

H-Fc  
20-02  
455  
1

**PROPIEDADES ÓPTICAS, ELECTRÓNICAS Y FISICOQUÍMICAS DE  
COMPLEJOS DE RUTENIO CON ALTA DESLOCALIZACIÓN  
ELECTRÓNICA**

Tesis  
Entregada a la  
Universidad de Chile  
en cumplimiento parcial de los requisitos  
para optar al grado de  
Doctor en Química  
Facultad de Ciencias

por

Diego Alonso Venegas Yazigi

Agosto, 2001



Profesor Patrocinante : Dr. Jorge Manzur

Directores de Tesis : Dr. Juan Costamagna

Dr. Ramón O. Latorre

Dr. A.B.P. Lever

FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN  
TESIS DE DOCTORADO

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

**DIEGO ALONSO VENEGAS YAZIGI**

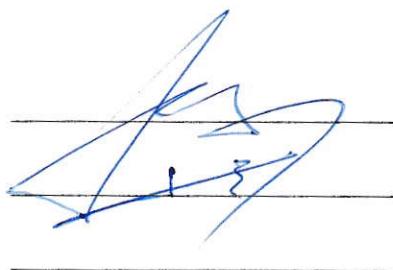
ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 4 de Junio del 2001.

**Directores de Tesis:**

Dr. Juan Costamagna

Dr. Ramón Latorre

Dr. A.B.P. Lever



**Profesor Patrocinante:**

Dr. Jorge Manzur



**Comisión de Evaluación de la Tesis:**

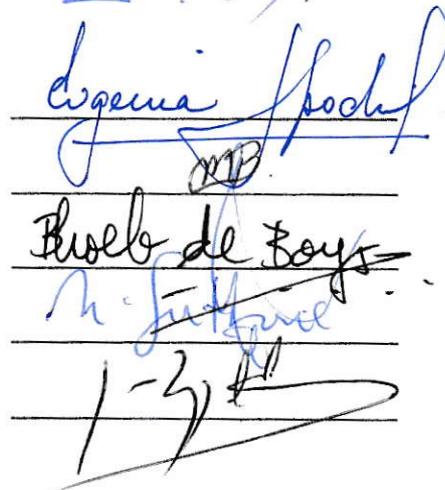
Dra. Evgenia Spodine

Dr. Mario Bodini

Dra. Bárbara Loeb

Dr. Nicolás Yutronic

Dr. José Zagal



*Dedico esta tesis a mi madre, hermano y  
cuñada, por su paciencia y apoyo; a mis amigos inseparables Verónica y  
Héctor, quienes realmente merecen sentirse parte de esta tesis por su  
constante e incondicional apoyo; a mi amigo Manuel, por 24 años de la mejor  
amistad; y a ti, por tu paciencia y cariño.*

Este trabajo de tesis fue posible gracias al financiamiento otorgado por **CONICYT**, a través de la beca para estudiantes de Doctorado y a **FONDECYT**, a través del Proyecto de Investigación para Estudiantes de Doctorado 2980026.

## AGRADECIMIENTOS

Es difícil comenzar los "agradecimientos". Cuando finaliza una etapa que tomó 6 años de mi vida, comienzan recuerdos, como también se olvidan muchas cosas. No quiero olvidar a nadie y por eso he preferido agradecer en orden cronológico.

Quiero agradecer:

A Germán Mena Ríos quien hizo posible la parte más importante de este camino, la primera piedra

A Ramón Latorre, quien me formó durante muchos años como químico, profesional, científico y adulto

A Juan Costamagna por su apoyo y paciencia durante todos estos años de química

A mi amiga-hermana Verónica Paredes por ..... TODO

A mi amigo, profesor, y ahora colega, a quien respeto y admiro Bruce Cassels

A Barry Lever, quien me acogió en su casa y laboratorio en York, me formó, ayudó (y soportó) de manera desinteresada

A mi amigo Cristián Campos quien estuvo cerca en mi primera salida,

A "mi" Facultad de Ciencias que me recibió "chico", me hizo crecer, y me deja ir como Doctor

A mi amiga Kena Tapia quien me empujó en los momentos difíciles, confió en mi y ha compartido estos últimos tres años de Docencia conmigo

A mi amiga y colega Gloria Cárdenas por su apoyo y confianza en mí, traducida en la formación de nuestro nuevo grupo de investigación

A mi familia de Toronto: Assunta Freda, Charlotte Smaglini, Robert Metcalfe, Hameed Mirza; Elaine Dodsworth, Sergei Gorelskii, por tres años de una nueva vida de químico, donde realicé la mayor parte de esta tesis y siempre tuve la amistad de todos ellos, además, de darme un ambiente ideal para mi formación como científico

A mi "Toronto gang": David Beaulieu, Marc Lalonde, Stephan Soucy, Linda Perrier, Jennifer Lauzon, Samuel López, Mario López (siempre te recordaremos), Paola Oriente por hacerme sentir "Canadian" los tres años que compartimos y por dejar una huella tan profunda en mi vida

A "JOY" el mejor lugar de "E-nights" y música del mundo

A mis amigas de Olivos, Evgenia Spodine y Ana María Atria

A mis alumnos de la UTEM que indirectamente me han apoyado y alentado a ser mejor

A mi amiga Laura Gómez con quien hemos compartido esta recta final

## TRABAJOS GENERADOS POR ESTA TESIS

- 1.- Venegas-Yazigi D., Mirza H., Lever A.B.P., Lough A., Costamagna J., Vega A., Latorre R. (2000) *Acta Cryst.* **C-56**, e245-e246.
- 2.- Venegas-Yazigi D., Mirza H., Lever A.B.P., Lough A., Costamagna J., Latorre R. (2000) *Acta Cryst.* **C-56**, e247-e248.
- 3.- Venegas-Yazigi D., Mirza H., Lever A.B.P., Lough A., Costamagna J., Latorre R. (2000) *Acta Cryst.* **C-56**, e281-e282.
- 4.- Venegas-Yazigi D., Lever A.B.P., Lough A., Vega A., Costamagna J., Latorre R. (2000) *Acta Cryst.* **Enviado.**

Parte de los resultados de esta tesis han sido presentados a lo largo del desarrollo de éste en los siguientes encuentros:

- American Chemical Society. Annual Meeting. San Francisco, U.S.A., Marzo de 1997.
- Inorganic Discussion Weekend. Toronto, Canadá, Mayo de 1997
- International Conference on Coordination Chemistry. Santiago, Chile. Agosto de 1997
- Inorganic Discussion Weekend. Ottawa, Canadá, Noviembre de 1998
- VII Encuentro de Química Inorgánica. Punta de Tralca, Chile, Enero de 1999.
- XVIII<sup>th</sup> International Union of Crystallography Congress and General Assembly, Glasgow, Escocia. Agosto 1999.
- CIC Conference, Toronto, Ontario, Canadá. Mayo de 1999.
- XXIII Jornada Chilenas de Química, Valdivia, Chile, Noviembre de 1999.
- VIII Encuentro de Química Inorgánica. Valdivia, Chile, Enero del 2001.

# ÍNDICE GENERAL

	Página
Índice de figuras	xiii
Índice de tablas	xvii
Abreviaturas	xx
Resumen	xxii
Summary	xxiii
<b>Capítulo I</b>	
I.- Introducción y Antecedentes	1
I.1.- Parametrizaciones Generales y Ligantes Inocentes	2
I.2.- Ligandos no-Inocentes	7
<b>Capítulo II</b>	
II.- Experimental	11
II.1.- Reactivos y Materiales	12
II.2.- Técnicas y Equipos	13
II.3.- Síntesis de los Complejos	16
II.3.1.- Síntesis del complejo 2CL	17
II.3.2.- Síntesis del complejo MECNCL	18
II.3.3.- Síntesis del complejo 2MECN	18
II.3.4.- Síntesis del complejo DEDTC	19
II.3.5.- Síntesis del complejo 2DEDTC	19
II.4.- Obtención de Monocristales para Difracción de Rayos-X	21

## Capítulo III

III.- Caracterización de los Complejos	22
III.1.- Geometría de los Complejos	23
III.2.- Difracción de Rayos-X	24
III.2.1.- Datos Cristalográficos. Características de los Cristales	24
III.2.1.1.- Complejo 2CL	25
III.2.1.2.- Complejo MECNCL	27
III.2.1.3.- Complejo 2MECN	29
III.2.1.4.- Complejo DEDTC	31
III.2.2.- Longitudes y Ángulos de Enlace	33
III.2.2.1.- Complejo 2CL	33
III.2.2.2.- Complejo MECNCL	35
III.2.2.3.- Complejo 2MECN	36
III.2.2.4.- Complejo DEDTC	37
III.2.3.- Discusión Comparativa	39
III.3.- Espectroscopía de Infrarrojo	44
III.4.- Resonancia Magnética Nuclear	50
III.4.1.- Espectros de Protones	50
III.4.2.- Espectros de Carbono $^{13}\text{C}$ $\{^1\text{H}\}$	60
III.4.3.- Espectros de Carbono $^{31}\text{P}$ $\{^1\text{H}\}$	65
III.4.4.- Espectros de Protones a Temperatura Variable	67

III.5.- Electroquímica	70
III.5.1.- Complejo 2CL	71
III.5.2.- Complejo 2MECN	74
III.5.3.- Complejo MECNCL	76
III.5.4.- Complejo DEDTC	78
III.5.5.- Complejo 2DEDTC	78
III.5.6.- Discusión Comparativa	79
III.6.- Espectroscopía Electrónica	81
III.6.1.- Complejo 2CL	81
III.6.2.- Complejo MECNCL	83
III.6.3.- Complejo 2MECN	85
III.6.4.- Complejo DEDTC	86
III.6.5.- Complejo 2DEDTC	88
III.6.6.- Discusión Comparativa	89
III.7.- Cálculos Teóricos	92
III.7.1.- Estudio sobre las Propiedades Electrónicas de los Complejos debido a la Rotación de un grupo Trifenilfosfina	93
III.7.2.- Complejo 2CL	96
III.7.3.- Complejo MECNCL	99
III.7.4.- Complejo 2MECN	101
III.7.5.- Complejo DEDTC	103
III.7.6.- Complejo 2DEDTC	105
III.7.7.- Estudio de los Fragmentos BQDI y Dietilditiocarbamato	109

III.7.8.- Discusión Comparativa	110
<b>Capítulo IV</b>	
IV.- Parámetro Electroquímico	114
IV.1.- Relaciones del Parámetro Electroquímico con Algunas Propiedades de los Complejos	115
IV.2.- Cálculo del Parámetro Electroquímico ( $E_L$ ) para BQDI	129
<b>Capítulo V</b>	
V.- Discusión General y Conclusiones	133
<b>Apéndice I</b>	
I.- Espectros HMQC y NOESY de los Complejos	143
<b>Apéndice II</b>	
II.- Coordenadas XYZ para el Complejo 2DEDTC	162
<b>Apéndice III</b>	
III.- Coordenadas XYZ para los Complejos 2CL, 2MECN, MECNCL y DEDTC	164
<b>Referencias</b>	175

