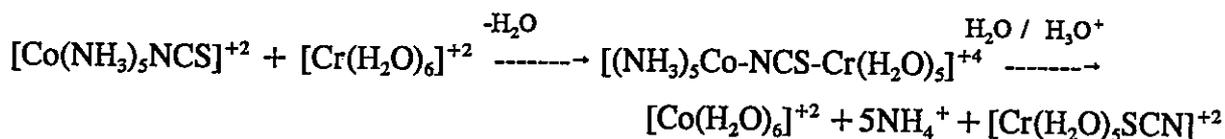
II.1.2.- Transferencia de Electrones en Sistemas Inorgánicos

En general las reacciones de transferencia de electrones en sistemas inorgánicos pueden producirse por cualquiera de los dos mecanismos siguientes: de esfera externa y de esfera interna [13]. En principio un mecanismo de esfera externa implica una transferencia de electrones desde el reductor al oxidante, permaneciendo intactas las capas o esferas de coordinación de ambos. Es decir, uno de los reactivos queda implicado en la esfera de coordinación externa o segunda esfera del otro reactivo, produciéndose el flujo de un electrón desde el reductor al oxidante por un efecto "túnel" actuando las esferas de coordinación como barreras de potencial.

Un ejemplo de tal mecanismo es la siguiente reacción:



Tal mecanismo se establece cuando se produce una transferencia rápida de electrones entre dos complejos inertes frente a la sustitución. Un mecanismo de esfera interna, por otra parte, es aquel en el que el reductor y el oxidante comparten un ligando en sus esferas internas o primarias de coordinación, siendo transferido el electrón a través de un grupo puente como en la siguiente reacción:

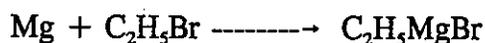
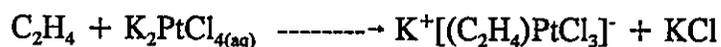


II.2.- Compuestos Organometálicos y Compuestos Binucleares

Los compuestos binucleares de metales de transición pueden ser considerados como modelos simples para el estudio de la transferencia de electrones en sistemas de mayor complejidad^[16]. Se conocen numerosos estudios en sistemas binucleares del tipo $[LnM-X-M'L'n]^{+z}$ en que LnM es un fragmento de coordinación, siendo M un ión de un metal de transición y L un ligante dador generalmente Nitrógeno. Son abundantes los estudios en que LnM es el ión de Creutz y Taube^[1] $[(NH_3)_5Ru(NC_4H_4N)]^{+2}$. Tales estudios con compuestos de coordinación con ligantes relativamente "duros" en el sentido definido por Pearson^[17] deben limitarse, sin embargo, a los estados de oxidación convencionales de los iones metálicos. Las posibilidades de modulación de la densidad electrónica en los centros metálicos son por ello limitadas.

Una forma de explorar en otros rangos de densidad electrónica es utilizar compuestos organometálicos; compuestos en los que un metal, usualmente en un estado de valencia baja, se enlaza a través de un átomo de carbono con una molécula orgánica, radical o ión.

El comienzo de este campo puede marcarse como el descubrimiento de la sal de Zeise^[18] en 1931, la síntesis de los alquilos de Zinc por Frankland^[19] en 1848 y la concesión del premio Nobel a Victor Grignard^[20], por la síntesis y explotación de los haluros de los compuestos organomagnésicos en 1900.



Sin embargo, para el desarrollo mas reciente de este campo ha resultado de mas importancia la síntesis de compuestos tales como el ferroceno y la exploración extensa de su química que siguió al mismo ^[21].

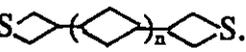
La fascinación de la química organometálica se explica no sólo a causa de la química y formas de enlace y estructurales tremendamente variadas de los mismos, sino también a causa de la importancia actual y potencial de las aplicaciones de tales materiales. Los compuestos de alquilaluminio forman la base del sistema de catalizadores de Ziegler-Natta, que se usan ampliamente en la industria para la polimerización homogénea del etileno y del propileno. Los óxidos y acetatos de trialkilestano han encontrado importantes aplicaciones como fungicidas y los compuestos de dialkilestano se usan como estabilizadores - antioxidantes y filtros de radiaciones- para el cloruro de polivinilo o el caucho ^[22]. Finalmente, los compuestos de Silicio se usan ampliamente en forma de siliconas o polímeros oxigenados organosilísicos, que tienen, entre otras propiedades, cualidades únicas como lubricantes ^[23].

Como se puede observar, a pesar de lo importante y útiles que pueden ser los compuestos organometálicos, sistemas en que se utilizan fragmentos organometálicos para el estudio del proceso de transferencia de electrones, han sido poco investigados, limitándose lo informado a metallocenos ^[24]. Otros factores que afectan la transferencia electrónica intramolecular en estos sistemas -tales como las simetría alrededor de los centros metálicos, la longitud y propiedades electrónicas del esqueleto puente y el efecto del medio- pueden también ser estudiados adecuadamente con compuestos organometálicos.

II.3.- Ligantes Puente

El ligante puente cumple una función importante en la formulación de modelos binucleares en el mecanismo de esfera interna. Aspectos tales como: distancia del ligante puente, estructura electrónica del puente y características estéricas del ligante puente han sido investigados extensamente ^[5]. Algunas conclusiones han emergido de tales estudios. En general tanto la velocidad de la transferencia electrónica, como la magnitud de la interacción entre los centros electrónicos depende inversamente de la distancia entre los centros metálicos. También es generalmente aceptado que los ligantes con tendencias π ceptoras o π dadoras son eficientes puentes en la transferencia electrónica. Sin embargo, a la hora de analizar la transferencia de electrones, todos estos factores deben ser considerados en conjunto. Por ejemplo, ligantes con cadenas largas que dejan los centros metálicos muy lejos, pueden ser eficientes puentes conductores de electrones, si poseen una estructura aromática conjugada ^[6]. En lo que se refiere a la transferencia de electrones a través del mecanismo de esfera interna, dentro del grupo de ligantes puente conductores de electrones se encuentra el grupo cianuro ^[25]. Este grupo es un ligante ambidentado capaz de ligarse simultáneamente a dos centros metálicos ^[26]. Las propiedades enlazantes de los dos extremos del ligante son completamente diferentes, por el lado del átomo de Carbono se observa como un típico ligante de campo-fuerte, con buenas propiedades π -ceptor y afinidad por metales relativamente ricos en electrones. Por otro lado, el átomo de Nitrógeno, se comporta como un ligante de campo-intermedio, principalmente dador- σ , con afinidad por metales relativamente pobres en electrones. Un ejemplo claro de este comportamiento asimétrico, se

observa en la estructura polimérica del complejo Azul de Prusia, donde el grupo CN esta enlazado por el átomo de Carbono al Fe(II) de bajo spin y por el átomo de Nitrógeno al Fe(III) de alto spin^[27]. Este ligante puente permite una rápida y efectiva interacción entre los centros metálicos, por lo que constituye un buen ligante para el estudio de la transferencia de electrones intramolecular en complejos binucleares.

Al elegir un ligante puente, además de considerar las características antes mencionadas, para que sea un buen conductor de electrones, se debe tomar en cuenta la factibilidad sintética para poder unir el ligante elegido entre los dos centros metálicos. En este contexto dos ligantes apropiados para esta investigación son: el ligante CN⁻ antes mencionado y la ditiobispiridina NC₄H₄-SS-C₄H₄N. Este último aparece especialmente interesante debido a recientes estudios los cuales evidencian una fuerte deslocalización electrónica entre los dos anillos piridina a través del puente S-S^[28]. También apropiados desde el punto de vista sintético son los ligantes cianoalquinos -C≡C(CH₂)_nCN y dicianos NC(CH₂)_nCN ya que de acuerdo a estudios preliminares^[29] el grupo nitrilo se une fuertemente al fragmento Cp(dppe)Fe y por otra parte el grupo alquínilo -C≡C-R siendo isoelectrónico con el -C≡N se espera que también se una fuertemente al fragmento de Fe. Sin embargo, debido a que las cadenas alifáticas -(CH₂)_n- son generalmente aislantes se espera que compuestos binucleares con estos ligantes puente no presenten transferencia de electrones a través de un mecanismo de esfera interna, pero sí podrían presentarlo a través de un mecanismo de esfera externa, si la cadena alifática es lo suficientemente larga como para permitir acercar los centros metálicos. También se ha encontrado una transferencia electrónica a través de enlaces σ en ligantes puente del tipo Ph₂PCH₂PPh₂ y S  S.

II.4.- Efecto del Medio

Las reacciones químicas en general así como también aquellas asociadas a procesos catalíticos tanto biológicos como químicos pueden considerarse que ocurren en cavidades formadas por -el solvente, estructuras proteicas-. Por ello, la naturaleza del medio puede tener una influencia significativa sobre sus mecanismos de reacción. Así, por ejemplo, las distancias entre sitios redox, la energía libre del proceso de transferencia de electrones y la energía de reorganización del sistema -que se saben son variables suficientes para definir la velocidad y especificidad direccional de la transferencia electrónica biológica^[15a]- son sin duda afectadas significativamente por la matriz polipeptídica que rodea el centro redox. Sin embargo, en sistemas organometálicos binucleares existen pocos estudios experimentales sobre el efecto del medio en las propiedades del proceso de la transferencia electrónica. Además de modificar el medio por cambiar las propiedades del disolvente, se puede modificar el entorno a través de la formación de compuestos de inclusión de un sustrato determinado por ejemplo en ciclodextrinas o en dicalcogenuros de metales de transición con estructuras laminares. En este caso el cambio del medio es sustancial, pues implica un cambio de fase líquido-sólido.

En el caso de los compuestos binucleares de Valencia Mixta, Hush^[5] ha encontrado que el efecto del solvente -considerado como un continuo dieléctrico definido por parámetros de solventes, tales como la constante dieléctrica e índice de refracción- sobre la banda de intervalencia, puede ser expresado por la ecuación:

$$E_{op} = \lambda = \lambda_i + \lambda_0 = \lambda_i + e^2 (1/2a_1 + 1/2a_2 + 1/d)(1/D_{op} - 1/D_s)$$

en donde E_{op} es el máximo de la banda de transición IT, λ_i y λ_0 son las energías de reorganización de las esferas internas y externas del sistema respectivamente, e es la carga del electrón, a_1 y a_2 son el radio molecular de los sitios redox, d es la distancia de separación internuclear y D_{op} y D_s son las constantes óptica y dieléctrica del solvente.

Es interesante destacar que además del tratamiento recién descrito en que Hush considera el solvente como un continuo, existen algunos estudios experimentales en los cuales el solvente juega un papel mas específico en la transferencia de electrones ^[15b,c].

II.5.- Compuestos de Valencia Mixta

Los compuestos de valencia mixta han sido usados extensamente como modelos de intermediarios con reacciones de transferencia de electrones en mecanismos de esfera interna. En el último tiempo los compuestos de valencia mixta han recuperado interés debido a su posible utilización como elementos de conducción electrónica rápida en electrónica molecular.

Desde hace mas de un siglo, los químicos han notado que determinados compuestos se caracterizan por intensa coloración y gran conductividad eléctrica. Estos compuestos que se hallan en campos tan diversos como la geología, la biología y la química inorgánica, han sido considerados desde hace mucho tiempo como casos especiales que no guardaban relación entre sí. Sólo hace algunos años, se hizo evidente, que constituyen una misma familia, la de los Complejos de Valencia Mixta.

Los compuestos de Valencia Mixta poseen propiedades peculiares que no dependen únicamente de la naturaleza de los elementos que los componen, sino también de la capacidad de estos últimos de encontrarse en distintos estados de oxidación y de intercambiar sus electrones de valencia^[16a]. Estos compuestos contienen dos centros metálicos o una agrupación molecular en dos estados de oxidación distintos, que en la mayoría de ellos difieren en un electrón. Los centros metálicos pueden estar adyacentes o separados por un ligante puente y además pueden presentar interacción entre ambos. Si no existe comunicación entre ellos, el electrón adicional se localiza en un centro metálico, conservando cada centro metálico características propias e independientes entre sí (Clase I, Robin-Day). En el otro extremo, a través de un enlace metal-metal o de un puente apropiado, el electrón puede estar

completamente deslocalizado formando los dos centros en una sola unidad, la que presenta propiedades distintas a los centros que la originan y propias del nuevo sistema (Clase III, Robin-Day). El caso intermedio es muy interesante dado que se observa una discreta interacción o comunicación entre los centros metálicos, presentando propiedades parecidas a los centros independientes, pero también aparecen nuevas propiedades (Clase II, Robin-Day).

Clasificación de Robin-Day de los compuestos de Valencia Mixta

Clase 1	<ul style="list-style-type: none"> - Complejos con valencia atrapada. No hay interacción entre los centros metálicos ($\alpha=0$). - Propiedades: Suma de las propiedades de los compuestos mononucleares
Clase 2	<ul style="list-style-type: none"> - Complejos con interacción entre los centros, pero no lo bastante fuerte como para perder su identidad en el estado base ($0 < \alpha < 0.707$). - Propiedades: Nuevas propiedades características de valencia mixta se esperan debido a esta interacción. Por ejemplo, la transición de intervalencia IT.
Clase 3	<ul style="list-style-type: none"> - Existe interacción fuerte ($\alpha = 0.707$) - El electrón está deslocalizado entre los centros metálicos. - Propiedades: Nuevas propiedades ópticas y electrónicas.

Robin y Day^[30] desarrollaron un esquema de clasificación de estos compuestos basado en la magnitud de deslocalización del electrón en estado basal: si tenemos un sistema binuclear de valencia mixta de la forma



la función de onda del estado fundamental es:

$$\Psi = (1-\alpha^2)^{1/2} \cdot \psi_{A\text{red}} + \alpha \psi_{A\text{oxid}} \quad (2)$$

en que α es el grado de deslocalización del electrón. El cuadrado de α es proporcional a la probabilidad de encontrar al electrón sobre A^{oxid} cuando está localizado sobre A^{red} .

Si analizamos la forma de la función de onda, vemos que: $\alpha=0$, no hay interacción y el electrón se encuentra completamente localizado en el átomo A^{red} y cuando α tiene el valor máximo, $\alpha=0.707$ entonces $\alpha=(1-\alpha^2)^{1/2}$ y por lo tanto ambos coeficientes de las funciones de onda son iguales existiendo una completa deslocalización del electrón entre ambos centros. Según lo anterior, existen tres clases de compuestos de Valencia Mixta, los cuales se muestran en el esquema de la Clasificación de Robin-Day.

Para sistemas con interacción débil, Hush^[5] propuso un modelo de oscilador armónico, representando un compuesto de valencia mixta como dos superficies cuadráticas interactuantes cuyo estado inicial y final se puede representar por:



Estas superficies contienen todas las distorsiones en la esfera de coordinación de los centros metálicos. Suponiendo entonces la aproximación de oscilador armónico. Las curvas de energía potencial que se obtienen se representan en la figura II.5.1.1. Este simple modelo predice una transición de intervalencia entre los centros en el cual el electrón está localizado principalmente en A y pasa por una deslocalización al átomo B. La energía de transición puede ser representada por:

$$E_{\text{TT}} = \lambda_i + \lambda_e + E_0 \quad (4)$$

en que $\lambda_i + \lambda_e$ representan las contribuciones energéticas debidas a la modificación de las esferas internas y externas respectivamente, E_0 representa la diferencia de energía entre los dos entornos.

Entre las transiciones posibles, interesa destacar dos tipos: una transición óptica E_{op} y una transición térmica E_{th} que se representan en las curvas de energía potencial (ver figura II.5.1). De acuerdo a la teoría, se puede establecer una relación entre E_{th} y E_{op} :

$$E_{\text{th}} = (E_{\text{op}}/4) \quad \text{caso homonuclear} \quad (5)$$

$$E_{\text{th}} = (E_{\text{op}}^2)/4(E_{\text{op}} - E_0) \quad \text{caso heteronuclear} \quad (6)$$

A partir de la teoría cinética y usando las ecuaciones $K_{\text{th}} = (KT/h) \cdot \exp(-\Delta G/RT)$ y $\Delta G = \Delta H = E_{\text{th}} - RT$ (suponiendo un $\Delta S = 0$) se puede obtener la constante de velocidad de transferencia del electrón K_{th} :

$$K_{\text{th}} = (KT/h) \cdot \exp |(-E_{\text{op}}/4RT) + 1| \quad (7)$$

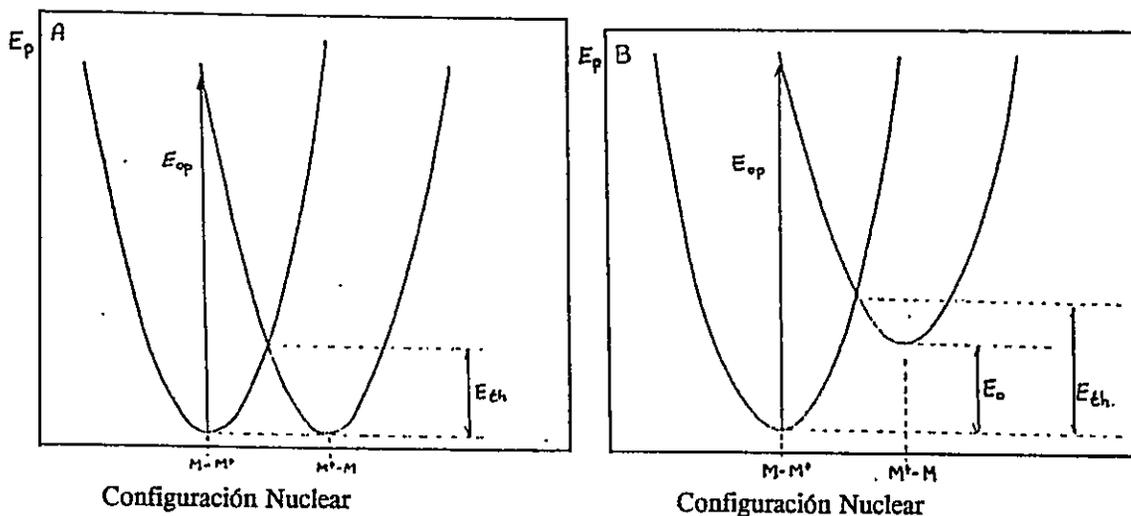
El modelo de Hush predice también una relación entre la energía absorbida en la transferencia de intervalencia y su ancho medio de banda, en que para un caso homonuclear con un electrón, se tiene:

$$\Delta v_{1/2} (\text{cm}^{-1}) = |2.310 \cdot v_{\text{max}}|^{1/2} \quad (8)$$

para el caso no simétrico, la teoría permite evaluar E_0 a partir de la energía y forma de la banda de intervalencia:

$$E_0 = h\nu_{\text{max}} \cdot (16KT \ln 2)^{-1} \cdot n^2 (\Delta v_{1/2})^2 \quad (9)$$

Figura II.5.1: Curvas de energía potencial para complejos de valencia mixta. A.- Caso Homonuclear. B.- Caso Heteronuclear.



La teoría de Hush permite además obtener las contribuciones a la energía de transición debidas a la modificación de las esferas externas e internas de coordinación expresada en la ecuación 4. Por otra parte, la energía de reorganización de la esfera externa, se puede expresar a partir de la teoría de transferencia de electrones de Marcus ^[2,3], por:

$$\lambda_e = e^2 (1/2r_1 + 1/2r_2 - 1/d) (1/n^2 - 1/D_s) \quad (10)$$

donde e es la carga del electrón, r es el radio iónico del metal, d es la distancia intermetálica, n el índice de refracción del solvente y D_s la constante dieléctrica del solvente. Esta expresión indica una dependencia de la energía de transición con el solvente para sistemas con acoplamiento débil, siendo ν_{\max} proporcional a $(1/n^2 - 1/D_s)$. La dependencia con el solvente se espera para la absorción de la transferencia de intervalencia si la velocidad del electrón es bastante baja para permitir alguna reorganización del solvente entre cada salto.

La teoría de Hush permite la comparación de los factores mas importantes en el proceso de transferencia de electrones desde un simple modelo semicuantitativo.

Desde un punto de vista preparativo los compuestos de valencia mixta pueden ser obtenidos por las siguientes vías: i) A partir de los precursores mononucleares en los estados de oxidación adecuados. ii) A partir del respectivo compuesto binuclear por oxidación/reducción química o electroquímica. iii) Por generación fotoquímica a partir del binuclear adecuado. De los métodos ii y iii queda claro la importancia de los compuestos binucleares en el estudio y generación de compuestos de valencia mixta.

Los complejos de valencia mixta muestran propiedades espectrales y físicas que no tienen los componentes aislados. Normalmente estos compuestos presentan en la región visible o en el IR-cercano una banda (de intervalencia) que se asocia a la transición del electrón desde el elemento de estado de oxidación menor al estado de oxidación mayor. Estos y otros datos experimentales que pueden ser interpretados adecuadamente usando la teoría de Hush [5] y también otras más recientes [9,10,41], dan importante información acerca de las características de la transferencia de electrones entre los centros metálicos; velocidad, grado de interacción entre los centros, efectos de solvente, etc..

En la presente tesis se han sintetizado compuestos de valencia mixta $\{[\text{Fe}]\text{-CN-}[\text{Fe}]\}^{+2}$ y $\{[\text{Fe}]\text{-CN-}[\text{Mn}]\}^{+2}$ partiendo de los respectivos precursores binucleares (método ii). También se ha estudiado la posible interacción en los binucleares $[\text{Fe}]\text{-NC-}(\text{CH}_2)_n\text{-CN-}[\text{Fe}]$, por oxidación química.

II.6.- Compuestos de Inclusión

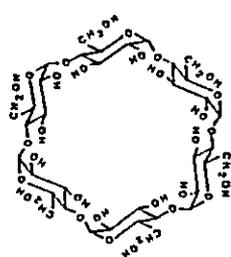
El término "Compuestos de Inclusión" es un concepto amplio, que puede ser dividido en : Compuestos de Inclusión Polimoleculares y Compuestos de Inclusión Monomoleculares.

Los compuestos de inclusión polimoleculares son especies supramoleculares en que la substancia matriz esta formada por una red cristalina que genera intersticios. Los compuestos de inclusión monomoleculares son especies moleculares con cavidades intramoleculares que actúan como "anfitrión" para acoger una o más especies químicas en forma de átomos, moléculas o iones ^[31].

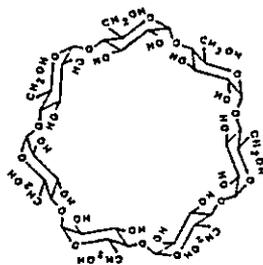
II.6.1.- Compuestos de Inclusión Monomoleculares

Un ejemplo de compuestos anfitrión-huesped son aquellos que se obtienen por inclusión de diversas especies químicas en ciclodextrinas. Las ciclodextrinas son poliglucosidos cíclicos de glucopiranososa en que cada anillo tiene entre seis y ocho unidades (ver Figura II.6.1.1). Las ciclodextrinas constituyen matrices cristalinas con conformaciones cónico-circulares que generan huecos endolipofílicos de diámetro entre 500 y 8000 ppm ^[32,33]. Sus numerosos grupos OH les infieren una alta solubilidad en agua. La inclusión del huésped en las dextrinas es en general reversible y, a menudo, presentan una alta selectividad. Lo anterior, junto al hecho de no ser tóxicas, hace que las dextrinas se consideren como excelentes modelos para enzimas mencionándoseles incluso, como "enzimas sintéticas".

Figura II.6.1.1. Estructura y dimensiones de la α , β y γ -ciclodextrina.



α -ciclodextrina

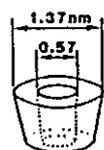


β -ciclodextrina



γ -ciclodextrina

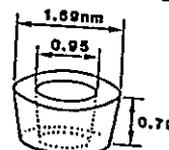
Estructura de la α , β y γ -ciclodextrinas



α -ciclodextrina

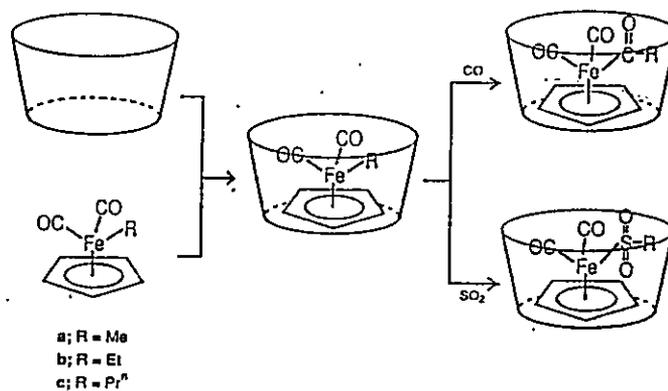


β -ciclodextrina



γ -ciclodextrina

Dimensiones moleculares de las ciclodextrinas



Ejemplos de compuestos de inclusión, CD-Cp(CO)₂FeR.

En este caso las interacciones cavidad-sustrato son fundamentalmente interacciones de tipo van der Waals lo que permite al huésped, por lo general, un alto grado de movimiento en el interior de la matriz. Muchas veces puede considerarse que en este tipo de compuestos el huésped esté en una situación semejante a la que existe en el estado gaseoso. Lo anterior no obstante, en este tipo de compuestos de inclusión se presenta a menudo un condicionamiento geométrico y conformacional importante lo que le da a la interacción anfitrión-huésped un carácter de reconocimiento molecular.

Hasta ahora la gran mayoría de investigaciones en este campo se ha centrado en dos aspectos: Naturaleza de ambos, huésped y anfitrión, en el compuesto de inclusión y de los mecanismos de intercalación involucrados en el proceso de inclusión. Otro aspecto importante, pero menos estudiado, es el efecto de la inclusión sobre la reactividad química, especialmente sobre reacciones de transferencia de electrones. Las interacciones anfitrión-huésped débiles y el condicionamiento geométrico, propios de este tipo de inclusión, pueden ser utilizados para estabilizar especies no existentes en otras condiciones. Restricciones geométricas podrían también ser útiles, entre otros, para generar reacciones químicas cuyos productos tengan características conformacionales predeterminadas.

La alta densidad electrónica existente dentro de la cavidad de las ciclodextrinas puede afectar a los electrones de las moléculas huésped, dando como producto cambios en las propiedades espectrales tanto de las moléculas huésped como de las ciclodextrinas. El efecto de las ciclodextrinas sobre las propiedades espectrales de las moléculas huésped han conducido a su uso como reactivos en variados análisis espectrométricos; espectrofotometría UV-Visible, métodos de fluorescencia y fosforescencia y espectroscopía de resonancia

magnética nuclear. Es así, como cambios espectrales de moléculas coloreadas en la presencia de ciclodextrinas fue por primera vez observada en 1951 por Cramer^[35]. También el efecto de las ciclodextrinas sobre el espectro UV-Visible de varias moléculas huésped ha sido estudiado; generalmente un corrimiento batocrómico y un cambio de absorbancia (aumento o disminución) puede ser observado en la presencia de las ciclodextrinas. Los cambios de absorbancia sobre la adición de ciclodextrinas ha sido usada para calcular las constantes de disociación o asociación usando la ecuación de Benesi-Hildebrand^[36].

El espectro ¹H-NMR de ciclodextrinas y de sus compuestos de inclusión, fueron por primera vez estudiados por Demarco y Thakkar^[33a]. Estos autores encontraron que cuando el fragmento aromático de una molécula huésped esta incluida en la cavidad de la ciclodextrina, los protones localizados dentro de la cavidad son susceptibles a la protección anisotópica del fragmento aromático y corrimientos a mas alto campo son observados, a su vez, los protones localizados en el exterior de la cavidad de la ciclodextrina son muy levemente afectados. Inicialmente, las investigaciones de ¹H-NMR sólo eran llevadas a cabo en solución. Sin embargo, en la actualidad también se realizan estudios en el estado sólido utilizando otros nucleos, tales como ¹³C-NMR, ¹⁵N-NMR, ¹⁹F-NMR y ³¹P-NMR.

En cuanto a lo que se refiere a estudios electroquímicos, Cramer en 1953 encontró que al adherir ciclodextrina a una solución acuosa de metileno, se observaba un incremento de los potenciales redox en 0.043-0.048 Volt a pH entre 7 y 8. Después de las investigaciones de Cramer variados estudios se han realizado sobre el comportamiento electroquímico de las ciclodextrinas y de los complejos de inclusión con ciclodextrinas, métodos electroquímicos tales como Voltametría Cíclica, Polarografía, Potenciometría y Conductometría se han

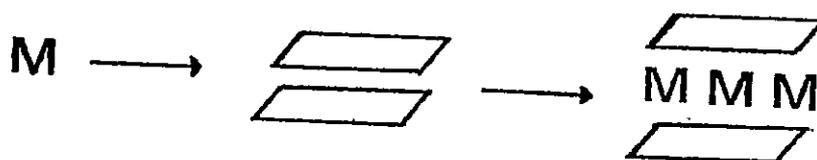
utilizado para mediciones de constantes de estabilidad y constantes de velocidad de disociación de complejos de inclusión con ciclodextrinas ^[33b]. Todas estas metodologías son usadas rutinariamente como criterio para establecer la inclusión de los huéspedes en ciclodextrinas ^[34].

En esta tesis se han preparado una serie de compuestos de inclusión con β - y γ -ciclodextrinas, conteniendo la unidad organometálica semisandwich $\text{Cp}(\text{L}_2)\text{Fe}^+$ ($\text{L}_2 = (\text{CO})_2$ y $(\text{Ph})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2$), en donde se propone usar a la ciclodextrina como una forma alternativa (en lugar de variar el solvente) de modificar la segunda esfera de coordinación de los complejos organometálicos binucleares propuestos, para estudiar el efecto sobre el proceso de la transferencia de electrones en tales sistemas.

II.6.2.- Compuestos de Inclusión Polimoleculares

Los compuestos de intercalación son el producto de la inserción de especies iónicas o moleculares en sólidos que presentan una estructura ordenada en capas (sólidos laminares) ^[37]. La reacción que origina esos compuestos se caracteriza porque en ella se mantiene en lo fundamental la estructura de la matriz anfitriona, constituyendo lo que se denomina un proceso topotáctico. En la Figura II.6.2.1 se ilustra esquemáticamente lo anterior, para el caso de la inserción de un metal de una especie metálica M en un sólido laminar.

Figura II.6.2.1. Representación de un compuesto de intercalación.



Tanto la matriz como el producto de intercalación son sólidos laminares altamente anisotrópicos que pueden ser exfoliados con facilidad. En la siguiente Tabla II.6.2.1 se muestran ejemplos de varios tipos de compuestos de intercalación.

Tabla II.6.2.1. : Tipos de sólidos con estructura cristalina laminar.

Tipo	Grupo Periódico	Ejemplos
Calcogenuros	4, 5, 6	TiS ₂ , ZrS ₂ , VS ₂ , NbS ₂ , HfS ₂ , MoS ₂ , WS ₂ , TaS ₂ , WSe ₂ , ReSe ₂
Compuestos Ternarios	-----	CuFeS ₂ , micas, zeolitas
Oxidos	5, 6, 8	MoO ₃ , V ₂ O ₅
Otros tipos	-----	FeOCl

Mientras que en una parte importante de la investigación de compuestos de intercalación se ha centrado en torno a materiales con aplicaciones prácticas (baterías de potencia, elementos para microelectrónica, etc.) ^[38], poco se conoce de las alteraciones causadas por la intercalación sobre la reactividad ^[39,40], así como tampoco sobre los procesos de transferencia de electrones involucrado. Nuestra proposición considera que debido a la

transferencia de carga (huésped→matriz) involucrada en el proceso de intercalación, puedan formarse especies con estados de oxidación intermedios que conduzcan a nuevos patrones de reactividad no conocidos en condiciones homogéneas.

III.- Investigacion Propuesta

El objetivo de esta investigación es contribuir al conocimiento de los factores que gobiernan el proceso de transferencia electrónica intramolecular. Para lograr tal objetivo, se propone estudiar el efecto del entorno que rodea a los centros redox y los factores que controlan la transferencia electrónica intramolecular en sistemas organometálicos binucleares del tipo $[ML_n-X-M'L'n]^{+z}$. Para ello se hará uso de i) variación de la naturaleza y longitud del ligante puente, ii) variación de la polaridad del solvente y iii) inserción de los sistemas redox organometálicos en cavidades existentes en especies supramoleculares, como lo son las ciclodextrinas y matrices laminares.

La selección de especies supramoleculares como matrices, obedece a que ellas en su conjunto cubren un amplio rango de interacciones anfitrión-huésped. En las ciclodextrinas las interacciones son fundamentalmente interacciones ácido-base de Lewis y tienen además, una alta estereoespecificidad. En los compuestos de intercalación en que el proceso implica una transferencia de carga huésped-anfitrión, las interacciones son fundamentalmente del tipo Van der Waals.

Las hipótesis planteadas para esta investigación son las siguientes:

1.- La interacción electrónica entre los centros metálicos con puentes que incluyen cadenas alifáticas $R-(CH_2)_n-R$, depende de la naturaleza del átomo o grupo R.

2.- Al igual que otros puentes conjugados pequeños, el ligante cianuro puede actuar como un eficiente puente en la transferencia electrónica entre centros metálicos.

3.- En sistemas de Valencia Mixta del tipo $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-ML}_n]^{+2}$, la transferencia de electrones podría depender de la naturaleza del fragmento ML_n

4.- El entorno de sistemas binucleares modelado proporcionado por diversos solventes y por ciclodextrinas constituye una buena aproximación para modificar el medio, el cual podría simular el entorno encontrado en sistemas químicos y biológicos más complejos.

5.- Los solventes con sus propiedades -tales como la fuerza ácido-base de Lewis, polaridad, constante dieléctrica, etc.- pueden simular en cierta medida el entorno que tienen los centros redox en sistemas biológicos y químicos más complejos, si bien los resultados que se observan están sujetos al efecto de la alta movilidad propia de las soluciones.

6.- La transferencia electrónica que ocurre en solución es de la misma naturaleza que la que se observa en otros medios más rígidos como ocurre en los compuestos de inclusión.

IV.- Parte Experimental

IV.1.- Aparatos y Equipos

En todas las síntesis realizadas se usaron técnicas de schlenk, líneas de vacío y en el caso de los compuestos de inclusion se usó tubos de centrífuga, utilizando jeringas para separar los productos obtenidos. En cuanto a los equipos usados, estos fueron los siguientes:

- a.- Espectroscopía RMN :** Bruker AMX 300 y Bruker AC-300.
- b.- Espectroscopía IR:** FT-IR Perkin-Elmer 2000 y Perkin-Elmer FT 1720-X.
- c.- Análisis Elemental:** Microanalizador Perkin-Elmer 240.
- d.- Voltametría Cíclica:** Instrumento Par M273 y Par M370. Se usó un sistema de tres electrodos, empleando un electrodo de carbono vítreo como electrodo de trabajo, un electrodo de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de calomelano saturado como electrodo de referencia.
- e.- Espectroscopía UV-Visible:** Equipo DMS-90 y Shimadzu UV-160 con celdas de 1 cm de longitud.
- f.- Rayos-X:** Difractómetro Siemens D-5000 usando una radiación $\text{CuK}\alpha$ (40KV, 30mH).
- g.- Microscopía Electrónica SEM:** Instrumento Philips EM 300, usando un soporte de aluminio para la muestra ya antes recubierta con una capa de oro.

IV.2.- Reactivos y Solventes

Los solventes usados fueron: Diclorometano secado por reflujo sobre CaH_2 y posteriormente destilado; Tetrahidrofurano, n-Hexano, Tolueno, Benceno, Eter etílico, todos secados por reflujo sobre Sodio metálico y posteriormente destilados. En el caso de los solventes Etanol, Metanol, Cloroformo, Acetonitrilo, Etil Metil Cetona, Dicloroetano obtenidos de Merck P.A. fueron utilizados sin previo tratamiento. Para la síntesis de los compuestos de inclusión el agua usada fue bidestilada, desionizada y desaireada.