## *Indice de Figuras*

			<b>Pág.</b>
II	1	Diagrama de síntesis	16
III	1	Estructura del complejo 2CL	23
III	2	Estructura del complejo MECNCL	23
III	3	Estructura del complejo 2MECN	23
III	4	Estructura del complejos DEDTC	23
III	5	Estructura del complejo 2DEDTC	24
III	6	Unidad asimétrica del complejo 2CL	26
III	7	Unidad asimétrica del complejo MECNCL	28
III	8	Unidad asimétrica del complejo 2MECN	30
III	9	Unidad asimétrica del complejo DEDTC	32
III	10	Vista espacial del complejo 2CL a través del enlace P-Ru-P.	40
III	11	Vista espacial del complejo DEDTC a través del enlace P-Ru-P.	40
III	12	Vista espacial del complejo MECNCL a través del enlace P-Ru-P.	41
III	13	Vista espacial del complejo 2MECN a través del enlace P-Ru-P.	41
III	14	Espectro F.T.I.R. de 1400 a 900 $\text{cm}^{-1}$	47
III	15	Espectro F.T.I.R. de 1550 a 1150 $\text{cm}^{-1}$	47
III	16	Espectro F.T.I.R. de 2500 a 2000 $\text{cm}^{-1}$	48
III	17	Espectro F.T.I.R. de 1000 a 600 $\text{cm}^{-1}$	49
III	18	Espectro completo $^1\text{H-R.M.N.}$ del complejo 2CL	51
III	19	Espectro completo $^1\text{H-R.M.N.}$ del complejo 2MECN	51
III	20	Espectro completo $^1\text{H-R.M.N.}$ del complejo 2DEDTC	52
III	21	Espectro completo $^1\text{H-R.M.N.}$ del complejo DEDTC	52
III	22	Espectro completo $^1\text{H-R.M.N.}$ del complejo MECNCL	53
III	23	Superposición de los espectros $^1\text{H-R.M.N.}$ de todos los complejos entre 6,00 y 6,90 ppm.	54
III	24	Espectro $^1\text{H-R.M.N.}$ experimental y simulado para el complejo MECNCL entre 6,10 y 6,90 ppm.	56
III	25	Espectro $^1\text{H-R.M.N.}$ experimental y simulado para el complejo	57

		2MECN entre 6,20 y 6,70 ppm.	
III	26	Superposición de los espectros $^1\text{H}$ -R.M.N. de los complejos 2CL, 2MECN, DEDTC y MECNCL región de los fenilos.	58
III	27	Espectro completo $^1\text{H}$ -R.M.N. del complejo 2CL en $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ con gotas de DMSO- $d_6$ .	63
III	28	Ampliación del espectro $^1\text{H}$ -R.M.N. del complejo 2CL en $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ con gotas de DMSO- $d_6$ .	64
III	29	Superposición de los espectros de protones del complejo 2CL en diclorometano- $d_2$ , con y sin dimetilsulfóxido.	64
III	30	Superposición de los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -R.M.N. de todos los complejos	66
III	31	Superposición de los espectros $^1\text{H}$ -R.M.N. del complejo 2CL a diferentes temperaturas	68
III	32	Voltametría cíclica del complejo 2CL	72
III	33	Voltametría cíclica del complejo 2CL con ferroceno	73
III	34	Voltametría cíclica y de pulso diferencial para el complejo 2MECN	74
III	35	Voltametría cíclica del complejo 2MECN con ferroceno en acetonitrilo	76
III	36	Voltametría cíclica del complejo MECNCL en diclorometano	77
III	37	Espectro electrónico del complejo 2CL en diclorometano	81
III	38	Espectro electrónico y segunda derivada para el complejo 2CL en metanol	82
III	39	Espectro electrónico del complejo MECNCL en diclorometano	84
III	40	Espectro electrónico del complejo MECNCL en metanol	84
III	41	Espectro electrónico del complejo 2MECN en diclorometano	85
III	42	Espectro electrónico del complejo DEDTC en diclorometano	87
III	43	Espectro electrónico y segunda derivada para el complejo DEDTC en metanol	88
III	44	Espectro electrónico del complejo 2DEDTC en acetonitrilo	88
III	45	Superposición de los espectros electrónicos 2CL, 2MECN,	90

*MECNCL* y *DEDTC*.

III	46	Superposición de los espectros electrónicos <i>DEDTC</i> y <i>2DEDTC</i> .	91
III	47	Gráfico de energía total del complejo <i>MECNCL</i> calculada con ZINDO/s en función de la variación de la rotación de un grupo trifenilfosfina.	94
III	48	Gráfico de la posición de la banda calculada en la zona visible (482 nm experimental) en función de la rotación de un grupo trifenilfosfina.	94
III	49	Representación del HOMO calculado para trifenilfosfina, experimental y optimizada.	95
III	50	Espectro electrónico, experimental y calculado para el complejo <i>2CL</i>	97
III	51	Gráfico de porcentajes de contribución a los orbitales moleculares del complejo <i>2CL</i>	98
III	52	Espectro electrónico, experimental y calculado para el complejo <i>MECNCL</i>	99
III	53	Gráfico de porcentajes de contribución a los orbitales moleculares del complejo <i>MECNCL</i>	100
III	54	Espectro electrónico, experimental y calculado para el complejo <i>2MECN</i>	102
III	55	Gráfico de porcentajes de contribución a los orbitales moleculares del complejo <i>2MECN</i>	103
III	56	Espectro electrónico, experimental y calculado para el complejo <i>DEDTC</i>	104
III	57	Gráfico de porcentajes de contribución a los orbitales moleculares del complejo <i>DEDTC</i>	105
III	58	Superposición de los espectros electrónicos experimental y calculado para el complejo <i>2DEDTC</i> .	107
III	59	Composición porcentual de los orbitales moleculares del complejo <i>2DEDTC</i> .	108
III	60	Representación de los orbitales moleculares del ligando BQDI.	109

III	61	Representación de los orbitales moleculares del ligando aniónico dietilditiocarbamato.	110
IV	1	Gráfico distancia de enlace Ru-N versus $E_L$ .	117
IV	2	Gráfico distancia de enlace Ru-P versus $E_L$ .	119
IV	3	Gráfico corrimiento químico $\delta^{31}\text{P}$ versus $E_L$ .	120
IV	4	Gráfico corrimiento químico $\delta^{13}\text{C}$ -ipso versus $E_L$ .	121
IV	5	Gráfico corrimiento químico $\delta^{13}\text{C}$ -orto versus $E_L$ .	122
IV	6	Gráfico corrimiento químico $\delta^{13}\text{C}$ -meta versus $E_L$ .	122
IV	7	Gráfico corrimiento químico $\delta^{13}\text{C}$ -para versus $E_L$ .	123
IV	8	Gráfico de posición de la banda 1 versus $\Sigma E_L$ .	125
IV	9	Gráfico de posición de la banda 2 versus $\Sigma E_L$ .	126
IV	10	Gráfico de posición de la banda 3 versus $\Sigma E_L$ .	126
IV	11	Gráfico de posición de la banda 4 versus $\Sigma E_L$ .	127
IV	12	Gráfico de porcentaje de contribución de BQDI al HOMO y LUMO en función de $\Sigma(E_L)$ para todos los complejos.	128
IV	13	Gráfico $\Sigma E_L$ versus $E_L$ calculado de BQDI, para cada complejo	131
V	1	Gráfico de la energía de la banda 1 vs. $\Delta E_{\text{redox}}$	137
V	2	Gráfico de $\Sigma E_L$ de los cuatro ligantes inocentes versus $E_L$ calculado para <i>BQDI</i> .	140

## *Indice de Tablas*

			<b>Pág.</b>
<b>II</b>	<b>1</b>	Solventes utilizados en la obtención de cristales	<b>21</b>
<b>III</b>	<b>1</b>	Asignación de las frecuencias de vibración de los espectros F.T.I.R. de todos los complejos	<b>45</b>
<b>III</b>	<b>2</b>	Corrimientos químicos de $^1\text{H}$ -R.M.N. para los protones N-H de los complejos	<b>53</b>
<b>III</b>	<b>3</b>	Corrimientos químicos de $^1\text{H}$ -R.M.N. para los protones de anillo de <i>BQDI</i> en los complejos	<b>55</b>
<b>III</b>	<b>4</b>	Parámetros utilizados en la simulación de $^1\text{H}$ -R.M.N. de los protones del anillo de <i>BQDI</i> en el complejo <i>MECNCL</i>	<b>56</b>
<b>III</b>	<b>5</b>	Parámetros utilizados en la simulación de $^1\text{H}$ -R.M.N. de los protones del anillo de <i>BQDI</i> en el complejo <i>2MECN</i>	<b>57</b>
<b>III</b>	<b>6</b>	Asignación de las señales de los protones de los grupos trifenilfosfina en los complejos	<b>59</b>
<b>III</b>	<b>7</b>	Asignación de las señales de los protones alquílicos de todos los complejos	<b>59</b>
<b>III</b>	<b>8</b>	Asignación de las señales de $^{13}\text{C}$ -R.M.N. de todos los complejos	<b>61</b>
<b>III</b>	<b>9</b>	Resumen de los corrimientos químicos de las señales de fósforo $^{31}\text{P}$ -R.M.N. de todos los complejos	<b>66</b>
<b>III</b>	<b>10</b>	Posición de algunas señales en $^1\text{H}$ -R.M.N. del complejo <i>2CL</i> a diferentes temperaturas	<b>68</b>
<b>III</b>	<b>11</b>	Valores obtenidos de la voltametría cíclica del complejo <i>2CL</i> en diclorometano	<b>73</b>
<b>III</b>	<b>12</b>	Valores obtenidos de la voltametría cíclica del complejo <i>2MECN</i> en diclorometano	<b>75</b>
<b>III</b>	<b>13</b>	Valores obtenidos de la voltametría cíclica del complejo <i>2MECN</i> en acetonitrilo	<b>75</b>

III	14	Valores obtenidos de la voltametría cíclica del complejo <i>MECNCL</i> en diclorometano	77
III	15	Valores obtenidos de la voltametría cíclica del complejo <i>DEDTC</i> en diclorometano	78
III	16	Valores obtenidos de la voltametría cíclica del complejo <i>2DEDTC</i> en diclorometano	79
III	17	Datos obtenidos del espectro electrónico del complejo <i>2CL</i> en diclorometano	82
III	18	Datos obtenidos del espectro electrónico del complejo <i>MECNCL</i> en diclorometano	83
III	19	Datos obtenidos del espectro electrónico del complejo <i>2MECN</i> en diclorometano	85
III	20	Datos obtenidos del espectro electrónico del complejo <i>DEDTC</i> en diclorometano	86
III	21	Datos obtenidos del espectro electrónico del complejo <i>2DEDTC</i> en acetonitrilo	89
III	22	Datos espectros electrónicos experimental y calculado para el complejo <i>2CL</i>	96
III	23	Orbitales involucrados en las transiciones electrónicas calculadas para el complejo <i>2CL</i>	97
III	24	Datos espectros electrónicos experimental y calculado para el complejo <i>MECNCL</i>	99
III	25	Orbitales involucrados en las transiciones electrónicas calculadas para el complejo <i>MECNCL</i>	100
III	26	Datos espectros electrónicos experimental y calculado para el complejo <i>2MECN</i>	101
III	27	Orbitales involucrados en las transiciones electrónicas calculadas para el complejo <i>2MECN</i>	102
III	28	Datos espectros electrónicos experimental y calculado para el complejo <i>DEDTC</i>	104
III	29	Orbitales involucrados en las transiciones electrónicas calculadas	104

		para el complejo <i>DEDTC</i>	
<b>III</b>	<b>30</b>	Datos espectros electrónicos experimental y calculado para el complejo <i>2DEDTC</i>	<b>107</b>
<b>III</b>	<b>31</b>	Orbitales involucrados en las transiciones electrónicas calculadas para el complejo <i>2DEDTC</i>	<b>108</b>
<b>IV</b>	<b>1</b>	Distancias promedio de enlace Ru-N y valores de parámetros electroquímicos	<b>116</b>
<b>IV</b>	<b>2</b>	Distancias promedio de enlace Ru-P y valores de parámetros electroquímicos	<b>118</b>
<b>IV</b>	<b>3</b>	Datos utilizados para contruir gráfico de corrimiento químico $\delta^{31}\text{P}$ versus $E_L$	<b>120</b>
<b>IV</b>	<b>4</b>	Datos utilizados para contruir gráfico de corrimiento químico $\delta^{13}\text{C}$ (ipso, orto, meta, para) versus $E_L$	<b>121</b>
<b>IV</b>	<b>5</b>	Datos de posición de las bandas espectros UV y valores de $\Sigma E_L$ por complejo	<b>124</b>
<b>IV</b>	<b>6</b>	Datos utilizados en gráfico de porcentaje de BQDI en HOMO y LUMO en función de $\Sigma(E_L)$ , para los cinco complejos.	<b>128</b>
<b>IV</b>	<b>7</b>	Parámetro electroquímico, $E_L$ , calculado para BQDI a partir de los complejos	<b>130</b>
<b>IV</b>	<b>8</b>	Datos utilizados en gráfico $\Sigma E_L$ versus $E_L$ calculado para BQDI, para todos los complejos	<b>131</b>
<b>V</b>	<b>1</b>	Resumen de las asignaciones de las transiciones obtenidas con ZINDO/S	<b>135</b>
<b>V</b>	<b>2</b>	Resumen de los valores de $\Delta E_{\text{redox}}$ y energía de la banda 1	<b>136</b>
<b>V</b>	<b>3</b>	Resumen de valores de $E_L$ calculados para <i>BQDI</i> obtenidos de esta tesis y de literatura.	<b>138</b>

## Abreviaturas

<b>2Bpy</b>	Complejo $[\text{Ru}(\text{Bpy})_2(\text{BQDI})][\text{PF}_6]_2$
<b>2CL</b>	Complejo dicloro-o-benzoquinonadimina-bis-trifenilfosfina rutenio II. $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{NH}\}_2)(\text{P}\{\text{C}_6\text{H}_5\}_3)_2]$
<b>2DEDTC</b>	Complejo bis-dietilditiocarbamato-o-benzoquinonadimina rutenio II. $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CN}\{\text{C}_2\text{H}_5\})_2(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{NH}\}_2)]^+$
<b>2DMSO</b>	Complejo bis-dietilditiocarbamato-bis-dimetilsulfóxido rutenio II. $\text{Ru}(\text{S}_2\text{CN}\{\text{C}_2\text{H}_5\})_2(\text{OS}\{\text{CH}_3\}_2)_2$
<b>2MECN</b>	Complejo bis-acetonitrilo-o-benzoquinonadimina-bis-trifenilfosfina rutenio II. $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{NH}\}_2)(\text{P}\{\text{C}_6\text{H}_5\}_3)_2]^{2+}$
<b>3PPh3</b>	Complejo dicloro-tris-trifenilfosfina rutenio II. $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{P}\{\text{C}_6\text{H}_5\}_3)_2]$
<b>4DMSO</b>	Complejo dicloro-tetrakis-dimetilsulfóxido rutenio II. $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{OS}\{\text{CH}_3\}_2)_4$
<b>4NH3</b>	Complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{BQDI})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$
<b>Bpy</b>	2,2'-bipiridina
<b>BQDI</b>	o-benzoquinonadiimina
<b>Cat</b>	Forma catecoloide
<b>DEDTC</b>	Complejo o-benzoquinonadimina-dietilditiocarbamato-bis-trifenilfosfina rutenio II. $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CN}\{\text{C}_2\text{H}_5\})(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{NH}\}_2)(\text{P}\{\text{C}_6\text{H}_5\}_3)_2]^+$
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>E<sub>L</sub></b>	Parámetro electroquímico de ligante
<b>LLCT</b>	Banda de transferencia de carga ligante - ligante
<b>LMCT</b>	Banda de transferencia de carga ligante - metal
<b>MECNCL</b>	Complejo acetonitrilo-cloro-o-benzoquinonadimina-bis-trifenilfosfina rutenio II. $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{NH}\}_2)(\text{P}\{\text{C}_6\text{H}_5\}_3)_2]^+$
<b>MLCT</b>	Banda de transferencia de carga metal - ligante
<b>OPDA</b>	o-feniléndiamina

<b>PPh3</b>	Trifenilfosfina
<b>Q</b>	Quinona
<b>SQ</b>	Semi-quinona
<b>TBAPF6</b>	Hexafluorofosfato de tetrabutil amonio
<b>VC</b>	Voltametría cíclica
<b>VPD</b>	Voltametría de pulso diferencial

## **Resumen**

La motivación de este trabajo ha sido la parametrización de propiedades fisicoquímicas en compuestos de coordinación.

En esta tesis se presenta el estudio fisicoquímico y teórico de una serie de cinco complejos de rutenio (II), con el ligando no-inocente o-benzoquinonadiimina y diferentes ligandos inocentes tales como, trifenilfosfina, cloruro, acetonitrilo y dietilditiocarbamato, con la finalidad de obtener complejos con un valor teórico para el potencial de oxidación centrado en el metal, en un intervalo de potencial electroquímico entre  $-0,08$  y  $1,46$  V, de acuerdo con los valores de los parámetros electroquímicos ( $E_L$ ) de los ligandos inocentes.

Se encontró que el ligando no-inocente o-benzoquinonadiimina no posee un valor constante de parámetro electroquímico ( $E_L$ ) en el intervalo de potencial estudiado. Esto se debe a una fuerte interacción del ligando o-benzoquinonadiimina con los respectivos ligandos inocentes, efecto obtenido por las características  $\pi$ -aceptoras de este ligando no inocente. Además presenta una alta deslocalización electrónica hacia el metal y por consiguiente las propiedades fisicoquímicas de este ligando se hacen más sensitivas al entorno restante.

## *Summary*

The goal of this work was to attempt the parameterisation of physical-chemical properties in coordination compounds containing non-innocent ligands.

This thesis presents a physical-chemical and theoretical study of a set of five ruthenium (II) complexes with the non-innocent ligand *o*-benzoquinonediimine and different innocent ligands such as triphenylphosphine, chloride, acetonitrile and diethyldithiocarbamate with the expectation that these complexes would have metal-centred electrochemical potentials in the  $-0.08$  to  $1.46$  V range, as predicted from the values of the electrochemical parameters ( $E_L$ ) of the innocent ligands.

It was shown that the non-innocent ligand *o*-benzoquinonediimine does not have a constant value for its electrochemical parameter ( $E_L$ ) at the electrochemical potentials studied, probably due to a strong interaction of this ligand with the respective innocent ligands. It is proposed that this effect is a consequence of the  $\pi$ -acceptor character of *o*-benzoquinonediimine. This also results in a strong electron delocalisation toward the metal atom, making the physical-chemical properties of this non-innocent ligand more sensitive to its environment.

**Capítulo I**  
**INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES**

## ***I.- Introducción y Antecedentes***

### ***I.1.-Parametrizaciones Generales y Ligantes Inocentes***

El diseño de modelos para predecir reactividad química y propiedades físicas de complejos metálicos son necesarios para el desarrollo de la química organometálica, para explicar propiedades en modelos bioinorgánicos [1-4] y en general para la química de materiales. Los modelos y parametrizaciones han sido de significativa ayuda en la química orgánica para modular los procesos de reacción, establecer mecanismos viables y modular compuestos con propiedades físicas específicas [5 y ref. citadas]. Sin embargo, esta situación se encuentra bastante menos definida en la química inorgánica, y la falta de modelos generales para describir la química organometálica pueden de una u otra forma impedir un crecimiento en este campo.

Las constantes de los sustituyentes de Hammett y Taft dan una buena correlación con la energía de ionización, por ejemplo en complejos de cromo(areno)-tricarbonilo, así como también para derivados alquilados de niqueloceno y ferroceno [6-9]. Sin embargo, en estos modelos desarrollados originalmente para sistemas orgánicos, se ha sobreinterpretado los efectos producidos por sustituyentes electroaceptores; además no han podido ser modificados para racionalizar la enorme variedad de sistemas inorgánicos.

Los potenciales electroquímicos proveen una gran cantidad de información, la cual podría ser usada para racionalizar la complejidad de la conducta química en la química organometálica. Hasta ahora algunos intentos han sido realizados para analizar estos datos sistemáticamente [5].

En especies organometálicas de tipo “sandwich” se han podido establecer relaciones lineales entre los potenciales electroquímicos de muchos procesos redox centrados en el metal y los potenciales de ionización en fase gaseosa del correspondiente átomo metálico libre, encontrándose la siguiente relación:

$$E^{\circ}_j = \sum a_i = 0, I_{Pj} \quad 1$$

donde,  $E^{\circ}_j$  corresponde al potencial electroquímico ( $j=1-4$ ) de cuatro diferentes procesos redox,  $a_i$  ( $i=1,2$ ) corresponde al valor del parámetro electroquímico de cada uno de los dos ligantes, e  $I_{Pj}$  es el potencial de ionización  $j$ .

El uso de los potenciales electroquímicos en numerosas especies de tipo “sandwich” ha permitido estimar reactividades y diseñar estrategias sintéticas para especies hasta ahora desconocidas [10,11]. Valores de  $E^{\circ}$  predichos para procesos redox  $d^{5/6}$  y  $d^{6/7}$  mostraron en muchos casos desviaciones de la linealidad que se había encontrado para  $E^{\circ}$  vs.  $I_p$ . Estas desviaciones han sido explicadas en términos de la teoría de campo cristalino [12,13], pero la existencia, así como también la ausencia de una metodología clara que permita comparar y contrastar con los diferentes ligantes “sandwich” ha limitado la utilidad de este procedimiento.

Recientemente se ha discutido la parametrización de potenciales redox centrados en el metal [14-16], en el ligante [17] y en el estado excitado [18] en términos del denominado parámetro electroquímico,  $E_L(L)$ , para complejos de tipo “no-sandwich”. A través de este modelo es posible predecir potenciales redox centrados en

el metal (ecuación 2) de una amplia variedad de complejos metálicos y potenciales redox centrados en el ligante (ecuación 3).

$$E_{\text{calc}}(M^{n+1}/M^n) = S_M \left[ \sum E_L(L) \right] + I_M \quad 2$$

$$E_{\text{calc}}((ML)^{n+1}/(ML)^n) = S_L \left[ \sum E_L(L) \right] + I_L \quad 3$$

En la ecuación 2, el término  $\sum E_L(L)$  es la suma de  $E_L(L)$  de todos los ligantes unidos al complejo metálico. En la ecuación 3 el término  $\sum E_L(L)$  es la suma de todos los ligantes del complejo metálico a excepción del ligante involucrado en el proceso redox. Los parámetros  $S_M$  y  $I_M$  son constantes para un par redox particular  $M^{n+1}/M^n$  que sufre un proceso de reducción definido;  $S_L$  y  $I_L$  son constantes para un par redox redox centrada en el ligante  $(ML)^{n+1}/(ML)^n$  [17].

En complejos de coordinación clásicos la reducción del ligante se encuentra completamente localizada en el ligante [17 y ref. citadas]. En general, la interacción del centro metálico con el LUMO del ligante provoca una estabilización de éste, de modo que la reducción del ligante en el complejo metálico ocurre a potenciales menores que la reducción en el ligante libre; este comportamiento se conoce también como efecto central de campo. Es decir, el centro metálico a través de su carga y del solapamiento orbital modula el potencial de reducción del ligante. Por otro lado, el cambio en la carga del átomo central puede ser monitoreado por su potencial de oxidación, pudiendo además ser modulado por la interacción del metal con otros ligantes ( $W, X, Y, Z$ ) los

cuales se suponen electroinactivos en la región bajo consideración. La contribución de los ligantes WXYZ en la modificación del potencial de oxidación del ion metálico puede ser derivada desde  $E_L(WXYZ)$  usando la *ecuación 2*. De acuerdo a estas relaciones se puede esperar que el potencial de reducción del ligante en especies tales como  $M(LL)WXYZ$  con  $LL$  reducible (no necesariamente bidentado) debería correlacionar con  $\Sigma E_L(WXYZ)$ , con pendiente  $S_L$  y un intercepto  $I_L$  (*ecuación 3*).

La pendiente debería ser diferente para cada combinación de ion metálico y ligante reducible y debería dar información sobre como los ligantes WXYZ se acoplan a través del ion metálico para influir en el orbital localizado en el ligante  $LL$ . El intercepto debería dar cuenta del grado de interacción del ion metálico con el LUMO del ligante. Estos parámetros electroquímicos se encuentran basados en el par redox  $Ru^{III}/Ru^{II}$ , que corresponde a un proceso redox reversible. Es decir, de acuerdo con experimentos realizados en voltametría cíclica, la separación de onda debería ser igual a  $2,3RT/nF$  V (o bien  $0,0059/n$  V ó 59 mV) para procesos a un electrón a  $25^\circ C$ . Además la intensidad de corriente anódica y catódica deberían aumentar linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $i$  vs  $v^{1/2}$ ). La importancia que este proceso redox sea reversible, permite que los datos electroquímicos obtenidos sean empleados en la obtención de información termodinámica.