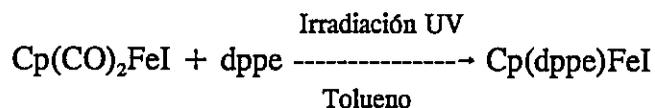
Los reactivos usados fueron los siguientes:

- a.- Aldrich: $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}$, $(\text{CpFe})_2(\text{CO})_4$, dppe , dppm , $\text{Mn}(\text{CO})_{10}$, Kieselgur , Ciclodextrinas α , β y γ , $\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ con $n=4$ y 6 y las ditiopirinas $2,2'\text{-S}_2(\text{Py})_2$ y $4,4'\text{-S}_2(\text{Py})_2$.
- b.- Merck: Cianuro de Potasio , Hidruro de calcio y $\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$.
- c.- Sigma: NH_4PF_6

IV.3.- Preparación de los precursores Organometálicos

a- Cp(dppe)FeI

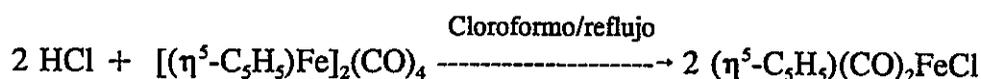
Este fue preparado por reacción de Cp(CO)₂FeI con dppe bajo irradiación UV ^[29,42] de acuerdo a:



Cp(dppe)FeI. Cp(CO)₂FeI (0.73 g, 2.4 mmol) y dppe (0.966 g, 2.4 mmol) se irradian por 14 horas a temperatura ambiente; la reacción es monitoreada por espectroscopía IR. Después de 3 hrs. de irradiación la solución cambia de color rojo oscuro a verde, las bandas ν(CO) a 2041 y 1996 cm⁻¹ del derivado yodocarbonil inicial desaparecen y aparece una nueva banda a 1948 cm⁻¹. La solución irradiada luego es evaporada a sequedad, el residuo negro resultante es disuelto en diclorometano y pasado por una columna de alúmina, en seguida la solución es evaporada hasta la mitad y finalmente, se agrega una mezcla n-hexano/diclorometano y se lleva al freezer a -20 °C. Se obtienen cristales de color negro estables al aire pero que descomponen lentamente en solución. Rendimiento 96%.

b.- Cp(CO)₂FeCl

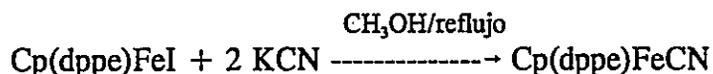
En una mezcla de Etanol, Cloroformo y HCl concentrado se disuelve [(η⁵-C₅H₅)Fe]₂(CO)₄ y se burbujea aire, después de evaporar solvente, se extrae el producto con cloroformo ^[43].



$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$. En una mezcla de 250 ml de Etanol, 50 ml de Cloroformo y 7.5 ml de HCl concentrado, se disuelven 3.5 g de $(\text{CpFe})_2(\text{CO})_4$ y se burbujea aire a través de la mezcla por 3 horas. La solución es evaporada (secando al vacío) y el residuo extraído con 300 ml de agua. Luego de filtrar con Kiesilgur, Se extrae la solución roja con Cloroformo, luego se seca y el producto es cristalizado desde una mezcla de cloroformo con 15% de eter de petroleo. Se forman cristales rojos que descomponen a 87 °C. Rendimiento 75%.

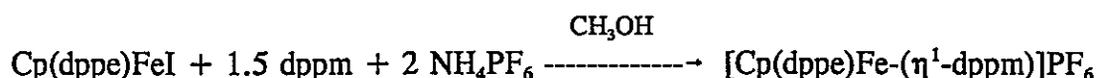
c.- $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeCN}$

Este compuesto es el producto de la reacción de $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$ y KCN, usando CH_3OH como solvente, la mezcla se coloca a reflujo por una hora y el producto es extraído con tolueno. Se obtiene un sólido de color amarillo ^[29,42].



d.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\eta^1\text{-dppm})]\text{PF}_6$

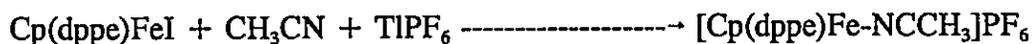
Se mezclan $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$ con dppm, usando NH_4PF_6 como extractor del haluro y CH_3OH como solvente, se agita a temperatura ambiente por 24 horas para finalmente extraer el producto, sólido policristalino de color café-naranja, con una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-hexano}$.



[Cp(dppe)Fe-(η^1 -dppm)]PF₆. Una mezcla de Cp(dppe)FeI (0.15 g, 0.23 mmol), (Ph)₂PCH₂P(Ph)₂ (0.13 g, 0.34 mmol) y NH₄PF₆ (0.07 g, 0.43 mmol) en metanol (20 ml) se agitan a temperatura ambiente por 24 horas. El solvente se evapora bajo vacío a sequedad y el producto es disuelto en diclorometano, luego filtrado a través de Kiesilgur y el filtrado es concentrado. La adición de una mezcla de eter etílico/n-Hexano 1:2, conduce a un precipitado policristalino color naranja, el cual es lavado con n-Hexano y secado en vacío. Rendimiento 79%.

e.- [Cp(dppe)Fe-NCCH₃]PF₆

Se hacen reaccionar por agitación a temperatura ambiente Cp(dppe)FeI y CH₃CN, usando TlPF₆ como extractor del haluro. El producto, un sólido policristalino de color naranja es extraído con eter etílico [29].



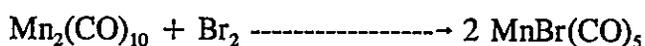
[Cp(dppe)Fe-NCCH₃]PF₆. Una mezcla de Cp(dppe)FeI (0.22 g, 0.34 mmol) y TlPF₆ (0.22 g, 0.62 mmol) en CH₃CN (30 ml) se agitan a temperatura ambiente por 5 horas. Luego la solución es filtrada a través de Kiesilgur y el solvente evaporado bajo vacío a sequedad, obteniéndose un aceite de color naranja-rojo, el cual al ser tratado con 10 ml de eter etílico, es precipitado como un sólido policristalino de color naranja. Rendimiento 76%.

f.- cis-Mn(CO)₂(dppm)(OPh₃)Br y trans-Mn(CO)₂(dppm)(OPh₃)Br

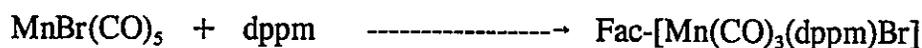
El compuesto cis se prepara a partir de Mn₂(CO)₁₀ en una síntesis de tres pasos, pasando por los intermediarios Mn(CO)₅Br y Fac-Mn(CO)₃(dppm)Br. La oxidación del isómero cis-Mn con NOBF₄ y posterior reducción con hidrazina conduce a la preparación del compuesto trans-Mn(CO)₂(dppm)(OPh₃)Br ^[44].

cis-Mn(CO)₂(dppm)(OPh₃)Br. La preparación de este complejo organometálico consta de tres etapas:

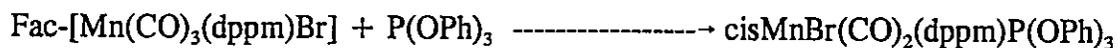
a) En diclorometano se agitan Br₂ y Mn₂(CO)₁₀, en ambiente de nitrógeno por aproximadamente 30 minutos; al cabo de este tiempo precipita un sólido color naranja MnBr(CO)₅ el cual es separado y lavado varias veces con n-Hexano.



b) MnBr(CO)₅ y dppm se refluxan en Tolueno por 1 hora. Al enfriar a temperatura ambiente, precipita un sólido amarillo fac-[Mn(CO)₃(dppm)Br] el cual es separado y lavado con n-Hexano.



c) Se reflujan en tolueno por 1 hora $\text{fac-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{dppm})\text{Br}]$ y $\text{P}(\text{OPh})_3$. Al enfriar a temperatura ambiente precipita el complejo $\text{cis-MnBr}(\text{CO})_2(\text{dppm})\text{P}(\text{OPh})_3$ que es un sólido policristalino de color amarillo.



trans-MnBr(CO)₂(dppm)P(OPh)₃. Se agrega sobre una solución de 0.9 g de $\text{cis-MnBr}(\text{CO})_2(\text{dppm})\text{P}(\text{OPh})_3$ en 30 ml de diclorometano protegida de la luz, 0.24 g de $(\text{NO})(\text{BF}_4)$, esta mezcla se agita durante 15 minutos a temperatura ambiente. El espectro IR, muestra una fuerte absorción a 1992 cm^{-1} . A la solución rojiza resultante, se agregan 0.3 ml de hidrazina monohidrato. Se agita durante 5 minutos y se deja decantar. Con una jeringa se toma la solución roja en diclorometano y se mezcla con 30 ml de agua y 30 ml de diclorometano y se agita durante 5 minutos. Se separa luego la fase orgánica y se seca sobre (5 g) Na_2SO_4 y se filtra. Al filtrado se le agrega 60 ml de n-Hexano y se evapora a sequedad. Finalmente se obtienen 0.8 g de complejo trans. El espectro IR en diclorometano de este compuesto muestra bandas a $\nu(\text{CO}): 2009 \text{ cm}^{-1}$ (w) y 1923 cm^{-1} (s):

Bibliografía

- 1.- Creutz, C. and Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1973), 95, 1086.
- 2.- Marcus, R.A. and Sutin, N.; *Biochim. Biophys. Acta*, (1985), 811, 265.
- 3.- Marcus, R.A.; *J. Chem. Phys.*, (1956), 24, 966.
- 4.- Levich, V.G. and Dogonadze, R.R.; *Dokl. Akad. Nauk USSR*, (1959), 124, 123.
- 5.- Hush, N.S.; *Prog. Inorg. Chem.*, (1967), 8, 391. *Electrochem. Acta*, 13, 1005; *Coord. Chem. Rev.*, (1985), 64, 135.
- 6.- a) Richardson D.E. and Taube H.; (1983), 105, 40. b) Collin, J.P., Lainé, Ph., Launay, J.P., Souvage, J.P. and Sous, A.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1993), 434.
- 7.- a) Sullivan, B.P. and Meyer, T.J.; *Inorg. Chem.*, (1980), 19, 752. b) Stein, C.A. and Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1981), 103, 693. c) Stein, C.A., Lewis, N.A. and Seitz, G.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1982), 104, 2596.
- 8.- a) McLendon, G.; *Acc. Chem. Res.*, (1988), 21, 160. b) Moser, C.C., Keske, J.M., Warncke, K., Farid, R.S. and Dutton, P.L.; *Nature*, (1992), 355, 796.
- 9.- Jortner, J.; *J. Chem. Phys.*, (1976), 64, 4860.
- 10.- Hopfield, J.; *J. Proc. Natn. Acad. Sci. U.S.A.*, (1974), 71, 3640.
- 11.- a) Miller, J.R., Beitz, J.; *J. Chem. Phys.*, (1981), 74, 6746. b) McConnell, H.; *J. Chem. Phys.*, (1961), 35, 508.
- 12.- a) Guarr, T., McLendon, G.; *Coord. Chem. Rev.*, (1985), 68, 1. b) Beratan, D.N., Onuchic, J.N. and Hopfield, J.J.; (1987), 86, 4488.

- 13.- Purcell, K.F. and Kotz, J.C.; "Química Inorgánica", Ed. Reverté, S.A., (1979), Cap.12, 820.
- 14.-Atwood, J.D.; "Inorganic Reactions Mechanisms", Brooks Col.Pub.Co. California, (1985), Cap. 8, 287.
- 15.- a) "Electron Transfer", Chem.Rev., (1992), 92. b) Neyhart, G.A., Timpson, C.J., Bates, W.D. and Meyer, T.J.; J.Am.Chem.Soc., (1996), 118, 3730. c) Neyhart, G.A., Hupp, J.T., Curtis, J.C., Timpson, C.J. and Meyer, T.J.; J.Am.Chem.Soc., (1996), 118, 3724.
- 16.- a) Astruc, D.; Ang.Chem.Int.Ed.Engl., (1988),27, 643. b) Brown, D.B., (Ed), "Mixed-Valence Compounds Theory and Applications in Chemistry Physical, Geology and Biology", Reidel, Pub.Co. Boston (1980). c) Nocera, D., Winkler, J.R., Yorum, K.M., Bordignon, E. and Gray, H.B.; J.Am.Chem.Soc., (1984),106, 5245.
- 17.- Pearson, R.G.; J.Am.Chem.Soc., (1963), 14, 1491.
- 18.- Zeize, W.C.; Progg.Ann., (1831),21, 497.
- 19.- Frankland, E.; J.Chem.Soc., (1848),2, 263.
- 20.- Grignard, V.; Compt.Rend., (1990), 130, 1322.
- 21.- a) Kealy, T.J. and Pauson, P.L.; Nature, (1951),168, 1039. b) Miller, S.A., Tebboth, J.A. and Tremcune, J.F.; J.Chem.Soc., (1952),632. c) Wilkinson, G.; J.Organomet.Chem., (1975),100, 273. d) Thayer, J.S., "Organometallic Chemistry: A Historical Perspective"; Adv.Organometall.Chem., (1975), 13, 1.
- 22.- Smith, P. and Smith, L.; Chem. in Brit., (1975),11, 208.

- 23.- Watt, J.A.C.; Chem. in Brit., (1970),6, 519.
- 24.- a.- Van Order, Geiger, W.E., Bitterwolf, T.E. and Rheingold, A.L.; J.Am.Chem.Soc., (1987), 109, 5680. b.- Dong, T.Y. and Shu, T.L.; J.Organomet.Chem, (1989), 367, 313.
- c.- N.Etzenhouser, B.A., Cavanaugh, M.D., Spurgeon, H.N. and Sponsler, M.B.; J.Am.Chem.Soc., (1994), 116, 2221.
- 25.- Fehlhammer, W.P. and Fritz, M.; Chem.Rev., (1993), 93, 1243.
- 26.- Shiver, D.F.; Struct.Bonding, (1966),1, 32.
- 27.- Scandola, F., Argazzi, R., Bignozzi, C.A., Chiorboli, C., Indelli, M. and Rampi, M.; Coord.Chem.Reviws, (1993),125, 283.
- 28.- Moreira, I.S. and Franco, D.W.; J.Chem.Soc., Chem.Commun., (1992),450.
- 29.- Díaz, C. and Latorre, R.; Bol.Soc.Chil.Quim., (1992), 37, 221.
- 30.- Robin, M.B. and Day, P.; Adv.Inorg.Chem.Radiochem., (1967), 10, 24.
- 31.- Vögtle, F., Ed. 1989, Supramolekulare Chemie, Teubner Studienbücher Chemie.
- 32.- Wenz, G.; Angew.Chem.Int.Ed.Engl., (1994), 33, 803.
- 33.- a) Li, S. and Purdy, W.C.; Chem.Rev., (1992), 92, 1457. b) Demarco, P. and Thakker, A.; J.Chem.Soc.Chem.Comm., (1970), 2.
- 34.- Saenger, W.; Angew.Chem.Int.Ed.Ingl., (1980), 19, 344.
- 35.- Cramer, F.; Chem.Ber., (1951), 64, 81.
- 36.- Benesi, H.A. and Hildebrand; J.Am.Chem.Soc., (1949), 71, 2703.
- 37.- O'Hare, D.; "Organic and Organometallic Guest Intercalated in Layered Lattices", (1993), 55.

- 38.- a.- Julien, C. and Nazri, G.A.; Solid State Batteries, Kluwer, Boston, MA (1994). b.- Abraham, K.M., Foos, J.S. and Brummer, S.B.; US Patent 4.489, 145 (1988). c.- Fouchard, D. and Lechner, L.; Electrochim.Acta, (1993), 38, 1193.
- 39.- Chin, Ch.S., Lee, B. Yoo, Y. and Kwon, T.H.; J.Chem.Soc. Dalton Trans. (1993), 581.
- 40.- Quayle, W.H. and Pinnavaia, T.J.; Inorg.Chem., (1979), 18, 2840.
- 41.- Walker, G.C., Barbara, P.F., Doorn, S.K., Dongand, Y. and Hupp, J.T.; J.Phys.Chem., (1991), 95, 5712.
- 42.- Barrado, G., Carriedo, G.A., Díaz, C. and Riera, V.; Inorg.Chem., (1991), 30, 4416.
- 43.- J.Inorganic and Nuclear Chemistry, (1955), Voll., 165.
- 44.- Bombim, F., Carriedo, G.A., Miguel, J.A. and Riera, V.; J.Chem.Soc. Dalton, (1981), 2050.

V.- RESULTADOS

Entre los factores que afectan el proceso de la transferencia de electrones en sistemas organometálicos binucleares, se encuentran: a) la naturaleza y longitud del ligante puente, b) la estructura electrónica de los fragmentos enlazados por el grupo ligante puente y c) el entorno o medio en el cual se encuentran los sistemas. En esta parte de la Tesis, para una mejor comprensión de todos los resultados obtenidos, se ha realizado una división, la cual comprende tres secciones que hacen mención de los factores antes descritos que afectan al proceso de transferencia electrónica.

La Sección I lleva por título "Ligantes puente no conductores de electrones", aquí se estudian dos tipos de ligantes puente $\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ ($n=3,4$ y 6) y $\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$; esta elección de ligantes se relaciona con el factor que comprende lo que es la naturaleza y longitud del ligante puente. Con estos ligantes se genera una serie de nuevos complejos organometálicos, tanto mononucleares como binucleares, todos son estudiados desde el punto de vista de reactividad química y también electroquímicamente.

La Sección II, "Ligante puente conductor de electrones"; se refiere a lo que es la estructura electrónica de los fragmentos enlazados al ligante puente y además parcialmente al efecto del medio. En esta sección se utilizan dos sistemas organometálicos binucleares del tipo $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{CN}-\text{ML}_n]\text{PF}_6$ (en donde $\text{ML}_n = \text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}$ y $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{dppmP}(\text{OPh})_3$) con los cuales se forma complejos de Valencia Mixta, los que son analizados utilizando la Teoría de Hush para investigar la interacción existente entre los centros metálicos.

La Sección III, se refiere al estudio del efecto del medio en los sistemas organometálicos estudiados en esta Tesis, se realiza la síntesis y estudio de compuestos de inclusión en ciclodextrinas. Las ciclodextrinas son usadas como una forma alternativa de modificar la segunda esfera de coordinación de los complejos organometálicos propuestos.

Finalmente en la sección de Apéndices, se entregan los detalles de los intentos de las reacciones de intercalación de compuestos organometálicos en matrices laminares y formación de complejos organometálicos mono y binucleares conteniendo el ligante puente ditiopiridina.

SECCION I

V.1.- COMPUESTOS ORGANOMETALICOS CON LIGANTES PUENTE NO CONDUCTORES DE ELECTRONES.

V.1.1.- LIGANTE PUENTE $\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$

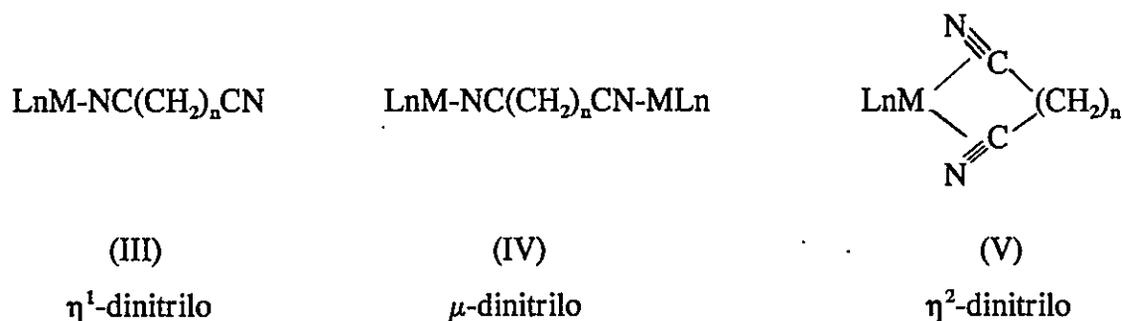
V.1.1.1.- Resumen

La reacción de $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$ con dinitrilos $\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ $n=3,4$ y 6 en metanol y usando NH_4PF_6 como abstractor de haluro, produce los complejos dinitrilos monodentados $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}(\eta^1\text{-NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN})]\text{PF}_6$. El tratamiento de estos complejos mononucleares con $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$, dan como producto los complejos binucleares $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)_2$. Todos los productos fueron caracterizados por Análisis Elemental, espectroscopías de ^1H -, ^{31}P -, y ^{13}C -NMR, UV-Visible y por estudios de Voltametría Cíclica. Las propiedades coordinativas de los nitrilos fueron convenientemente discutidas usando datos de ^{13}C -NMR, encontrando que los ligantes se comportan como donador- σ . En los complejos binucleares puenteados por los ligantes dinitrilos, los dos fragmentos $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}^+$ son idénticos, observándose en los voltamogramas cíclicos sólo una onda de oxidación. La oxidación química y electroquímica de los compuestos binucleares sugiere que no habría interacción entre los centros metálicos.

V.1.1.2.- Introducción

En general los dinitrilos pueden actuar como ligandos monodentados (η^1 - σ dador), puentes (μ -) y como quelatos a través del sistema π ^[1] (ver Figura V.1.1.1). El comportamiento mas frecuente es como monodentado, sin embargo, pocas corroboraciones cristalográficas se han realizado para este tipo de coordinación ^[1,2]. Algunos casos de ligandos dinitrilos puente han sido también informados ^[1,3,4] y algunos de ellos caracterizados cristalográficamente ^[3,4]. Para el tipo η^2 (π) se han informado algunos ejemplos, sin embargo, no se han informado corroboraciones cristalográficas ^[1,5].

Figura V.1.1.1. Representación esquemática de las coordinaciones posibles del ligante diciano.



Estudios cristalográficos de Rayos-X han mostrado la coordinación como puente en complejos tales como : $\text{SnCl}_4 \cdot \text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$ ^[3] y $\text{AgClO}_4 \cdot 2\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ ^[4], interacciones

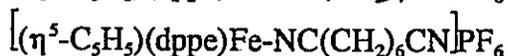
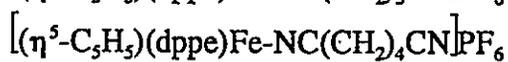
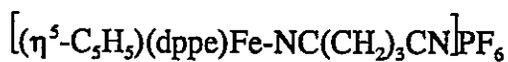
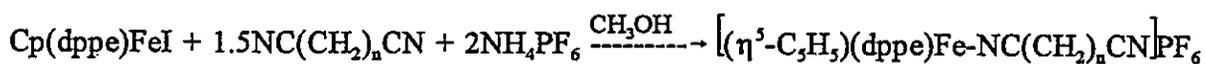
a través de los dos sistemas- π de los nitrilos, ha sido sugerido en una serie de complejos del tipo $M(\text{CO})_3(\text{dinitrilo})\text{X}$ ($M=\text{Mn}$ y Re ; $\text{X}=\text{Cl}$ y Br)^[9]. Este tipo de coordinación se basa en las siguientes evidencias: **i)** la naturaleza monomérica del $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CN})\text{X}$ en sulfolano; **ii)** los complejos no tienen bandas en la región 2250-2350 cm^{-1} del espectro IR, como debería esperarse para los grupos nitrilos N-enlazados; **iii)** la región del espectro IR, en la zona de 2100-1800 cm^{-1} presenta cuatro bandas, siendo la más alta asignada a la interacción π -enlazante del nitrilo. No obstante, otros investigadores^[21] usando los mismos complejos, han obtenido resultados que hacen dudar sobre la validez de tales formulaciones. Todo esto demuestra que la asignación del tipo de coordinación usando espectroscopía IR es ambigua.

Aun cuando en la literatura se conocen una gran cantidad de compuestos de coordinación y organometálicos con mononitrilos, aquellos con dinitrilos son francamente escasos.

V.1.1.3.- Resultados y Discusión

V.1.1.3.1.- Formación de los Complejos Mononucleares

La reacción de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{FeI}$ con succinonitrilo, glutaronitrilo y suberonitrilo en presencia de NH_4PF_6 y CH_3OH como solvente producen los nuevos complejos con dinitrilos monodentados de acuerdo a la siguiente reacción:



Estos son sólidos estables de color rojo-naranja. Los datos de Análisis Elemental de C, H y N están de acuerdo con la formulación de los compuestos. Los datos analíticos se muestran en la tabla V.1.1.1.

La caracterización de los complejos se realizó utilizando además espectroscopía IR, RMN de ^1H , ^{31}P y ^{13}C , espectroscopía UV-Visible y medidas electroquímicas.

a) Análisis Elemental

Tabla V.1.1.1.- Datos analíticos para los complejos dinitrilos mononucleares.

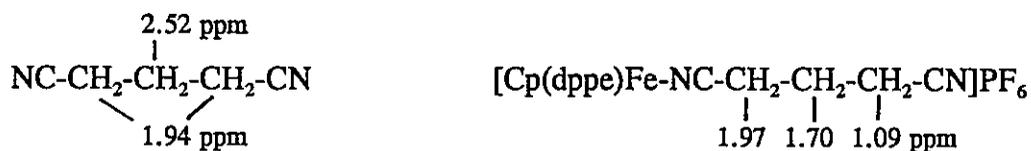
<u>Organometálico</u>	<u>%C</u> <u>Calculado</u>	<u>%H</u> <u>Calculado</u>	<u>%N</u> <u>Calculado</u>	<u>%C</u> <u>Exper.</u>	<u>%H</u> <u>Exper.</u>	<u>%N</u> <u>Exper.</u>
$[\text{FeNC}(\text{CH}_2)_3\text{CN}]\text{PF}_6$	57.05	4.62	3.69	57.05	4.79	3.72
$[\text{FeNC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}]\text{PF}_6$	57.59	4.98	3.67	57.60	4.79	3.63
$[\text{FeNC}(\text{CH}_2)_6\text{CN}]\text{PF}_6$	58.51	5.13	3.50	57.61	5.29	3.76

b) Espectroscopía ^1H -NMR y ^{31}P -NMR y ^{13}C -NMR: Las mediciones se hicieron en diclorometano deuterado como solvente.

Tabla V.1.1.2.- Datos de ^1H -NMR y ^{31}P -NMR para los complejos dinitrilos mononucleares.

<u>Organometálico</u>	^1H -NMR(ppm) $\delta_{(\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN})}$	^1H -NMR(ppm) $\delta_{((\text{CH}_2)_2\text{-dppc})}$	^1H -NMR(ppm) $\delta_{(\text{Cp})}$	^1H -NMR(ppm) $\delta_{(\text{C}_6\text{H}_5\text{-dppc})}$	^{31}P -NMR $\delta_{(\text{PF}_6)}$ (ppm) $\delta_{(\text{dppc})}$ (ppm)
$[\text{FeNC}(\text{CH}_2)_3\text{CN}]\text{PF}_6$	1.09, 1.70, 1.97	2.37, 2.39	4.30	7.3-7.8	-142 99.6
$[\text{FeNC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}]\text{PF}_6$	0.83, 1.79, 1.85, 2.00	2.41, 2.65	4.35	7.3-7.8	-142 99.7
$[\text{FeNC}(\text{CH}_2)_6\text{CN}]\text{PF}_6$	0.64, 1.05, 1.38, 1.79, 2.25, 2.34	2.34, 2.59	4.34	7.3-7.8	-142 99.7

El espectro $^1\text{H-NMR}$ de los complejos muestra las señales esperadas de los hidrógenos de los grupos Cp alrededor de 4.5 ppm, las de los grupos fenilos entre 7 y 8 ppm y la de los $\text{P-(CH}_2)_2\text{-P}$ alrededor de 3.3 ppm. Los hidrógenos metileno de los ligantes dinitrilos fueron observados en el rango de 1-2 ppm. Las señales de los hidrógenos metileno en el ligante libre, son separadas en el dinitrilo coordinado, por ejemplo, el succinonitrilo libre, muestra dos señales, mientras que en el respectivo complejo mononuclear son observadas tres señales:



Para propósitos de comparación los datos de los ligantes libres, son mostrados en el anexo 1. El espectro $^{31}\text{P-NMR}$ de los complejos mononucleares exhiben una señal singulete a 99 ppm correspondiente al grupo dppe del fragmento $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}^+$ [7], el heptuplete del grupo PF_6 fue observado a -142 ppm.

Tabla V.1.1.3.- Datos de ^{13}C -NMR de los complejos dinitrilos mononucleares.

^{13}C -NMR (ppm) ^a						
Organometálico	δ (Fe-CN)	δ (-CN)	δ (C ₆ H ₅) (dppe)	δ (Cp)	δ° (CH ₂) ₂ - (dppe)	δ -C(CH ₂) _n C
[FeNC(CH ₂) ₃ CN]PF ₆	137.1	118.2	133.80(t), 131.70(s), 131.59(t), 130.98(t), 129.62(m)	79.5	28.34 (t, 21)	21.13, 18.69, 15.98
[FeNC(CH ₂) ₄ CN]PF ₆	137.1	119.4	133.13(t), 131.77(s), 131.52(t), 131.24(s), 130.88(s), 129.52(m)	79.4	28.34 (t, 21)	24.17(s), 23.95(s), 19.16, 16.61
[FeNC(CH ₂) ₄ CN]PF ₆	137.5	120.1	133.09(t), 131.60(s), 131.37(t), 131.27(s), 130.83(s), 129.47(m)	79.3	28.33 (t, 21)	25.47, 25.14(s), 24.57(s), 24.30(s), 17.29(s), 17.17

a.- en solución de CD₂Cl₂.

b.- S=singulete, t=tripleto, m=multiplete.

c.- entre parentesis estan los valores de J en Hz

Una información clara acerca del modo de coordinación de los ligantes dinitrilos con respecto al fragmento Cp(dppe)Fe⁺, se puede extraer desde los datos de ^{13}C -NMR. Investigadores^[8] han informado una correlación entre el corrimiento químico de las señales de ^{13}C de los grupos alquino y el número efectivo de electrones donados por el ligante alquino al centro metálico. Así, donores de cuatro electrones muestran resonancias de ^{13}C en el rango de 190-250 ppm mientras que donores de dos electrones caen en el rango de 100-120 ppm. Una relación similar se puede establecer para complejos nitrilos^[9,10] aun cuando existen pocos datos de ^{13}C para η^2 -nitrilos. Los datos se muestran en la tabla V.1.1.4.

Las resonancias de ^{13}C alrededor de 120 ppm pueden ser asignadas al grupo nitrilo no coordinado por comparación con los datos del ligante libre (anexo 1) y con los datos de complejos tales como $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]\text{PF}_6$ $\delta = 120.8$ ppm ^[11] y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}=\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{CN}]\text{PF}_6$ $\delta = 122.4$ ppm ^[11]. La resonancia a campo alto de 137 ppm puede ser asignada al nitrilo η^1 -coordinado. Estos valores presentan un corrimiento de 18 ppm, lo que estaría indicando una interacción considerable σ Fe-NC(CH₂)_n. Estos resultados están de acuerdo con conclusiones similares obtenidas para complejos con otros tipos de nitrilos ^[12] como $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NCCH}_3]\text{PF}_6$ usando datos espectrales y electroquímicos.

Tabla V.1.1.4. Datos de ^{13}C -NMR para complejos nitrilo η^1 -enlazados

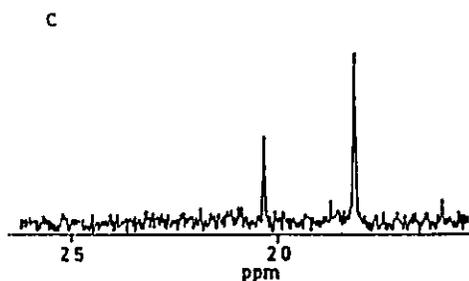
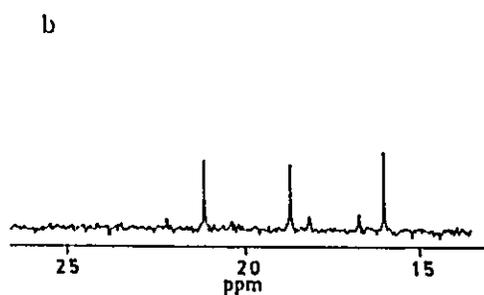
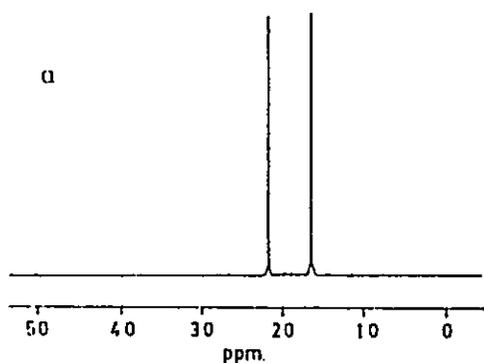
Complexes	δ (NC-R) (ppm)	Reference
$[\text{W}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)(\eta^2\text{-MeC}_2\text{Me}_2)(\text{BPh}_4)]$	126.81	21
$\text{Wl}_2(\text{CO})(\text{NCMe})(\eta^2\text{-MeC}_2\text{Me}_2)$	128.65	21
$\text{Wl}_2(\text{CO})(\text{NCMe})(\eta^2\text{-MeC}_2\text{Ph}_2)$	115.45	21
$[\text{Wl}_2(\text{CO})(\text{NCMe})(\eta^2\text{-CH}_2\text{CIC}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2]$	129.49	21
$[\text{C}_3\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NCMe})]\text{PF}_6$	132.61	22
$[\text{C}_3\text{Me}_5\text{Fe}(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})]\text{PF}_6$	165.14	22
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$	135.30	17
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}(\text{NCCH}_2\text{CH}_3)]\text{PF}_6$	139.20	17
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)]\text{PF}_6$	137.30	17
$[\text{Cp}(\text{P}(\text{OPh}_3)_2)\text{Fe}(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$	135.67	17
$[\text{Cp}(\text{P}(\text{OPh}_3)_2)\text{Fe}(\text{NCCH}_2\text{CH}_3)]\text{PF}_6$	139.49	17
$[\text{Cp}(\text{P}(\text{OPh}_3)_2)\text{Fe}(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)]\text{PF}_6$	138.79	17
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}(\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH})]\text{PF}_6$	136.20	18

a.- Para nuestro conocimiento los únicos datos de ^{13}C -NMR que han sido informados para complejos η^2 -nitrilo son $\text{W}(\text{bipy})(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}(\eta^2\text{-NCCH}_3)$; $\delta = 235$ ppm.

b.- Datos para los ligantes libres: $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_3\text{CN}) = 117.7$ ppm, $\delta^{13}\text{C}(\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}) = 120.5$ ppm.

Es interesante hacer notar la pérdida de simetría de las resonancias ^{13}C para los carbonos metilenos desde los dinitrilos libres a los coordinados monodentados; por ejemplo, el succinonitrilo libre exhibe dos resonancias metileno (ver anexo 1), mientras que el coordinado al fragmento organometálico muestra tres resonancias metileno como se muestra en la figura V.1.1.2.

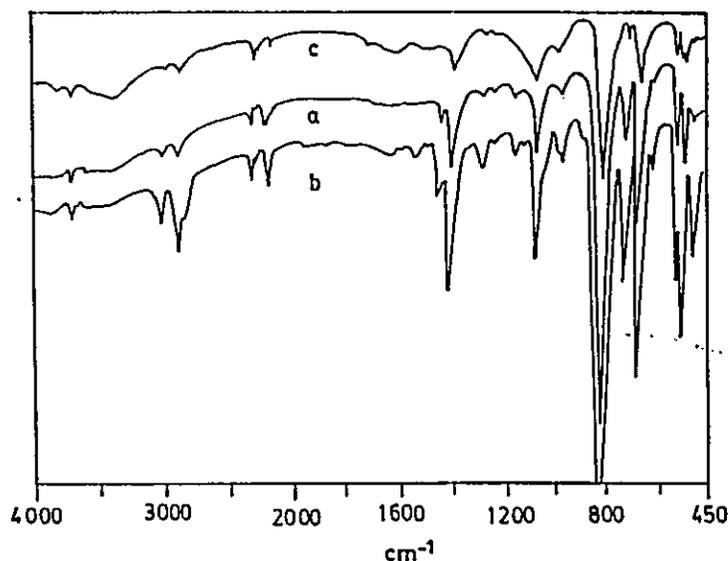
Figura V.1.1.2.- Espectros ^{13}C -NMR de: a.- $\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$, b.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN}]\text{PF}_6$ y c.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)_2$.



c) Espectroscopía IR: Los espectros infrarrojo fueron medidos usando pastillas de Bromuro de Potasio.

El espectro IR exhibe las bandas esperadas del fragmento $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}^+$ ^[6]; una a 706 cm^{-1} correspondiente a la vibración de deformación en el plano $\delta(\text{C-H})$ del grupo C_6H_5 de la dppe, otra a 1106 cm^{-1} correspondiente a la vibración $\delta(\text{C-H})$ fuera del plano del grupo C_5H_5 y la banda de estiramiento $\nu(\text{PF}_6)$ a 847 cm^{-1} . Sin embargo, como se ha observado en otros complejos dinitrilos, las bandas $\nu(\text{CN})$ son muy débiles ^[1] por lo que no es posible identificarlas con detalle (ver figura V.1.1.3). La vibración $\nu(\text{PF}_6)$ aparece en el rango esperado.