Esta aproximación depende de la aditividad del ligante, es decir, las diversas contribuciones a  $E_L(L)$  de cada ligante se suponen aditivas para obtener el potencial del proceso redox del par  $Ru^{III}/Ru^{II}$ , mientras que para otros metales este proceso redox se

obtiene por ajuste de  $S_M$  el cual es corregido por  $I_M$ . La posibilidad de predecir potenciales redox puede ser utilizada para:

- diseñar nuevas especies con energías redox particulares,
- verificar las asignaciones de los potenciales redox observados,
- predecir energías de transferencia de carga en espectroscopía óptica, diseñar especies con potenciales de estado excitado particulares,
- elucidar mecanismos de reacciones electroquímicas y,
- la variación de  $S_i$  y  $I_i$  ( $i=M, L$ ) del sistema bajo estudio permite obtener información acerca del enlace metal-ligante y de las interacciones ligante-ligante.

Las correlaciones entre  $E_L(L)$  y otras propiedades de los complejos o los ligantes, como por ejemplo, absorciones IR, valores de  $pK_a$  para complejos o ligantes, constantes de sustituyentes de Hammet para los ligantes, pueden proveer además un mayor conocimiento de la naturaleza de los complejos metálicos estudiados. Por otro lado, el análisis de los parámetros  $I_M$  y  $S_M$  permite obtener información sobre el enlace metal-ligante en función del ion metálico y del estado de oxidación. La utilización de este método permite en un complejo metálico cualquiera determinar si es el metal o el ligante el que se reduce primero, información que es particularmente útil en sistemas redox ambiguos.

La primera lista de parámetros electroquímicos para más de 200 ligantes fue publicada a comienzos de 1990 [14] y estudios previos han relacionado estos potenciales electroquímicos a diversas propiedades tales como energías de transferencia de carga,

energía de enlace fotoelectrónica, parámetros cinéticos y a la energía de diferentes modos vibracionales, tales como CO, N<sub>2</sub>, M-H, etc. [19]. Sin embargo, este procedimiento debe ser usado con precaución en situaciones donde existan fuertes interacciones sinérgicas entre el ligante y el metal, o cuando los potenciales son significativamente dependientes del solvente, en especial cuando existen interacciones entre el solvente y la especie compleja, o cuando la contribución aditiva del ligante depende de las posibles interacciones estéricas con otros co-ligantes, así como también, si existe interacciones estéricas con otros co-ligantes, o si bien existe una fuerte interacción covalente lo que conduce a un comportamiento de ligantes no-inocentes produciéndose en este caso una desviación de lo observado a partir de los potenciales calculados.

### ***1.2.- Ligantes no-inocentes***

Existe un tipo de ligantes que presentan un alto grado de covalencia en la unión al centro metálico, pero que además presentan diferentes estados de oxidación estables, como los catecoles que muestran tres estados de oxidación: catecol, semiquinona y quinona. A este tipo de ligantes se les denomina ligantes no-inocentes.

Los metales de transición que se enlazan a ligantes no-inocentes han sido intensamente estudiados en el área de la química de coordinación, estudio que recae principalmente en el hecho que existen diversos complejos en los cuales no puede ser asignado un estado de oxidación formal para el metal y el ligante. Esto se debe en gran parte al grado de covalencia que existe entre el metal y el ligante lo que es producto de una fuerte interacción entre los orbitales atómicos del metal y los orbitales moleculares del ligante. El grado de covalencia es función de la energía, simetría y solapamiento



- ¿Existirá un cambio entre los diferentes estados de oxidación del ligante no-inocente dependiendo de la naturaleza del resto de los ligantes del complejo?
- ¿Existirá el equilibrio entre las especies Ru(II)-Q y Ru(III)-SQ las cuales son isoelectrónicas entre si? ¿Será posible asignar un estado de oxidación formal al ligante y al metal?
- ¿Es posible racionalizar mediante contribuciones a los orbitales moleculares del complejo por parte del ligante su calidad de no-inocente?
- ¿Será posible parametrizar el parámetro electroquímico de un ligante no-inocente?

En la parametrización de los ligantes inocentes se utilizó de manera arbitraria el complejo  $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridina})_3]^{2+}$ , donde 2,2'-bipiridina se une al metal en forma bidentada a través de los nitrógenos; de esta manera al dividir el potencial redox experimental del proceso Ru(III)/Ru(II) por seis, se obtiene el valor del parámetro electroquímico del ligante 2,2'-bipiridina por cada centro de coordinación. Sin embargo en base a resultados experimentales anteriores a esta tesis para complejos de rutenio con BQDI, se obtuvieron valores diferentes para el parámetro electroquímico del ligante BQDI derivado de los complejos  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{BQDI})]^{2+}$  [52] y  $[\text{Ru}(\text{BQDI})_3]^{2+}$  [36]. Estos resultados sugieren que el valor del parámetro podría ser función de la naturaleza del resto de los ligantes presentes en los complejos. Por esta razón en esta tesis se sintetizaron y estudiaron cinco complejos de rutenio hexacoordinados, cada uno con un solo ligante no-inocente o-benzoquinonadiimina y cuatro ligantes inocentes monodentados ó dos ligantes inocentes monodentados y un ligante bidentado ó dos ligantes inocentes bidentados. El estudio de los complejos se realizó mediante varias

técnicas espectroscópicas y además se realizó el estudio de sus propiedades electrónicas utilizando cálculos teóricos, más específicamente, el programa ZINDO el cual ha demostrado ser una buena herramienta en complejos de rutenio con ligantes con alta covalencia [53-57].

## **Capítulo II**

### **EXPERIMENTAL**

## II.1.- Reactivos y Materiales

Todos los solventes utilizados en las diferentes síntesis fueron de calidad “*para análisis*” de las siguientes marcas: Merck, Aldrich, BDH y Caledon. En la mayoría de los casos, los solventes se utilizaron directamente sin ningún tratamiento previo. El tricloruro de rutenio utilizado fue de procedencia Johnson-Matthey con un 80% de pureza. Los solventes utilizados en electroquímica y en espectroscopía de ultravioleta fueron de calidad HPLC de las marcas Aldrich, BDH y Caledon, los cuales fueron secados y destilados según métodos estándares. Diclorometano y acetonitrilo fueron secados a reflujo con pentóxido de fósforo por varias horas y luego destilados. El tetrahidrofurano, hexano y éter etílico fueron secados sobre sodio a reflujo y luego destilados.

Los solventes deuterados utilizados en resonancia magnética nuclear (cloroformo- $d_1$ , diclorometano- $d_2$ , acetona- $d_6$ , piridina- $d_5$ , benceno- $d_6$ , dimetilsulfóxido- $d_6$ , agua deuterada) fueron de las marcas CDN Isotopes, Aldrich y Merck.

Orto-fenilendiamina de BDH fue recrystalizada de benceno antes de ser utilizada. Trifenilfosfina, hexafluorofosfato de plata y dietilditiocarbamato de sodio fueron de calidad “*para análisis*” de Aldrich. Tetrafluorborato de plata y dietilditiocarbamato de plata fueron también de calidad “*para análisis*” de Merck. Todos los reactivos anteriores fueron utilizados sin previo tratamiento.



## **II.2.- Técnicas y Equipos**

### **II.2.1.- Espectroscopía Electrónica**

Los espectros electrónicos fueron obtenidos en un espectrofotómetro Hewlett Packard modelo 8452A de arreglo de diodo y en un instrumento Varian Cary, modelo 2400. Todos los espectros fueron obtenidos en celdas de cuarzo de 1 cm de largo.

### **II.2.2.- Espectroscopía de Infrarrojo**

Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro con transformada de Fourier Bruker, modelo Vector 22. Los espectros registrados en el intervalo de 4000 a  $250\text{ cm}^{-1}$ , se tomaron en pastillas de KBr. Para la asignación de las bandas en la zona de baja frecuencia ( $600\text{ a }200\text{ cm}^{-1}$ ) fue necesario obtener los espectros en película de polietileno.

### **II.2.3.- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear**

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker AMX400 de 400 MHz y en un espectrómetro Bruker AMX300 de 300 MHz con sonda multinuclear.

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y los bidimensionales (HMQC y NOESY) fueron registrados en un espectrómetro Bruker AMX300 de 300 MHz con sonda multinuclear.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker ACP200 de 200 MHz con sonda multinuclear. Como referencia interna se agregó trifenilfosfina.

Todos los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente. Se realizó un experimento a temperatura variable al complejo *2CL*, el cual consistió en espectros sucesivos de protones en un rango entre 300 y 228 K. Por razones técnicas, los espectros fueron obtenidos sin rotar la muestra. Los espectros unidimensionales y bidimensionales fueron procesados en el respectivo equipo. Sin embargo, los espectros unidimensionales fueron examinados posteriormente utilizando los programas Mestre-C [58] y el programa SpecView [59], ambos de libre uso.

#### **II.2.4.- Difracción de Rayos X**

Los datos de difracción de rayos X fueron obtenidos en un equipo Nonius Kappa-CCD con detector de área, monocromador de grafito y radiación Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Todas las difracciones se obtuvieron a una temperatura de 150 K. El refinamiento de datos se hizo utilizando el programa Bruker SHELXTL V5.1 [60]. El análisis de longitudes de enlace y de ángulos de enlace, como también la obtención de las figuras se realizó con el programa ORTEP [61].

#### **II.2.5.- Electroquímica**

Las voltametrías cíclicas fueron registradas utilizando los equipos de Princeton Applied Research Corporation modelos 173, 175 y 179. Todas las voltametrías fueron obtenidas con concentración de complejo 0,1 mM y concentración de electrolito soporte de 10 mM. Se utilizó un electrodo de alambre de platino como electrodo de trabajo; como electrodo de referencia se utilizó electrodo de Ag/AgCl. Sin embargo, como

referencia interna se utilizó ferroceno, aceptando que  $E_{1/2}$  (ferroceno/ferrocenio) = 0.425 V (en acetonitrilo) y 0.45 V (en diclorometano) vs electrodo saturado de calomel, SCE. Para referir al electrodo normal de hidrógeno, NHE, se acepta que SCE está + 0,244 V del NHE [62,63].

### II.2.6.- Cálculos teóricos

Los cálculos teóricos fueron obtenidos por el método semi-empírico INDO, utilizando el programa ZINDO del paquete Hyperchem Pro 5.1 de Hypercube en un computador Pentium II 333 MHz. Este programa consta de dos partes, ZINDO/1 para optimización de geometrías y ZINDO/S para cálculos espectroscópicos y de orbitales moleculares.

Los parámetros utilizados fueron  $k_{p\sigma} = 1,0$  y  $k_{p\pi} = 0,585$  junto con la base de parámetros para rutenio de Krogh-Jespersen [64]. Sin embargo se cambió el parámetro  $\beta(4d)$  a un valor de  $-20\text{eV}$ , ya que la base original producía valores más pequeños para la distancia rutenio-nitrógeno en complejos conocidos, tales como los derivados de bis-bipiridina rutenio II.

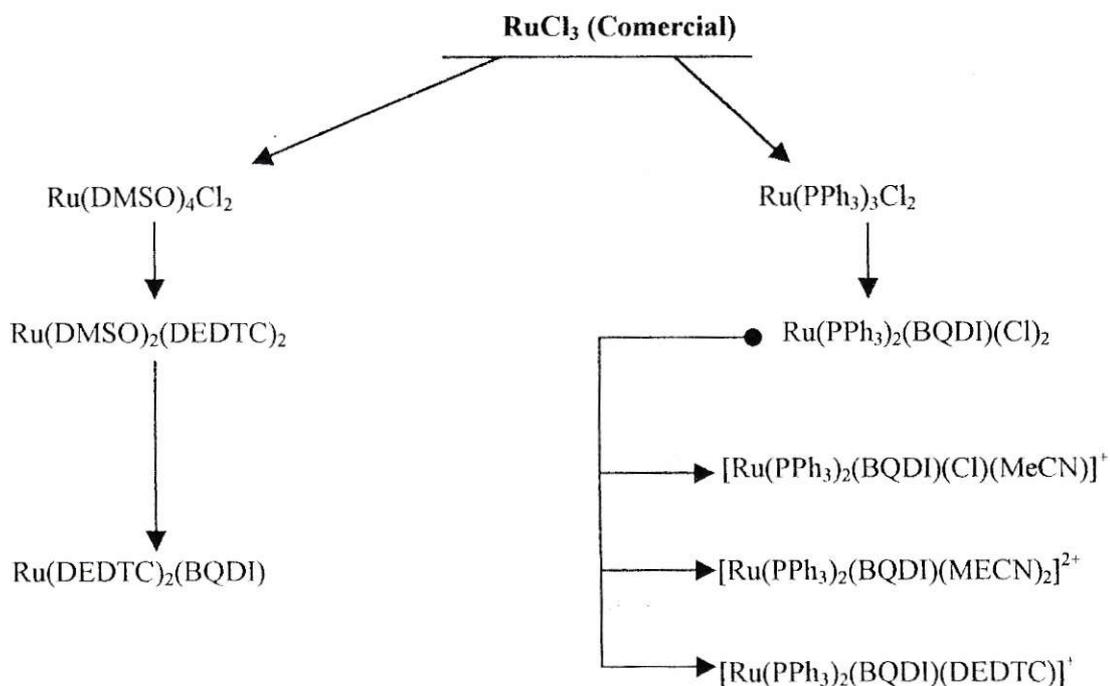
Los cálculos de porcentajes de contribución de los orbitales moleculares fueron obtenidos a partir de los archivos de salida de ZINDO/S utilizando el programa MOMIX [67].

La geometría optimizada para el complejo *2DEDTC* se obtuvo con ZINDO/1 y luego sus características espectroscópicas y de orbitales moleculares fueron obtenidas con ZINDO/S, cálculos de punto simple. Las geometrías optimizadas de los complejos

*2Cl*, *2MECN*, *MECNCl* y *DEDTC* se obtuvieron con ZINDO/1. Sin embargo para estos complejos los cálculos con ZINDO/S se obtuvieron tanto de sus geometrías optimizadas como a partir de sus estructuras cristalográficas.

### II.3.- Síntesis de los complejos

Todos los complejos se sintetizaron utilizando  $\text{RuCl}_3$  como sal precursora como se muestra en el esquema general de síntesis dado en la Figura II-1. Los complejos precursores *4DMSO*, *2DMSO*, *3PPh<sub>3</sub>* (este último es pentacoordinado), fueron obtenidos según métodos descritos en la literatura [65,66]. El resto de los complejos fueron obtenidos utilizando los métodos descritos en los siguientes puntos.



**Figura II-1** : Esquema General de Síntesis

### II.3.1.- Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , 2CL

En un balón de dos bocas de fondo redondo, 25 mL de etanol fueron burbujeados con nitrógeno por 25 minutos a temperatura ambiente. 0,1496 g (0,156 mmoles) de  $\text{PPh}_3$  fueron agregados manteniendo la agitación y la atmósfera de nitrógeno en el sistema por unos 15 minutos. 0,0168 g (0,156 mmoles) de *OPDA* fueron agregados rápidamente para evitar la entrada de oxígeno al sistema. La mezcla fue llevada a reflujo por dos horas y media, cuidando siempre que el burbujeo de nitrógeno no se detuviera. El curso de la reacción fue rastreado por espectroscopía electrónica de manera cualitativa. Al cabo de dos horas y media de reflujo la solución inicialmente de color café oscuro pasó a un color naranja pálido. El complejo obtenido es  $\text{Ru}(\text{OPDA})(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2$ . La solución se dejó enfriar a temperatura ambiente con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno. Una vez fría la solución, el sistema se deja en presencia de oxígeno y 5 gotas de solución acuosa de amoníaco concentrado fueron agregadas. Inmediatamente la solución se tornó violeta oscuro y se formó un abundante precipitado del mismo color, producto de la oxidación de la diamina a quinona. Al cabo de tres horas de agitación de la mezcla al aire, todo el sólido fue filtrado por succión en una frita y lavado con abundante éter etílico para arrastrar el etanol de la síntesis. Se dejó secar bajo corriente de aire. Posteriormente, el sólido amorfo fue secado a presión reducida en una pistola de Abderhalden sobre pentóxido de fósforo a 81°C. El rendimiento es de 75%.

### II.3.2.- Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{BQDI})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ , *MECNCL*

En un balón de fondo redondo se hizo una solución de 0,1725 g (0,21 mmoles) del complejo *2Cl* en 25 mL de acetonitrilo. Cuando todo el sólido se había disuelto, 0,0402 g (0,21 mmoles) de tetrafluorborato de plata fueron agregados. La mezcla se mantuvo bajo agitación, en sistema cerrado y en ausencia de luz, por 14 horas. Después de este tiempo, la mezcla fue filtrada por succión a través de una capa de Celite® para retener todo el cloruro de plata formado, obteniéndose una solución café. El Celite® fue lavado con dos pequeñas porciones de acetonitrilo. La solución madre fue llevada a sequedad en un evaporador rotatorio. Luego el sólido café obtenido fue disuelto en un mínimo de diclorometano, el complejo fue precipitado de la solución agregando abundante éter de petróleo. Se filtró en frita de vidrio por succión y se secó por corriente de aire. Rendimiento de 45%.

### II.3.3.- Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{BQDI})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]_2$ , *2MECN*

En un balón de fondo redondo 0,1809 g (0,23 mmoles) del complejo *2Cl* fueron disueltos en 25 mL de acetonitrilo. Cuando todo el sólido se había disuelto, 0,0923 g (0,47 mmoles) de tetrafluorborato de plata fueron agregados. La mezcla se mantuvo bajo agitación, en sistema cerrado y ausencia de luz, por 18 horas. Después de este tiempo, la mezcla fue filtrada por succión a través de una capa de Celite® para retener todo el cloruro de plata formado. El Celite® es lavado con dos pequeñas porciones de acetonitrilo y la solución madre fue llevada a sequedad en un evaporador rotatorio. Luego el sólido obtenido fue disuelto en un mínimo de diclorometano obteniéndose una

solución café con un poco de sólido, por lo cual fue nuevamente filtrada a través de Celite®. El complejo fue precipitado de la solución de diclorometano agregando abundante éter de petróleo. Se filtró por succión y se secó en corriente de aire. Rendimiento de 80%.

#### **II.3.4.- Síntesis del complejo [Ru (BQDI)(DEDTC)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Cl], DEDTC**

En un balón de fondo redondo 0,0807 g (0,21 mmoles) del complejo *2Cl* fueron disueltos en 25 mL de metanol. Cuando el sólido estaba totalmente disuelto, 0,0600 g (0,23 mmoles) de dietil-ditiocarbamato de plata fueron agregados. La mezcla se mantuvo bajo agitación, en sistema cerrado y en ausencia de luz, por 22 horas. Después de este tiempo, la mezcla fue filtrada por succión a través de una capa de Celite® para retener todo el cloruro de plata formado. El Celite® fue lavado con dos pequeñas porciones de metanol. La solución madre, de color violeta oscuro, fue llevada a sequedad en un evaporador rotatorio. Luego el sólido obtenido fue disuelto en un mínimo de cloroformo. Esta solución fue agregada sobre éter de petróleo para precipitar el complejo. El sólido amorfo violeta fue filtrado por succión y secado en corriente de aire. Rendimiento del 73%.

#### **II.3.5.- Síntesis del complejo [Ru (BQDI)(DEDTC)<sub>2</sub>], 2DEDTC**

En un balón de dos bocas 0,1651 g (0,3 mmoles) del complejo *2DMSO* fueron disueltos en 40 mL de cloroformo en frío y bajo corriente de nitrógeno. Una vez disuelto el complejo, 0,05 g (0,46 mmoles) de o-fenilendiamina fueron agregados a la solución.

La solución fue llevada a reflujó por 12 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Después de este tiempo, la solución fue enfriada a temperatura ambiente y evaporada a sequedad en evaporador rotatorio. El sólido obtenido fue redissuelto en etanol y agitado en presencia de oxígeno por 16 horas. La solución violeta obtenida es concentrada a presión reducida agregándose luego éter etílico para producir la precipitación de un sólido rojizo. El sólido obtenido fue secado a presión reducida en una pistola de Abderhalden sobre pentóxido de fósforo a 78°C por cinco horas. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  mostró la presencia de una mezcla, por lo que se recurrió a la separación de sus componentes por cromatografía de columna.

#### **II.3.5.1.- Separación cromatográfica de $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{DEDTC})_2]$**

Para realizar la cromatografía, se preparó una solución en acetonitrilo a partir del sólido obtenido y se efectuó una cromatografía de columna utilizando óxido de aluminio como fase estacionaria. La cromatografía dio tres fracciones diferentes, la primera de color amarillo, la segunda de color rojo y la tercera de color violeta. Los análisis posteriores indicaron que el complejo esperado correspondía a la fracción roja. Este complejo no fue aislado como sólido debido a la pequeña cantidad obtenida de la separación cromatográfica. Sólo fue posible caracterizarlo por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones, espectroscopía electrónica y voltametría cíclica.

#### II.4.- Obtención de monocristales para difracción de rayos-X

Para la obtención de cristales se utilizó el método de difusión lenta de solvente para todos los complejos. Se utilizaron tubos de vidrio de 1 cm de diámetro y 12 cm de largo, los cuales fueron herméticamente sellados. En la siguiente tabla se indican los solventes utilizados para la recristalización de cada complejo. Todos los cristales fueron obtenidos a temperatura ambiente y en ausencia de luz.

<b>Complejo</b>	<b>Solución de complejo</b>	<b>Solvente de difusión</b>
<b>2Cl</b>	diclorometano	metanol
<b>1MeCNCI</b>	diclorometano	metanol
<b>2MeCN</b>	diclorometano	hexano
<b>DEDTC</b>	diclorometano	hexano

**Tabla II-1:** Solventes utilizados para obtención de monocristales

## **Capítulo III**

### **CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS**

### III.1.- Geometrías de los complejos

Las geometrías de los cinco complejos sintetizados se muestran a continuación.

Las siguientes figuras son esquemáticas.