Figura V.1.1.3.- Espectros IR para los complejos $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}]\text{PF}_6$; a.- $n=3$, b.- $n=4$ y c.- $n=6$.



d) Espectroscopía UV-Visible : Las mediciones se realizaron con una concentración del organometálico de 10^{-3} M en Diclorometano como solvente. En los tres casos el λ_{\max} se observó a 460 nm y con coeficientes de extinción molar ϵ_{\max} de 557 M^{-1} , 610 M^{-1} y 512 M^{-1} para los complejos con $n= 3,4$ y 6 respectivamente. Los valores de ϵ_{\max} se calcularon respecto a la concentración molar en Hierro.

De acuerdo a estudios informados en compuestos tales como $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeX}^{[13]}$ y $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeL}^{+ [14]}$ esta banda puede ser asignada a una transición $d\pi \rightarrow d\sigma$. y la posición del máximo está de acuerdo con las encontradas para sistemas con $L=\text{mononitrilos}$ y otros ligantes Nitrógeno dador ^[13].

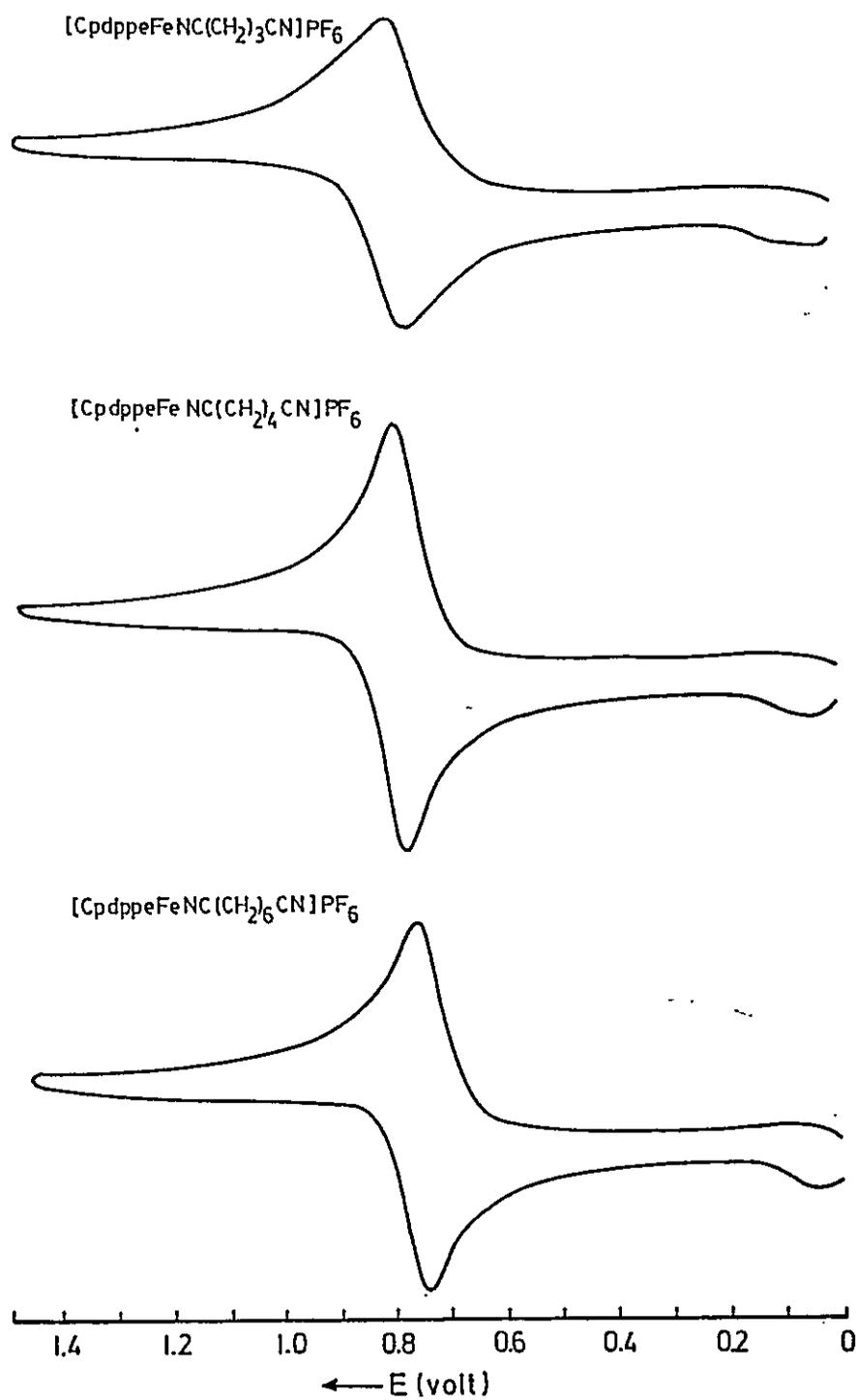
e) Voltametría Cíclica: Las mediciones se realizaron usando una celda de tres electrodos, con una concentración de organometálico de 10^{-3} M en Diclorometano como solvente y usando $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NPF}_6$ 0.1 M como electrolito soporte.

Tabla V.1.1.5.- Valores electroquímicos para los complejos dinitrilos mononucleares.

Organometálico	$E^{0'}$ (Volt) / $\Delta E(\text{V})$ / i_p/i_{p_a}
$[\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN}]\text{PF}_6$	0.79 / 0.05 / 1.10
$[\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}]\text{PF}_6$	0.78 / 0.06 / 0.98
$[\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_6\text{CN}]\text{PF}_6$	0.75 / 0.06 / 1.00

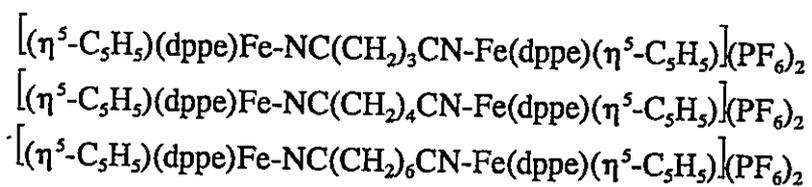
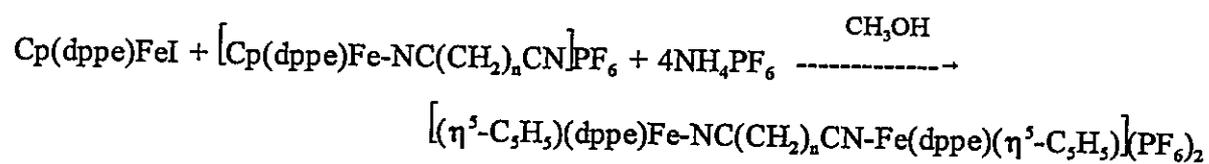
Los voltamogramas cíclicos de los complejos muestran una oxidación reversible a un electrón en el rango de $E_{1/2}$ 0.79 a 0.75 Volt vs el electrodo de calomelano saturado (SCE) (ver tabla V.1.1.5) la cual es asignada a la oxidación $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$. Los valores de $E_{1/2}$ obtenidos son similares a los observados para $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeNCCH}_3]\text{PF}_6$ 0.84 Volt y para $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}]\text{PF}_6$ 0.77 Volt ^[11a].

Figura V.1.1.4.- Voltamogramas cíclicos para los complejos dinitrilos mononucleares.



V.1.1.3.2.- Formación de los Complejos Binucleares.

Los complejos mononucleares formados con dinitrilos pueden actuar como ligantes organometálicos hacia otros fragmentos organometálicos. Así, a través del grupo CN no coordinado la reacción de los complejos $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}]\text{PF}_6$ con $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$ en CH_3OH como solvente y usando NH_4PF_6 como abstractor de haluro, da como productos nuevos complejos binucleares de acuerdo a la siguiente reacción:



Los complejos binucleares son sólidos estables de color rojo y su caracterización fue realizada por Análisis Elemental, espectroscopías ^1H -, ^{13}P -, ^{13}C -NMR y UV-Visible. Estudios de Electroquímica y espectroscopía de absorción IR-cercano fueron usados para investigar la posible interacción entre los centros metálicos.

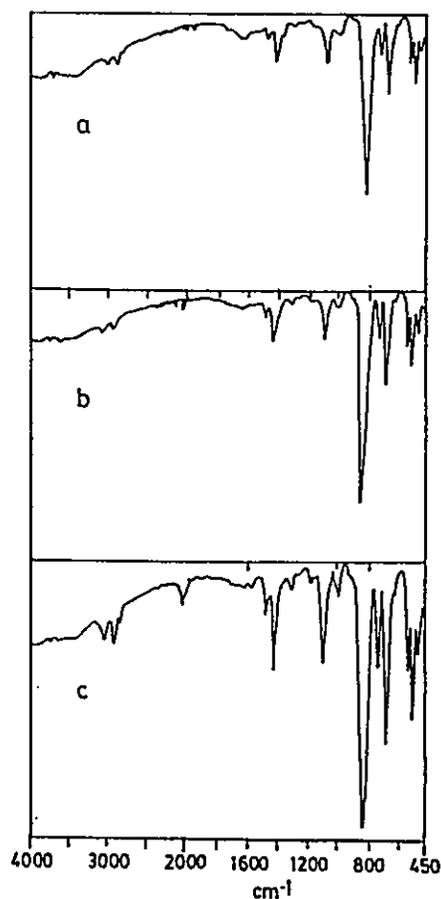
a) Espectroscopía IR: Los espectros infrarrojo fueron medidos usando pastillas de Bromuro de Potasio.

Tabla V.1.1.6.- Datos de IR para los complejos dinitrilos binucleares.

Organometálico	$\nu_{(\text{dppe})} \text{cm}^{-1}$	$\nu_{(\text{Cp})} \text{cm}^{-1}$	$\nu_{(\text{PF}_6)} \text{cm}^{-1}$	$\nu_{(\text{NC})} \text{cm}^{-1}$
$[\text{FeNC}(\text{CH}_2)_3 \text{CNFe}]^{+2}$	718	1094	859	2025-2038
$[\text{FeNC}(\text{CH}_2)_4 \text{CNFe}]^{+2}$	718	1106	847	2026-2038
$[\text{FeNC}(\text{CH}_2)_6 \text{CNFe}]^{+2}$	706	1105	847	2025-2036

El espectro IR de los complejos muestra además de las bandas esperadas del fragmento $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}^{+}$ [6], una absorción débil alrededor de los 2038-2025 cm^{-1} , la cual puede ser asignada a $\nu(\text{CN})$ del puente dinitrilo [1], ver figura V.1.1.5. La absorción $\nu(\text{PF}_6)$ fue observada a 847 cm^{-1} .

Figura V.1.1.5.- Espectros IR para los complejos $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)_2$; a.- $n=3$, b.- $n=4$ y c.- $n=6$.



b) Espectroscopía $^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$

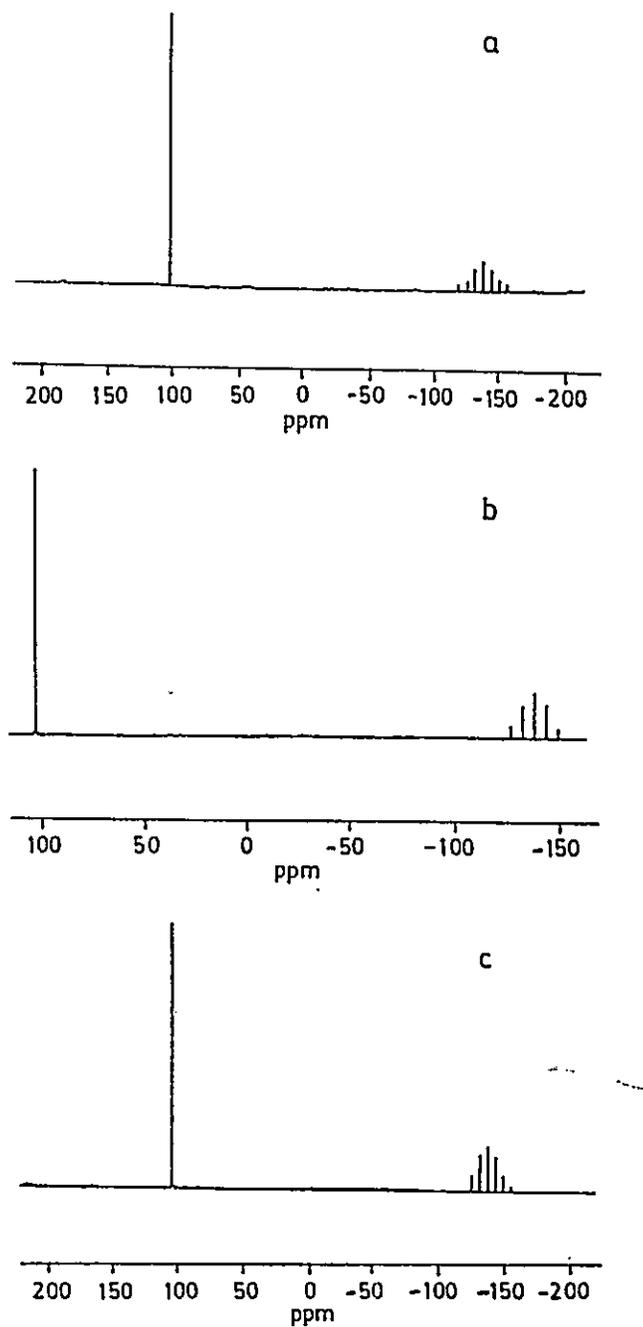
Las mediciones se hicieron en diclorometano deuterado como solvente.

Tabla V.1.1.7.- Datos de $^1\text{H-NMR}$ y $^{31}\text{P-NMR}$ para los complejos dinitrilos binucleares.

Organometálico	$^1\text{H-NMR}$ $\delta_{\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}}$ (ppm)	$^1\text{H-NMR}$ $\delta_{((\text{CH}_2)_2\text{-dppe})}$ (ppm)	$^1\text{H-NMR}$ $\delta_{(\text{Cp})}$ (ppm)	$^1\text{H-NMR}$ $\delta_{(\text{C}_6\text{H}_5\text{-dppe})}$ (ppm)	$^{31}\text{P-NMR}$ $\delta_{(\text{PF}_6)}$ (ppm)	$^{31}\text{P-NMR}$ $\delta_{(\text{dppe})}$ (ppm)
$[\text{Fe-NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN-Fe}]^{+2}$	1.46, 3.31	2.48, 2.76	4.50	7.4-8.0	-138.8	102.5
$[\text{Fe-NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN-Fe}]^{+2}$	2.09, 2.82	2.48, 2.77	4.47	7.4-8.0	-138.8	102.7
$[\text{Fe-NC}(\text{CH}_2)_6\text{CN-Fe}]^{+2}$	2.09, 2.77, 2.80	2.42, 2.77	4.48	7.3-8.0	-138.8	102.8

En el espectro $^1\text{H-NMR}$ de los complejos binucleares se observa sólo una señal del grupo Cp, lo cual puede deberse a la posición simétrica que poseen los dos grupos en el complejo binuclear formado. En otros complejos binucleares del tipo $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-X-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}^{+2}$ con ligantes puente X asimétricos, se observan dos resonancias Cp ^[14]. Consistente con estos datos, en el espectro $^{31}\text{P-NMR}$ de los binucleares se observa sólo una resonancia del grupo dppe, como se muestra en la tabla V.1.1.7.

Figura V.1.1.6.- Espectros de ^{31}P -NMR para los complejos dinitrilos binucleares $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)_2$; a.- $n=3$, b.- $n=4$ y c.- $n=6$.



Espectroscopía ^{13}C -NMRTabla V.1.1.8.- Datos de ^{13}C -NMR para los complejos dinitrilos binucleares.

Organometálico	^{13}C -NMR $\delta_{(\text{Fe}-\text{NC})}$ (ppm)	^{13}C -NMR $\delta_{(\text{C}_6\text{H}_5-\text{dppp})}$ (ppm)	^{13}C -NMR $\delta_{(\text{Cp})}$ (ppm)	^{13}C -NMR $\delta_{((\text{CH}_2)_2-\text{dppp})}$ (ppm)	^{13}C -NMR $\delta_{(\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{NC})}$ (ppm)
$[\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN}-\text{Fe}]^{+2}$	137.2	133.07(t), 131.99(s), 131.73(t), 131.12(s), 130.86(s), 129.56(m)	79.5	27.96(t, 21)	20.34, 18.12
$[\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}-\text{Fe}]^{+2}$	137.0	133.08(t), 131.90, 131.54(t), 131.05(s), 130.23, 129.35(m)	79.3	28.09(t, 21)	23.20, 18.46
$[\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_6\text{CN}-\text{Fe}]^{+2}$	137.6	133.16(t), 131.62(t), 131.26(s), 130.84(s), 129.51(m)	79.4	28.30(t, 21)	27.44, 24.58, 19.29

Los espectros de ^{13}C -NMR de los complejos binucleares muestran además de las resonancias del fragmento organometálico, las señales de los ligantes puente. La resonancia alrededor de 137 ppm es asignada a los dos carbonos nitrilo de los ligantes dinitrilos, la cual aparece desplazada a bajo campo, lo que indica que cada uno de los nitrilos actúa como un ligando η^1 -enlazado a través de un enlace esencialmente de tipo σ Fe-N como fue discutido previamente. Además, los valores de ^{13}C -NMR para los carbonos metileno unidos directamente al grupo cianuro $\text{NC}-\text{CH}_2$ muestran un corrimiento hacia campo alto al estar coordinados. Las resonancias de ^{13}C para los otros carbonos metileno de los dinitrilos presentaron los corrimientos esperados.

Consistente con la alta simetría de los ligantes puente dinitrilos con respecto a la coordinación hacia los dos fragmentos organometálicos de Hierro, sólo una resonancia fue observada para el grupo Cp.

c) Análisis Elemental : Los resultados de análisis elemental de C, H y N mostrados en la tabla 10, están de acuerdo con la formulación propuesta.

Tabla V.1.1.9.- Datos analíticos para los complejos dinitrilos binucleares.

Organometálico	Calculado %C	Calculado %H	Calculado %N	Experim. %C	Experim. %H	Experim. %N
$[\text{Fe-NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN-Fe}]^{+2}$	56.56	4.50	1.97	55.68	4.62	1.70
$[\text{Fe-NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN-Fe}]^{+2}$	56.84	4.60	1.95	55.26	4.81	1.73
$[\text{Fe-NC}(\text{CH}_2)_6\text{CN-Fe}]^{+2}$	57.39	4.78	1.91	55.44	4.91	1.69

d) Espectroscopía UV-Visible : Las mediciones se realizaron con una concentración del organometálico de $4.1 \cdot 10^{-4}$ M en Diclorometano como solvente. Los λ_{max} observados fueron de 455 nm, 454 nm, 473 nm y los coeficientes de extinción molar ϵ_{max} de 721 M^{-1} , 580 M^{-1} y 787 M^{-1} para los complejos con $n= 3,4$ y 6 respectivamente.

El espectro electrónico UV-Visible de los complejos binucleares es similar al de los complejos mononucleares, observándose una banda alrededor de los 460 nm. Esto implica que los dos fragmentos organometálicos poseen un entorno electrónico similar a cada lado del

ligante puente dinitrilo y además similar a la de los fragmentos organometálicos en los complejos mononucleares. Esto también está de acuerdo con el comportamiento altamente simétrico del ligante puente hacia los dos fragmentos $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}^+$ sugerido antes por los resultados obtenidos en resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{31}P y ^{13}C .

e) Voltametría Cíclica: Las mediciones se realizaron usando una celda de tres electrodos, con una concentración de organometálico de 10^{-3} M en Diclorometano como solvente y usando $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NPF}_6$ 0.1 M como electrolito soporte.

Tabla V.1.1.10.- Datos electroquímicos para los complejos dinitrilos binucleares.

Organometálico	E^0 (Volt) / ΔE (V) / i_p/i_{p_a}
$[\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN}-\text{Fe}]^{+2}$	0.76 / 0.06 / 1.00
$[\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}-\text{Fe}]^{+2}$	0.76 / 0.06 / 0.95
$[\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_6\text{CN}-\text{Fe}]^{+2}$	0.76 / 0.06 / 0.93

Los estudios de Voltametría Cíclica en diclorometano y usando un electrodo de Platino, revelan un único pico de oxidación, (ver tabla V.1.1.10). Para cada uno de los complejos dinitrilos, el proceso de transferencia electrónica está controlada por la difusión ($i_p^{\text{ox}}/V^{1/2}$ es constante) para velocidades de barrido $V = 50\text{-}200 \text{ mVs}^{-1}$ y químicamente reversible con una razón de corrientes $i_p/i_{p_a} \approx 1$, en el mismo rango de barrido.

La presencia de sólo una onda de oxidación a pesar de la existencia de dos centros metálicos, puede ser explicada por la alta simetría del ligante dinitrilo, lo cual produce dos

fragmentos de Hierro idénticos. De acuerdo a estudios electroquímicos previos, sistemas que tienen varios centros redox no interactuantes idénticos (metálicos) exhiben respuestas de corriente-potencial con la misma forma que la obtenida con la correspondiente molécula conteniendo un solo centro redox ^[22,23] (metálico). En tales sistemas, la magnitud de la corriente es proporcional a los centros redox electroactivos. De acuerdo a estos argumentos y considerando la única onda presente en los voltamogramas cíclicos de los complejos binucleares, se sugiere para los complejos binucleares $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)_2$ (con $n=3, 4$ y 6) un proceso de oxidación de dos electrones. Una explicación alternativa de los resultados obtenidos, es suponer la oxidación de un centro metálico a un potencial definido, seguido de la oxidación del otro centro metálico el cual al ser idéntico al primero y al no existir comunicación a través de los puente $\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$, ocurriría al mismo potencial que el primero.

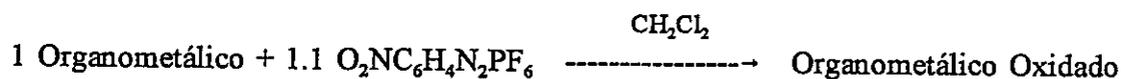
f) Obtención de un monocristal: El compuesto $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_6\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)_2$ fue obtenido como un monocristal de color rojo, observándose una estructura triclinica P1 con los siguientes parámetros:

$$\begin{array}{ll} a = 12.1981 (0.0948) & \alpha = 64.229 (0.248) \\ b = 18.2377 (0.0720) & \beta = 84.170 (0.462) \\ c = 19.1255 (0.0435) & \gamma = 77.219 (0.528) \end{array}$$

Sin embargo, la baja intensidad de las reflexiones no permitió un refinamiento de la estructura.

V.1.1.3.3.- Formación de los Complejos Oxidados

Los tres compuestos organometálicos binucleares formados fueron oxidados químicamente con $[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{PF}_6$ en Diclorometano.



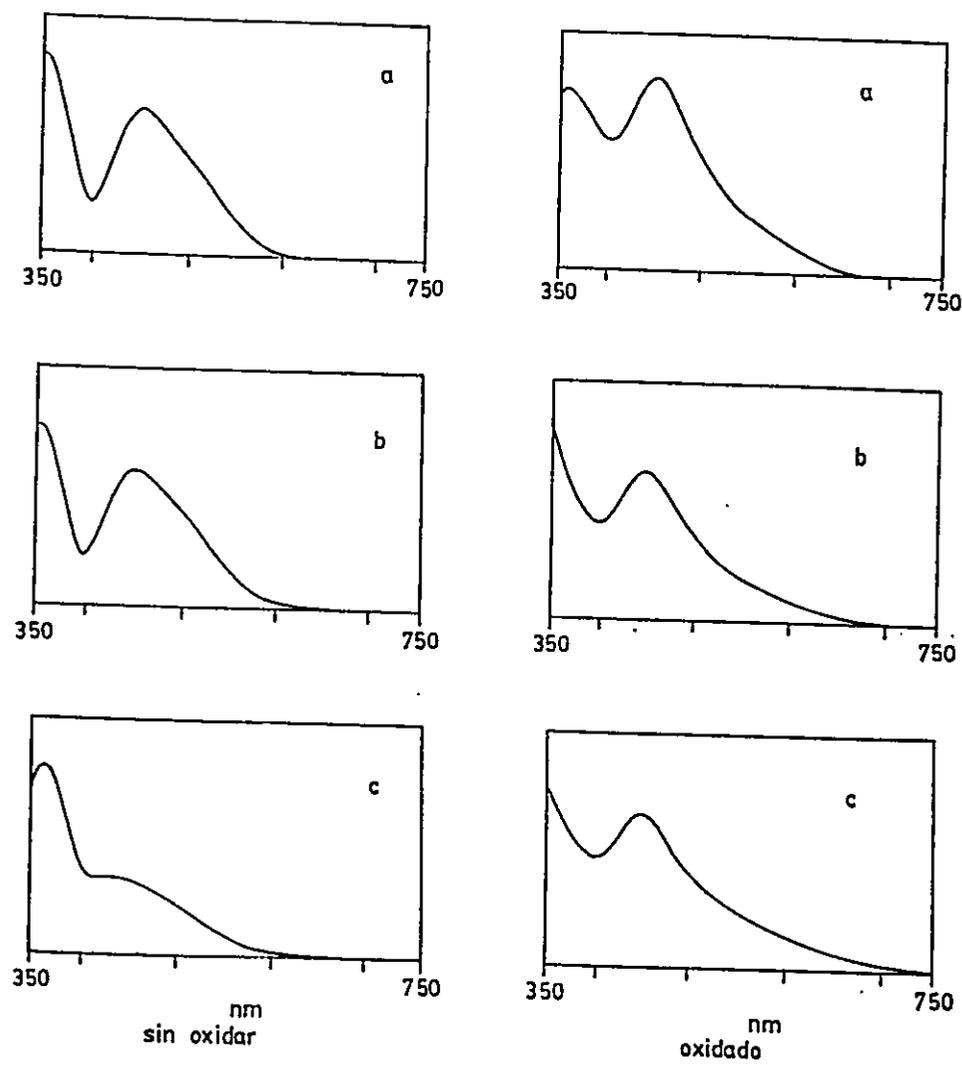
La caracterización fue realizada por Espectroscopía IR, UV-Visible e IR-Cercano.

a) Espectroscopía UV-Visible: Las mediciones se realizaron en diclorometano como solvente, con una concentración del organometálico de 10^{-4} M. Los espectros de los complejos binucleares oxidados y sin oxidar se muestra en la figura 7.

Se realizaron medidas en el IR-Cercano, en la zona de 700 nm a 1100 nm no observándose ninguna banda.

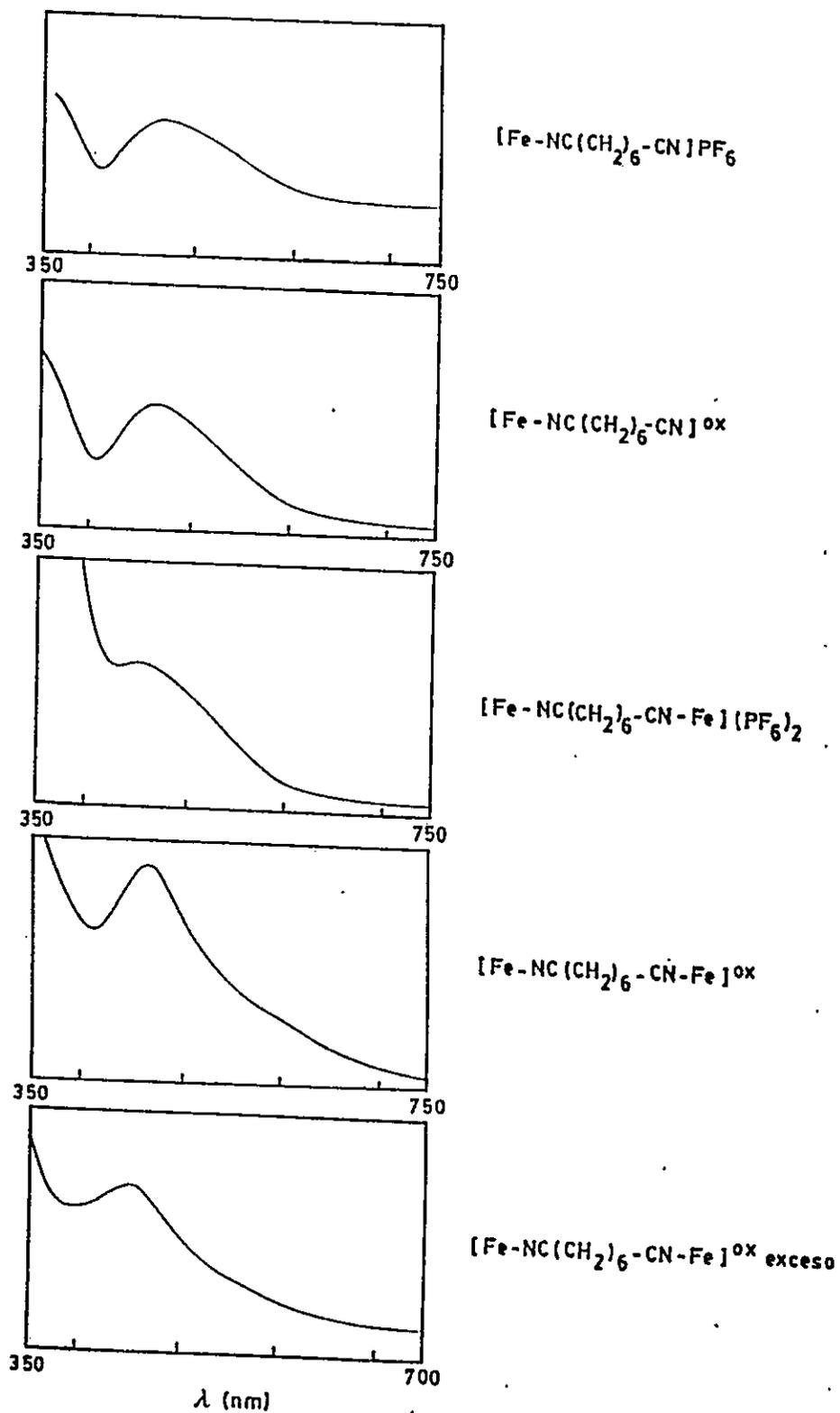
Aún cuando la oxidación del complejo binuclear con 1 mol de oxidante produce pocos cambios en la posición de los máximos, se observa un aumento de las absorbancias proporcional a la cantidad de cromóforos de Fe(III) que son formados. De hecho el aumento de las absorciones que se producen en los complejos oxidados alrededor de los 600 nm se debe a la presencia de bandas en esta región, características del fragmento $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}^{\text{III}}$ [24]. Además al realizar el espectro de absorción de diferencia del complejo binuclear oxidado, restando la absorción del complejo binuclear sin oxidar, aparece una absorción alrededor de los 560 nm. Similares resultados se obtienen con el complejo binuclear oxidado con dos moles de oxidante.

Figura V.1.1.7.- Espectros UV-Visible de los complejos dinitrilos sin oxidar y oxidados; a.- n=3, b.- n=4 y c.- n=6



Con el propósito de comparar con los resultados obtenidos, se oxidó también químicamente el complejo mononuclear $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_6\text{CN}]\text{PF}_6$ y el complejo binuclear $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_6\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)_2$ con un exceso de oxidante (ver figura V.1.1.8).

Figura V.1.1.8.- Espectro UV-Visible de los complejos dinitrilos mono y binucleares sin oxidar y oxidados.



De la figura V.1.1.8, se observa que la forma de las absorciones en el espectro del complejo binuclear oxidado con 1 mol de oxidante, es similar al espectro de absorción del complejo mononuclear oxidado, lo cual sugiere la oxidación sólo de un centro metálico en el compuesto binuclear.

Finalmente el espectro del complejo binuclear totalmente oxidado, muestra un significativo aumento de la absorción en la región de 600-700 nm, hecho característico de compuestos organometálicos de Fe(III) ^[24].

V.1.1.4.- Conclusiones

Una serie de complejos mononucleares y binucleares conteniendo ligantes dinitrilos monodentados y puenteados se han sintetizado y caracterizado espectroscópicamente y electroquímicamente. En ambos casos los ligantes dinitrilos se comportan como ligantes donores σ .

En general, se acepta que los ligantes RCN son relativamente malos aceptores π y se unen normalmente a centros ricos en electrones sólo en combinación con ligantes aceptores π ^[15]. En los complejos $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}]\text{PF}_6$ el fragmento rico en electrones $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}^+$ contiene la difosfina que es una σ dadora y el ciclopentadienilo el cual parece ser un ligante esencialmente π -donor ^[16]. Por lo tanto, todos los complejos aquí sintetizados, son ejemplos inusuales de complejos estables con nitrilos enlazados a un centro rico en electrones no estabilizados por aceptores π tales como CO en $[\text{M}(\text{CO})_{6-n}\text{NCMe}]$ ^[17] ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$, con $n=1-3$) y N_2 en $\text{trans}-[\text{Re}(\text{N}_2)(\text{NCR})(\text{dppe})_2]^+$ ^[18] y $\text{trans} [\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NCR})(\text{dppe})_2]$ ^[19]. Sin embargo, algunas excepciones tales como los complejos $\text{cis}-[\text{Re}(\text{dppe})_2(\text{NCR})_2]^+$ han sido informados ^[20,21]. Recientemente se han informado los complejos $\text{cis}-[\text{ReCl}(\text{dppe})_2\text{NCR}]$ los cuales contienen el Cl^- como ligante donador- π . Si se acepta que el ligante ciclopentadienilo es un donador- π ^[16], los complejos de hierro dinitrilos aquí sintetizados constituyen otro ejemplo de estabilización de ligantes nitrilo por fragmentos ricos en electrones que no contienen otros ligantes π -aceptor. Los resultados de los datos espectroscópicos y electroquímicos sugieren que no existe una apreciable interacción entre los centros metálicos.

V.1.1.5.- Anexo 1

Tabla V.1.1.11.- Datos de ^{13}C -NMR de los ligantes diciano libres.

Diciano	$\delta(\text{CN})_{\text{ppm}}$	$\delta(\text{C}_A-\text{C}_C)_{\text{ppm}}$	$\delta(\text{C}_B)_{\text{ppm}}$
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_A-(\text{CH}_2)_B-(\text{CH}_2)_C-\text{CN}$	119.28	21.84	16.56

Diciano	$\delta(\text{CN})_{\text{ppm}}$	$\delta(\text{C}_A-\text{C}_D)_{\text{ppm}}$	$\delta(\text{C}_B-\text{C}_C)_{\text{ppm}}$
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_A-(\text{CH}_2)_B-(\text{CH}_2)_C-(\text{CH}_2)_D-\text{CN}$	119.98	24.65	16.74

Diciano	$\delta(\text{CN})_{\text{ppm}}$	$\delta(\text{C}_A-\text{C}_F)_{\text{ppm}}$	$\delta(\text{C}_B-\text{C}_E)_{\text{ppm}}$	$\delta(\text{C}_C-\text{C}_D)_{\text{ppm}}$
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_A-(\text{CH}_2)_B-(\text{CH}_2)_C-(\text{CH}_2)_D-(\text{CH}_2)_E-(\text{CH}_2)_F-\text{CN}$	120.22	28.05	25.38	17.15

Tabla V.1.1.12.- Datos de ^1H -NMR y Espectroscopía IR de los ligantes diciano libres.

Diciano	$\delta(\text{H}_A-\text{H}_C)_{\text{ppm}}$	$\delta(\text{H}_B)_{\text{ppm}}$
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_A-(\text{CH}_2)_B-(\text{CH}_2)_C-\text{CN}$	2.52	1.94

Diciano	$\delta(\text{H}_A-\text{H}_D)_{\text{ppm}}$	$\delta(\text{H}_B-\text{H}_C)_{\text{ppm}}$
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_A-(\text{CH}_2)_B-(\text{CH}_2)_C-(\text{CH}_2)_D-\text{CN}$	2.43	1.69

Diciano	$\delta(\text{H}_A-\text{H}_F)_{\text{ppm}}$	$\delta(\text{H}_B-\text{H}_E)_{\text{ppm}}$	$\delta(\text{H}_C-\text{H}_D)_{\text{ppm}}$
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_A-(\text{CH}_2)_B-(\text{CH}_2)_C-(\text{CH}_2)_D-(\text{CH}_2)_E-(\text{CH}_2)_F-\text{CN}$	2.38	1.60	1.41

Organometálico	IR ν_{CN} (cm^{-1})
$\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$	2260
$\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$	2252
$\text{NC}(\text{CH}_2)_6\text{CN}$	2259

V.1.2.- LIGANTE PUENTE $C\equiv C(CH_2)_2CN$

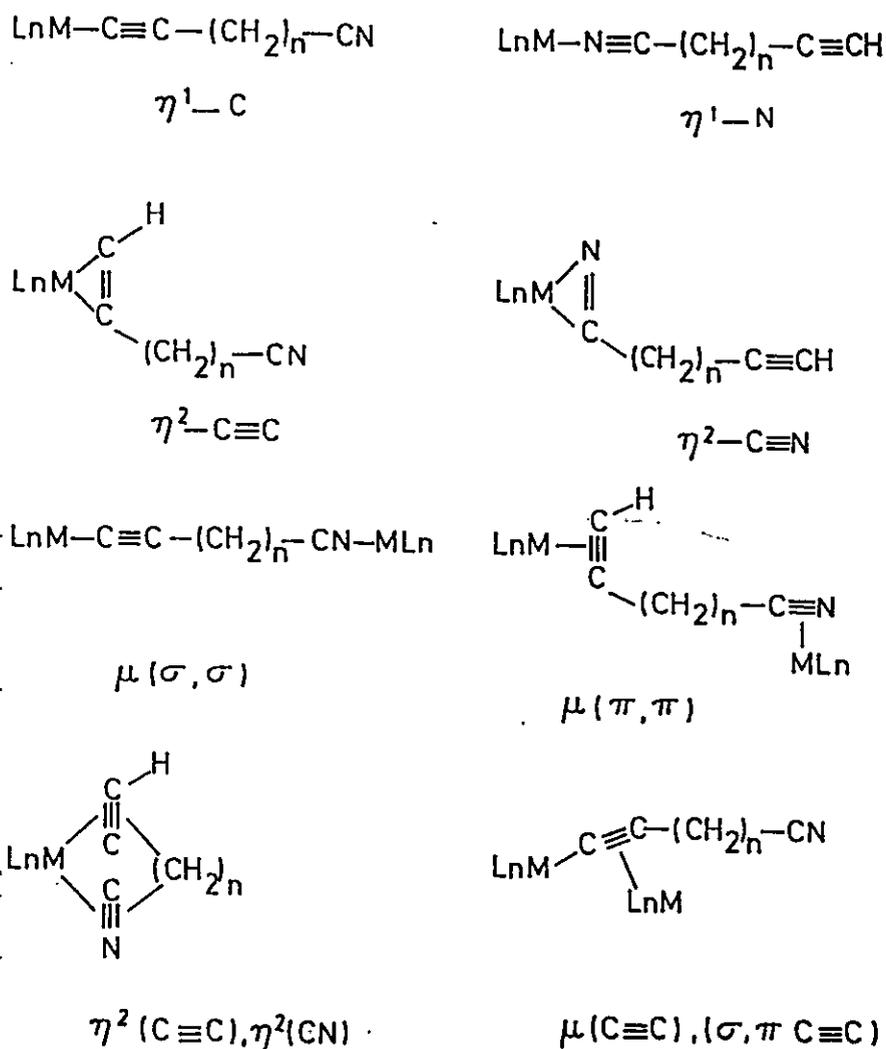
V.1.2.1.- Resumen

El complejo $[Cp(dppe)Fe-C\equiv C-CH_2-CH_2-CN]$, preparado a partir de $[Cp(CO)_2Fe-C\equiv C-CH_2-CH_2-CN]$ y dppe bajo irradiación UV, reacciona con $HBf_4 \cdot Et_2O$ en tetrahidrofurano y con NH_4PF_6 en diclorometano para dar el derivado vinilideno catiónico $[Cp(dppe)Fe=C=CH-CH_2-CH_2-CN][A]$ ($A = BF_4$ o PF_6) el cual puede ser reconvertido en $[Cp(dppe)Fe-C\equiv C-CH_2-CH_2-CN]$ con K_2CO_3 en diclorometano. El complejo $[Cp(dppe)Fe-NC-CH_2-CH_2-C\equiv CH]PF_6$ el cual es una forma tautomérica de $[Cp(dppe)Fe=C=CH-CH_2-CH_2-CN][A]$ fue preparado por reacción de $Cp(dppe)FeI$ con el alquino $HC\equiv C-CH_2-CH_2CN$ en la presencia de NH_4PF_6 en diclorometano. Por otra parte el compuesto binuclear $[Cp(dppe)Fe-C\equiv C-CH_2-CH_2CN-Fe(dppe)Cp]PF_6$ puede ser formado por reacción de $[Cp(dppe)Fe-C=C-CH_2-CH_2-CN]$ con $[Cp(dppe)Fe-NCCH_3]PF_6$ en diclorometano. Estudios de oxidaciones electroquímicas, muestran que no hay interacción electrónica entre los dos centros metálicos.

V.1.2.2.- Introducción

Los cianoalquinos son ligantes que poseen dos sitios potenciales de coordinación: a través del grupo alquino ^[25] y a través del grupo nitrilo ^[26]. En principio se podría esperar que las propiedades de coordinación de estos grupos fueran como las respectivas de los ligantes aislados que contienen estas funciones. En este contexto, entre otras, las siguientes posibilidades de coordinación son posibles:

Figura V.1.2.1. Coordinaciones posibles del ligante cianoalquino.



En general las propiedades coordinantes de este tipo de ligantes son poco conocidas [27-29]. Así, por ejemplo, la coordinación del tipo $\eta^1\text{-C}$ es encontrada en los complejos $[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{C-CN})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)](\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$ [27], $[\text{CoCp}(\text{C}\equiv\text{CCN})(\text{CH}\equiv\text{CH}_2\text{CN})(\text{PPh}_3)]$ [27] y $[\text{FeCp}(\text{C}\equiv\text{CCN})(\text{CO})_2]$ [29].

Algunos ejemplos de la coordinación $\eta^2\text{-(C}\equiv\text{C)}$ son también conocidos: $[\text{W}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5))_2(\text{CO})(\eta^2\text{-CH}\equiv\text{CCN})]$ [28]. Finalmente un ejemplo de la coordinación $\mu\text{-(C}\equiv\text{C)}$ ha sido también informada: $[\mu\text{-}\eta^2\text{-Fe}(\text{C}\equiv\text{CCN})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2][\text{Co}(\text{CO})_3]_2$ [27]. Puesto que los ligantes alquilidenos $\text{C}\equiv\text{CR}$ se comportan en forma similar a los cianuros $\text{C}\equiv\text{N}$, las rutas sintéticas para obtener los complejos $\text{LnM-C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ son conocidas.

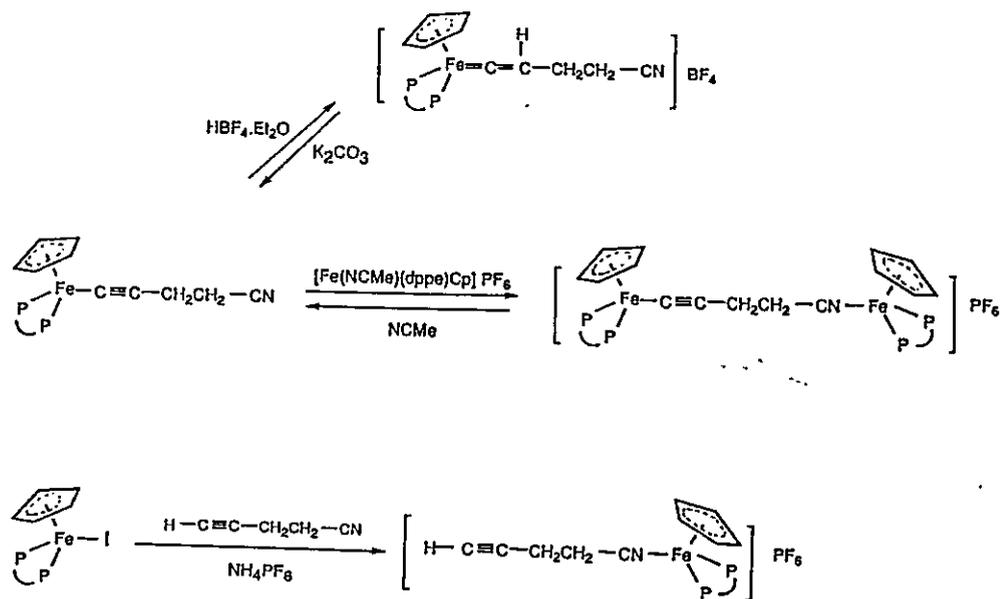
V.1.2.3.- Resultados y Discusión

El compuesto $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$ fue preparado por reacción del complejo $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ con dppe bajo irradiación UV. Este último fue sintetizado por reacción de $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$ con $\text{Li-C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ a -80°C . El compuesto $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$ es un sólido naranja estable en el estado sólido, pero poco estable en el tiempo en solución. Todos los compuestos fueron caracterizados por Análisis Elemental y espectroscopías de IR, ^1H -, ^{31}P - y ^{13}C -NMR. También se realizaron estudios Electroquímicos. Los datos se muestran en las tablas 1-8.

En el intento de usar el compuesto $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$ como precursor para formar los esperados compuestos binucleares, se observaron una serie de reacciones en solución de acuerdo a las condiciones del medio. Así, por ejemplo, el complejo neutro

$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$ puede ser protonado con HBF_4 en eter dietílico, para dar el complejo catiónico vinilideno $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}=\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}]\text{BF}_4$ (ver Figura V.1.2.2). La protonación puede ser realizada en diclorometano en condiciones suaves, usando NH_4PF_6 y dando como producto en este caso la sal con el anion PF_6^- . El complejo catiónico $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}=\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}]\text{PF}_6$ puede ser reconvertido al alquino con K_2CO_3 en diclorometano. El alquino $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$ reacciona facilmente con $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$ en presencia de NH_4PF_6 en diclorometano o metanol para dar el complejo catiónico con el alquino como ligante $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{CH}]\text{PF}_6$, el cual es el tautómero de $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}=\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}]\text{PF}_6$.

Figura V.1.2.2.- Representación esquemática de las principales reacciones de los complejos cianoalquinos.



Los cambios en $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{CC})$, y los corrimientos químicos de los átomos de fósforo en el espectro ^{31}P -NMR son consistentes con las formulaciones propuestas. Por ejemplo, en el compuesto $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ se observa una banda similar $\nu(\text{CN})$ y una banda mas baja $\nu(\text{CC})$ que en el alquino libre $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ (2251 cm^{-1} y 2134 cm^{-1} respectivamente), mientras que en el compuesto $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CCH}](\text{PF}_6)$ ambas frecuencias son ligeramente mas altas que en el alquino libre.

Tabla V.1.2.1.- Datos de IR para los complejos cianoalquinos mononucleares.

Organometálico	IR, $\nu(\text{cm}^{-1})$ $\nu(\text{CN})$	IR, $\nu(\text{cm}^{-1})$ $\nu(\text{CC})$
$[\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN})(\text{CO})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)]$	2246	2134
$[\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN})(\text{dppe})(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)]$	2243	2087
$[\text{Fe}(\text{=C}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN})(\text{dppe})(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)]\text{PF}_6$	2244	1657
$[\text{Fe}(\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH})(\text{dppe})(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)]\text{PF}_6$	2263	2153

Tabla V.1.2.2.- Datos de IR para el complejo cianoalquino binuclear.

Organometálico	IR(cm^{-1}) $\nu(\text{CN})$	IR(cm^{-1}) $\nu(\text{CC})$
$[\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}-\text{Fe}]^+$	2253	2085

El espectro IR del complejo vinilideno catiónico $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CN}](\text{PF}_6)$ no muestra una absorción atribuible a $\nu(\text{H}-\text{C}\equiv)$ (el alquino $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ tiene una banda a 3294 cm^{-1} y el compuesto $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}](\text{PF}_6)$ a 3293 cm^{-1}), pero se observa una banda intensa a 1657 cm^{-1} , asignable al doble enlace $\text{C}=\text{C}$ y una banda $\nu(\text{CN})$ muy parecida a la que presenta el compuesto $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$. Mas

significativamente el espectro de ^{13}C -NMR del compuesto $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]\text{PF}_6$ muestra un triplete a 355.3 ppm ($J(\text{P}-\text{C}) = 34$ Hz), el cual corresponde al átomo de carbono $\text{C}\alpha$ del vinilideno.

Tabla V.1.2.3.- Datos de ^{13}C -NMR para los complejos cianoalquinos mononucleares.

Organometálico	^{13}C -NMR $\delta(\text{dppe})(\text{ppm})$	^{13}C -NMR $\delta((\text{CH}_2)_2)(\text{ppm})$	^{13}C -NMR $\delta(\text{Cp})(\text{ppm})$	^{13}C -NMR $\delta(\text{CN})(\text{ppm})$	^{13}C -NMR $\delta(\text{C}\alpha), (\text{C}\beta)$ (ppm)
$[\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN})(\text{dppe})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$	28.4 (t)	20.3 ,19.4	79.2	120.8	108.2 (t) 113.6
$[\text{Fe}(=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN})(\text{dppe})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\text{PF}_6$	30.0 (t)	20.99, 18.8	90.96	122.4	355.3 - -----
$[\text{Fe}(\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH})(\text{dppe})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\text{PF}_6$	28.3 (t)	20.3, 15.3	79.7	136.2	71.7 (-CH) 80.4 (-C-)

En contraste, el espectro de ^{13}C -NMR del compuesto $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ muestra una señal del átomo de carbono del grupo $-\text{CN}$ a la misma frecuencia que en el alquino libre, mientras que en el compuesto $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}](\text{PF}_6)$ el corrimiento químico del átomo de carbono del grupo $-\text{CN}$ está a mas alto campo que en el alquino libre, lo cual es atribuido al efecto causado por la coordinación al átomo de Hierro ^[30]. Las asignaciones de las señales correspondientes a los carbonos $\text{C}\alpha$ y $\text{C}\beta$ fueron hechas por comparación con datos de literatura ^[31].

El compuesto binuclear $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)$ puede ser sintetizado por reacción de $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ y $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$ en presencia de NH_4PF_6 en metanol como solvente, sin embargo, el producto obtenido es una mezcla del

esperado binuclear, el compuesto $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CN}](\text{PF}_6)$ y otras especies, las cuales dan dos señales ^{31}P -NMR en una razón 1:1 a 97.7 ppm y 95.5 ppm las que provienen probablemente del complejo binuclear $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)$. Monitoreando la reacción por espectroscopía ^{31}P -NMR, se observa que el complejo vinilideno $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CN}](\text{PF}_6)$ se forma primero y que reacciona muy lentamente con $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$ y NH_4PF_6 para dar el binuclear $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)$. El uso de $\text{Ti}(\text{PF}_6)$ como un atrapador de yoduro en lugar de NH_4PF_6 en esta reacción también puede ser usado, con el inconveniente de que en el compuesto final hay formación de productos de descomposición.

Tabla V.1.2.4.- Datos de ^1H - y ^{31}P -NMR para los complejos cianoalquinos mononucleares.

Organometálico	^{31}P -NMR δ (dppe) _(ppm)	^1H -NMR δ (dppe) _(ppm)	^1H -NMR δ ((CH ₂) ₂) _(ppm)	^1H -NMR δ (Cp) _(ppm)	^1H -NMR δ (Otros) _(ppm)
$[\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN})(\text{dppe})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$	106.6	2.16 (m)	2.65 (m) 1.65 (t)	4.14 (t)	7-8 (m, Ph)
$[\text{Fe}(\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN})(\text{dppe})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\text{PF}_6$	95.9	3.00 (m)	2.00 (m) 1.52 (m)	5.13 (s)	7-8 (m, Ph) 4.33 (CH)
$[\text{Fe}(\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH})(\text{dppe})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\text{PF}_6$	98.0	2.40 (m)	1.90 (m) 1.45 (m)	4.33 (s)	7-8 (m, Ph) 1.7 (m, Ph)

Tabla V.1.2.5.- Datos de ^1H - y ^{31}P -NMR para el complejo cianoalquino binuclear.

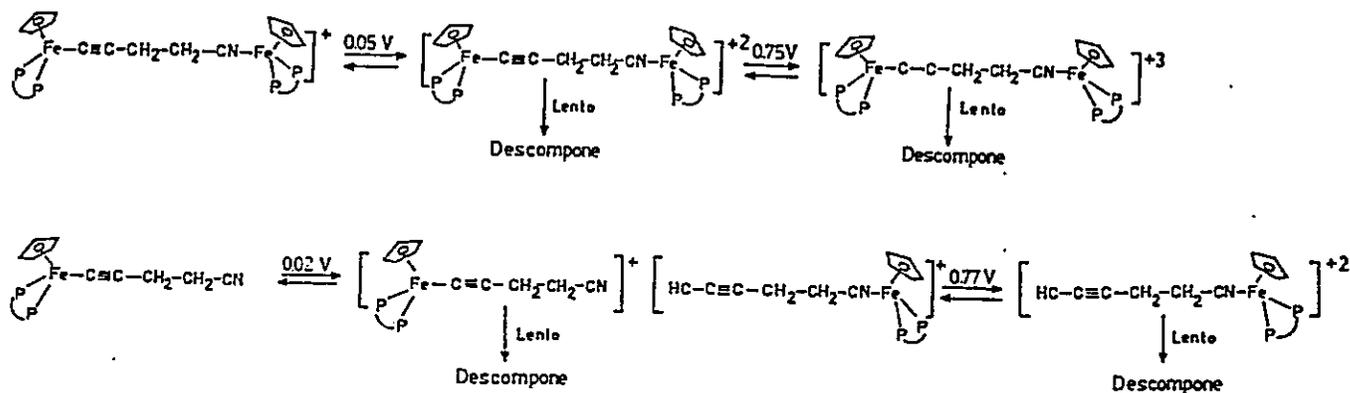
Organometálico	^{31}P -NMR δ (dppe) _{ppm}	^{31}P -NMR δ (dppe) _{ppm}	^1H -NMR δ (Cp) _{ppm}	^1H -NMR δ (otros) _{ppm}
$[\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}-\text{Fe}]^+$	106.5 97.7 (en CH ₂ Cl ₂)	107.4 98.6 (en acetona)	4.33	7-8 (m, Ph) 4.1, 4.3

En otro intento por obtener el complejo binuclear $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)$ mas puro, se observó que el compuesto $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ reacciona con el complejo acetonitrilo $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NCCH}_3](\text{PF}_6)$ en diclorometano, con parcial reemplazo del acetonitrilo coordinado, generando un equilibrio entre el complejo mono- y binuclear. La formación del binuclear en el equilibrio se muestra por la aparición de una señal a 97.7 ppm en el espectro ^{31}P -NMR, la cual en diclorometano está bien separada de la señal del complejo con acetonitrilo (97.9 ppm). El equilibrio podría ser desplazado al binuclear por evaporación periódica de los productos volátiles, para remover el acetonitrilo libre; desafortunadamente, todos los intentos realizados para aislar el binuclear puro desde los productos fueron inútiles; los productos finalmente obtenidos aún contienen el complejo con acetonitrilo y otros mononucleares con nitrilos. Sin embargo, la presencia del binuclear, como el principal producto, en los materiales aislados es claramente demostrada por espectroscopía ^{31}P -NMR y ^1H -NMR. Como se esperaba el espectro ^{31}P -NMR muestra dos señales en posiciones muy similar a la de los compuestos $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}](\text{PF}_6)$, pero la señal a 106.5 ppm fue muy ancha, y las intensidades relativas indican un exceso de 0.4-1 mmol de complejo nitrilo mononuclear por milimol del binuclear.

Para examinar el comportamiento electroquímico del complejo binuclear se realizó la Voltametría Cíclica en diclorometano (ver Figura V.1.2.3). Los voltamogramas mostraron dos ondas de oxidación controladas termodinámicamente, con irreversibilidad química. El pico de oxidación de la onda a más alto potencial fue de 1.3-1.5 veces mas intenso que el otro, lo cual se debe a la presencia de los complejos nitrilos mononucleares, a la vez se ha

observado repetidamente que el complejo $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NCCH}_3](\text{PF}_6)$ y otros mononucleares con ligantes nitrilos, descomponen lentamente en diclorometano, con formación de un producto no identificado, que tiene una onda de oxidación centrada a 0.06 Volt (ver figura V.1.2.4). Ninguna otra onda fue detectada en los voltamogramas.

Figura V.1.2.3. Representación esquemática de las electrooxidaciones de los compuestos.



Los resultados confirman que el complejo binuclear presenta dos oxidaciones a un electrón, con potenciales de electrodo, similares a los respectivos fragmentos mononucleares. Estas coincidencias indican que la primera oxidación del monocación binuclear afecta sólo al sitio neutro $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-$, y la segunda a la mitad catiónica $-\text{CN}-\text{Fe}$, demostrando que la interacción electrónica entre los dos átomos de Hierro, no existe.

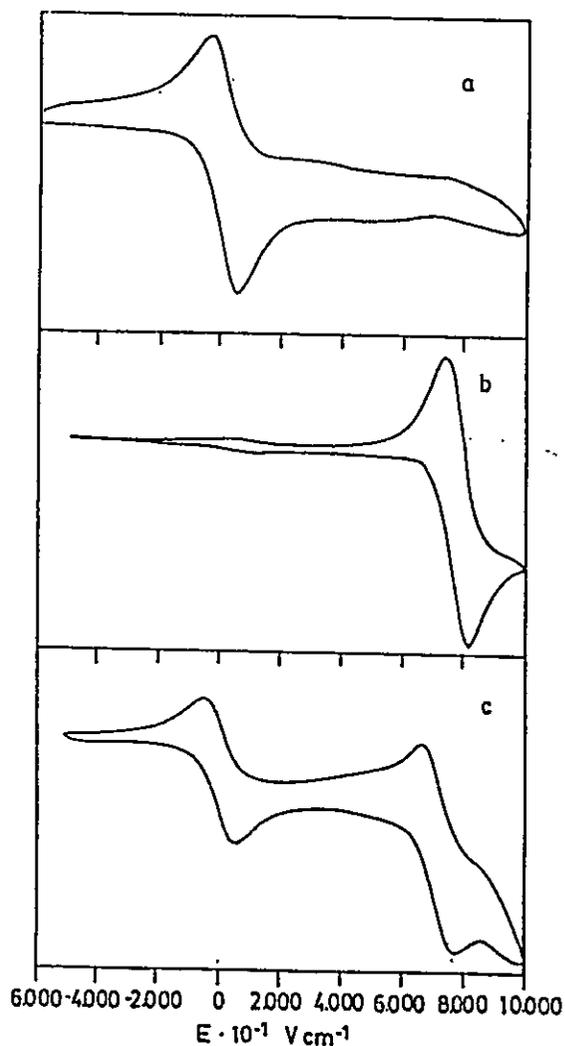
Tabla V.1.2.6.- Datos electroquímicos para los complejos cianoalquinos mononucleares.

Organometálicos	$E_{1/2}$ (V)
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$	0.02
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]\text{PF}_6$	> 1.2
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}]\text{PF}_6$	0.77

Tabla V.1.2.7.- Datos de electroquímica para el complejo cianoalquino binuclear.

Organometálico	$E^1_{1/2}$ (V)	$E^2_{1/2}$ (V)
$[\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}-\text{Fe}]^+$	0.05	0.73

Figura V.1.2.4.- Voltamogramas de a.- $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$, b.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CCH}]\text{PF}_6$ y c.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$.



V.1.2.4.- Conclusiones

El compuesto binuclear $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$ presenta centros metálicos de diferente densidad electrónica, debido a su unión a los diferentes átomos dadores del ligante puente. Las propiedades espectroscópicas y electroquímicas de ambos fragmentos del complejo binuclear son semejantes a la de los respectivos complejos mononucleares lo que sugiere que no habría interacción entre los centros metálicos.

Bibliografía

- 1.- Storhoff, B.N. and Lewis, H.C.; *Coord.Chem.Chem.*, (1977), 23, 1.
- 2.- Dunn, J.G. and Edwards, D.A.; *Chem.Comm.*, (1971), 482.
- 3.- Barnhart, D.M., Coughland, C.N. and Haque, U.I.; *Inorg.Chem.*, (1968), 7, 1135.
- 4.- Barnhart, D.M., Coughland, C.N. and Haque, U.I.; *Inorg.Chem.*, (1969), 8, 2768.
- 5.- a) Farona, M.F. and Bremes, K.J.; *J.Am.Chem.Soc.*, (1966), 88, 3735. b) Farona, M.F. and Kraus, K.F.; *Inorg.Chem.*, (1970), 9, 1700.
- 6.- Campos, M.M., Díaz, C., Figueroa, K., Padilla, L., Lara, N. and Díaz, G.; *Vibration.Spectrosc.*, (1994), 7, 61.
- 7.- Díaz, C. and Arancibia, A.; *Polyhedron*, (1994), 13, 117.
- 8.- Templeton, J.L. and Ward, B.C.; *J.Am.Chem.Soc.*, (1980), 102, 3288.
- 9.- Armstrong, E.M., Baker, P.L. and Drew M.G.B.; *Organometallics*, (1988), 7, 319.
- 10.- Catheline, D. and Astruc, D.; *J.Organomet.Chem.*, (1983), 248, C9.
- 11.- a) Carriedo, G.A., Arancibia, A., Díaz, C., Yutronic, N., Pérez-Carreño, E. and Granda, S.G.; (1996), *J.Organomet.Chem.*, 508, 23. b) Barrado, G., Carriedo, G.A., Díaz, C. and Riera, V.; *Inorg.Chem.*, (1991), 30, 4426.
- 12.- Díaz, C. and Yutronic, N.; *Synt.React.Inorg.Met.*, in press.
- 13.- Díaz, C. and Yutronic, N.; *Polyhedron*, (1996), 15, 997.
- 14.- Díaz, C., Weiss, B. and Yutronic N.; *Polyhedron*, (1993), 12, 1403.
- 15.- Fatima, M., da Silva, G., da Silva, J.R. and Pombeiro, H.L.; *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, (1994), 3299.

- 16.- Lichtenberger, D.L. and Fenske, R.F.; *J.Am.Chem.Soc.*, (1976), 98, 50.
- 17.- Kelly, J.M., Bent, D.V., Hermann, H., Schulte-Frohlinde, D. and Von Gustorf, E.K.; *J.Organomet.Chem.*, (1974), 69, 259.
- 18.- Leigh, G.L., Morris, R.H., Pickett, C.J. and Stanley, D.R.; *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, (1981), 800.
- 19.- Tatsumi, T., Hidai, M. and Uchida, Y.; *Inorg.Chem.*, (1975), 44, 2530.
- 20.- Fatima, M., da Silva, G., Pombeiro, A.J.L., Hill, A., Hughes, D.L. and Richards, R.L.; *J.Organomet.Chem.*, (1991), 403, C1.
- 21.- Fatima, M., Guedes da Silva, C., Duarte, M.T., Galvao, A., Fausto da Silva, J.J.R. and Pombeiro, A.J.L.; *J.Organomet.Chem.*, (1992), 433, C14.
- 22.- Flanagan, J.B., Margel, S., Bard, A. and Anson, F.C.; *J.Am.Chem.Soc.*, (1978), 100, 4248.
- 23.- Ammar, F. and Saveant, J.M.; *Electroanal.Chem.Interf.Electrochem.*, (1973), 47, 215.
- 24.- Díaz, C., Leal, C. and Yútronic, N.; *J.Organometallic Chem.*, (1996), 516, 59.
- 25.- Elschenbroich, Ch. and Salzer, A., "Organometallics", UCH, 1989, New York.
- 26.- Storhoff, B.N. and Lewis, H.C.; *Coord.Chem.Rev.*, (1977), 23, 1.
- 27.- Kergoat, R., Gomes de Lima, L.C., Jegat, C., Le Berre, N., Kubicki, M.M. and Guerchair, J.E.; (1990), *J.Organomet.Chem.*, 389, 71.
- 28.- Le Berre, N., Kergoat, R., Kubicki, M.M., Guerchair, J.E. and Handon, P.L.; (1991), *J.Organomet.Chem.*, 389, 61.
- 29.- Kergoat, R., Kubicki, M.M., Gomes de Lima, L.C., Scordia, H., Guerchair, J.E. and Handon, P.L.; (1989), *J.Organomet.Chem.*, 367, 443.

30.- Ruiz, J., Garland, M.T., Román, E. and Astruc, D.; (1989) *J. Organomet. Chem.*, 377,

30.

31.- Connelly, N.G., Gamasa, M.P., Gimeno, J., Lapinte, C., Lastra, E., Maher, J.P., Le

Narvor, N., Rieger, A.L. and Rieger P.H.; (1993), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2575.

SECCION II

V.2.- COMPUESTOS ORGANOMETALICOS CON LIGANTE PUENTE CONDUCTOR DE ELECTRONES. LIGANTE PUENTE CIANURO.

V.2.1.- Resumen

Los complejos de Valencia Mixta $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)_2$ (1^+) y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{-Mn}(\text{CO})_2(\text{dppm})\text{P}(\text{OPh})_3](\text{PF}_6)_2$ (2^+) generados por oxidación química de sus respectivos precursores monocaciones $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$ (1) y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{-Mn}(\text{CO})_2(\text{dppm})\text{P}(\text{OPh})_3]\text{PF}_6$ (2) (ver figura 1), presentan una transición de intervalencia (IT) relativamente intensa a 880 nm para (1^+) y a 971 nm para (2^+). La aplicación de la teoría de Hush a estas bandas de intervalencia, indica una considerable interacción entre los centros metálicos los cuales se comportan como complejos que caen dentro de la Clase II de Robin-Day ($\alpha = 0.12$, $V_{ab} = 1369 \text{ cm}^{-1}$ para 1^+ ; $\alpha = 0.09$, $V_{ab} = 1198 \text{ cm}^{-1}$ para 2^+).

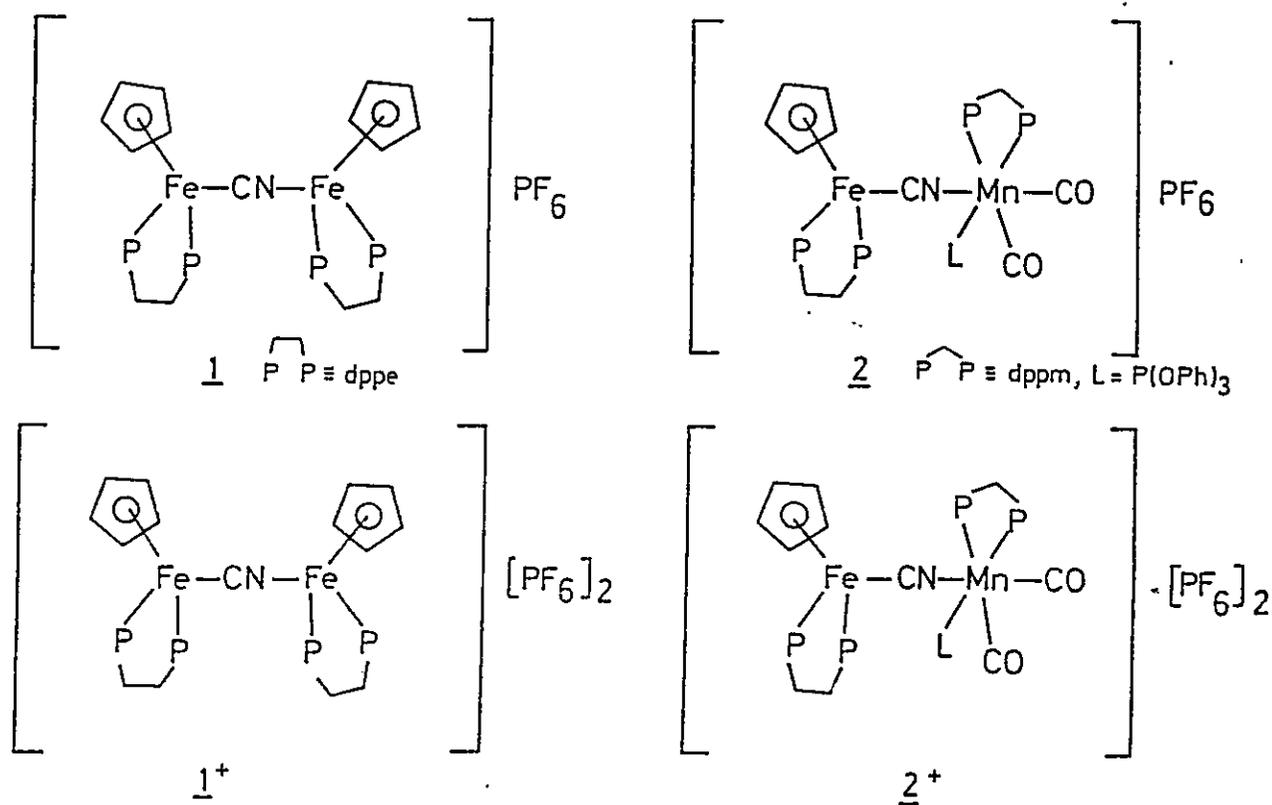
El grado de interacción entre los centros metálicos para una serie de complejos de valencia mixta con el grupo puente CN, presentan valores característicos de V_{ab} en el intervalo de $1000\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$, indicando una considerable interacción. La comparación de una serie de datos de literatura permite establecer una relación de energía libre entre la velocidad de transferencia electrónica k_{th} (estimada usando el modelo de Hush) y la diferencia en

potenciales redox ΔE^0 de los dos centros metálicos, para varios complejos bimetálicos puenteados por el grupo CN y otros ligantes.

La medición de los parámetros de intervalencia en varios solventes, permite la realización de un gráfico de $[E_{op} - \Delta E^0]$ (E_{op} es la energía de la banda IT a λ_{max}) vs $[(1/D_{op}) - (1/D_s)]$ para los complejos 1^+ y 2^+ , encontrándose una relación lineal, lo que está de acuerdo con la teoría de Hush. Los parámetros λ_0 y λ_i (energías de reorganización del sistema externa e interna respectivamente) fueron determinados y discutidos.

La comparación de estos resultados con otros informados para complejos binucleares de Valencia Mixta conteniendo el ligante CN y también otros ligantes puentes, permiten concluir que el ligante cianuro es un efectivo puente entre fragmentos metálicos.

Figura V.2.1. Representación de los complejos organometálicos de valencia mixta.



V.2.2.- Introducción

Los complejos binucleares del tipo $L_nM-X-ML_n$, en donde ML_n =fragmento de coordinación y X =ligante puente, han sido extensamente estudiados en lo que se refiere a las materias de transferencia electrónica y complejos de valencia mixta ^[1]. Los complejos mas estudiados de tales sistemas han sido complejos de Rutenio, sin embargo, pocos estudios se han realizado con fragmentos organometálicos ^[1], y mucho mas escasos son los estudios con fragmentos organometálicos de Hierro.

Entre los complejos organometálicos binucleares, aquellos con el grupo ciano como ligante puente han sido extensamente estudiados debido a su obvia relación con el complejo Azul de Prussia ^[2]. No obstante, el actual número de estudios de su comportamiento redox y de valencia mixta, es muy reducido ^[3].

En esta investigación se realiza un estudio sistemático de complejos binucleares conteniendo el fragmento organometálico $Cp(dppe)Fe$ ^[4,5] y puenteados por el grupo CN. El estudio de transferencia electrónica de los complejos de valencia mixta es realizado por aplicación de la teoría de Hush ^[6] para la banda de intervalencia y los resultados son comparados con otros informados para otros complejos de valencia mixta con puente cianuro.

V.2.3.- Resultados y Discusión

V.2.3.1.- Obtención de los Complejos de Valencia Mixta

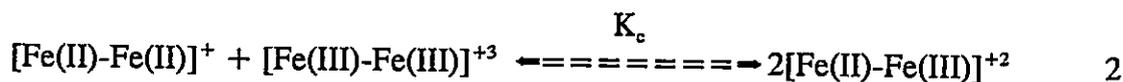
Se sintetizaron los compuestos de valencia mixta 1^+ y 2^+ a través de la oxidación química con hexafluorofosfato de p-nitrobenzenodiazonio, $[\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{PF}_6$ ^[4].

V.2.3.1.1.- Estudios electroquímicos y constantes de comproporciónación

Como ya ha sido previamente descrito, el voltamograma cíclico de $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\mu\text{-CN})\text{-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$ ^[4] presenta dos procesos electroquímicamente reversibles a un electrón y una considerable diferencia entre los potenciales de oxidación (0.66 Volt) lo cual permite la evaluación de la constante de comproporciónación K_c a través de la siguiente ecuación:

$$\log_{10} K_c = \Delta E_{1/2}/0.0591 \quad 1$$

Para el compuesto de valencia mixta 1^+ , la constante de comproporciónación puede ser definida por la siguiente ecuación:



El valor de $K_c = 1.4 \cdot 10^{11}$ indica una gran estabilidad del complejo de valencia mixta formado, comportamiento similar al que presentan los complejos de Rutenio con una serie de

otros ligantes puente ^[7,8] y presentados en la Tabla V.2.1. Para el complejo [Cp(dppe)Fe-(μ-CN)-Mn(CO)₂(dppm)P(OPh)₃]PF₆ un valor similar de constante de comproporción fue obtenido al usar los parámetros electroquímicos reportados en literatura, $K_c = 3.0 \cdot 10^{10}$ ^[4].