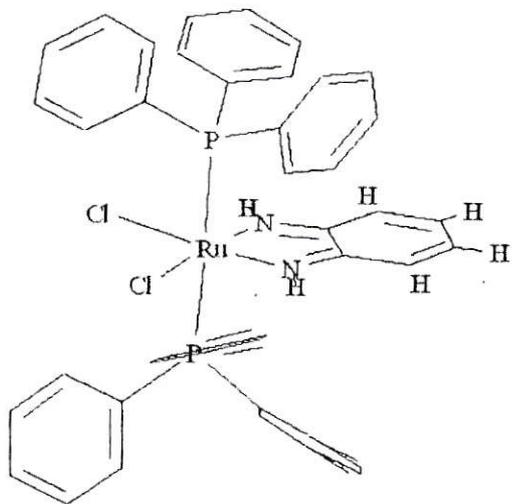


Figura III.1 : 2CL

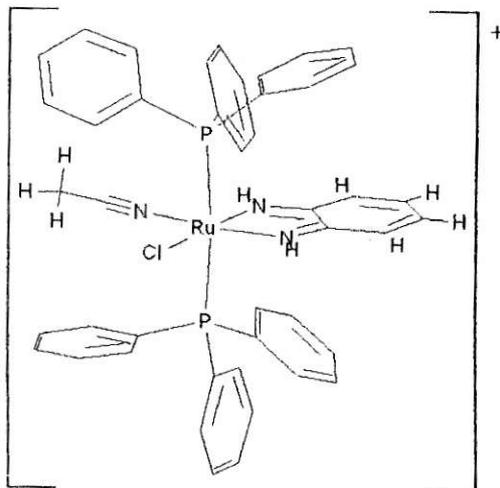


Figura III.2 : MECNCL

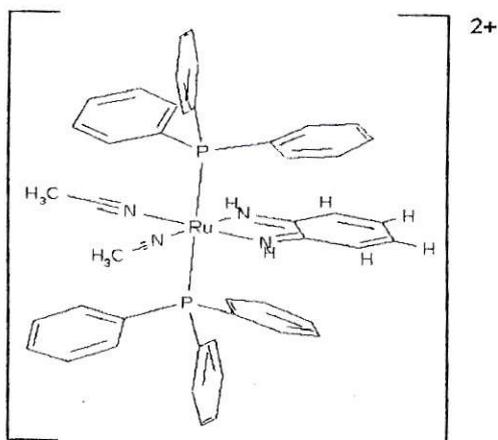


Figura III.3 : 2MeCN

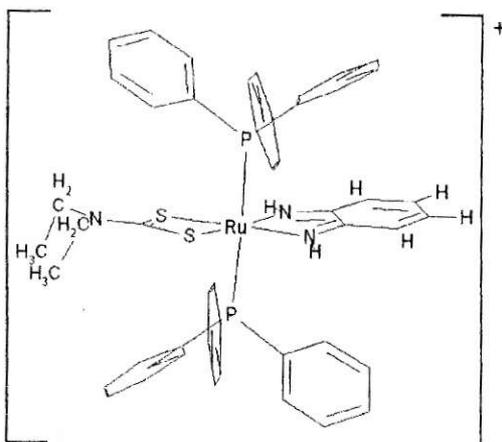


Figura III.4 : DEDTC

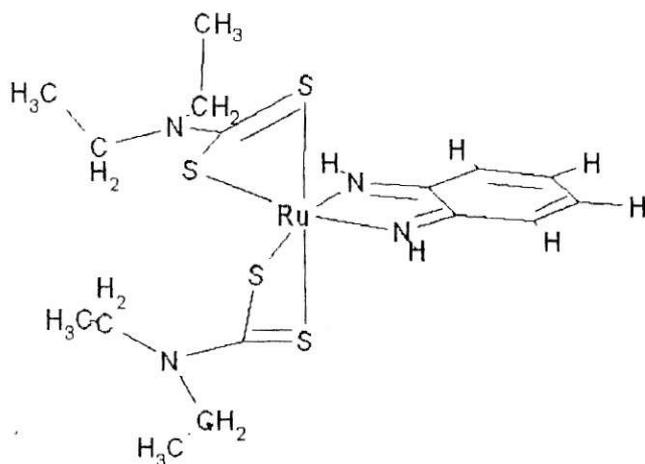


Figura III.5 : *2DEDTC*

### III.2.- Difracción de rayos X

Los resultados obtenidos de las difracciones de rayos X para los complejos *2CL*, *MECNCL*, *2MECN*, *DEDTC*, se detallan a continuación. No fue posible obtener cristales del complejo *2DEDTC*.

#### III.2.1.- Datos Cristalográficos. Características de los cristales.

Datos generales del cristal, celda unitaria, unidad asimétrica y características de las difracciones, se presentan a continuación.

Las coordenadas “XYZ” de los complejos presentados se encuentran en el *Apéndice III*.

**III.2.1.1.- Cis-trans-(o-benzoquinonadiimina-N,N')dicloro-bis(trifenilfosfina-P)rutenio(II) 1,33-metanol 0,33-diclorometano solvato (2CL)**

Fórmula:	[RuCl <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> P) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> )] 1,33 CH <sub>3</sub> OH•0,33CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
PM :	873,67 g/mol
Sistema Cristalino:	Monoclínico
Grupo espacial:	C2/c
a = 47,7171(11) Å	α = 90°
b = 10,3463(2) Å	β = 133,694(8) °
c = 33,7261(8) Å	γ = 90°
Volumen del cristal	12.038,9(5) Å <sup>3</sup>
Z :	12
Tamaño del cristal:	0,35 * 0,26 * 0,24 mm <sup>3</sup>
Color, forma:	púrpura, prisma
Temperatura experimento	150,0(1) K
S	0,991
R(F)	0,041
ωR(F <sup>2</sup> )	0,106

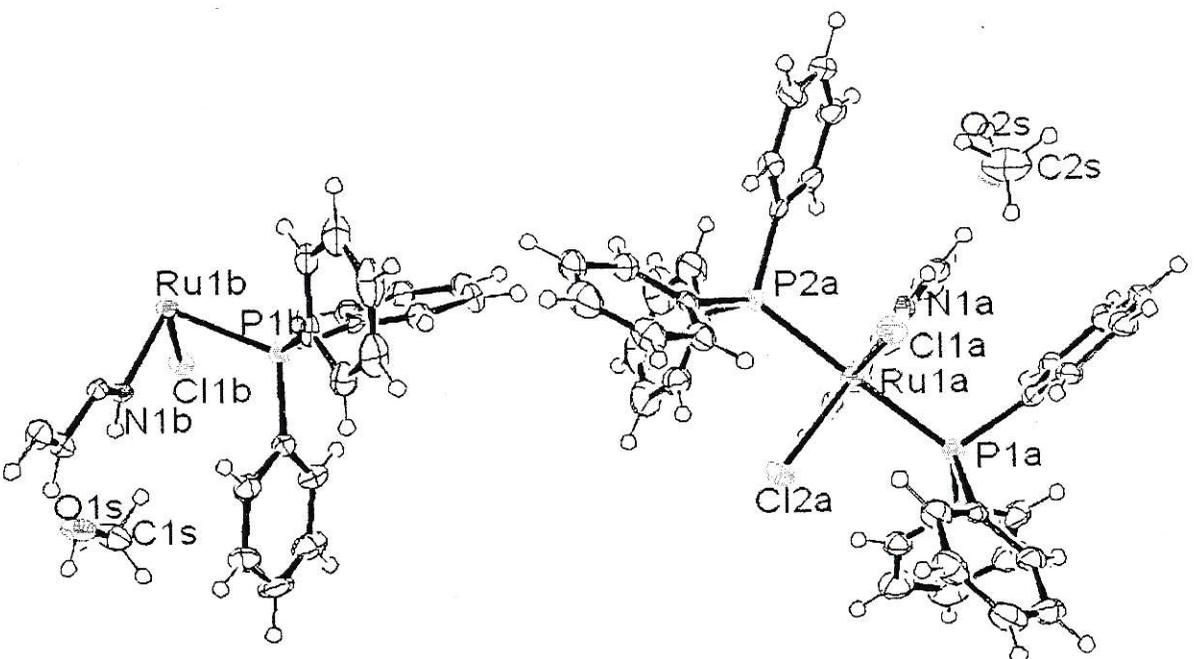


Figura III.6.- Unidad asimétrica (elipsoides a 50% de probabilidad) de *2Cl*.

**III.2.1.2.-Hexafluorofosfato de (acetonitrilo-N)(o-benzoquinonadiimina-N,N')cloro-trans-bis(trifenilfosfina-P)rutenio(II) 0,25-hidrato (MECNCL)**

Fórmula:	[RuCl(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N)(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> )(C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> P) <sub>2</sub> ] PF <sub>6</sub> • 0,25 H <sub>2</sub> O
PM:	957,72 g/mol
Sistema cristalino:	Monoclínico
Grupo espacial:	P2 <sub>1</sub> /c
a = 24,2211(8) Å	α = 90°
b = 10,6752(4) Å	β = 107,747(2) °
c = 35,1913(12) Å	γ = 90°
Volumen del cristal:	8.666,2(5) Å <sup>3</sup>
Z :	8
Tamaño del cristal:	0,17 • 0,09 • 0,04 mm <sup>3</sup>
Color, forma:	púrpura, agujas muy finas
Temperatura experimento	150(2) K
S	0,875
R(F)	0,056
ωR(F <sup>2</sup> )	0,118

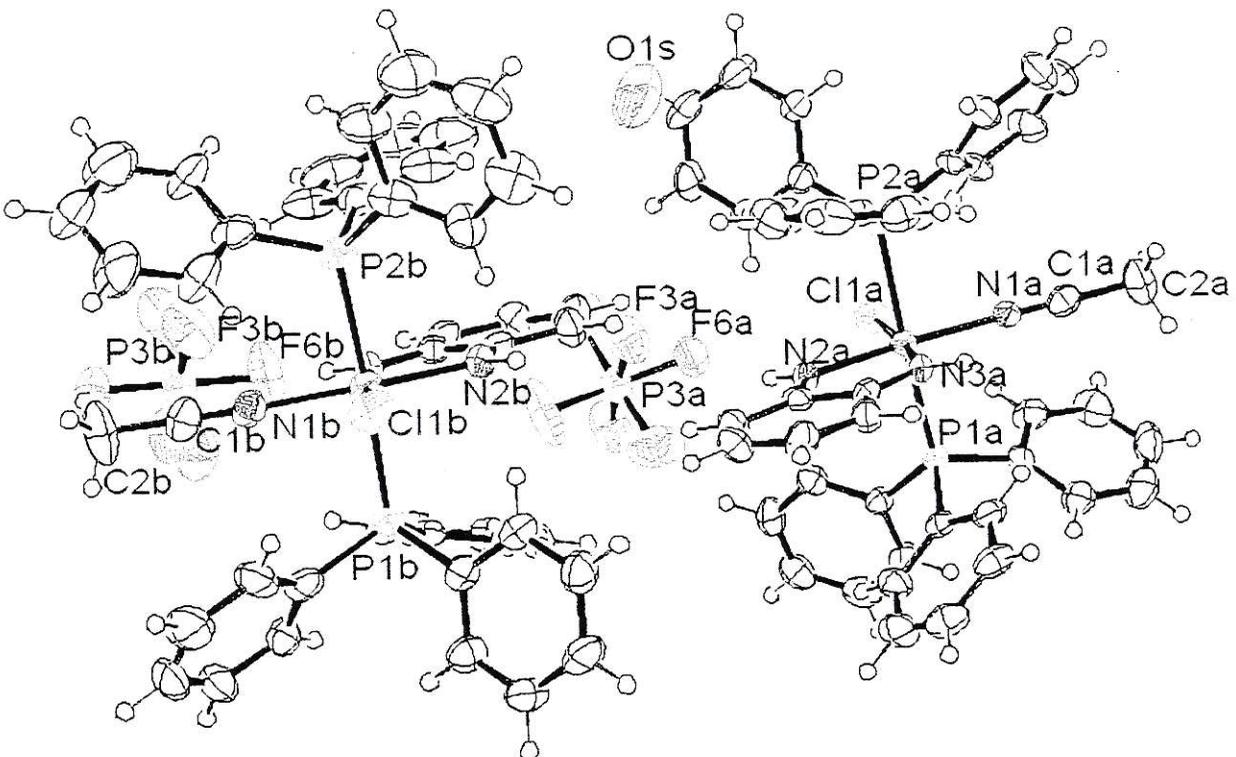


Figura III.7.- Unidad asimétrica (elipsoides a 50% de probabilidad) de *MECNCL*.

**III.2.1.3.- Hexafluorofosfato de bis(acetonitrilo-N)(o-benzoquinonadiimina-N,N')-  
trans-bis(trifenilfosfina-P)rutenio(II) metanol-solvato (2MeCN)**

Fórmula:	[Ru(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> )(C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> P) <sub>2</sub> ] [PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · CH <sub>4</sub> O	
PM:	1135,83 g/mol	
Sistema cristalino:	Ortorómbico	
Grupo espacial:	Aba2	
a =	19,0603(5) Å	α = 90°
b =	16,5960(4) Å	β = 90 °
c =	15,4192(3) Å	γ = 90°
Volumen del cristal:	4.877,5(2) Å <sup>3</sup>	
Z:	4	
Tamaño del cristal:	0,39 * 0,38 * 0,31 mm <sup>3</sup>	
Color, forma:	púrpura, agujas muy finas	
Temperatura experimento	100,0(1) K	
S	1,068	
R(F)	0,027	
ωR(F <sup>2</sup> )	0,073	

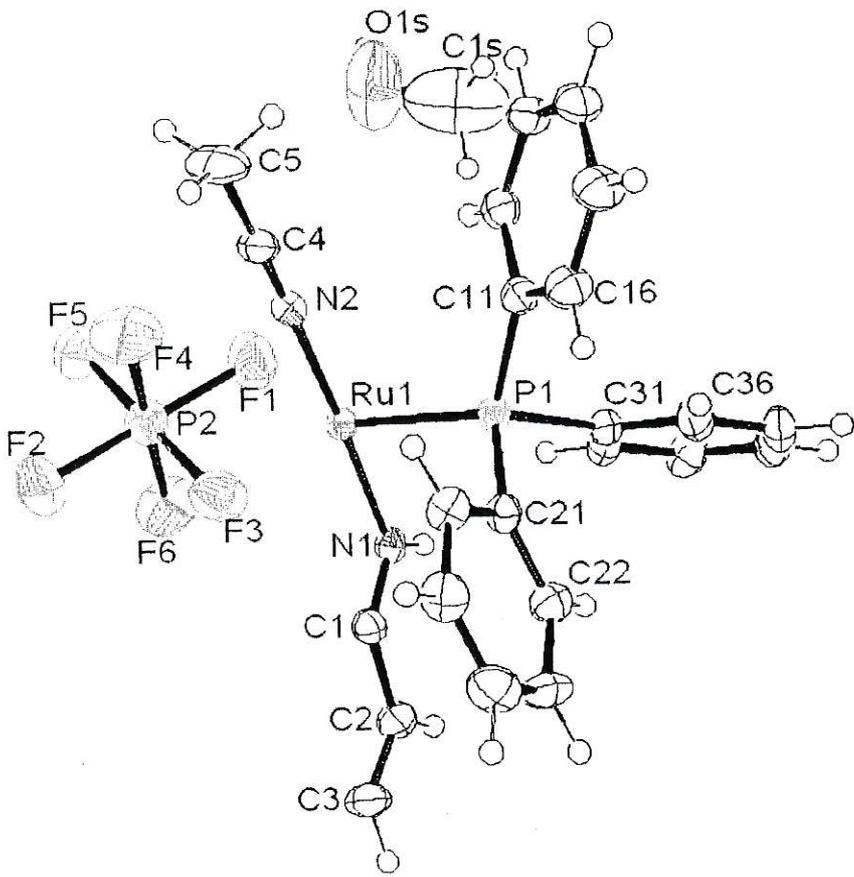


Figura III.8.- Unidad asimétrica (elipsoides a 50% de probabilidad) de 2MECN

**III.2.1.4.- Cloruro de (o-benzoquinonadiimina-N,N')(dietilditiocarbamato-S,S')-trans-(trifenilfosfina-P)rutenio(II) 0,5-hexano solvato (DEDTC)**

Fórmula:	$[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2)(\{\text{C}_2\text{H}_5\}_2\text{NCS}_2)(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})_2] \text{Cl} \cdot 0,5 \text{ C}_6\text{H}_{14}$
PM:	958,53 g/mol
Sistema cristalino:	Monoclínico
Grupo espacial:	$P2_1/c$
a = 11,6970(19) Å	$\alpha = 90^\circ$
b = 16,557(2) Å	$\beta = 91,809(7)^\circ$
c = 23,915(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen del cristal:	4.629,2(12) Å <sup>3</sup>
Z:	4
Tamaño del cristal:	0,35 * 0,30 * 0,25 mm <sup>3</sup>
Color, forma:	púrpura, agujas muy finas
Temperatura experimento:	100(1) K
S	0,921
R(F)	0,036
$\omega R(F^2)$	0,113

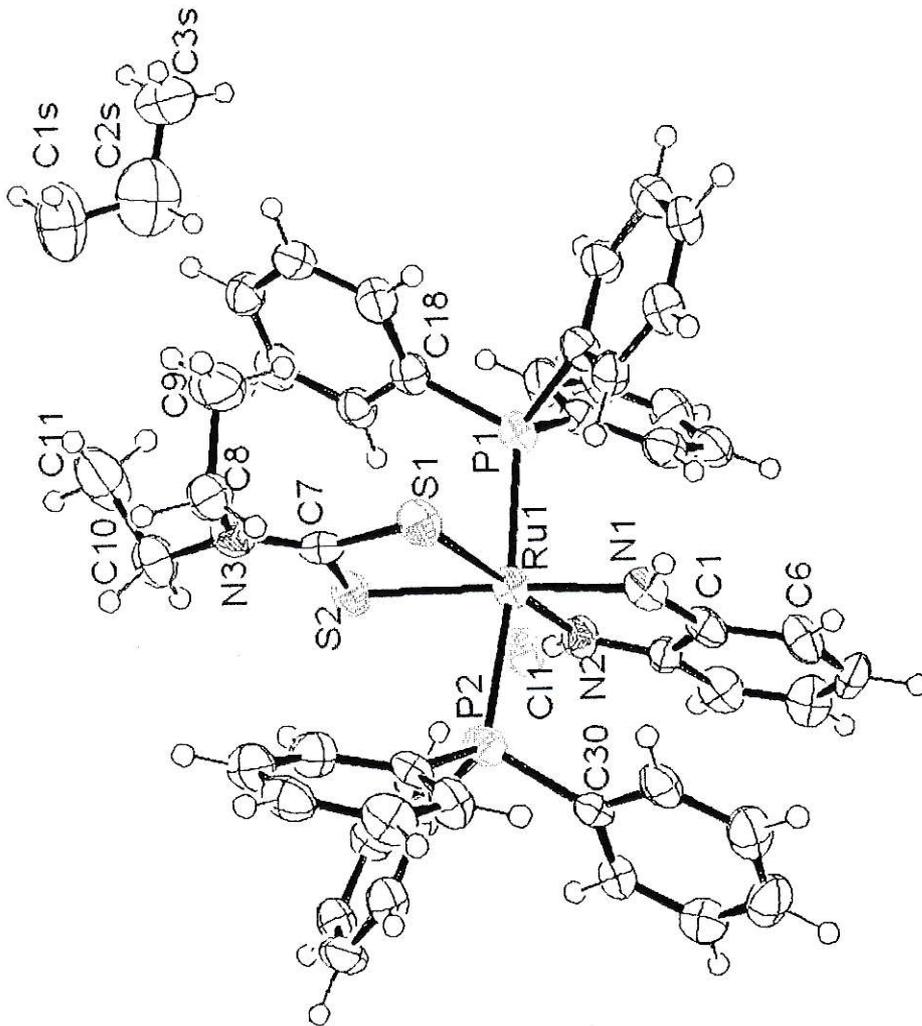


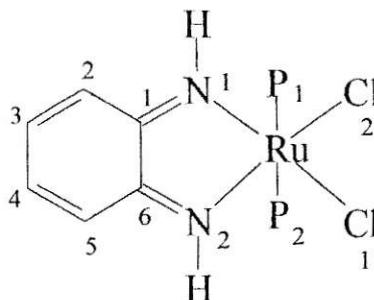
Figura III.9.- Unidad asimétrica (elipsoides a 50% de probabilidad) de *DEDTC*

### III.2.2.- Longitudes y ángulos de enlace

Las longitudes y ángulos de enlace que se entregan son los de mayor relevancia para la discusión de resultados. Las longitudes de enlace están dadas en Angstrom y los ángulos de enlace en grados. Los valores entre paréntesis corresponden a los valores de desviación estándar.

#### III.2.2.1.- Complejo 2CL

El siguiente esquema muestra la numeración utilizada en el complejo. La unidad asimétrica está formada por 2 moléculas de complejo (A y B)



#### Molécula A

Ru-Cl <sub>1</sub>	Ru-Cl <sub>2</sub>	Ru-N <sub>1</sub>	Ru-N <sub>2</sub>	Ru-P <sub>1</sub>	Ru-P <sub>2</sub>	N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	N <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>
2,4372(9)	2,4389(9)	1,979(3)	1,974(3)	2,3976(9)	2,4042(9)	1,322(4)	1,318(4)

#### Molécula B

Ru-Cl <sub>1</sub>	Ru-Cl <sub>2</sub>	Ru-N <sub>1</sub>	Ru-N <sub>2</sub>	Ru-P <sub>1</sub>	Ru-P <sub>2</sub>	N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	N <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>
2,4440(9)	2,4440(9)	1,985(3)	1,985(3)	2,3996(9)	2,3996(9)	1,321(4)	1,321(4)

*Molécula A*

C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>
1,445(5)	1,424(5)	1,356(5)	1,422(6)	1,358(5)	1,431(5)

*Molécula B*

C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>
1,444(7)	1,422(4)	1,354(5)	1,427(8)	1,354(5)	1,422(4)

**Ángulos**

*Molécula A*

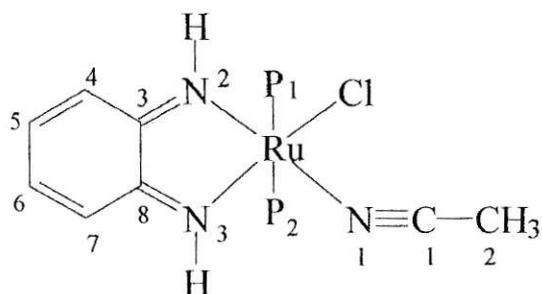
Cl <sub>1</sub> -Ru-Cl <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> -Ru-P <sub>2</sub>	N <sub>1</sub> -Ru-N <sub>2</sub>	N <sub>1</sub> -Ru-Cl <sub>1</sub>	N <sub>1</sub> -Ru-Cl <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -Ru-Cl <sub>1</sub>	N <sub>2</sub> -Ru-Cl <sub>2</sub>
97,31(3)	176,30(3)	77,78(12)	169,51(9)	93,16(9)	91,74(8)	170,83(8)

*Molécula B*

Cl <sub>1</sub> -Ru-Cl <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> -Ru-P <sub>2</sub>	N <sub>1</sub> -Ru-N <sub>2</sub>	N <sub>1</sub> -Ru-Cl <sub>1</sub>	N <sub>1</sub> -Ru-Cl <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -Ru-Cl <sub>1</sub>	N <sub>2</sub> -Ru-Cl <sub>2</sub>
97,81(4)	175,04(4)	78,19(16)	170,15(8)	92,01(8)	92,01(8)	170,15(8)

### III.2.2.2.- Complejo *MeCNCL*

El siguiente esquema muestra la numeración utilizada en el complejo.



#### *Molécula A*

Ru-Cl	Ru-N <sub>1</sub>	Ru-N <sub>2</sub>	Ru-N <sub>3</sub>	Ru-P <sub>1</sub>	Ru-P <sub>2</sub>	N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>
2,4280(15)	2,044(5)	2,015(4)	1,971(4)	2,4092(15)	2,3937(15)	1,110(7)	1,479(8)

#### *Molécula B*

Ru-Cl	Ru-N <sub>1</sub>	Ru-N <sub>2</sub>	Ru-N <sub>3</sub>	Ru-P <sub>1</sub>	Ru-P <sub>2</sub>	N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>
2,4295(16)	2,029(5)	2,030(4)	1,958(4)	2,3899(15)	2,3897(16)	1,135(7)	1,468(8)

#### *Molécula A*

C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> -C <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	N <sub>3</sub> -C <sub>8</sub>
1,427(7)	1,357(8)	1,413(8)	1,348(7)	1,425(7)	1,461(7)	1,314(6)	1,299(6)

#### *Molécula B*

C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> -C <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	N <sub>3</sub> -C <sub>8</sub>
1,425(8)	1,323(8)	1,428(8)	1,355(7)	1,423(7)	1,442(7)	1,323(7)	1,315(6)

## Ángulos

### *Molécula A*

---

N <sub>2</sub> -Ru-N <sub>3</sub>	Cl-Ru-N <sub>1</sub>	Cl-Ru-N <sub>2</sub>	Cl-Ru-N <sub>3</sub>	P <sub>1</sub> -Ru-P <sub>2</sub>	Ru-N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	N <sub>2</sub> -Ru-N <sub>1</sub>	N <sub>3</sub> -Ru-N <sub>1</sub>
77,08(18)	92,75(14)	98,08(14)	175,11(14)	173,64(6)	173,7(5)	169,18(18)	92,1(18)

---

### *Molécula B*

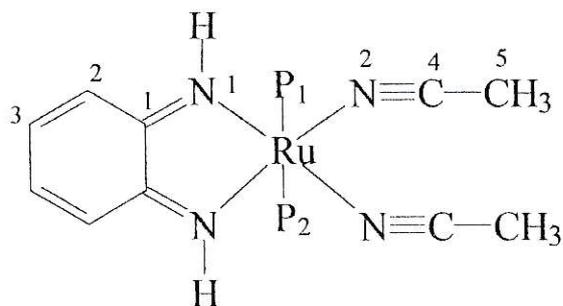
---

N <sub>2</sub> -Ru-N <sub>3</sub>	Cl-Ru-N <sub>1</sub>	Cl-Ru-N <sub>2</sub>	Cl-Ru-N <sub>3</sub>	P <sub>1</sub> -Ru-P <sub>2</sub>	Ru-N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	N <sub>2</sub> -Ru-N <sub>1</sub>	N <sub>3</sub> -Ru-N <sub>1</sub>
76,9(2)	91,94(15)	99,55(15)	176,42(15)	175,57(6)	175,3(5)	168,5(2)	91,64(19)

---

### III.2.2.3.- Complejo 2MeCN

El siguiente esquema muestra la numeración utilizada en el complejo. La unidad asimétrica está formada por media molécula de complejo, es decir existe un plano de simetría que divide a la molécula de complejo por la mitad.