Tabla V.2.1. Constantes de comproporción para algunos complejos de Ru y Fe puenteados con el grupo CN y otros ligantes.

Complejo	K_c^a	Referencia
[{Cp(dppe)Fe} ₂ -μ-CN](PF ₆) ₂	$1.4 \cdot 10^{11}$	Este Trabajo
[Cp(dppe)Fe-μ-CN-Mn(CO) ₂ dppmP(OPh) ₃](PF ₆) ₂	$3.0 \cdot 10^{10}$	Este Trabajo
[{Cp*(dppe)Fe} ₂ -μ-(C≡C-C≡C)] ⁺	$1.6 \cdot 10^{12}$	(16)
[{Cp*(dppe)Fe} ₂ -μ-(C≡C-C ₆ H ₄ -C≡C)] ⁺	$2.6 \cdot 10^4$	(16)
[(Ru(NH ₃) ₅) ₂ -μ-NC-CN] ⁺⁵	$1.0 \cdot 10^{13}$	(7)
[(Ru(NH ₃) ₅) ₂ -μ-N ₂] ⁺⁵	$1.0 \cdot 10^8$	(7)
[(Ru(NH ₃) ₅) ₂ -μ-pyrazine] ⁺⁵	$1.0 \cdot 10^6$	(7)
[(CO) ₃ Cr-CN-Ru(NH ₃) ₅] ⁺²	$6.0 \cdot 10^{18}$	(8)

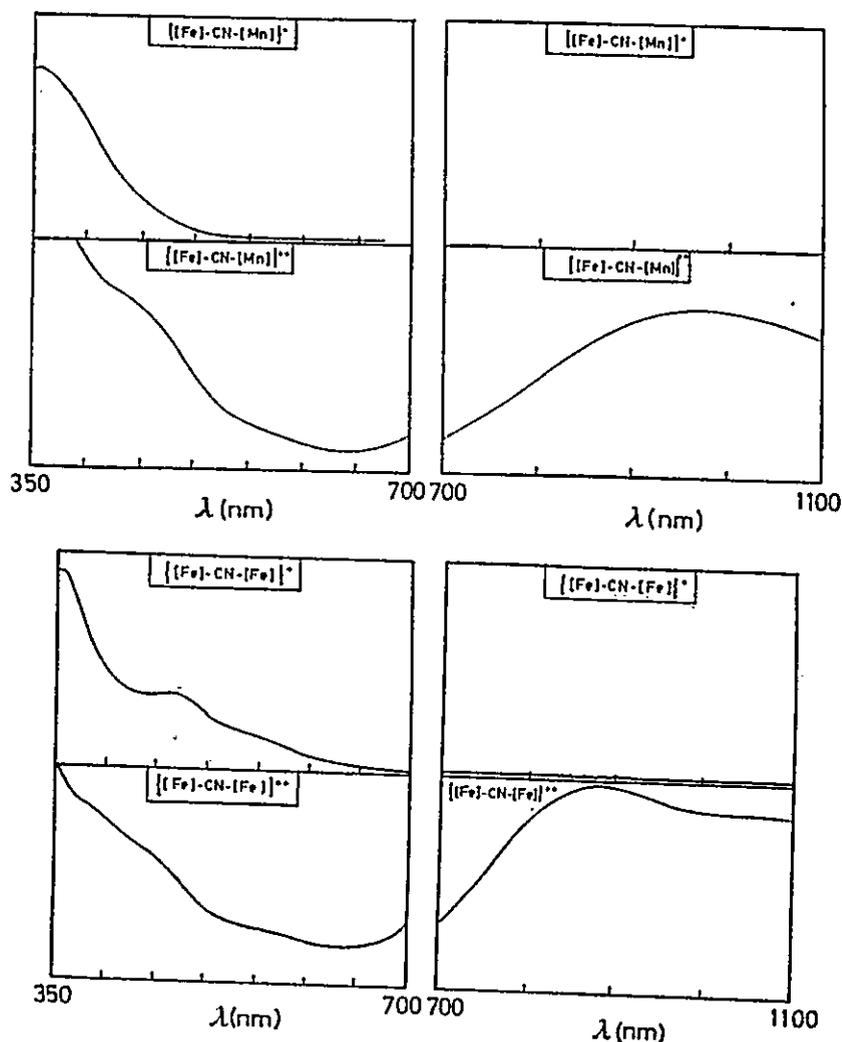
a.- Estimado desde la eq. 4.

V.2.3.1.2.- Estudios UV-Visible de 1, 1⁺, 2 y 2⁺

El espectro UV-Visible del complejo [Cp(dppe)Fe-NC-Fe(dppe)Cp]PF₆ presentado en la Figura V.2.2 muestra una banda de absorción con un máximo alrededor de 475 nm, con un pequeño hombro hacia el lado de baja energía. No se observan absorciones sobre 650 nm. Por otra parte para el complejo [Cp(dppe)Fe-CN-Mn(CO)₂(dppm)P(OPh)₃]PF₆ no se observan máximos definidos. Estas formas de absorción son similares a la suma de las absorciones de los componentes mononucleares individuales ^[9]. Es así que el espectro de absorción de 1 y

2 en la zona de baja energía podría estar dominado por la absorción del fragmento $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}^+$. De hecho el complejo $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NCCH}_3]^+$ absorbe alrededor de 450 nm ^[9a]. Además esta asignación esta de acuerdo con los estudios de OM (ver Apéndice IV), los cuales muestran que los electrones del HOMO del modelo $[(\text{CpFe}(\text{Ph}_3)_2)-\mu-\text{CN}]\text{PF}_6$ estan localizados en el fragmento de hierro enlazado al átomo de Nitrógeno ^[5] $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{Fe}-\text{N}]$.

Figura V.2.2. Espectros UV-Visibles de los complejos $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})]\text{PF}_6$ y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{CN}-\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppm})\text{P}(\text{OPh})_3]\text{PF}_6$



Las absorciones observadas hacia los 400 nm para 1 podrían tener contribuciones de transiciones UV provenientes de grupos fenilos, pero también de contribuciones de transiciones d-d centradas en el fragmento Cp(dppe)Fe-C. De hecho el complejo [Cp(dppe)Fe-CNCH₃]PF₆ absorbe a 384 nm ^[10]. Para el complejo 2 las absorciones alrededor de los 400 nm podrían tener contribuciones del fragmento Mn(CO)₂(dppm)P(OPh)₃ el cual absorbe alrededor de los 395 nm ^[9b].

En el espectro de absorción de la especie valencia mixta [Cp(dppe)Fe-CN-Fe(dppe)Cp](PF₆)₂, en diclorometano, aparece una nueva banda ancha de absorción alrededor de 880 nm, con un $\epsilon_{\text{max}} = 3.1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ (calculado respecto a la concentración molar del complejo de Valencia Mixta), la cual puede ser asignada a una transición de intervalencia (IT) Fe(II)→Fe(III), ya que esta banda no está presente ni en [Cp(dppe)Fe-CN-Fe(dppe)Cp]PF₆ ni en el espectro de los precursores mononucleares ^[9a]. Para el complejo [Cp(dppe)Fe-CN-Mn(CO)₂(dppm)P(OPh)₃]PF₆ esta banda de intervalencia aparece alrededor de los 971 nm.

Una valiosa información acerca del grado de interacción entre los centros metálicos, puede ser obtenida a través de la aplicación de la teoría de Hush a la banda de intervalencia.

Marcus ^[11] y Hush ^[6] han establecido modelos que relacionan las velocidades térmica y ópticas de la transferencia electrónica en complejos de valencia mixta con metales de transición con el máximo de la absorción IT para una transferencia de carga de intervalencia a un electrón. Valores experimentales y calculados de ($\Delta v_{1/2}$) como también de otros parámetros de intervalencia son mostrados en la Tabla V.2.2.

De acuerdo al modelo de Hush, el grado de deslocalización electrónica (α) puede ser calculado según la siguiente ecuación :

$$\alpha^2 = (4.2 \cdot 10^{-4}) \epsilon_{\max} \Delta v_{1/2} / v_{\max} d^2 \quad 3$$

Tabla V.2.2.- Datos del espectro de absorción para la banda de intervalencia para los complejos 1⁺ y 2⁺.

Complejo	Solvente	v_{\max} (nm)	Coefficiente Extinción	$\Delta G^{\circ a}$ (cm ⁻¹)	Δv (obs) (kK)
1 ⁺	CH ₂ Cl ₂	880	3058.7	5325	3.16
1 ⁺	DMSO	845	2658.0	5486	2.68
2 ⁺	CH ₂ Cl ₂	971	1602.0	5002	3.58
2 ⁺	DMSO	875	1240.0	1775	4.72

Complejo	Solvente	Δv (cal) (kK)	α	V_{ab}^b (cm ⁻¹)	E_a^c (cm ⁻¹)	λ^d (cm ⁻¹)
1 ⁺	CH ₂ Cl ₂	3.74	0.12	1368.7	5345	6038
1 ⁺	DMSO	3.83	0.01	1198.0	5515	6353
2 ⁺	CH ₂ Cl ₂	3.49	0.09	978.0	5006	5296
2 ⁺	DMSO	3.09	0.07	843.0	3384	9660

a.- Calculado desde datos de VC ($\Delta E_{1/2}$).

b.- Calculado usando eq. 8.

c.- Calculado usando eq. 9.

d.- Calculado usando eq. 4.

donde ν_{\max} y $\Delta \nu_{1/2}$ están dados en cm^{-1} y la distancia metal-metal d en Å^0 . El valor d para los complejos de valencia mixta 1^+ y 2^+ no es conocido, pero puede ser estimado a partir de los valores obtenidos para la distancia d en las especies $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\mu\text{-CN})\text{-Ru}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$ ^[12] y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-NCCH}_3]\text{BF}_4$ ^[13a], ambas determinadas por Difracción de Rayos-X, para el complejo 1^+ y $[\{\text{fac-Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})_2\}-\mu\text{-CN}]\text{PF}_6$ ^[13b] para el complejo 2^+ . Como se puede observar de los valores de α ambos complejos están dentro de la Clase II de Robin-Day.

Tabla V.2.3. Parámetros de las energías de reorganización de las esferas externas e internas para los complejos 1^+ , 2^+ y para otros sistemas Fe(II)-Fe(III) de valencia mixta.

Complejo	λ_1^a	λ_0^b	λ	Referen.
1^+	2096	3942	6038	Este Trab.
2^+	3909	1387	5296	Este Trab.
Biferroceno	2833	2167	5000	(17)
Biferrocenilacetileno	2559	3621	6180	(17)
$[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe}))_2-\mu\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C}]\text{PF}_6$	7100	500	7600	(16)

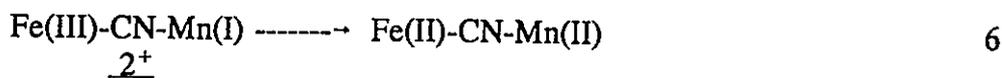
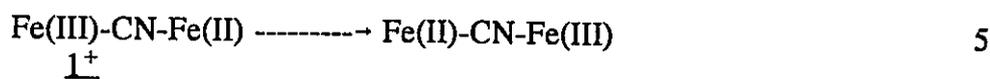
a.- En cm^{-1} , valores calculados desde el gráfico de la dependencia del solvente, ver el texto.

b.- Valor calculado desde eq. 11 en diclorometano.

Para un dímero de valencia mixta asimétrico, las energías térmicas y ópticas de la transferencia electrónica están relacionadas por la siguiente ecuación^[14]:

$$E_{\text{op}} = \lambda + \Delta E$$

donde E_{op} es el máximo de la banda de absorción IT, λ es la energía de reorganización de la transferencia electrónica y ΔE es la energía libre de la transferencia electrónica para $\underline{1}^+$ y $\underline{2}^+$, definidas por los procesos:



La diferencia de energía libre entre ambos sitios redox puede ser obtenida aproximadamente como la diferencia en los potenciales redox ^[4].

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2} [\text{Fe(II)}] - E_{1/2} [\text{Fe(III)}]) - (E_{1/2} [\text{Fe(III)}] - E_{1/2} [\text{Fe(II)}]) ,$$

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2} [\text{Mn(I)}] - E_{1/2} [\text{Fe(III)}]) - (E_{1/2} [\text{Mn(II)}] - E_{1/2} [\text{Fe(II)}]) \quad 7$$

Los valores de λ han sido determinados a través de la ecuación $E_{op} = \lambda + \Delta E$. Estos son mostrados en la tabla 3. Por otro lado el elemento de acoplamiento electrónico V_{ab} entre la especie donador A (Cp(dppe)Fe en $\underline{1}^+$ y $\text{Mn(CO)}_2(\text{dppm})\text{P(OPh)}_3$ en $\underline{2}^+$) y los correspondientes fragmentos aceptores han sido determinadas haciendo uso de la siguiente ecuación :

$$V_{ab}(\text{cm}^{-1}) = [2.06 \cdot 10^{-2} (\epsilon_{\text{max}} \cdot \nu_{\text{max}} \cdot \Delta \nu_{1/2})^{1/2}] / d \quad 8$$

con ν_{max} y $\Delta \nu_{1/2}$ en cm^{-1} , ϵ_{max} en $\text{lt mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ y d en Å . Los valores para los complejos $\underline{1}^+$ y $\underline{2}^+$ se muestran en la Tabla V.2.4.

Tabla V.2.4. Valores de Energía de resonancia para complejos de valencia mixta, puenteados por el grupo CN y otros ligantes.

a) Simétricos	V_{res}^* (cm ⁻¹)	Referencia
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\}_2-\mu\text{-pyrazine}]^{+5}$	3200	(1)
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\}_2-\mu\text{-pyrimidine}]^{+5}$	143	(1)
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\}_2-\mu\text{-1,4-Dicyanobenzene}]^{+5}$	314	(1)
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\}_2-\mu\text{-1,4-Dicyanonaphtalene}]^{+5}$	169	(1)
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\}_2-\mu\text{-NCCN}]^{+5}$	3500	(1)
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\}_2-\mu\text{-N}_2]^{+5}$	4900	(1)
$[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}_2-\mu\text{-pyrazine}]^{+3}$	400	(1)
$[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}_2-\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2]^{+3}$	90	(1)
$[\{\text{Ru}(\text{CN})_3\}_2-\mu\text{-pyrazine}]^{+4}$	900	(1)
$[\{\text{Ru}(\text{CN})_3\}_2-\mu\text{-bipyridine}]^{+5}$	390	(1)
$[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Py}\}_2-\mu\text{-4,4'-bipyridine}]^{+5}$	130	(1)
b) Asimétricos		
$[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bipy})\text{-CN-Ru}(\text{NH}_3)_3]^{+4}$	1300	(27)
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{-CN-Ru}(\text{CN})_3]^{+}$	1500	(8)
$[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{-CN-Ru}(\text{NH}_3)_3]^{+2}$	1640	(8)
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{-CN-Ru}(\text{NH}_3)_3]^{+2}$	1670	(8)
$[\text{W}(\text{CO})_3\text{-CN-Ru}(\text{NH}_3)_3]^{+2}$	1720	(8)
$[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{-CN-Os}(\text{NH}_3)_3]^{+2}$	1705	(8)
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{-CN-Os}(\text{NH}_3)_3]^{+2}$	1685	(8)
$[\text{W}(\text{CO})_3\text{-CN-Os}(\text{NH}_3)_3]^{+2}$	1730	(8)
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$	1369	Este Trabajo
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Mn}(\text{CO})_2\text{dppmP}(\text{OPh})_2]\text{PF}_6$	978	Este Trabajo
$[(\text{terpy})(\text{bipy})\text{Ru-4-CNPy-Ru}(\text{NH}_3)_3]^{+5}$	421	(27)
$[(\text{terpy})(\text{bipy})\text{Ru-4,4'-bipy-Ru}(\text{NH}_3)_3]^{+5}$	325	(27)
$[(\text{terpy})(\text{bipy})\text{Ru-BPE-Ru}(\text{NH}_3)_3]^{+5}$	189	(27)
$[(\text{NH}_3)_3\text{Ru-}\mu\text{-isonicotinate-Ru}(\text{NH}_3)_3]^{+4}$	300	(18)
$[(\text{NH}_3)_3\text{Ru-}\mu\text{-isonicotinamide-Ru}(\text{NH}_3)_3]^{+4}$	510	(18)
$[(\text{NH}_3)_3\text{Ru-4-CNPy-Ru}(\text{NH}_3)_3]^{+5}$	535	(18)

a.- Calculado desde la eq. 7. Abreviación de ligantes: 4-CNPy=4-cyanopyridine, 4,4'-bipy=4,4'-bipyridine, BPE=trans-1,2-bis(4-pyridylethylene).

Por otra parte las barreras de activación térmica, E_a pueden ser calculadas (aquí $E_a = \Delta G^*$ y $\Delta G^* = (E_{op})^2 / [4(E_{op} - \Delta G^0)]$ [18]) usando la siguiente ecuación:

$$E_a = (E_{op})^2 / [4(E_{op} - \Delta E)] \quad 9$$

Los valores obtenidos de E_a son mostrados en la Tabla V.2.5. La constante de velocidad para la transferencia electrónica térmica puede entonces ser estimada de la ecuación 10.

$$k_{th} = 2\pi[(V_{ab})/h][\pi/kT\lambda]^{1/2} e^{-E_a/RT} \quad 10$$

Los valores de constante de velocidad calculados para los complejos 1^+ y 2^+ se muestran en la Tabla V.2.5. Para comparación en la Tabla V.2.5, también se muestran valores de k_{th} determinados usando datos de literatura para otros compuestos de valencia mixta.

Tabla V.2.5. Constantes de velocidad y energía de activación para complejos con puente cianuro y otros ligantes.

Complejo	k_{th}^a (seg ⁻¹)	E_a^b (Kcal/mol)	Referencia
[Cp(dppe)Fe-CN-Fe(dppe)Cp] ⁺²	2.8 • 10 ⁴	15.28	Este Trabajo
[Cp(dppe)Fe-CN-Mn(CO) ₂ dppmP(OPh) ₃] ⁺²	1.0 • 10 ⁴	14.31	Este Trabajo
[(terpy)(bipy)Ru-CN-Ru(NH ₃) ₅] ⁺⁴	10 ⁻⁸	31.14	(27)
[(terpy)(bipy)Ru-4CNPy-Ru(NH ₃) ₅] ⁺⁵	9.7 • 10 ¹	16.0	(27)
[(terpy)(bipy)Ru-BPE-Ru(NH ₃) ₅] ⁺⁵	4.2 • 10 ⁻⁴	22.59	(27)
[(terpy)(bipy)Ru-Pyrazine-Ru(NH ₃) ₅] ⁺⁵	1.7	19.1	(27)
[(NH ₃) ₅ Ru-isonicotinato-Ru(NH ₃) ₅] ⁺⁴	2.9 • 10 ³	13.53	(18)
[(NH ₃) ₅ Ru-4-NCPy-Ru(NH ₃) ₅] ⁺⁵	7.0 • 10 ⁶	9.63	(18)
[(NH ₃) ₅ Ru-CN-Fe(CN) ₅] ⁻	1.4 • 10 ⁵	13.23	(1)

a.- Calculado desde la eq. 10.

b.- Estimado desde la eq. 9

V.2.3.1.3.- Dependencia del Solvente

La dependencia del solvente sobre la transición de intervalencia de un complejo de valencia mixta da información acerca de la energía de reorganización provenientes de los reordenamientos de las esferas de coordinación interna y externa del sistema ^[1]. Con la suposición de un modelo de dieléctrico continuo, la dependencia de E_{op} sobre la polarización del solvente, esta dada por:

$$E_{op} = \lambda = \lambda_i + \lambda_o = \lambda_i + e^2 (1/2a_1 + 1/2a_2 + 1/d)(1/D_{op}^2 - 1/D_s) \quad 11$$

donde λ_i y λ_o son las energías de reorganización de las esferas interna y externa respectivamente, e es la carga del electrón, a_1 y a_2 son los radios moleculares de los sitios redox, d es la distancia de separación internuclear y D_{op} y D_s son las constantes óptica y dieléctrica del medio.

Para un complejo de valencia mixta asimétrico la ecuación 11 toma la siguiente forma:

$$E_{op} - \Delta E^0 = \lambda_i + e^2 (1/2a_1 + 1/2a_2 + 1/d)(1/D_{op} - 1/D_s) \quad 12$$

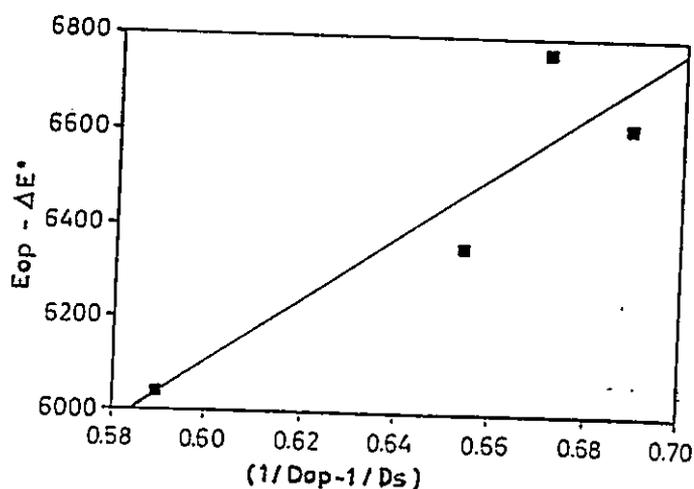
Para hacer uso de esta ecuación los valores de $\Delta E_{1/2}$ para los complejos 1 y 2 fueron medidos en varios solventes. En la Tabla V.2.6 se muestran los valores encontrados. En la figura 3 se muestra un gráfico de $(E_{op} - \Delta E^0)$ vs $(1/D_{op} - 1/D_s)$ para 1^+ en varios solventes. Una relación similar relación para el complejo 2^+ también es mostrada en la Figura V.2.4.

Tabla V.2.6. Dependencia del solvente sobre la banda de intervalencia.

Ion	Solvente	ΔE^0 ^a	$(1/D_{op}-1/D_s)$	E_{op} ^b
1 ⁺	Diclorometano	0.66	0.5896	11364
1 ⁺	Acetona	0.63	0.6887	11696
1 ⁺	Dimetilsulfóxido	0.68	0.6544	11840
1 ⁺	Etilmetilcetona	0.61	0.6710	11689
2 ⁺	Diclorometano	0.20	0.5896	10283
2 ⁺	Acetona	0.23	0.6887	11056
2 ⁺	Etilmetilcetona	0.20	0.6710	10959
2 ⁺	Acetonitrilo	0.19	0.7183	11136

a.- En Volt, determinado desde medidas de VC.

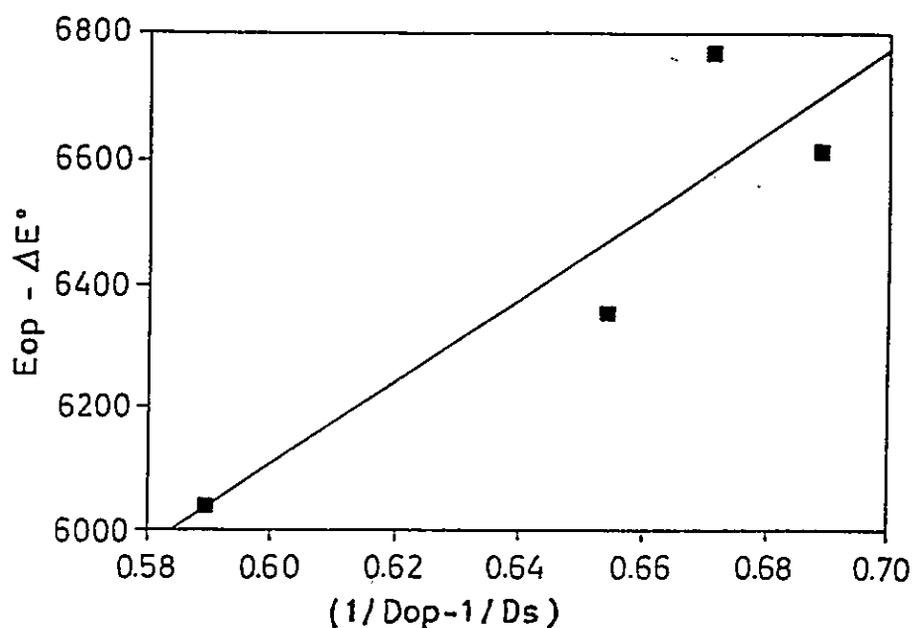
b.- En cm^{-1} .

Figura V.2.3. Gráfico de $(E_{op}-\Delta E^0)$ vs $(1/D_{op} - 1/D_s)$ para el complejo $[\text{Fe-CN-Fe}]^{\text{ox}}$.

Los interceptos de los gráficos proporcionan los valores de λ_i para las especies 1⁺ y 2⁺. Por otra parte el valor del parámetro de energía de reorganización de esfera externa λ_o , puede ser estimado a partir de la ecuación 11, y los valores son mostrados en la tabla 3. Ellos están de acuerdo con algunos datos reportados para otros sistemas de valencia mixta Fe(II)-

Fe(III) ^{116,17}. En la Tabla V.2.3 se puede observar que λ_1 es altamente dependiente de la naturaleza de los ligantes que rodean a los átomos de hierro. Por ejemplo al comparar el complejo 1^+ con el complejo $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})]_2\mu\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C}]\text{PF}_6$ el cambio del ligante Cp por el ligante Cp* produce una variación de 5000 cm^{-1} en el parámetro de energía de reorganización de esfera interna. Por otro lado comparando los complejos 1^+ y 2^+ se encuentran considerables variaciones en λ_1 y λ_0 . Esto contrasta con las pequeñas variaciones en los parámetros relacionados a la transición de intervalencia (ver Tabla V.2.2) para estos complejos, sin embargo, similares resultados se han obtenido en la comparación de los respectivos parámetros para complejos de Ru-Ru y Ru-Os informados en literatura ¹¹⁴. Por otro lado un considerable efecto de solvente se aprecia al comparar la variación del parámetro λ_0 en 1^+ y 2^+ . El valor mas alto para 1^+ puede deberse al caracter mas simétrico y esférico del fragmento de manganeso respecto del fragmento de hierro.

Figura V.2.4. Gráfico de $(E_{op} - \Delta E^0)$ vs $(1/D_{op} - 1/D_s)$ para el complejo $[\text{Fe-CN-Mn}]^{\alpha}$.



V.2.4.- Discusión

Los valores de K_c obtenidos están de acuerdo con otros complejos de valencia mixta binucleares de hierro encontrados en literatura ^[16]. La alta estabilidad sugerida por el alto valor de K_c para el complejo 1, puede deberse a la diferencia en la riqueza electrónica del fragmento $Cp(dppe)Fe^+$ inducida por su unión a los átomos de C o N del ligante cianuro. De hecho, los valores de $E_{1/2}$ para los isómeros $[Cp(dppe)Fe-NCCH_3]^+$ y $[Cp(dppe)Fe-CNCH_3]^+$ son 0.84 Volt y 1.15 Volt respectivamente ^[10]. Por esta razón en los dos fragmentos metálicos que son iguales, el puente CN asimétrico induce diferentes densidades electrónicas alrededor del hierro. Para el complejo Hierro-Manganeso los dos centros metálicos son totalmente diferentes como está evidenciado por los valores de potenciales de media onda, 0.74 y 1.36 Volt.

Uno de los parámetros más usados para calcular el grado de interacción entre los centros metálicos es el elemento de acoplamiento electrónico V_{ab} ^[1,18]. La recopilación de valores V_{ab} para sistemas de valencia mixta asimétricos y simétricos usando la ecuación 8, ofrece una interesante conclusión; para complejos de valencia mixta con ligante puente cianuro, V_{ab} cae en el intervalo 1000-1700 cm^{-1} , algo más alto que los encontrados para algunos complejos con otro tipo de ligantes puente, 100-900 cm^{-1} . Dos excepciones son los ligantes puente N_2 y $NCCN$ en los que los complejos de valencia mixta formados, en general caen en una clasificación de Robin-Day Clase (III) ^[1].

Los valores de constantes de velocidad usando la ecuación 10 son algo menores que las obtenidas experimentalmente ^[19,20] u otros calculados usando modelos más sofisticados

^[21,22]. Sin embargo, el uso de la ecuación 10 para estimar k_{th} provee una comparación fácil de la velocidad relativa de la transferencia electrónica a través de una serie de complejos de valencia mixta con ligantes puente cianuro. La medida experimental de k_{th} (absoluta) requiere técnicas experimentales sofisticadas y por lo tanto pocos valores experimentales se pueden encontrar en literatura ^[20]. Por otro lado la estimación de k_{th} usando los mas recientes modelos teóricos de Summi/Marcus ^[21], Jortner/Bixon ^[22] y su versión modificada ^[19], requiere de complicados parámetros experimentales. Por lo tanto, la estimación de la constante de velocidad usando la ecuación 10 a pesar de que no proporciona valores correctos "absolutos", si provee de una evaluación simple y fácil para la variación relativa de la velocidad de la transferencia electrónica en una serie relacionada.

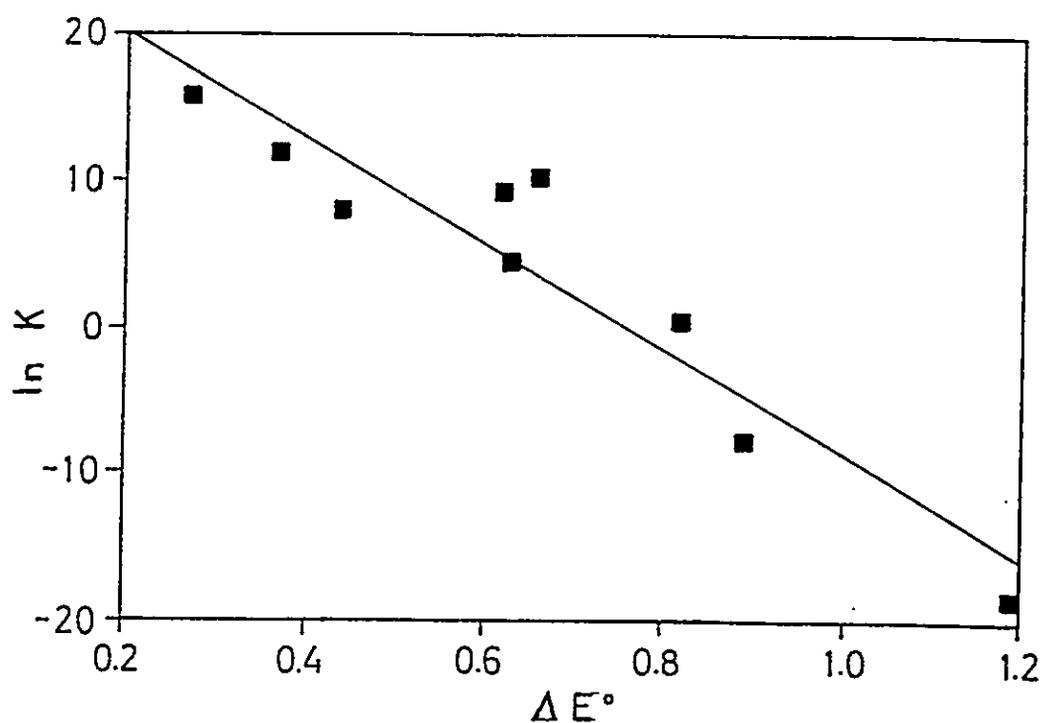
El análisis de la dependencia de k_{th} es algo complicada. La inspección de la ecuación 10 muestra que k_{th} depende directamente del acoplamiento entre los centros metálicos a través de V_{ab} e inversamente de la energía de reorganización λ . Como se esperaba y debido a la dependencia exponencial, el término E_a aparece como el más importante en la determinación del valor de k_{th} . A su vez la energía de activación para sistemas asimétricos depende principalmente de la energía libre de la transferencia electrónica, ΔE^0 . Por lo tanto, se puede esperar una relación entre k_{th} y ΔE^0 , como se muestra en la Figura V.2.5.

Este ejemplo se puede tomar como un caso particular de la conocida relación entre parámetros cinéticos (k_{th}) y termodinámicos (k_{eq} o ΔG) establecidos en la teoría general de Marcus de transferencia electrónica ^[23,24]. Sin embargo, contrariamente a lo encontrado aquí para sistemas de valencia mixta, en reacciones de transferencia electrónica de esfera externa, la relación entre k_{th} y ΔE^0 (o ΔG^0) es directa ^[23,24], en la región normal.

Por lo tanto la Figura V.2.5 es una evidencia experimental de la región "invertida" de Marcus, en compuestos de Valencia Mixta.

De acuerdo a nuestro conocimiento, la relación entre k_{th} y ΔE^0 aquí descrita es el primer ejemplo encontrado en complejos binucleares de valencia mixta con fragmentos organometálicos. En la literatura se conocen pocas correlaciones de la velocidad de transferencia electrónica con otras propiedades en compuestos de valencia mixta [25,26].

Figura V.2.5. Gráfico de $\ln K$ vs ΔE^0 para una serie de complejos de valencia mixta Fe-Ru.



V.2.5.- Conclusiones

- 1.- La determinación de los parámetros de intervalencia para los complejos de valencia mixta 1^+ y 2^+ , permiten clasificarlos como Clase II en la descripción de Robin-Day.
- 2.- Al igual que otros ligantes pequeños conjugados, el ligante puente cianuro permite una gran interacción entre los centros metálicos.
- 3.- La velocidad de transferencia electrónica entre los centros metálicos para una serie de compuestos binucleares con CN^- y otros ligantes como puente, es afectada por la diferencia de potenciales entre los centros redox.
- 4.- La evaluación del efecto del solvente sobre la banda de intervalencia usando la teoría de Marcus-Hush permite la determinación de los parámetros de reorganización externa, encontrándose una alta sensibilidad al solvente.
- 5.- El parámetro de energía de reorganización interna, obtenido para los dos sistemas organometálicos binucleares en estudio, indica una alta sensibilidad a la naturaleza de los grupos organometálicos utilizados.
- 6.- La relación inversa entre $\ln k_{th}$ y ΔE^0 constituye una evidencia en complejos de Valencia Mixta de la región invertida de Marcus.

Bibliografía

- 1.- a) Brown, D. (Ed), Mixed Valence Compounds, Theory and Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology, NATO Advanced Study Institutes Series, Serie C, Vol. 58 Reidel Dordrecht, 1980. b) Creutz, C.; Prog.Inorg.Chem., (1983), 30, 1.
- 2.- Fehlammer, W.P. and Fritz, M.; Chem.Rev., (1993), 93, 1243.
- 3.- a) Atkinson, F.L., Christofides, A., Connelly, N.G., Lawson, H.J., Loyus, A.C., Orpen, A.G., Rosair, G.M. and Worth, G.H.; J.Chem.Soc. Dalton Trans., (1993), 1441. b) Scandola, F., Argazzi, R., Bignazzi, C.A., Chiorboli, C., Indelli, M.T., Rampi, N.A.; Coord.Chem.Rev., (1993), 125, 283. c) Zhu, N. and Vahrenkamp, H.; J. Organomet. Chem., (1994), 472, C5-C7, 4416. d) Zhu, N. and Vahrenkamp, H.; Angew.Chem.Int.Ed.Engl., (1994), 33, 209. e) Burewiz, A. and Haim, A.; Inorg.Chem., (1988), 27, 1611. f) Beley, M., Chodorowski-Kimmes, S., Collin, J.P., Laine, P., Launay, J.P. and Sauvage; Angew.Chem.Int.Ed.Engl., (1994), 33, 1775.
- 4.- Barrado, G., Carriedo, G.A., Díaz, C. and Riera, V.; Inorg.Chem., (1991), 30, 4416.
- 5.- Carriedo, G.A., Arancibia, A., Díaz, C., Yutronic, N., Pérez-Carreño, E. and García-Granda, S.; J.Organomet.Chem., (1996), 508, 23.
- 6.- Hush, N.S.; Prog.Inorg.Chem., (1967), 8, 391.; Electrochem.Acta (1968), 13, 1005; Coord.Chem.Rev., (1985), 64, 135.
- 7.- Richardson, D.E. and Taube, H.; Coord.Chem.Rev., (1984), 60, 107.
- 8.- Laidlaw, W.M: and Denning, R.G.; Polyhedron, (1994), 13, 2337.

- 9.- a) Díaz, C., Yutronic, N. and Weiss, B.; *Polyhedron*, (1993), 12, 1403. b) Díaz, C. and Yutronic, N.; *Spectrosc. Letter*, (1992), 25, 1411.
- 10.- Díaz, C. and Yutronic, N.; *Syn. React. Inorg. Met.*; (1997), 27, 119.
- 11.- Marcus, R.A.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, (1964), 15, 155; *J. Chem. Phys.*, (1965), 43, 679.
- 12.- Baird, G.A., Davis, S.G., Moon, S.D., Simpson, S.J. and Jones, R.H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985), 1479.
- 13.- a) Riley, P.E., Capshaw, Ch.E., Pettit, R. and Davis, R.E.; *Inorg. Chem.*, (1978), 17, 408. b) Carriedo, G.A., Crespo, M.C., Riera, V., Valini, M.L., Moreiras, D. and Solans, K.; *Inorg. Chim. Acta*, (1986), 121, 191.
- 14.- Golsby, K.A. and Meyer, T.; *Inorg. Chem.*, (1987), 23, 3002.
- 15.- Marcus, R.A. and Sutin, N.; *Biochim. Biophys. Acta*, (1985), 811, 265.
- 16.- Narvor, N.Le., Toupet, L. and Lapinte, C.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1995), 117, 7129.
- 17.- Powers, M.J. and Meyer, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1978), 100, 4393.
- 18.- Chou, M.H., Crutz, C. and Sutin, N.; *Inorg. Chem.*, (1992), 31, 2318.
- 19.- Walker, G.C., Barbara, P.F., Doorn, S.K., Dong, G.C. and Hupp, J.T.; *J. Phys. Chem.*, (1991), 95, 5712.
- 20.- Barbara, P.F., Walker, G.C. and Smith, T.P.; *Science*, (1992), 256, 975.
- 21.- Sumi, H. and Marcus, R.A.; *J. Phys. Chem.*, (1986), 84, 4894.
- 22.- Jortner, J. and Bixon, M.; *J. Phys. Chem.*, (1988), 88, 167.
- 23.- Newton, M.D. and Sutin, N.; *Ann. Rev. Phys. Chem.*, (1984), 35, 437.
- 24.- Sutin, N.; *Prog. in Inorg. Chem.*, (1983), 19, 441.
- 25.- Geselowitz, D.A.; *Inorg. Chem.*, (1987), 26, 4135.

26.- Szecsy, A.P. and Haim, A.; J.Am.Chem.Soc., (1981), 103, 1679.

27.- Fagalde, F. and Katz, N.; Polyhedron, (1995), 14, 1213.

SECCION III

V.3.- COMPUESTOS DE INCLUSIÓN EN CICLODEXTRINAS

V.3.1.- Resumen

El tratamiento de β - y γ -ciclodextrina con complejos semi-sandwich de hierro conduce a la formación de los compuestos de inclusión $\text{Cp}(\text{L}_2)\text{FeX}^+\text{CD}$ (β y γ) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$; $\text{L}_2 = \text{dppe}$), $[\text{Cp}(\text{L}_2)\text{FeL}^+]\text{PF}_6^-\text{CD}$ (β y γ), en donde L' es un ligante dador neutro y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6^-\cdot 2\text{CD}$ (β y γ). Los compuestos de inclusión $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-NCCH}_3]\text{PF}_6^-\cdot \gamma\text{CD}$ y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}(\eta^1\text{-dppm})]\text{PF}_6^-\cdot \gamma\text{CD}$ presentan una estructura laminar. El efecto de la encapsulación sobre la electrooxidación de los complejos binucleares, fue estudiada por Voltametría Cíclica. Las reacciones de transferencia electrónica asociadas con la oxidación de los dos fragmentos organometálicos enlazados al átomo de carbono y nitrógeno, son afectados por la encapsulación de la β - y γ -ciclodextrina .

V.3.2.- Introducción

Las ciclodextrinas (CD) son oligosacaridos cíclicos, que consisten en 6, 7 y 8 residuos de α D-glucopiranososa (α -, β - y γ -CD respectivamente) ^[1,2]. Ellas son conocidas por formar compuestos de inclusión con una amplia variedad de moléculas huésped incluyendo complejos de metales de transición ^[3,4]. Como una consecuencia del carácter relativamente no polar de la cavidad de las ciclodextrinas, complejos de metales de transición conteniendo ligantes hidrofóbicos podrían ser huéspedes particularmente apropiados.

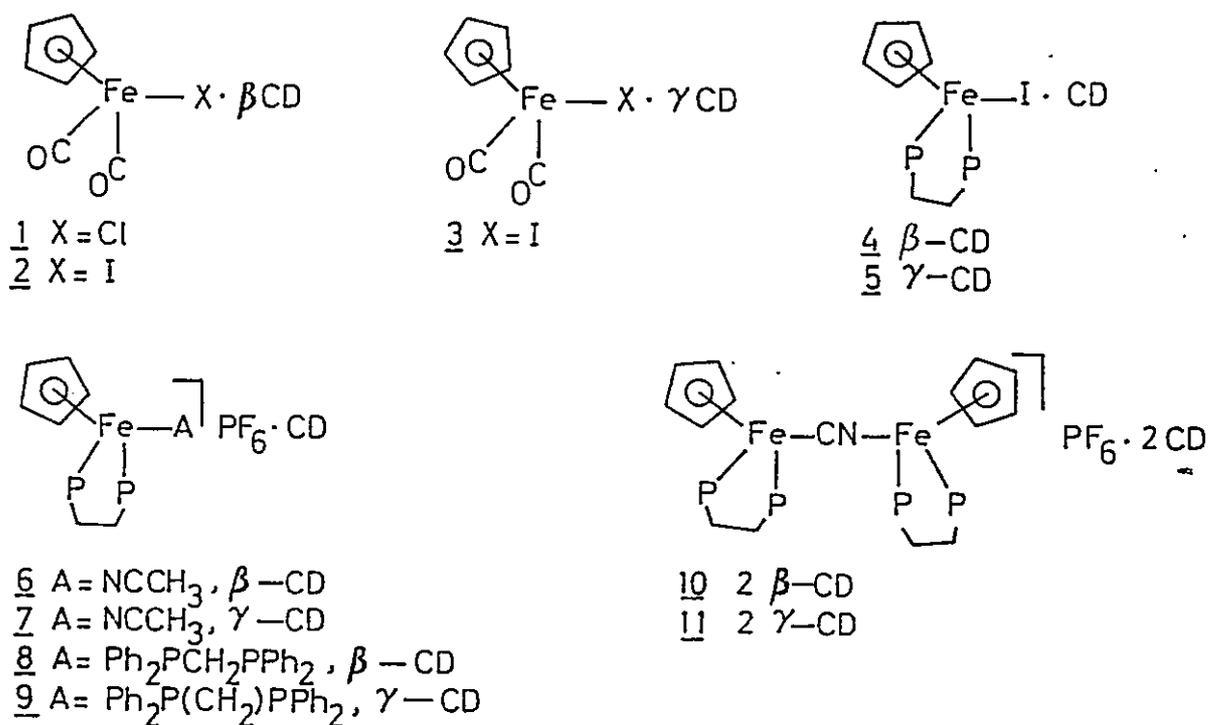
Uno de los ligantes hidrofóbicos mas ampliamente usados en química de metales de transición, es el grupo ciclopentadienilo (η^5 -C₅H₅) ^[5]. Este anillo puede penetrar facilmente en la cavidad de la ciclodextrina ^[3,4,6-9]. En 1975 se informó la inclusión de ferroceno, el primer organometálico incluido en ciclodextrinas ^[8], posteriormente han sido informados ^[4,7-9] otros compuestos de inclusión de metallocenos en ciclodextrinas. Sin embargo, compuestos de inclusión de compuestos semi-sandwich son aun escasos ^[3,4]. En el contexto de los objetivos propuestos en la Tesis y como una manera de modificar el entorno de la segunda esfera de coordinación tanto en solución como en estado sólido, en esta sección se describen la inclusión de una serie de compuestos semisandwich de hierro.

V.3.3.- Resultados y Discusión

Los compuestos de inclusión mostrados en la Figura V.3.1, fueron preparados por adición de una solución en diclorometano del organometálico sobre una solución acuosa saturada de la ciclodextrina (para detalles experimentales ver Apéndice I).

Todos los compuestos de inclusión sintetizados, fueron caracterizados por las técnicas de Espectroscopía IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, UV-Visible, Análisis Elemental, Microscopía Electrónica, Voltametría Cíclica y Difracción de Rayos-X de polvo.

Figura V.3.1.- Representación esquemática de los compuestos de inclusión preparados.



a) Análisis Elemental :

Esta técnica dio como resultado que todos los compuestos de inclusión formados tenían moléculas de agua, hecho usual en este tipo de compuestos. La cantidad de agua que poseen los complejos, esta de acuerdo con lo informado en literatura ^[6,10]. También, se observó que los compuestos organometálicos mononucleares forman complejos con las ciclodextrinas en la relación 1:1 y que los complejos binucleares están en una relación 1:2. Los datos analíticos se muestran en la Tabla V.3.1.

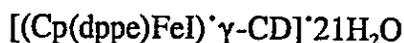
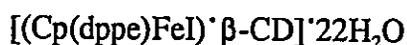
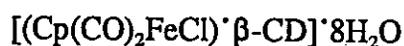
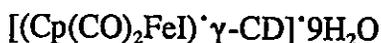
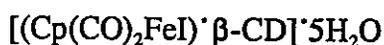
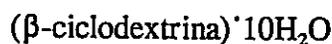


Tabla V.3.1. Datos Analíticos de los compuestos de inclusión sintetizados ^a.

Compuesto	Calculado		Experimental		Rendimiento
	% C	% H	% C	% H	
Cp(CO) ₂ FeCl'β-CD'8H ₂ O	39.43	6.10	39.32	6.19	75
Cp(CO) ₂ FeI'β-CD'5H ₂ O	38.46	5.56	38.71	5.91	49
Cp(CO) ₂ FeI'γ-CD'9H ₂ O	37.44	5.84	37.45	6.09	54
Cp(dppe)FeI'β-CD'22H ₂ O	40.24	6.57	40.28	6.50	58
Cp(dppe)FeI'γ-CD'21H ₂ O	40.84	6.51	40.76	6.53	56
[Cp(dppe)FeNCCH ₃]PF ₆ 'β-CD'20H ₂ O	40.56	6.49	40.93	6.21	63
[Cp(dppe)FeNCCH ₃]PF ₆ 'γ-CD'19H ₂ O	41.45	6.40	41.41	7.78	60
[Cp(dppe)Fe-(η ¹ -dppm)]PF ₆ 'β-CD'23H ₂ O	41.81	6.79	41.32	7.42	58
[Cp(dppe)Fe-(η ¹ -dppm)]PF ₆ 'γ-CD'25H ₂ O	42.46	6.70	42.56	6.87	54

a.- Debido a los lts contenidos de agua, no se obtuvo buenos datos de Análisis Elemental para los compuestos [Cp(dppe)Fe]₂-μ-CN]PF₆'2CD (β y γ).

b) Espectroscopía NMR : Las muestras fueron tomadas en Dimetilsulfoxido deuterado como solvente.

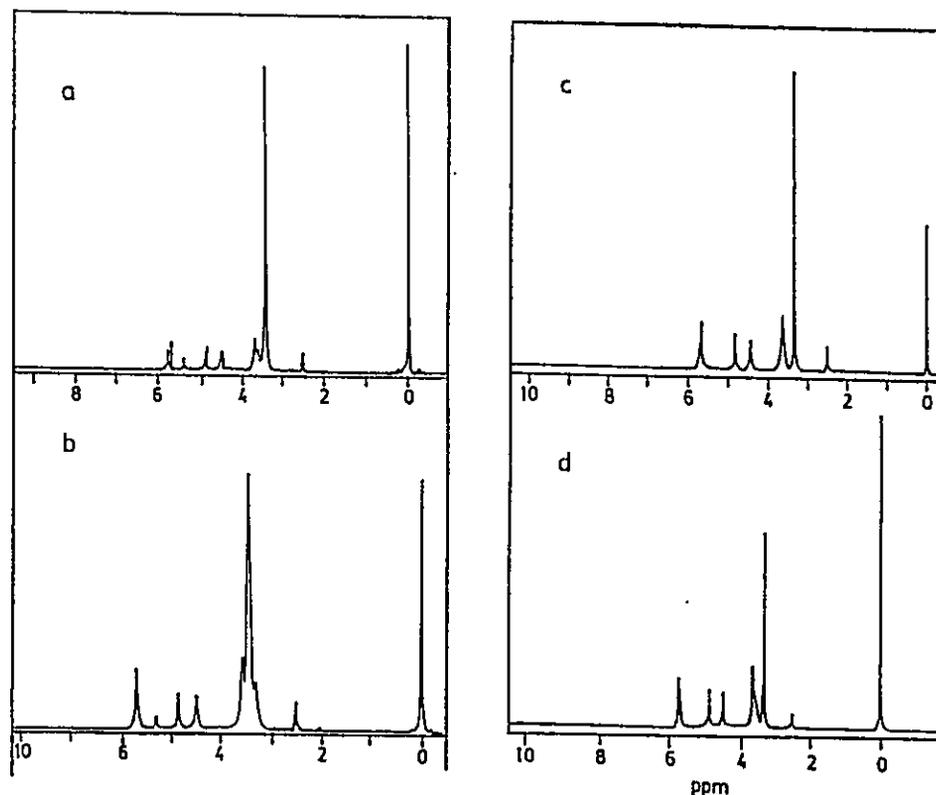
Tabla V.3.2. Datos de NMR para los compuestos de inclusión.

Organometálico	³¹ P-NMR (ppm)	¹ H-NMR (ppm)
[(Cp(CO) ₂ FeCl)'β-CD]	---	5.30 Cp
[(Cp(CO) ₂ FeI)'β-CD]	---	5.35 Cp
[(Cp(CO) ₂ FeI)'γ-CD]	---	5.34 Cp
[(Cp(dppe)FeI)'β-CD]	112.6 dppe	7.3-7.7 C ₆ H ₅
[(Cp(dppe)FeI)'γ-CD]	94.4 dppe	7.4-7.9 C ₆ H ₅
[[Cp(dppe)Fe-NCCH ₃]PF ₆]'β-CD]	95.0 dppe	7.2-7.8 C ₆ H ₅
[[Cp(dppe)Fe-NCCH ₃]PF ₆]'γ-CD]	a	7.3-7.9 C ₆ H ₅
[[Cp(dppe)Fe-dppm]PF ₆]'β-CD]	a	6.6-8.3 C ₆ H ₅
[[Cp(dppe)Fe-dppm]PF ₆]'γ-CD]	a	6.8-8.3 C ₆ H ₅
[[Cp(dppe)Fe-CN-Fe(dppe)Cp]PF ₆]'β-CD]	101.0, 104.7 dppe -145.0, -145.9 PF ₆	6.8-7.8 C ₆ H ₅
[[Cp(dppe)Fe-CN-Fe(dppe)Cp]PF ₆]'γ-CD]	100.9, 104.7 dppe	6.8-7.9 C ₆ H ₅

a.- No se observa señal.

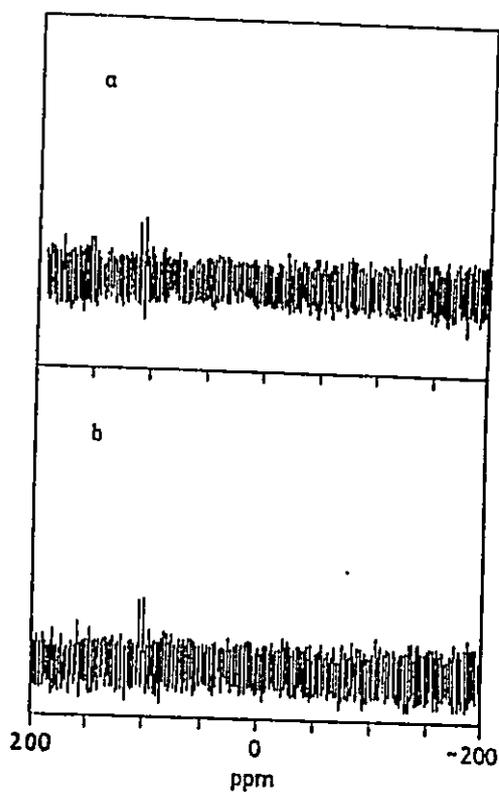
En el caso de los compuestos de inclusión con los organometálicos $(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl})$ y $(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI})$ la señal del ciclopentadienilo en los espectros de $^1\text{H-NMR}$, aparece alrededor de 5.3 ppm (ver Figura V.3.2), zona en la cual la ciclodextrina no presenta ninguna señal; algo similar sucede en los complejos con los organometálicos $(\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI})$, $(\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-L})\text{PF}_6$ ($\text{L}=\text{dppm}$, NCCH_3) y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$ en donde los peak de los fenilos del ligante dppe y dppm aparecen entre 6.8-8.3 ppm (ver Figura V.3.2), las otras señales de protones de los organometálicos son enmascaradas por las señales de las ciclodextrina que son muy intensas.

Figura V.3.2. Espectros de $^1\text{H-NMR}$ para los compuestos de inclusión: a.- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}'\beta\text{-CD}$, b.- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}'\gamma\text{-CD}$, c.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6'2\beta\text{-CD}$ y d.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6'2\gamma\text{-CD}$.



En los espectros de ^{31}P -NMR, solo en algunos casos es posible observar las señales del ligante dppe (≈ 100 ppm) y del grupo PF_6 (≈ -130 ppm), ver Figura V.3.3.

Figura V.3.3. Espectros de ^{31}P -NMR para los compuestos de inclusion: a.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6 \cdot 2\beta\text{-CD}$ y b.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6 \cdot 2\gamma\text{-CD}$.



c) Espectroscopía IR : Las muestra fueron tomadas en pastillas de KBr entre 400-4000 cm^{-1} .

Los datos se muestran en la Tabla V.3.3.

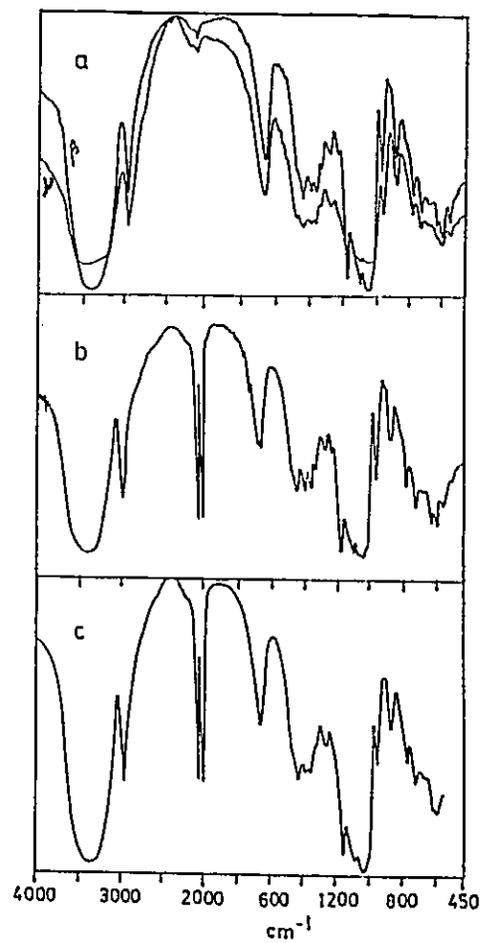
Tabla V.3.3. Datos de IR de los compuestos de inclusión sintetizados.

Organometálico	IR (cm^{-1})
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}]^+ \beta\text{-CD}$	2050, 2005 CO
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]^+ \beta\text{-CD}$	2037, 1977 CO
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]^+ \gamma\text{-CD}$	2037, 1977 CO
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}]^+ \beta\text{-CD}$	a
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}]^+ \gamma\text{-CD}$	a
$[[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-NCCH}_3]\text{PF}_6]^+ \beta\text{-CD}$	2333 CN
$[[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-NCCH}_3]\text{PF}_6]^+ \gamma\text{-CD}$	2331 CN
$[[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-(}\eta^1\text{-dppm)}]\text{PF}_6]^+(\gamma\text{- y } \beta\text{-CD)}$	a
$[[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-NC-Fe(dppe)Cp}]\text{PF}_6]^+ \gamma\text{-CD}$	2007 CN
$[[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-NC-Fe(dppe)Cp}]\text{PF}_6]^+ \beta\text{-CD}$	2007 CN

a.- Las bandas IR de los fragmentos $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}$ son enmascaradas por las absorciones de la ciclodextrina.

Los espectros IR muestran además de las intensas y típicas bandas de la ciclodextrina, algunas bandas de absorción características de los grupos $\nu(\text{CO})$ para $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeX}$ y $\nu(\text{CN})$ para los complejos con NCCH_3 y CN como ligante, en zonas donde la ciclodextrina no presenta absorciones (ver Figura V.3.4). Otras absorciones IR características de los fragmentos $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}^+$ y $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}^+$ son enmascaradas por las absorciones de la ciclodextrina.

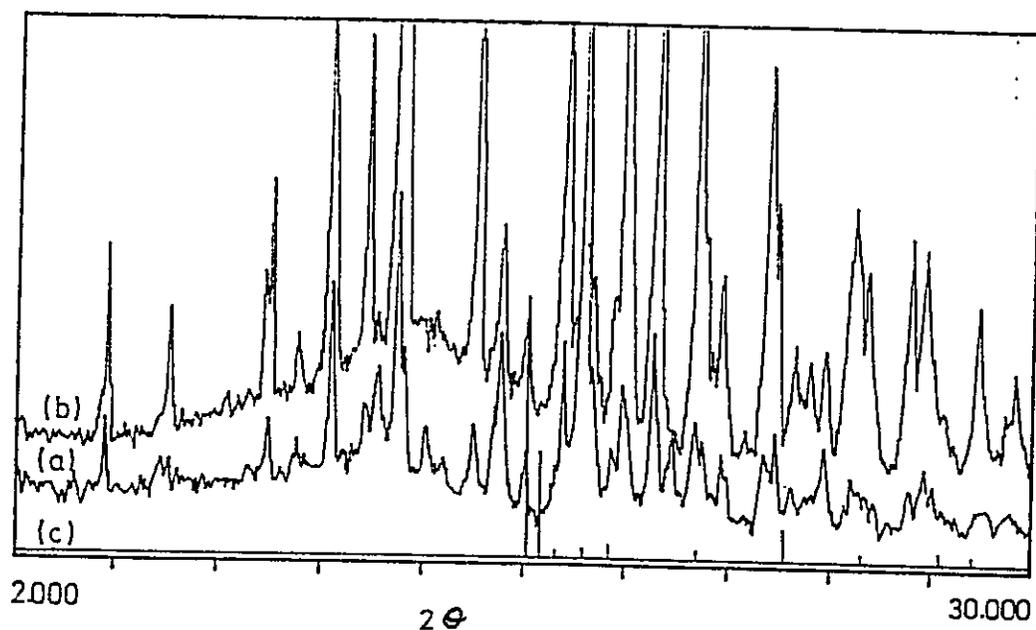
Figura V.3.4. Espectros IR para los compuestos de inclusión a.- $[[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6] \cdot 2\text{CD}$ (β y γ), b.- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}^+ \beta\text{-CD}$ y c.- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}^+ \gamma\text{-CD}$.



d) Difracción de Rayos-X de polvo : La encapsulación del huésped organometálico en estado sólido, fue confirmada también por Difracción de Rayos-X, Diagrama de Polvos [11].

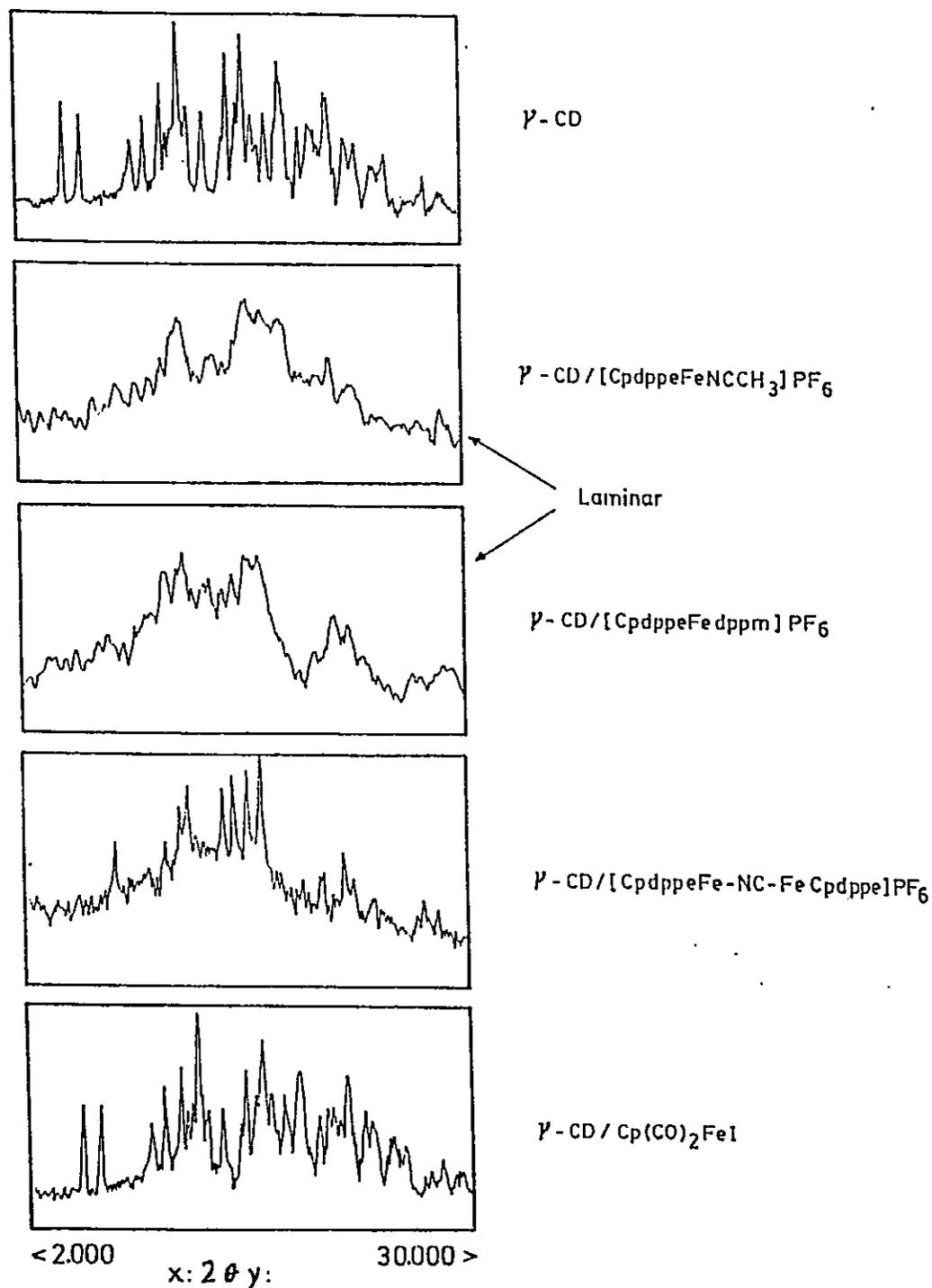
La comparación de los difractogramas de los compuestos de inclusión con los de las ciclodextrinas solas y los complejos organometálicos libres, indican cambios en las intensidades de los peaks, encontrándose en algunos casos ligeros corrimientos en la posición del parámetro 2θ . Por ejemplo, del diagrama de polvos del compuesto $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl} \cdot \beta\text{-CD}$ que se muestra en la Figura V.3.5, se observan similares peaks a los de la estructura de la matriz, con algunas modificaciones significantes en la intensidad de los picos.

Figura V.3.5. Difractogramas de Rayos-X de : a.- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl} \cdot \beta\text{-CD}$, b.- $\beta\text{-CD}$ y c.- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$.



Todos los compuestos de inclusión sintetizados, fueron obtenidos como sólidos microcristalinos, sin embargo, cabe destacar que en los casos de los compuestos de inclusión $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NCCH}_3]\text{PF}_6 \cdot \gamma\text{-CD}$ y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\eta^1\text{-dppm})]\text{PF}_6 \cdot \gamma\text{-CD}$ la morfología del sólido obtenida es diferente. Para estos compuestos de inclusión, una estructura multilaminar intercalada fue revelada por Diagrama de Polvos y datos de IR, así como también por la técnica de microscopía electrónica SEM. Las bandas de IR de los compuestos $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NCCH}_3]\text{PF}_6 \cdot \gamma\text{-CD}$ y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\eta^1\text{-dppm})]\text{PF}_6 \cdot \gamma\text{-CD}$ son similares a las de la ciclodextrina libre, indicando que no hay una modificación química, pero sus difractogramas son muy diferentes. Como se muestra en la figura 6 los difractogramas de los compuestos laminares son muy parecidos entre si, pero diferentes al de la ciclodextrina, organometálico solo y aun al difractograma de los otros compuestos de inclusión. Esto es consistente con una modificación solo estructural y no química de la ciclodextrina.

Figura V.3.6. Difractograma de Rayos-X de: A.- γ -CD, B.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NCCH}_3]\text{PF}_6 \cdot \gamma\text{-CD}$, C.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}(\eta^1\text{-dppm})]\text{PF}_6 \cdot \gamma\text{-CD}$, D.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6 \cdot 2\gamma\text{-CD}$ y E.- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI} \cdot \gamma\text{-CD}$.



e) Microscopía Electrónica (SEM) : esta técnica fue usada en forma cualitativa, se le tomaron micrografías a la ciclodextrina sola y a algunos compuestos de inclusión.

Para los casos de compuestos de inclusión laminares, las microfotografías mostraron la morfología laminar presentada en la Figura V.3.7. En ésta, la forma en láminas de los sólidos se observa claramente. Por otro lado, en la Figura V.3.8 se muestra una micrografía de la fractura de una placa del complejo $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NCCH}_3]\text{PF}_6 \cdot \gamma\text{-CD}$, en donde claramente se ve la estructura laminar del compuesto.

Figura V.3.7. Micrografía SEM de una placa de los compuestos A.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NCCH}_3]\text{PF}_6 \cdot \gamma\text{-CD}$ y B.- $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\eta^1\text{-dppm})]\text{PF}_6 \cdot \gamma\text{-CD}$.

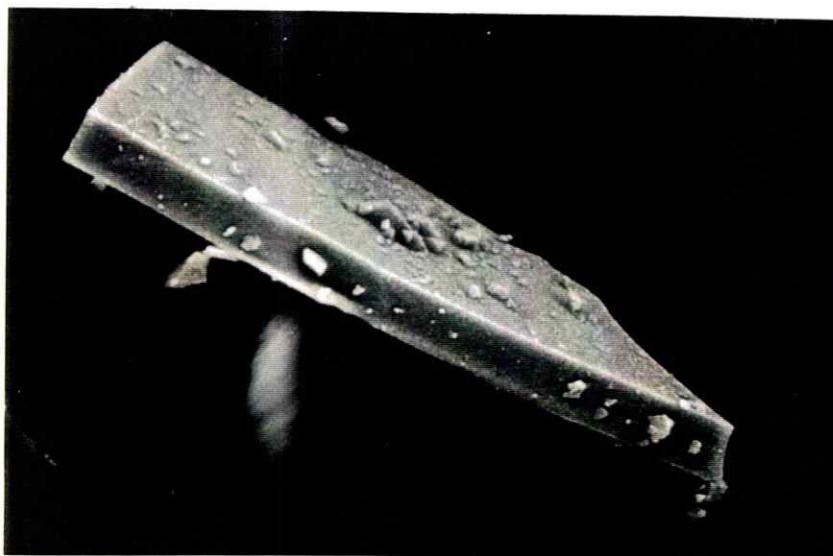


Figura V.3.8. Micrografía SEM de la fractura de una placa del compuesto $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NCCH}_3]\text{PF}_6 \cdot \gamma\text{-CD}$



V.3.3.1.- Estudio de Espectroscopía UV-Visible

Para corroborar la estequiometría de estos compuestos en estado sólido dada por Análisis Elemental y para conocer algunos parámetros termodinámicos en solución, se hizo un estudio de UV-Visible, obteniéndose en todos los casos cambios en los espectros de absorción al ocurrir la encapsulación en la ciclodextrina. La observación de puntos isosbéticos en algunos casos permitió una estimación de la constante de formación de los compuestos de inclusión. Por ejemplo, el compuesto $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl} \cdot \beta\text{-CD}$ muestra un aumento del máximo de absorción a 390 nm como se observa en la Figura V.3.9, similar comportamiento fue encontrado para el complejo $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6 \cdot \gamma\text{-CD}$.

Figura V.3.9. Espectros UV-Visible de 1.- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$ en H_2O , 2-6 aumento de la concentración de β -ciclodextrina.

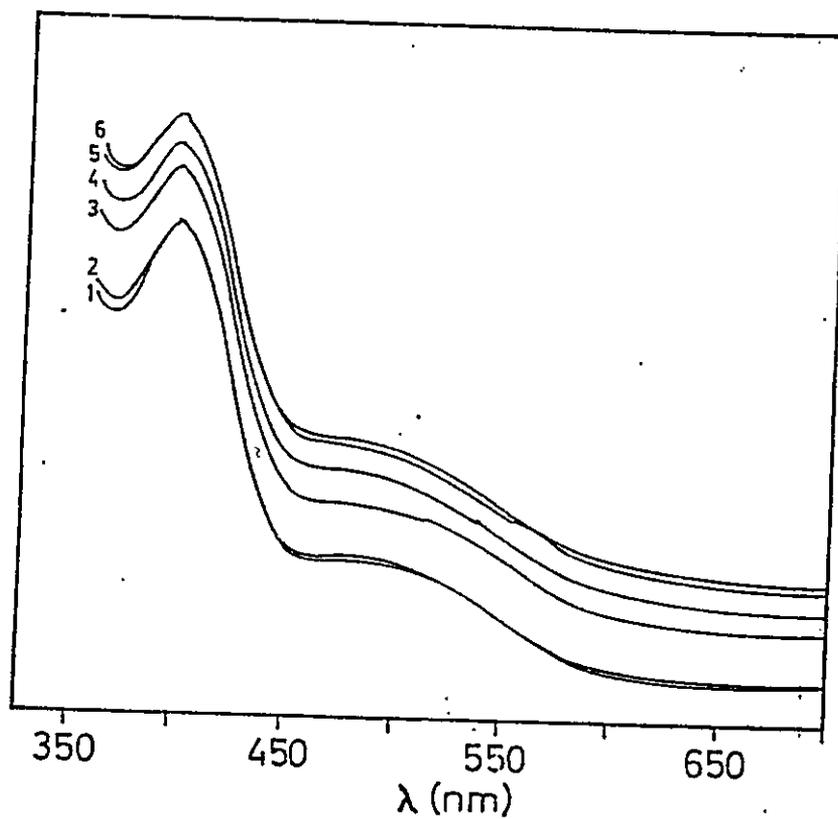


Tabla V.3.4. Datos de UV-Visible del complejo $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$ al aumentar la concentración de β - y γ -CD.

$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$, $2 \cdot 10^{-3}$ M en DMSO

Conc. β -CD (M)	Absorb. λ_{460}	Conc. γ -CD (M)	Absorb. λ_{460}
0.00	1.583	0.00	1.542
$5.9 \cdot 10^{-4}$	1.620	$5.1 \cdot 10^{-4}$	1.538
$1.2 \cdot 10^{-3}$	1.622	$1.0 \cdot 10^{-3}$	1.536
$1.8 \cdot 10^{-3}$	1.610	$1.5 \cdot 10^{-3}$	1.531
$2.4 \cdot 10^{-3}$	1.600	$2.1 \cdot 10^{-3}$	1.527
$2.9 \cdot 10^{-3}$	1.598	$2.6 \cdot 10^{-3}$	1.526

En el caso del complejo Cp(dppe)FeI se observó un punto isobéptico, tanto con la β -ciclodextrina como con la γ -ciclodextrina, las mediciones se realizaron en DMSO como solvente y con una concentración de $3.56 \cdot 10^{-3}$ M y $4.13 \cdot 10^{-3}$ M del organometálico, para los estudios con β - y γ -ciclodextrina respectivamente.

Tabla V.3.5. Datos de UV-Visible del complejo Cp(dppe)FeI, al aumentar la concentración de β - y γ -ciclodextrina

Cp(dppe)FeI en DMSO

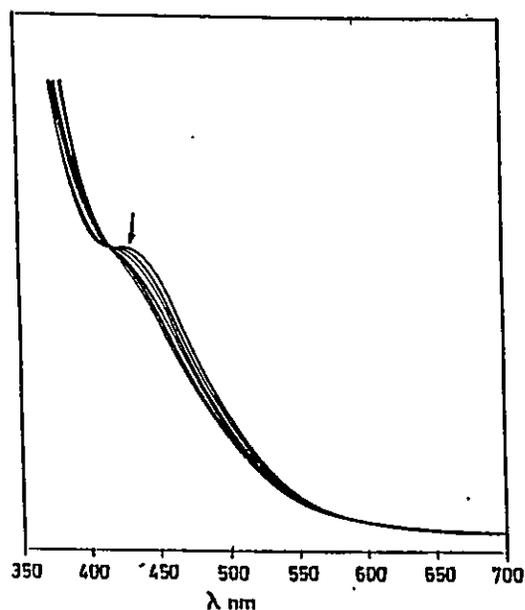
[β -CD](M)	Abs. λ_{400}	Abs. λ_{460}	[γ -CD](M)	Abs. λ_{400}	Abs. λ_{429}
0.00	1.617	1.187	0.00	1.868	1.674
$5.87 \cdot 10^{-3}$	1.659	1.149	$5.14 \cdot 10^{-3}$	1.943	1.662
$1.17 \cdot 10^{-2}$	1.690	1.097	$1.03 \cdot 10^{-2}$	2.000	1.638
$1.76 \cdot 10^{-2}$	1.720	1.047	$1.54 \cdot 10^{-2}$	2.008	1.569
$2.35 \cdot 10^{-2}$	1.749	1.001	$2.06 \cdot 10^{-2}$	2.056	1.541

En la Figura V.3.10 se muestra el espectro de absorción UV-Visible del complejo Cp(dppe)FeI en ausencia y presencia de β -ciclodextrina en DMSO. La ciclodextrina causa un decrecimiento de la absorción a 429 nm y un aumento de la absorción a 400 nm, indicando la inclusión del complejo de Hierro en la ciclodextrina. El punto isobéptico observado a 416 nm indica la formación de un complejo 1:1 entre la ciclodextrina y el complejo organometálico.

Para conocer la constante de asociación del complejo, se usó del método de Hildebrand y Benesi ^[12] a través de la ecuación:

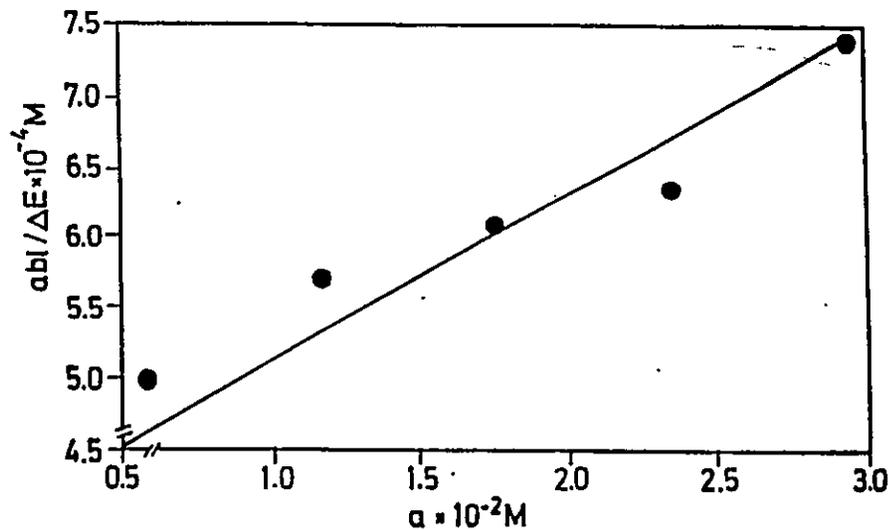
$$(a \cdot b \cdot l) / \Delta E = (K_s / \Delta \epsilon) + (a / \Delta \epsilon)$$

Figura V.3.10. Cambio de la absorción electrónica del complejo $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$ por la adición de la ciclodextrina en DMSO. La flecha indica el aumento de la concentración de CD.



en donde a es la concentración de la ciclodextrina, b es la concentración del huésped, ΔE y $\Delta \epsilon$ son las diferencias de absorciones y coeficiente de absorción molar, respectivamente, entre el huésped y la ciclodextrina y l es la longitud de la celda. Al graficar $(a \cdot b \cdot l) / \Delta E$ versus a , se puede obtener la constante de asociación (ver Figura V.3.11).

Figura V.3.11. Gráfico de $(a \cdot b \cdot l) / \Delta E$ vs a para el complejo $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI} \cdot \beta\text{-CD}$ en DMSO para un $\lambda = 400$ nm.



Las constantes de asociación obtenidas fueron de $4.80 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ para los estudios realizados con la β -ciclodextrina y de $1.78 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ con la γ -ciclodextrina.

La baja constante de asociación para los compuestos de inclusión $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}^+ \beta\text{-CD}$ y $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}^+ \gamma\text{-CD}$ puede deberse al gran tamaño del ligante dppe, lo que impediría una mayor encapsulación del organometálico en la ciclodextrina. Para Ferroceno se encontró un valor de $K_{\text{ass}} = 50 \text{ M}^{-1}$ [81] y para derivados del ferroceno se han informado valores desde 67 a 1200 M^{-1} [13]. El Ferroceno tiene una distancia de anillo a anillo de 3.32 \AA [14] mientras que el catión $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}^+$ presenta una distancia larga de fenil a fenil sobre la molécula de dppe (aproximadamente 7.9 \AA). La cavidad interna de la β - y γ -CD son de 7.8 y 9.5 \AA respectivamente. En el caso de los derivados del ferroceno, las altas constantes de asociación se han atribuido a la interacción química entre el sustituyente ferrocenil y los grupos hidroxil secundarios de la ciclodextrina [13]. Consistente con estas consideraciones se encontró que el organometálico $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$ no se incluye en la γ -ciclodextrina.

V.3.3.2.- Efecto de la encapsulación por CD en el complejo de valencia mixta [Fe-CN-Fe]

En esta tesis, previamente fue estudiada la transición de intervalencia del complejo de valencia mixta $[\{\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-CN}](\text{PF}_6)_2$ en varios solventes (ver sección II). En solución de Dimetilsulfoxido la intervalencia de la transferencia electrónica aparece alrededor de 844 nm , y al agregar β y γ -ciclodextrina, la absorción permanece sin cambios (845 nm y 848 nm respectivamente). Estos resultados fueron algo sorprendidos para esta investigación, ya que

como se vió en la Sección II el máximo de absorción para la banda de intervalencia IT del complejo de valencia mixta, varía considerablemente con el solvente: acetonitrilo 856,5 nm, acetona 855 nm, metanol 861 nm, diclorometano 880 nm. Al parecer, la baja dependencia de la encapsulación sobre la banda de intervalencia IT, se puede deber a la débil interacción entre el catión altamente cargado $[\{\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-CN}]^{++}$ y la cavidad apolar de la ciclodextrina, dando a lugar a una no inclusión del organometálico oxidado.

V.3.3.3.- Estudio de Voltametría Cíclica

El efecto de la inclusión en ciclodextrinas, sobre las reacciones de oxido-reducción (o sobre el proceso de transferencia electrónica asociado), ha sido poco investigado ^[2]. En esta tesis se ha estudiado el efecto de la inclusión sobre la oxidación electroquímica de los complejos $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$ y del binuclear $[\{\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-CN}]\text{PF}_6$ por Voltametría Cíclica.

El comportamiento electroquímico de estos complejos en CH_2Cl_2 ha sido estudiado antes ^[15]. Debido a que los compuestos de inclusión son solubles solo en DMSO, los estudios fueron realizados utilizando este solvente. El voltamograma cíclico del complejo binuclear en DMSO muestra dos ondas de oxidación, como se muestra en la Figura V.3.12. De acuerdo a los estudios realizados anteriormente en diclorometano, la primera oxidación a 0.28 Volt puede ser asignada al fragmento de Fe enlazado al átomo de Nitrógeno, mientras que la segunda oxidación a 0.97 Volt es asignada a la oxidación del fragmento $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeCN}\cdot$. La primera onda de oxidación es controlada por la difusión ($i/V^{1/2}$ es constante en el rango 50-

100 mVs⁻¹ y químicamente quasi reversible, $I_c/I_a \approx 0.86$, $\Delta E_p = 0.08$ V). Al agregar γ -ciclodextrina, como se muestra en la Figura V.3.12, esta onda de oxidación se hace mas reversible ($I_c/I_a=1$) y el valor de $E_{1/2}$ decrece (ver Tabla V.3.6). El aumento de la reversibilidad se puede deber a la estabilización del catión Cp(dppe)Fe-N⁺ al cambiar su entorno al pasar de Dimetilsulfoxido a un medio menos reactivo como lo es el interior de la ciclodextrina. El decrecimiento del potencial de oxidación sobre la encapsulación, aún cuando es leve se puede explicar por el aumento en la densidad electrónica del HOMO* del fragmento Cp(dppe)Fe-N al cambiar desde el dimetilsulfoxido al entorno de la cavidad de la ciclodextrina.

El dimetilsulfoxido puede actuar como un aceptor a través del átomo de azufre, mientras que la cavidad de la ciclodextrina, se comporta como un entorno neutro desde el punto de vista de las propiedades donador-aceptor.

La segunda onda de oxidación, parece ser menos reversible que la primera, ($\Delta E_p = 0.26$ V). En esta zona, una onda característica del sistema DMSO/electrolito soporte comienza a emerger cerca de los 1.6 Volt, lo cual impide una estimación del cuociente i_p_c/i_p_a . Al agregar γ -ciclodextrina, cambios similares a los observados en la primera onda de oxidación fueron obtenidos, un aumento de la reversibilidad así como también un leve decrecimiento del potencial de oxidación.

Es interesante notar que los efectos de la inclusión no afectan en la misma magnitud a ambos centros metálicos. Desde los datos de la Tabla V.3.6, se puede observar que la

* Existe una relación lineal entre el HOMO de un complejo y su $E_{1/2}$ (ver referencias 16 y 17)

variación sobre la encapsulación son de 0.02 Volt en E^0_1 y 0.07 Volt en ΔE_p para la primera onda de oxidación, mientras que para la segunda oxidación, cambios de 0.06 Volt en E^0_2 y 0.14 Volt en ΔE_p fueron observados. Aún cuando los cambios de potencial son muy pequeños indican una cierta tendencia, que puede ser interpretada como una penetración mas eficiente de la ciclodextrina en el fragmento Cp(dppe)Fe-C que en el fragmento Cp(dppe)Fe-N, lo cual puede deberse a sus diferentes densidades electrónicas [15,18].

Todas las mediciones fueron realizadas en DMSO como solvente y usando $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NPF}_6$ 0.1 M como electrolito soporte.

Tabla V.3.6. Efectos de la inclusión sobre datos de Voltametría Cíclica.

$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$ $4.9 \cdot 10^{-4}$ M en DMSO

Concentración γ -CD	$E^0_1 / \Delta E$ (Volt) / i_p_c/i_p_a	$E^0_2 / \Delta E$ (Volt) ^a
0.00	0.29 / 0.08 / 0.86	0.97 / 0.26
$9.98 \cdot 10^{-3}$	0.29 / 0.10 / 1.0	0.91 / 0.14
$1.40 \cdot 10^{-2}$	0.29 / 0.13 / 0.9	0.92 / 0.15
$2.1 \cdot 10^{-2}$	0.30 / 0.09 / 0.9	0.91 / 0.11

a.- La razón i_p_c/i_p_a no puede ser medida en esta onda, debido a la proximidad de la onda por el sistema electrolito soporte/DMSO.

Figura V.3.12. Voltamogramas Cíclicos del complejo $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$ en (A) ausencia y (B) presencia de γ -CD

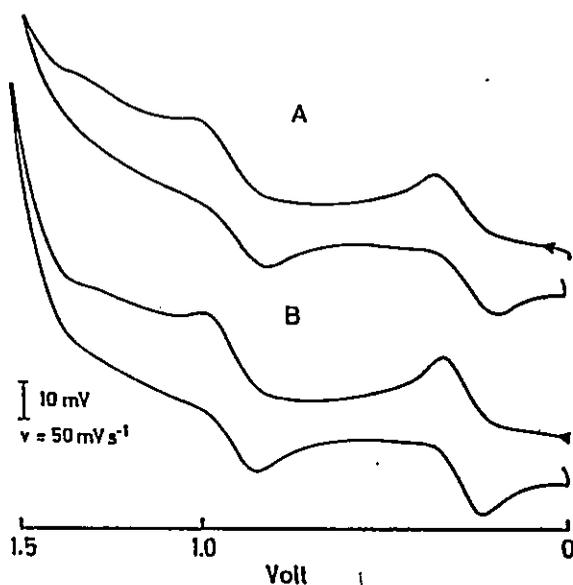


Tabla V.3.7. Efecto de la inclusión sobre datos de Voltametría Cíclica.

concentración β -CD	$E_1^0 / \Delta E$ (Volt) / i_p / i_{p_a}	$E_2^0 / \Delta E$ (Volt) ^a
0.00	0.29 / 0.08 / 0.86	0.97 / 0.26
$2.59 \cdot 10^{-3}$	0.29 / 0.08 / 0.94	0.92 / 0.13
$5.18 \cdot 10^{-3}$	0.29 / 0.07 / 0.88	0.89 / 0.08
$7.77 \cdot 10^{-3}$	0.29 / 0.09 / 0.88	0.89 / 0.09
$1.29 \cdot 10^{-2}$	0.27 / 0.06 / 0.93	0.90 / 0.11
$1.81 \cdot 10^{-2}$	0.270 / 0.10	0.900 / 0.14

a.- La razón i_p / i_{p_a} no puede ser medida en esta onda, debido a la proximidad de la onda por el sistema electrolito soporte/DMSO.

La inclusión del complejo binuclear en la β -ciclodextrina, produce leves cambios solo en el centro $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}$; variaciones de 0.055 Volt en E_2^0 y 0.17 Volt en ΔE_p fueron observados (ver Tabla V.3.7). Para la primera onda de oxidación, solo ligeras variaciones se obtuvieron (0.015 Volt en E_1^0 , y 0.07 Volt en ΔE_p) lo cual implica que una baja encapsulación

afecta al centro $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-N}$. Similar comportamiento, pero en mayor magnitud fue obtenida para la γ -ciclodextrina, esto puede ser debido a la cavidad mas grande que presenta la γ -ciclodextrina en comparación con la β -ciclodextrina.

El efecto de la inclusión sobre la oxidación del complejo $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$, también fue investigada, encontrándose muy pequeñas variaciones en el potencial de oxidación, las cuales sin embargo, son poco significativas como para extraer alguna conclusión.

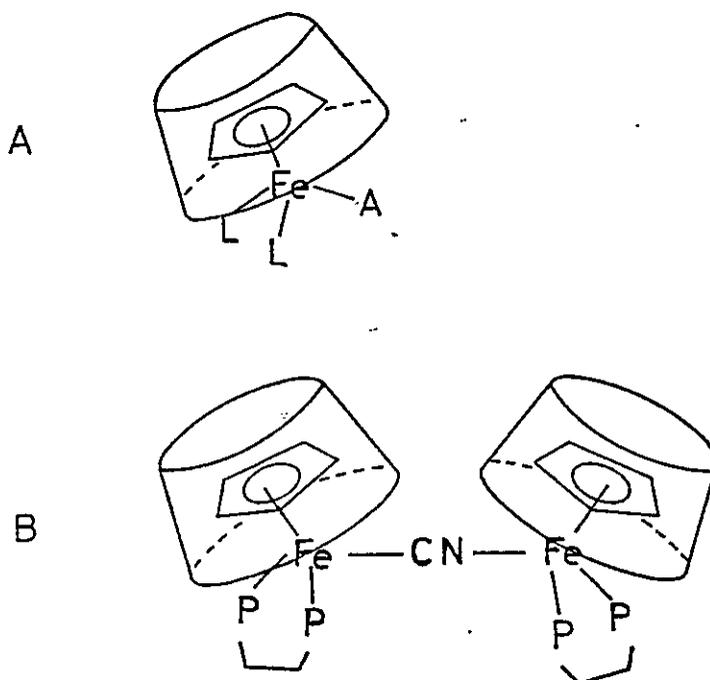
V.3.4.- Conclusiones

Se ha demostrado que los complejos de inclusión β - y γ -CD/semi-sandwich son obtenidos por coprecipitación desde la interfase de los solventes $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

La estequiometría 1:1 para los compuestos de inclusión conteniendo complejos organometálicos mononucleares, como también la estequiometría 2:1 ciclodextrina/organometálico para los compuestos de inclusión conteniendo el complejo binuclear esta de acuerdo con la composición encontrada para compuestos de inclusión con similares huesped organometálicos mononucleares^[3,4,6] y binucleares^[3,10] (ver Figura V.3.13). En los compuestos de inclusión que contienen el grupo dppe, se produce una parcial inclusión del huesped organometálico, lo cual produce constantes bajas de asociación. Los compuestos

$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NCCH}_3]\text{PF}_6 \cdot \gamma\text{-CD}$ y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\eta^1\text{dppm})]\text{PF}_6 \cdot \gamma\text{-CD}$ mostraron una inusual estructura laminar, los cuales para nuestro conocimiento, son los únicos ejemplos de compuestos de inclusión con ciclodextrina que poseen una estructura laminar [19]. Aparentemente, este particular tipo de estructura es inducida por algunas características peculiares del huésped organometálico. De hecho se han informado diferentes tipos de compuestos de inclusión, al variar la geometría del huésped [6,20,21].

Figura V.3.13. Representación esquemática de los compuestos de inclusión. A.- compuesto de inclusión con un organometálico mononuclear y B.- compuesto de inclusión con un organometálico binuclear.



La encapsulación de ambas ciclodextrinas β y γ , produce cambios en los procesos de oxidación de los dos fragmentos organometálicos en el complejo $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$, confirmando así la estequiometría 2:1 propuesta para estos compuestos. Al parecer, en el proceso de la transferencia electrónica, las ciclodextrinas actúan como una segunda esfera de coordinación similares a un efecto de solvente apolar.

Bibliografia

- 1.- Wenz, G.; *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, (1994), 33, 803.
- 2.- Li, S. and Purdy, W.C.; *Chem.Rev.*, (1992),92, 1457.
- 3.- Meiter, G., Stoeckli-Evans, H. and Guss-Fink, G.; *J.Organomet.Chem.*, (1993), 453, 249.
- 4.- Shimada, M., Harada, A., Takahashi, Sh.; *J.Chem.Soc.Commun.*, (1991), 263.
- 5.- Johnson, M.D.; "Comprehensive Organometallic Chemistry", Pergamon, New York, Vol.4, Chap. 31, (1988), 2.
- 6.- Klingert, B. and Rihs, G.; *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, (1991), 2749.
- 7.- Odaki, Y., Hirotsu, K., Higuchi, T., Harada, A. and Takahashi, S.; *J.Chem.Soc. Perkin Tran. 1*, (1990), 1230.
- 8.- Siegel, B. and Breslow, R.; *J.Am.Chem.Soc.*, (1975), 97, 6869.
- 9.- Klingert, B. and Rhis, G.; *J.Incl.Phenom.*, (1991), 10, 255.
- 10.- Harada, A., Saeki, K. and Takahashi, S.; *Organometallics*, (1989), 8, 730.
- 11.- Saenger, W.; *Angew.Chem.Int.Ed.Ingl.*, (1980), 19, 344.
- 12.- Benesi, M.A. and Hildebrand, J.H.; *J.Am.Chem.Soc.*, (1949),71, 2703.
- 13.- Breslow, R., Trainor, G. and Veno, A.; *J.Am.Chem.Soc.*, (1983), 105, 2739.
- 14.- Elschenbroich, Ch., Salzer, A.; "Organometallics", Verlag, (1989).
- 15.- Barrado, G., Carriedo, G.A., Díaz, C. and Riera, V.; *Inorg.Chem.*, (1991), 30, 4416.
- 16.- Bard, A. and Faulkner, L.R.; "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", Wiley, New York 1980.

- 17.- Lay, Y. Kuckabee, W.W. and Gipson, S.L.; *Inorg.Chim.Acta*, (1990), 172, 41.
- 18.- Carriedo, G.A., Arancibia, A., Díaz, C., Yutronic, N., Perez, E. and Granada, S.G.; *J.Organomet.Chem.*, (1996), 508, 23.
- 19.- Pospisil, C.L. and Svestka, M.; *J.Electroanal.Chem.*, (1994), 366, 295.
- 20.- Harada, A. and Kamachi, J.Si.; *Nature*, (1992), 356, 325.
- 21.- Li, G. and Magown, L.B.; *Science*, (1994), 264, 249.

VI.- DISCUSION GENERAL

En un amplio sentido del concepto, la transferencia de electrones es un proceso que está involucrado en una gran cantidad de reacciones y fenómenos químicos. Entre otros se pueden mencionar:

- i) Reacciones entre iones o moléculas y electrodos.
- ii) Reacciones de óxido-reducción.
- iii) Espectros de transferencia de carga.
- iv) Transferencia de electrones en sistemas de Valencia Mixta.
- v) Transferencia de electrones fotoinducidas.
- vi) Transferencia de electrones en medios congelados.
- vii) Transferencia de electrones a través de capas delgadas sobre electrodos.
- viii) Transferencia de electrones en estado excitado.

El estudio de la transferencia de electrones en cualquiera de estos procesos requiere la preparación de los compuestos químicos adecuados. En el desarrollo de esta Tesis se han preparado y caracterizado una serie de compuestos nuevos, todos conteniendo algún fragmento organometálico de Fe o Mn los cuales han sido adecuados y útiles para estudiar la transferencia de electrones en algunos de los tipos de procesos i-viii mencionados anteriormente.

Así, por ejemplo, en los complejos binucleares $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-X-ML}_n$ ($\text{ML}_n = \text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}$ o $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3(\text{dppm})$), cuando X= un ligante puente conductor de electrones (CN^-) y a través de la aplicación de la Teoría de Hush a la banda de intervalencia

en los respectivos complejos de valencia mixta, se logra determinar que existe una deslocalización electrónica parcial entre los centros metálicos. La transferencia electrónica es rápida lo cual puede deberse al alto grado de acoplamiento de los centros metálicos, favorecido por la eficiente superposición de sus orbitales con los del grupo cianuro. De la comparación con datos de literatura, parece ser que en general el ligante cianuro permite una considerable interacción entre los centros metálicos, siendo sin embargo, la velocidad de la transferencia electrónica altamente dependiente de la diferencia de energía libre asociada a la transferencia de electrones. No obstante, esta dependencia es inversa a la encontrada de acuerdo a la región "normal" de la Teoría de Marcus. Se deduce entonces que el comportamiento observado para los complejos de valencia mixta constituye una evidencia de la existencia de la región "invertida" planteada en la Teoría de Marcus en este tipo de sistemas. Esto es muy interesante puesto que aun cuando la región invertida de Marcus ha sido corroborada experimentalmente en transferencia electrónica en sistemas orgánicos, pocas evidencias se conocen para sistemas inorgánicos y ninguna (de acuerdo a lo encontrado en literatura) en sistemas de valencia mixta.

Cuando X es un puente no conductor de electrones, como un cianoalquino $C\equiv C(CH_2)_nCN$ o un diciano $NC(CH_2)_nCN$ y conforme a lo esperado no se observa transferencia de electrones por un mecanismo de esfera interna. De acuerdo a los resultados obtenidos, tampoco es posible la transferencia de electrones a través de un mecanismo de esfera externa, aún cuando el largo de la cadena alifática (n grande) permite un acercamiento de los centros metálicos (caso del complejo $[Cp(dppe)Fe-NC(CH_2)_6CN-Fe(dppe)Cp](PF_6)_2$).

Puesto que tal como se mencionó anteriormente (ver Sección I) en sistemas LnM-

$X(\text{CH}_2)_n\text{X-ML}_n$, $X=\text{PPh}_2$ y $\text{S} \langle \text{diamond} \rangle (\langle \text{diamond} \rangle)_n \langle \text{diamond} \rangle \text{S}$, existe una interacción -aunque débil- entre los centros metálicos, se puede concluir que en este tipo de ligantes puente, la interacción entre los centros metálicos depende de la naturaleza del grupo X.

Para sistemas de valencia mixta en los cuales la transferencia electrónica ocurre a través de un mecanismo de esfera externa, se han propuesto dos aproximaciones:

- i) Un efecto tunel involucrando además una transferencia a través de los enlaces σ del esqueleto del ligante puente.
- ii) El ligante puente posee una estructura tal que acerca a los centros metálicos lo suficiente como para que ocurra la transferencia electrónica por un efecto tunel.

En el caso de los ligantes $\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}$ y $\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$, parece ser que la estructura de estos ligantes no permite un acercamiento suficiente para que ocurra la transferencia de electrones por el camino ii. Por otra parte un mecanismo tunel a través de interacciones de orbitales a distancias podría no ser adecuado debido probablemente a la inadecuada disposición de los orbitales Fe-NC.

En estos mismos complejos binucleares con ligantes puente no conductores de electrones, resulta interesante las transferencias de electrones asociadas con las electrooxidaciones de los centros metálicos. En el compuesto binuclear $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$ se observan dos electrooxidaciones con potenciales bastantes diferentes ($\Delta E^0 = 0.70 \text{ V}$) debido a la "riqueza electrónica" diferente de los dos centros metálicos, los que aunque son idénticos están unidos a diferentes grupos del puente. En el otro extremo en los complejos $\{[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}]_2-\mu\text{-NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}\}(\text{PF}_6)_2$ se observa una sola onda de oxidación, lo cual se debe a que además de ser los fragmentos organometálicos

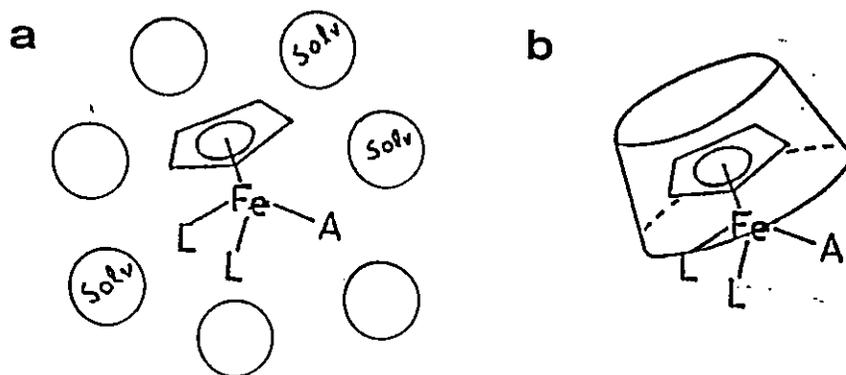
semejantes, el ligante puente es al parecer totalmente simétrico.

Los efectos de medio se manifiestan principalmente al examinar la banda de intervalencia en los complejos de valencia mixta $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\mu\text{-CN-MLn}]^{+2}$ y al estudiar los efectos de encapsulación de los compuestos organometálicos en ciclodextrinas.

La aplicación de la Teoría de Hush a la banda de intervalencia permitió la determinación de los parámetros de energía de reorganización externa del solvente. Los valores relativamente altos encontrados para el complejo $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\mu\text{-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]^{+2}$ indican una alta sensibilidad al solvente en el proceso de transferencia electrónica.

Por otra parte al comparar las propiedades espectroscópicas y electroquímicas de los compuestos organometálicos en un determinado solvente y luego con ciclodextrinas (ver Figura VI.1)

Figura VI.1. Representación de un complejo organometálico a) inmerso en un solvente y b) encapsulado en ciclodextrina.



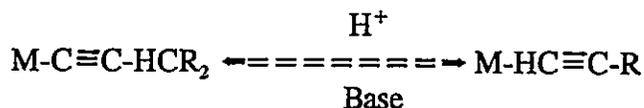
Se observan algunas diferencias que pueden ser interpretadas como que el ambiente apolar que existe en el interior de los conos de las ciclodextrinas sería similar a un entorno

formado por moléculas de un solvente apolar rodeando al compuesto organometálico.

El efecto del entorno de los centros metálicos sobre la transferencia electrónica intramolecular en los complejos de valencia mixta $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\mu\text{-CN-ML}_n]^{+2}$ se puede examinar a través de los parámetros de energía de reorganización interna λ_1 obtenida de la Teoría de Hush. Los valores indican una alta sensibilidad al cambio de ligantes alrededor del átomo de Hierro. Sin embargo, los pocos datos analizados no permiten una generalización del efecto.

Finalmente cabe destacar que durante la preparación de los compuestos necesarios para la realización de los objetivos de la presente Tesis, se sintetizaron una serie de compuestos nuevos con interesantes propiedades estructurales como los laminares $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\eta^1\text{-dppm})]\text{PF}_6 \bullet \gamma\text{-CD}$ y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-NCCH}_3]\text{PF}_6 \bullet \gamma\text{-CD}$, los cuales a pesar de no contribuir directamente al problema de transferencia de electrones, son los únicos complejos de inclusión conocidos con ciclodextrinas que poseen esa particular estructura.

También durante la preparación de compuestos binucleares con el ligante $\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ como puente se obtuvieron los precursores mononucleares $\text{Cp}(\text{L}_2)\text{Fe-C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ los cuales presentan una química muy variada dependiendo de las condiciones del medio. Especialmente interesante es la transformación ácido-base alquilino-vinilideno,



la cual involucra una transferencia de protones. Aún cuando este equilibrio es conocido en compuestos metal-alquilideno, se conocen pocos ejemplos en alquilidenos bi o multifuncionalizados.

VII.- CONCLUSIONES GENERALES

Una serie de nuevos complejos mononucleares y binucleares del tipo $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeX}$, $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeL}]\text{PF}_6$ y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-X-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$ han sido sintetizados y caracterizados espectroscópicamente y electroquímicamente. Los respectivos compuestos de inclusión con ciclodextrinas han sido también preparados y caracterizados. En relación a los objetivos propuestos, se pueden concluir los siguientes puntos:

- i) En ligantes puente del tipo $\text{A}-(\text{CH}_2)_n-\text{A}$ la interacción electrónica entre los centros metálicos dependerá de la naturaleza de los átomos o grupos A que se unen al metal. Así por ejemplo, en los ligantes puente $\text{NC}-(\text{CH}_2)_n-\text{A}$, $\text{A}=\text{CN}$ y $\text{C}\equiv\text{C}$ los orbitales localizados en los Fe-NC y $\text{Fe-C}\equiv\text{C}$ parecen no poseer las condiciones adecuadas para una interacción a través del espacio (mecanismo tunel) o para una interacción a través de enlaces σ .
- ii) Ligantes puente conjugados de corta distancia tales como el ligante puente cianuro actúan como un eficiente puente entre centros metálicos.
- iii) En compuestos de valencia mixta del tipo $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-ML}_n]^{+2}$, la transferencia electrónica muestra una significativa dependencia con el entorno de los metales.
- iv) En los compuestos de valencia mixta del tipo $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-ML}_n]^{+2}$ la transferencia de electrones es sensible al efecto del solvente, el cual parece ser un factor importante en este tipo de procesos.
- v) De los resultados obtenidos para los complejos $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-ML}_n]^{+2}$ y su comparación con otros datos de literatura permite establecer una relación lineal inversa entre $\ln k_{\text{vel}}$ y $-\Delta G^\ddagger$, la que constituye la primera evidencia de la existencia de la región invertida de Marcus para compuestos de Valencia Mixta.

vi) En procesos de transferencia de electrones, tales como la electrooxidación de centros metálicos, las ciclodextrinas parecen actuar como un solvente apolar.

vii) Los compuestos de inclusión con ciclodextrinas $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NCCH}_3]\text{PF}_6 \cdot \gamma\text{-CD}$ y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\eta^1\text{-dppm})]\text{PF}_6 \cdot \gamma\text{-CD}$ exhiben una inusual estructura laminar, la única informada en este tipo de compuestos.

viii) El compuesto $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ usado como precursor en la preparación de los respectivos binucleares, exhibe un comportamiento versátil en solución obteniéndose una serie de derivados vinilidénicos dependiendo de las condiciones del medio.

APENDICE I

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS MONO Y BINUCLEARES DE HIERRO Y MANGANESO Y DE COMPUESTOS DE INCLUSIÓN EN CICLODEXTRINAS

I.- LIGANTE PUENTE NC(CH₂)_nCN

[Cp(dppe)Fe-NC(CH₂)_nCN]PF₆. Una mezcla de Cp(dppe)FeI (0.15 g, 0.23 mmol), NC(CH₂)_nCN (0.05 ml, 0.53mmol, 0.44mmol y 0.35mmol para n=3,4 y 6 respectivamente) y NH₄PF₆ (0.07 g, 0.43 mmol) en metanol (20 ml) se agitan a temperatura ambiente por 24 horas. El solvente se evapora bajo vacío a sequedad, el producto es disuelto en diclorometano, luego filtrado a través de Kiesilgur y concentrado. La adición de una mezcla eter etílico/n-Hexano en una relación 1:2 da como producto un precipitado policristalino de color rojo, el cual es lavado con n-Hexano y secado en vacío. En los tres casos el rendimiento es alrededor de un 70% .

[Cp(dppe)Fe-NC(CH₂)_nCN-Fe(dppe)Cp](PF₆)₂. Una mezcla de Cp(dppe)FeI (0.09 g, 0.14 mmol), [Cp(dppe)Fe-NC(CH₂)_nCN]PF₆ (0.07 g, 0.092mmol, 0.091mmol y 0.088mmol para n=3,4 y 6 respectivamente) y NH₄PF₆ (0.07 g, 0.43 mmol) en metanol (20 ml) se agitan a temperatura ambiente por 24 horas. El solvente es evaporado bajo vacío, el producto es disuelto en diclorometano, luego filtrado a través de Kiesilgur y concentrado. La adición de una mezcla eter etílico/n-Hexano en una relación 1:2 da como producto un precipitado policristalino color naranja, el cual es lavado con n-Hexano y secado en vacío. Se obtiene alrededor de un 75% de rendimiento en los tres complejos binucleares.

Complejos Organometálicos Oxidados. Una mezcla del compuesto organometálico y el oxidante en una relación 1:1 en diclorometano son agitados por 1/2 hora, luego la solución es filtrada a través de Kiesilgur y luego concentrada. La adición de eter etílico precipita el producto final. Se obtiene un sólido de color café-naranja, el cual es lavado y secado al vacío.

II.- LIGANTE PUENTE $C\equiv C(CH_2)_2CN$

[Cp(dppe)Fe-C≡C(CH₂)₂CN]. Una solución de HC≡C(CH₂)₂CN (0.33 ml, 4.17 mmol) en tetrahidrofurano es enfriada a -20 °C y 2.7 ml de n-BuLi 1.6N en n-Hexano (4.32 mmol) son agregados por goteo lento y con agitación. Después de agitar por media hora la mezcla es enfriada a -80 °C, y una solución de [Cp(CO)₂FeCl] (0.9 g, 4.24 mmol) en THF (25 ml) es adherida por goteo lento a la mezcla fría. Después de 1 hora de agitación la mezcla es llevada a temperatura ambiente, agitada por dos horas más y filtrada a través de 1 cm de alúmina, dando como producto una solución de color amarillo de [Cp(CO)₂Fe-C≡C(CH₂)₂CN] (IR: ν(CO) 2036s, 1987s cm⁻¹, ocasionalmente da una mezcla con algo de [Fe₂(CO)₄(C₅H₅)₂]). Esta solución es concentrada a 30 ml, y luego se agrega dppe (1.73 g, 4.34 mmol). La mezcla es irradiada a -20 °C, después de 5 horas de irradiación ninguna banda ν(CO) es observada en el espectro IR. La solución roja resultante es filtrada a través de celite y evaporada a sequedad. El residuo es extraído con eter etílico y luego filtrado a través de una columna de 1 cm de alúmina y evaporado a sequedad, para dar un sólido rojo que finalmente es lavado varias veces con n-Hexano. rendimiento: 0.6 g, 1mmol (23.7%). Anal.Exp. %C, 72.1; %H, 5.53; %N, 2.30. Anal.Calc. %C, 72.4; %H, 5.53; %N, 2.35.

Haciendo reaccionar este compuesto con $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ en tetrahidrofurano y con NH_4PF_6 en diclorometano, se obtiene el complejo catiónico vinilideno $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Fe}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]^+$, el cual puede ser reconvertido en el complejo inicial con K_2CO_3 en diclorometano.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Fe}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]^+$. Una mezcla de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]^+$ (0.106 g, 0.177 mmol) en THF (15 ml) y $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.03 ml, 0.0286 g de solución al 85%, $d = 1.1 \text{ g cm}^{-3}$) se agitan por 30 minutos. Los residuos volátiles se evaporan con vacío y luego el sólido resultante es lavado con eter etílico y redisolto en diclorometano, la solución es tratada con carbonato de potasio seco, filtrada y concentrada. Finalmente la adición de eter etílico da un precipitado color rojo-naranja. Rendimiento : 0.08 g, (66%). Anal.Exp. %C, 62.9; %H, 4.76; %N, 1.56. Anal.Calc. %C, 63.1; %H, 4.97, %N, 2.00.

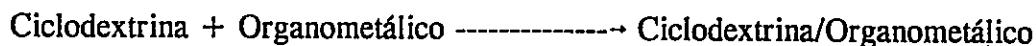
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Fe}-\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CCH}]^+\text{PF}_6^-$. Una mezcla de $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$ (0.2 g, 0.31 mmol), el alquino $\text{HCC}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ (0.5 ml, 6.32 mmol) y NH_4PF_6 (0.2 g, 1.2 mmol) en diclorometano (20 ml) es agitada por 12 horas a temperatura ambiente. Luego la mezcla es filtrada con Célite y evaporada a sequedad. El sólido resultante es lavado varias veces con eter etílico y secado al vacío, para dar finalmente un sólido policristalino de color rojo. Rendimiento : 0.15 g. (65%). Anal.Exp. %C, 58.4; %H, 4.47; %N, 1.97. Anal.Calc. %C, 58.2; %H, 4.58; %N, 1.88.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Fe-C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN-Fe}(\text{dppe})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\text{PF}_6$. Una mezcla de $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ (0.09 g, 0.15 mmol) y $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Fe-NCCH}_3]\text{PF}_6$ (0.056 g, 0.1 mmol) en diclorometano (15 ml) es agitada en ausencia de luz por 12 horas y evaporada a sequedad con vacío. El residuo es disuelto en 15 ml de diclorometano y el tratamiento es repetido por tres veces más. El residuo final es disuelto en 20 ml de diclorometano, filtrado y concentrado a 2 ml. La adición de un exceso de eter etílico y agitación da como producto un sólido rojocafé que es lavado varias veces con eter etílico. El producto final se obtiene con algunos restos del organometálico precursor.

III.- LIGANTE PUENTE CN

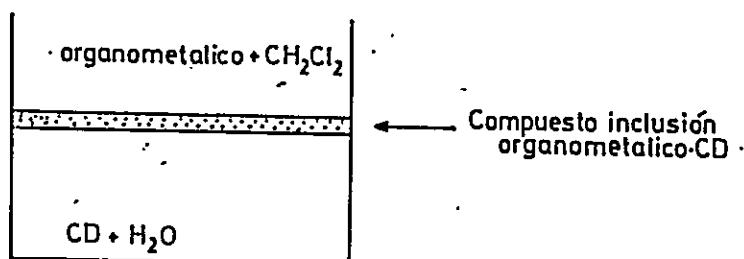
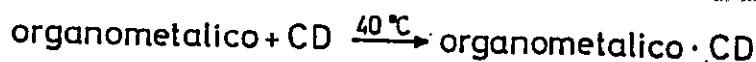
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\mu\text{-CN})\text{-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\mu\text{-CN})\text{-Mn}(\text{CO})_2(\text{dppm})\text{P}(\text{OPh})_3](\text{PF}_6)_2$. Los respectivos precursores monocatiónicos $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\mu\text{-CN})\text{-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$ 1 y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\mu\text{-CN})\text{-Mn}(\text{CO})_2(\text{dppm})\text{P}(\text{OPh})_3]\text{PF}_6$ 2 se sintetizan según métodos informados en literatura, luego éstos se oxidan químicamente con $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{PF}_6$ en diclorometano por agitación a temperatura ambiente durante media hora, obteniéndose un producto sólido de color verde-plomo en el caso de $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\mu\text{-CN})\text{-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}](\text{PF}_6)_2$ y verde-café en el caso de $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\mu\text{-CN})\text{-Mn}(\text{CO})_2(\text{dppm})\text{P}(\text{OPh})_3](\text{PF}_6)_2$.

IV.- COMPUESTOS DE INCLUSION EN CICLODEXTRINAS



Una solución de organometálico en diclorometano es agregada a una solución acuosa saturada de ciclodextrina (el agua es desionizada y desaireada) y agitada a una temperatura de 40 °C por aproximadamente 15 minutos.

Figura LIV.1. Esquema de la preparación de los compuestos de inclusión



El producto que precipita en la interfase (ver Figura I.IV.1) es separado por centrifugación y lavado con agua y solvente orgánico varias veces para arrastrar la ciclodextrina y organometálico libres que quedan presentes (el compuesto de inclusión formado es insoluble en agua y diclorometano). Finalmente se obtiene un sólido fino, color crema. En todas las reacciones se obtienen porcentajes de rendimiento entre un 45% y 70%.

Tabla I.IV.1. Datos de preparación de los compuestos de inclusión.

Organometálico	Organometálico (gr)	Ciclodextrina (gr)	Rendimiento (gr)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$	0.04	0.4 β -CD	0.21
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}$	0.07	0.5 β -CD	0.17
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}$	0.06	0.5 γ -CD	0.19
$\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$	0.14	0.5 β -CD	0.27
$\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$	0.08	0.3 γ -CD	0.16
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-NCCH}_3]\text{PF}_6$	0.06	0.2 β -CD	0.12
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-NCCH}_3]\text{PF}_6$	0.05	0.15 γ -CD	0.10
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\eta^1\text{-dppm})]\text{PF}_6$	0.14	0.3 β -CD	0.22
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-(\eta^1\text{-dppm})]\text{PF}_6$	0.08	0.2 γ -CD	0.12
$[\{\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-CN}]\text{PF}_6$	0.07	0.13 β -CD	0.03
$[\{\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-CN}]\text{PF}_6$	0.1	0.2 γ -CD	0.05

APENDICE II

COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN EN MATRICES LAMINARES

Resumen

Se realizaron reacciones de intercalación de los compuestos $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeX}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$); $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$; $\text{cis-MnBr}(\text{CO})_2(\text{dppm})\text{P}(\text{OPh})_3$ y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$ en las matrices laminares de MoO_3 , MoS_2 y TiS_2 , utilizando los métodos de síntesis de reacción directa térmica, litación, exfoliación y deslaminación.

Los datos de Difracción de Rayos-X de Polvo, Espectroscopía de Absorción Atómica y Espectroscopía IR, indican que no se produce una apreciable intercalación de los complejos organometálicos.

Introducción

Los compuestos de intercalación son compuestos anfitrión-huesped que se obtienen al insertar especies químicas diversas entre las capas de sólidos laminares. El espacio interlaminar es un espacio de Van der Waals en el que las especies intercaladas tienen una movilidad relativamente alta. El proceso de intercalación es un proceso topotáctico (se produce sin modificación substancial de la estructura de la matriz) que conlleva una transferencia electrónica ^[1] y que por tanto puede producir cambios significativos en las distribuciones electrónicas de las especies huesped. Especialmente interesantes para este tipo de estudios resultan los sulfuros de metales de transición que al intercalarse adquieren propiedades metálicas que permiten la construcción de electrodos apropiados para estudios electroquímicos.

Resultados

En esta investigación, se intentó la síntesis de intercalación de los compuestos organometálicos :

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeX}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$); $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$; $\text{cis-MnBr}(\text{CO})_2(\text{dppm})\text{P}(\text{OPh})_3$ y $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-CN-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{PF}_6$

en matrices laminares de MoO_3 , MoS_2 y TiS_2 , para ello se utilizó la siguiente ruta sintética:

organometálico + matriz -----> compuesto de intercalación

En el caso de la matriz de Sulfuro de Molibdeno, se probaron variadas rutas sintéticas:

a) Matriz

Reacción directa del organometálico con la matriz.

b) Matriz Litiada

Reacción del organometálico con la matriz litiada previamente con n-BuLi.

c) Matriz + n-BuLi

Reacción del organometálico con la matriz y n-BuLi, todos agregados a la vez.

d) Matriz exfoliada

Reacción del organometálico con la matriz previamente tratada con agua.

e) Matriz deslaminada

Reacción del organometálico con la matriz previamente tratada con agua a pH 2-3.

Lo mismo se realizó con la matriz de Sulfuro de Titanio, utilizando las vías de agitación con y sin temperatura (con diferentes tiempos de reacción), reflujo y ultrasonido.

Los organometálicos usados fueron bien secados antes de ser utilizados en las reacciones, para evitar una posible intercalación de iones hidroxilo en las matrices e impedir así la intercalación del organometálico. Las técnicas de litación y exfoliación de las matrices, se explican en forma detallada en el anexo 1.

La caracterización de los productos obtenidos se realizó por Difracción de Rayos-X de polvo, Espectroscopía de Absorción Atómica y Espectroscopía IR.

Discusión

Lamentablemente todos los intentos de intercalación realizados en esta investigación fueron inútiles, ya que no hubo intercalación de ninguno de los organometálicos usados, la variedad de vías sintéticas probadas; reacción de la matriz directamente con el organometálico, con agitación y temperatura controlada por varios días; aumento de la reactividad con la adición de n-BuLi a la mezcla de reacción, para litar al organometálico y así hacerlo más reactivo, o bien utilizar la matriz litiada previamente; el uso de la matriz exfoliada y deslaminada, aumentando con esto los espacios interlaminares y ordenando la matriz respectivamente; no dieron buenos resultados. Una de las condiciones que debe

cumplir el huésped, es poseer un bajo potencial de oxidación. A pesar, de que los fragmentos organometálicos cumplieran este requisito, es probable que existan otros factores aún no conocidos que son importantes en este tipo de procesos, por los que probablemente no ocurrió la intercalación. Otros de los requisitos que normalmente se discuten como importantes en la intercalación de huéspedes, es el tamaño. Las matrices MoS_2 , MoO_3 y TiS_2 poseen distancias interlaminares de 6.15 \AA ^[2], 6.9 \AA ^[3] y 5.69 \AA ^[4] respectivamente por lo que en el caso de los huéspedes organometálicos ensayados no debería haber problemas de tamaño^[5], ya que la inclusión normalmente permite una cierta expansión sobre estos valores.

Bibliografía

- 1.- McKelvy, M.J. and Glaunsinger, W.S.; *Annu.Rev.Phys.Chem.*, (1990), 41, 497.
- 2.- McMurdie, H., et al.; *Power Diffraction*, (1986), 1, 269.
- 3.- Chatakondur, K., Green, M.L.H., Qin, J., Thompson, M.E. and Wiseman, P.J.; *J.Chem.Soc.Chem.Commun.*, (1988), 223.
- 4.- Jeannin, Y., Benard, J.; *C.R. Seances Acad.Sci. (Paris)*, (1959), 248, 2875.
- 5.- a) Connelly, N., Harsard, K.A., Dunne, B.J., Carriedo, G.A. and Riera, V.; *J.Chem.Soc Dalton Trans.*, (1988), 1623. b) Hill, D.H., Parvez, M. and Sen, A.; *Acta Cryst.*, (1990), C46, 133.

ANEXO 1

1.- Síntesis de Li_xMoS_2 a partir de MoS_2 y Butil Litio por agitación termoregulada

En un balón de 100 ml provisto de un magneto se colocan 5 gramos de MoS_2 , se tapa con un septum, se hace vacío al sistema y se purga con Argón 3 a 4 veces, para dejar en ambiente de Argón el sistema. Con una jeringa se extrae la cantidad necesaria de Butil Litio (dependiendo de la concentración que este posea) y se introduce en el balón por medio de una aguja, dejándolo caer directamente sobre el MoS_2 . Después de agregado el Butil Litio se le purga Argón asegurándose que el balón quede lleno de gas y se deja agitando en un baño a 58 °C por 40 horas. Para determinar la cantidad de Litio intercalado durante la reacción, esta se controla periódicamente por el método de doble titulación.

1.1.- Lavado y secado de productos

Los productos obtenidos se transfieren a tubos de centrífuga, los cuales ya están en ambiente de Argón, se centrifuga y el líquido sobrenadante se extrae por medio de jeringa, luego se lava con n-Hexano seco, se agita vigorosamente, se centrifuga, y se extrae el líquido sobrenadante nuevamente. Esta operación se repite a lo menos 4 veces. Luego se seca al vacío.

1.2.- Determinación del valor de x para Li_xMoS_2

a) Método Volumétrico

La determinación fue realizada por modificación del método de doble titulación de Gilman's. La explicación se hará a través de un ejemplo:

Datos: peso muestra : 0.5 gr.
 P.M. (MoS_2) : 160.07 gr/mol
 Conc. n-BuLi : 0.7 M
 Conc. HCl : 0.094 M

Como el No. moles = gramos/Peso Molec., se tiene :

$$\text{No. moles } \text{MoS}_2 = 0.5 \text{ gr}/160.07 \text{ grmol}^{-1} = 0.003125 \text{ moles de } \text{MoS}_2.$$

Si se quiere obtener una relación molar 1:2 entre MoS_2 y Litio ($x=2$), la adición de n-BuLi deberá ser:

$$\begin{array}{l} 0.7 \text{ moles} \text{ -----} \rightarrow 1000 \text{ ml} \\ 2(0.003125) \text{ moles} \text{ -----} \rightarrow x \text{ ml} \end{array} \quad x = 8.9 \text{ ml de n-BuLi}$$

En la titulación con HCl se obtienen los siguientes valores:

Volumen 1 = 0.8 ml (primera titulación)
 Volumen 2 = 0.15 ml (segunda titulación)
 Alicuota = 0.1 ml

$$\frac{(V_2 - V_1)(\text{conc. HCl})}{\text{aliquota}} = M \text{ (sol. sobrenadante)}$$

$$\text{Por tanto, } \frac{(0.8 \text{ ml} - 0.15 \text{ ml})(0.094 \text{ M})}{0.1 \text{ ml}} = 0.047 \text{ M}$$

Moles iniciales : No. moles n-BuLi = 0.7 M (0.0089 lt) = 0.00623 moles n-BuLi

Moles finales : No. moles Li = 0.047 M (0.0089 lt) = 0.00042 moles Li

Por diferencia se obtiene la cantidad de moles de Litio intercalados :

$$0.00623 \text{ moles} - 0.00042 \text{ moles} = 0.00581 \text{ moles de Litio}$$

Si existen 0.003125 moles de MoS_2 y 0.00581 moles de Litio, se establece la relación molar en función de MoS_2 , por tanto, se dividen los dos valores por los moles de MoS_2 .

$$(0.00581 \text{ mol Li}) / (0.003125 \text{ mol MoS}_2) : (0.003125 \text{ mol MoS}_2) / (0.003125 \text{ mol MoS}_2)$$

$$1.86 \quad \quad \quad :$$

La relación es expresada de la siguiente forma: $\text{Li}_{1.86}\text{MoS}_2$.

b) Método de Espectroscopía de Absorción Atómica

El contenido de Litio presente en el compuesto obtenido de la litiación ya calculado volumétricamente, es corroborado por este método. Las etapas a seguir son descritas a continuación:

Disgregación de la muestra: Se digieren 10 mg de muestra con agua regia para liberar todo el Litio intercalado. El ataque con agua regia se realiza lentamente; se mantiene un vaso precipitado en un baño de arena a temperatura controlada, aproximadamente durante 3 horas. Una vez disuelto el sólido, se filtra y se afora a un volumen de 50 ml. En la solución obtenida se determina el Litio intercalado.

Construcción de la Curva de Calibración : La técnica de Análisis de espectroscopía de Absorción Atómica, necesita de la preparación de patrones de concentración conocida para construir una curva de calibración. Para esto se prepara una solución patrón de 500 $\mu\text{g/ml}$ de LiCO_3 a partir de la cual se preparan soluciones más diluidas, cuyas concentraciones se encuentran entre los 2 $\mu\text{g/ml}$ y 10 $\mu\text{g/ml}$. La concentración de Litio en las diferentes muestras se obtiene por interpolación en la curva de calibración.

Determinación del valor de x para Li_xMoS_2 , por inspección de la curva de calibración:

Se demostrará con un ejemplo la metodología a seguir para obtener el valor de x , partiendo de la construcción de la curva de calibración de las soluciones patrón.

Tabla 1 : Valores de emisión de muestras patrón para la obtención de la curva de calibración.

Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	% Emisión
2	33
4	55
6	70
8	82
10	90

Se escogen dos muestras, una que esté dentro del rango de la curva y otra que esté fuera, para explicar los pasos a seguir para cada una.

La primera muestra da una señal de 81, intrapolando le corresponde un valor de concentración de $7.8 \mu\text{g/ml}$ de Litio, por tanto : si en 1 ml se tiene $7.8 \mu\text{g}$, en 50 ml se tiene $3.9 \cdot 10^{-4}$ gr, lo que corresponde a $5.57 \cdot 10^{-5}$ moles de Litio. Como el peso original de la muestra es 0.01 gr se tiene :

$$\text{moles de MoS}_2 = \frac{(10^{-2} - 3.9 \cdot 10^{-4}) \text{ gr}}{160.07 \text{ g/mol}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ moles de MoS}_2$$

Por lo tanto la relación de $\text{MoS}_2 : \text{Li}$ es de $6 \cdot 10^{-5} : 5.57 \cdot 10^{-5}$, al dividir ambas cantidades se obtiene una cantidad de $x = 0.93$.

La segunda muestra se escapa del rango ($>100\%$ de emisión), por lo tanto se toman 10 ml de muestra en 10 ml de agua destilada, al medir la nueva solución, se obtiene un valor de 69.5 % lo que corresponde a una concentración de $6.5 \mu\text{g/ml}$. Después de realizar el mismo tratamiento que con la primera muestra y tomando en cuenta la dilución se obtiene un $x = 1.59$. Finalmente el valor de x para las dos muestras es expresado en la siguiente forma: $\text{Li}_{0.93}\text{MoS}_2$ y $\text{Li}_{1.59}\text{MoS}_2$ para la primera y segunda muestra respectivamente.

Exfoliación de Li_xMoS_2 o Síntesis de $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})\text{MoS}_2$

En un balón de 250 ml, se mezclan 100 ml de agua desionizada y desaireada con 1 gramo de Li_xMoS_2 , la reacción se agita vigorosamente ocurriendo un desprendimiento de Hidrógeno. Luego la reacción se deja por 45 minutos en ultrasonido, formándose una suspensión, que es centrifugada y posteriormente secada al vacío. El sólido obtenido es caracterizado por la técnica de Difracción de Rayos-X.

El metal alcalino presente en los espacios interlaminares del sulfuro de molibdeno es oxidado violentamente con agua. El rápido desprendimiento de Hidrógeno separa las capas del MoS_2 induciendo a los espacios ocupados por el Litio sean remplazados por iones OH^- .

APENDICE III

COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CON LIGANTE PUENTE

2,2'-S₂(Py)₂ y 4,4'-S₂(Py)₂

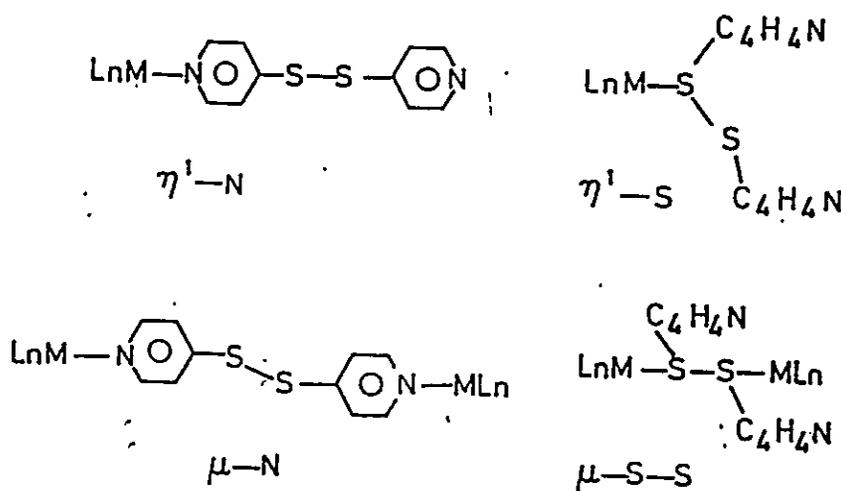
Resumen

La reacción de Cp(dppe)FeI con 2,2'-S₂(Py)₂ y 4,4'-S₂(Py)₂ (Py = NC₅H₅ piridina) en CH₂Cl₂ con TlPF₆ conduce a la formación de los compuestos [Cp(dppe)Fe-2,2'-S₂(Py)₂]PF₆ y [Cp(dppe)Fe-4,4'-S₂(Py)₂]PF₆ los cuales sin embargo, se obtienen algo impuros. Por otra parte la misma reacción pero usando CH₃OH en vez de CH₂Cl₂ como solvente y NH₄PF₆ como extractor de haluros, conduce a la formación de los tiolatos [Cp(dppe)Fe-S(Py)]PF₆. Debido a la no obtención de los precursores mononucleares puros no fue posible la preparación de los esperados compuestos binucleares conteniendo los ligantes Py-S-S-Py como puente.

Introducción

El ligante 4,4'-ditiodipiridina puede actuar como monodentado en los tipos $\eta^1\text{-N}$, $\eta^1\text{-S}$ y como puente $\mu\text{-4,4'}$ -ditiodipiridina o $\mu\text{-disulfuro}$.

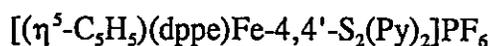
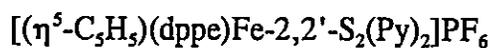
Figura III.1. Representación esquemática de las posibles formas de coordinación del ligante 4,4'-ditiodipiridina



Especialmente interesante son los resultados recientes que indican que este ligante es un rápido puente conductor de electrones entre centros de RuL_5 y FeL_5 ^[1,2]. Esto nos llevó a intentar la preparación de los compuestos binucleares con N,N'-ditiodipiridina como puente.

Resultados y Discusión

Cp(dppe)FeI reacciona con 1 equivalente de 2,2'-S₂(Py)₂ o 4,4'-S₂(Py)₂ en presencia de TlPF₆ y en CH₂Cl₂ como solvente para dar un sólido de color verde-cafe, cuyos resultados de análisis elemental y espectroscopía IR, ¹H-, ³¹P-NMR son consistentes con la formación de derivados mononucleares



sin embargo, impurificados con algunos otros productos. Estos fueron caracterizados por análisis elemental y espectroscopía IR, ¹H- y ³¹P-NMR, los resultados obtenidos se muestran en las Tablas III.1 y III.2.

Tabla III.1. Datos de espectroscopía ¹H- y ³¹P-NMR para los complejos [(η⁵-C₅H₅)(dppe)Fe-2,2'-S₂(Py)₂]PF₆ y [(η⁵-C₅H₅)(dppe)Fe-4,4'-S₂(Py)₂]PF₆ ^a.

Organometálico	¹ H-NMR (ppm)			³¹ P-NMR (ppm)
	Cp	dppe	S ₂ (Py) ₂ ^b	
[Cp(dppe)Fe-2,2'-S ₂ (Py) ₂]PF ₆	4.76(s)	7.33(m) C ₆ H ₅ 3.4(m) CH ₂	8.46(m), 7.68(m), 7.65(m), 7.23(m)	92.4 dppe ^c -138.8 PF ₆
[Cp(dppe)Fe-4,4'-S ₂ (Py) ₂]PF ₆	4.76(s)	7.33(m) C ₆ H ₅ 3.4(m) CH ₂	7.62 ^d , 7.54, 7.41, 7.19	92.4 dppe ^e -138.8 PF ₆

a.- En solución de CD₃CO

b.- Ligando libre: 8.5, 7.8, 7.6, 7.2 ppm

c.- Otras señales menos intensas fueron observadas a δ=98.3 y 56.3 ppm

d.- Ligando libre: 8.5, 7.5 ppm

e.- Otras señales menos intensas fueron observadas a δ=96.9 y 56.5 ppm

Por otra parte la reacción realizada con NH_4PF_6 como atrapador de haluro y en metanol como solvente, conduce a la formación de los tiolatos de Fe(III) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Fe-SR}]\text{PF}_6$. Los productos fueron caracterizados por Análisis Elemental y espectroscopías IR, ver Tabla III.2.

Tabla III.2. Datos de espectroscopía IR, de los complejos con ditiopiridina como ligante^a.

Organometálico	$\nu(\text{C}_5\text{H}_5)$ ^b (cm^{-1})	$\nu(\text{dppe})$ ^c (cm^{-1})	$\nu(\text{S}_2(\text{Py})_2)$ ^d (cm^{-1})	$\nu(\text{PF}_6)$ (cm^{-1})
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-4,4}'\text{-S}_2(\text{Py})_2]\text{PF}_6$	1088	698	1576	840
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-2,2}'\text{-S}_2(\text{Py})_2]\text{PF}_6$	1082	694	1565	847
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-4,4}'\text{-S}_2(\text{Py})_2]\text{PF}_6$	1094	695	1571	838
$[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-2,2}'\text{-S}_2(\text{Py})_2]\text{PF}_6$	1094	695	1565	839

a.- En KBr.

b.- Vibración de formación $\nu(\text{C-H})$ en el plano.

c.- Vibración de formación $\nu(\text{C-H})$ fuera del plano.

d.- Vibración del anillo piridina.

Esta reactividad esta de acuerdo con la adición oxidativa de $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$ con ditióeteres del tipo SRRS, encontrado recientemente en nuestro laboratorio ^[3].

Estos resultados dejan en evidencia que la tendencia al rompimiento del enlace S-S es mayor que la propiedad de coordinación a través del átomo de nitrógeno de la piridina.

Dado que los productos mononucleares de Fe(II) se obtuvieron impuros, no se intentó la formación de los esperados binucleares $\text{Fe(II)-}\mu\text{-S}_2(\text{Py})_2\text{-Fe(II)}$.

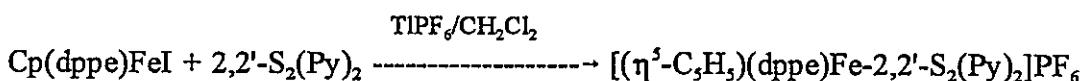
Conclusiones

1.- La obtención de los precursores mononucleares $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Fe-2,2}'\text{-S}_2(\text{Py})_2]\text{PF}_6$ y $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Fe-4,4}'\text{-S}_2(\text{Py})_2]\text{PF}_6$ impuros, impide la preparación de los esperados compuestos binucleares $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Fe-S}_2(\text{Py})_2\text{-Fe}(\text{dppe})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)](\text{PF}_6)_2$.

2.- En presencia de un medio mas polar (metanol) y usando NH_4PF_6 como extractor de haluro, se obtuvo como productos los tiolatos de Fe(III) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Fe-S}(\text{Py})]\text{PF}_6$, lo cual sugiere que en estas condiciones el rompimiento del enlace S-S es favorecido respecto de la coordinación del átomo de nitrógeno de la piridina hacia el hierro.

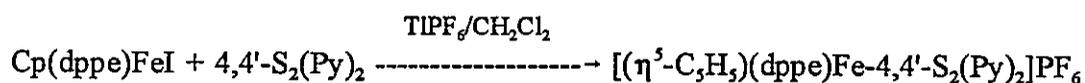
Parte Experimental

Preparación del complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Fe-2,2}'\text{-S}_2(\text{Py})_2]\text{PF}_6$.



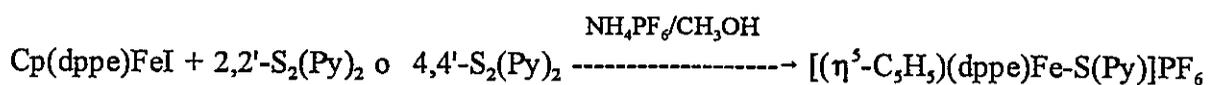
Una mezcla de $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$ (0.15g, 0.23mmol), $2,2'\text{-S}_2(\text{Py})_2$ (0.08g, 0.36mmol) y TIPF_6 (0.16g, 0.46mmol) en diclorometano (30 ml), es agitada durante 24 horas a temperatura ambiente. Luego la mezcla es filtrada con Kieselgur y evaporada hasta la mitad, en seguida es tratada con una mezcla eter etílico/n-hexano 1:1, precipitando un sólido de color verde-cafe, el que es lavado varias veces con eter etílico y separado. Rendimiento 0.16gr, 78%.

Preparación del complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Fe-4,4'-S}_2(\text{Py})_2]\text{PF}_6$.



Una mezcla de $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$ (0.15g, 0.23mmol), $4,4'\text{-S}_2(\text{Py})_2$ (0.08g, 0.36mmol) y TIPF_6 (0.16g, 0.46mmol) en diclorometano (30 ml), es agitada durante 24 horas a temperatura ambiente. Luego la mezcla es filtrada con Kieselgur y evaporada hasta la mitad, en seguida es tratada con una mezcla eter etílico/n-hexano 1:1, precipitando un sólido de color verde-cafe, el que es lavado varias veces con eter etílico y separado. Rendimiento 0.14gr, 68%

Preparación del complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Fe-S(Py)}]\text{PF}_6$.



Una mezcla de $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeI}$ (0.15g, 0.23mmol), $4,4'\text{-S}_2(\text{Py})_2$ o $2,2'\text{-S}_2(\text{Py})_2$ (0.08g, 0.36mmol) y NH_4PF_6 (0.06g, 0.37mmol) en metanol (30 ml), es agitada durante 24 horas a temperatura ambiente, luego el solvente es evaporado a sequedad. El residuo es redissuelto en diclorometano (15 ml) y tratado con una mezcla eter etílico/n-hexano 1:1, precipitando un sólido de azul, el que es lavado varias veces con eter etílico y separado. En los dos casos el rendimiento fue alrededor de un 70 %.

Bibliografía

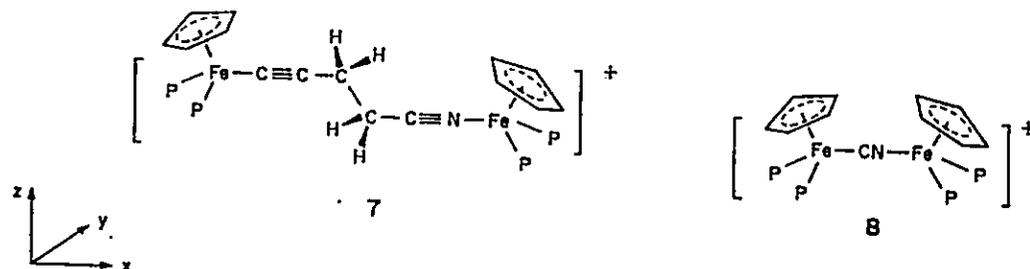
- 1.- Moreira, I.S. and Franco, D.W.; *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, (1992), 450.
- 2.- Moreira, I.S. and Franco, D.W.; *Inorg.Chem.*, (1994), 33, 1607.
- 3.- Díaz, C., Leal, C. and Yutronic, N.; *J.Organomet.Chem.*, (1996), 514, 59.

APENDICÉ IV

CÁLCULOS DE ORBITALES MOLECULARES PARA COMPUESTOS BINUCLEARES

Se realizaron cálculos de Orbitales Moleculares en el Nivel de Hückel Extendido (EH) sobre los complejos modelo $[\text{Cp}(\text{PH}_3)_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}-\text{Fe}(\text{PH}_3)_2\text{Cp}]^+$ (7) y $[\text{Cp}(\text{PH}_3)_2\text{Fe}-\text{CN}-\text{Fe}(\text{PH}_3)_2\text{Cp}]^+$ (8) (ver Figura IV.1).

Figura IV.1.- Complejos modelos $[\text{Cp}(\text{PH}_3)_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CN}-\text{Fe}(\text{PH}_3)_2\text{Cp}]^+$ (7) y $[\text{Cp}(\text{PH}_3)_2\text{Fe}-\text{CN}-\text{Fe}(\text{PH}_3)_2\text{Cp}]^+$ (8)



Los resultados de las composiciones de los OM y sus energías se muestran en la Tabla IV.1.

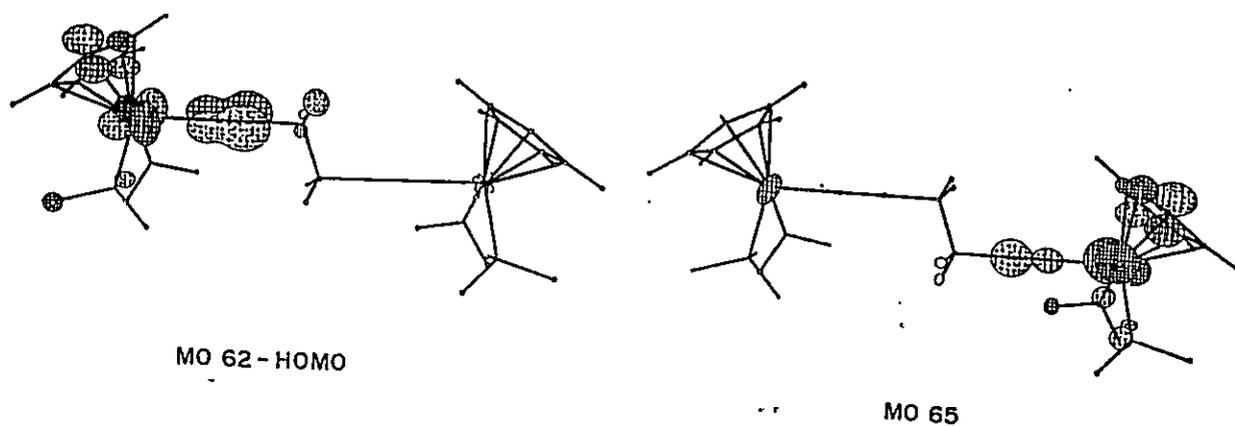
Tabla IV.1. Composición de los orbitales moleculares seleccionados en las moléculas modelo, medidas por los elementos de matriz de carga.

Mol. Modelo	Orbital	ϵ (eV)	N- $\text{Fe}(\text{PH}_3)_2\text{Cp}$ (%)				C- $\text{Fe}(\text{PH}_3)_2\text{Cp}$ (%)				NC- (%)	CC (%)
			Fe	$(\text{PH}_3)_2$	Cp	Total	Fe	$(\text{PH}_3)_2$	Cp	Total		
7	1.HOMO	-11.87	1.31	0.06	0.14	1.51	53.93	4.70	11.86	70.49	0.25	25.1
7	4.HOMO	-12.02	61.73	6.18	16.61	84.52	3.15	0.33	1.47	4.95	9.04	0.47
8	1.HOMO	-11.94	45.75	4.68	12.12	62.55	22.03	2.24	5.94	30.21	7.25	
8	2.HOMO	-11.96	39.29	1.93	5.81	47.03	33.39	2.36	8.64	44.39	8.58	

a.- Cuando la distancia Fe-C está dentro del rango 1.80-2.00 Å, la energía varía desde -11.74 a -11.94 eV.

Como se esperaba los cálculos mostraron (Tabla IV.1), que el orbital molecular mas alto ocupado (HOMO) del catión (7) (-11.87 eV), el cual esta principalmente formado por orbitales d_y del Fe y la combinación π -enlazante de los orbitales p_y del grupo $-C\equiv C-$ (figura 2), esta totalmente localizado sobre la mitad alquínil $Fe-C\equiv C-$ con una significativa participación de los orbitales del otro átomo de Hierro. Sin embargo, el segundo y tercer orbital molecular mas alto ocupado también están localizados sobre el fragmento alquínil $Fe-C\equiv C-$ y solo el cuarto orbital molecular ocupado mas alto (OM 65) con $\epsilon = -12.02$ eV esta totalmente localizado sobre la mitad $-CN-Fe$.

Figura IV.2.- OM seleccionados para (7).



El ordenamiento en la energía de los orbitales moleculares localizados en los fragmentos $Fe-C\equiv C-$ y $Fe-NC$ en el modelo (7) fueron los mismos a los correspondientes modelos mononucleares $[Fe(C\equiv CCH_3)(PH_3)_2Cp]^+$ ($\epsilon(\text{HOMO}) = -11.87$ eV) y $[Fe(NCCH_3)(PH_3)_2Cp]^+$ ($\epsilon(\text{HOMO}) = -12.02$ eV), los cuales han sido también estudiados por los cálculos de Fenske-Hall con H en lugar de CH_3 .

En el complejo modelo (8), puentado por el grupo CN, el HOMO el cual esta principalmente formado por la combinación de los orbitales d_{xy} del Fe de ambos fragmentos y del componente p_y del orbital OM π ocupado del ligante CN (Figura IV.3), esta bastante localizado (62.55% sobre el N-enlazado al fragmento $\text{Cp}(\text{PH}_3)_2\text{-Fe}$ y 30.21% sobre el otro fragmento). En ambos casos el efecto es debido a la alta electronegatividad del átomo de nitrógeno. Sin embargo, en el complejo modelo (8) el segundo orbital mas alto ocupado (-11.96 eV) esta muy deslocalizado (47.03% localizado sobre el N-enlazado), pero con una similar contribución del fragmento C-enlazado al Fe (44.39%). Esto concuerda con el hecho de que la primera oxidación afecta principalmente al átomo de Hierro enlazado al nitrógeno, pero la segunda oxidación puede afectar a los dos átomos por igual.

Figura IV.3.- OM seleccionados para (8).