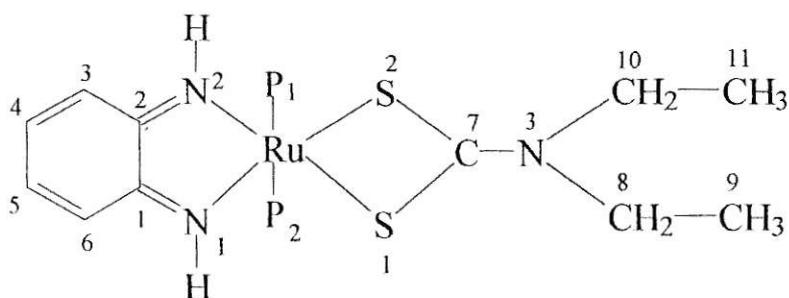
Ru-N <sub>2</sub>	Ru-N <sub>1</sub>	Ru-P	N <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>
2,051(3)	2,011(3)	2,4071(5)	1,141(4)	1,450(4)
N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>
1,308(4)	1,435(4)	1,354(5)	1,444(7)	1,457(5)

### Ángulos

N <sub>2</sub> -Ru-N <sub>2</sub>	N <sub>1</sub> -Ru-N <sub>1</sub>	N <sub>1</sub> -Ru-N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	P <sub>1</sub> -Ru-P <sub>1</sub>	Ru-N <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>
94,39(15)	77,63(15)	94,05(10)	179,6(4)	179,22(5)	173,7(3)

### III.2.2.4.- Complejo *DEDTC*

El siguiente esquema muestra la numeración utilizada en el complejo.



Ru-N <sub>1</sub>	Ru-N <sub>2</sub>	Ru-P <sub>1</sub>	Ru-P <sub>2</sub>	Ru-S <sub>1</sub>	Ru-S <sub>2</sub>
2,036(4)	2,020(5)	2,3773(17)	2,3868(17)	2,4150(17)	2,4158(15)

N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>
1,299(6)	1,303(6)	1,458(7)	1,422(8)	1,348(7)	1,443(7)

C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	S <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	S <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> -N <sub>3</sub>
1,354(7)	1,415(7)	1,704(6)	1,729(6)	1,332(7)

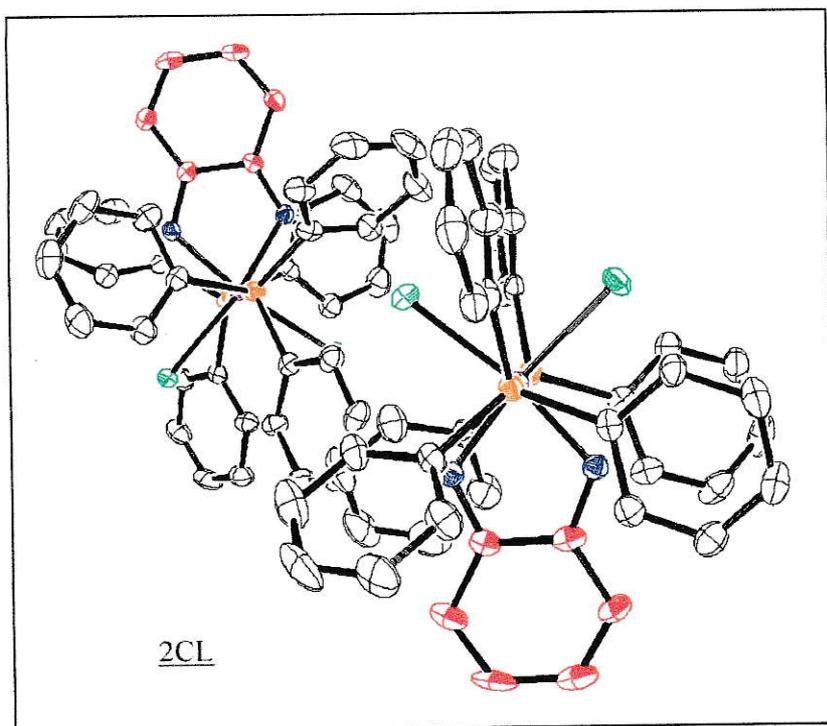
## Ángulos

N <sub>1</sub> -Ru-N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub> -Ru-S <sub>2</sub>	S <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> -S <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> -Ru-P <sub>2</sub>	S <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> -N <sub>3</sub>
75,79(18)	72,21(5)	112,0(4)	173,49(6)	125,5(4)

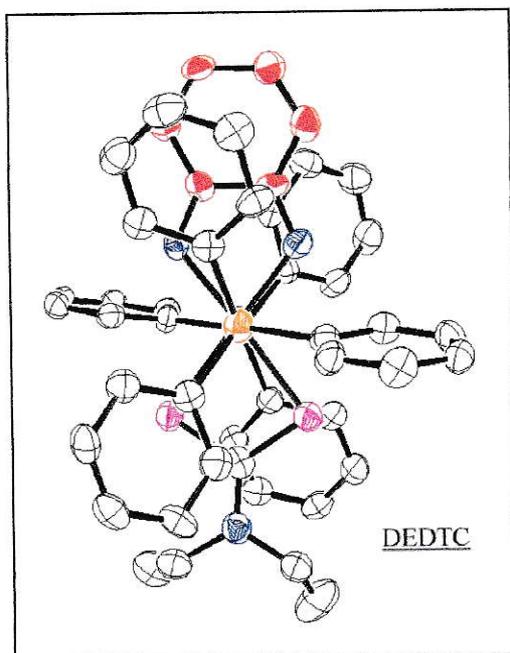
S <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> -N <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> -Ru-S <sub>2</sub>	N <sub>1</sub> -Ru-S <sub>1</sub>	C <sub>7</sub> -S <sub>2</sub> -Ru	C <sub>7</sub> -S <sub>1</sub> -Ru
122,4(4)	106,57(13)	105,48(14)	88,1(2)	87,6(2)

### III.2.3.- Discusión Comparativa

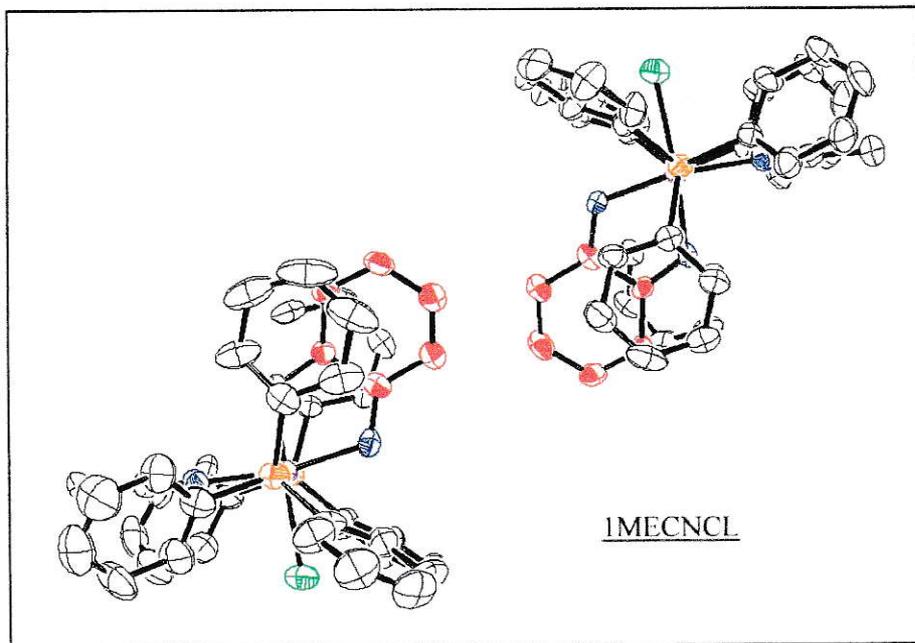
Las siguientes figuras son vistas de los complejos a través del enlace P-Ru-P. Estos complejos mostraron efectos de cambio de color, según la forma de precipitación utilizada, es decir, rapidez, temperatura y solvente utilizado [89]. Esto podría indicar diferentes formas de empaquetamiento que producen cambios en las absorciones en el espectro electrónico. Por este motivo es interesante analizar las posiciones de los grupos fenilo en el empaquetamiento cristalino. Es posible observar en las cuatro estructuras cristalinas que para los complejos *2CL* y *MECNCL* (Figuras III.10 y III.14 respectivamente) los grupos trifenilfosfina se encuentran eclipsados entre sí. Para los complejos *DEDTC* y *2MECN* (Figuras III.11 y III.13 respectivamente) los grupos trifenilfosfina se encuentran alternados. Sin embargo, en ningún caso se observa un anillo bencénico de las trifenilfosfinas eclipsado con el anillo de la quinona. En las cuatro estructuras se puede apreciar que uno de los fenilos de cada trifenilfosfina se encuentra perpendicular al plano formado por la quinona. Esta distribución espacial de los anillos fenilo, podría indicar alguna interacción preferencial de las nubes  $\pi$  de los fenilos, con el anillo de la quinona.



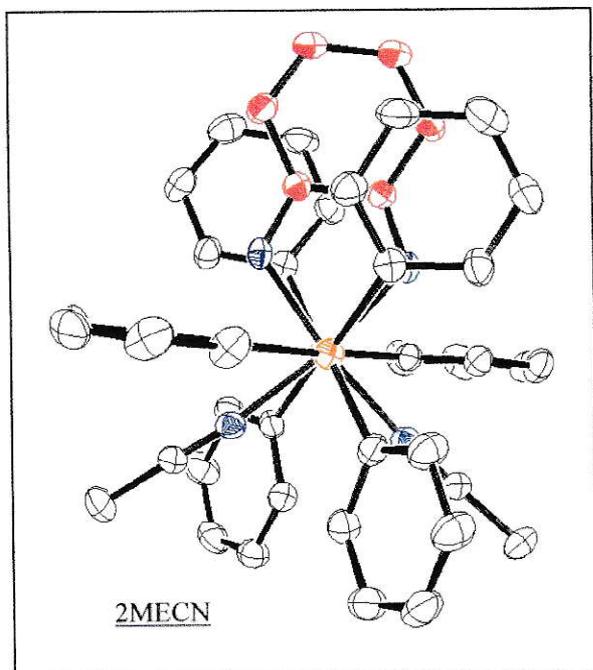
**Figura III.10.-:** Vista a través de enlace P-Ru-P para complejo *2CL*. Carbonos anillo BQDI en rojo.



**Figura III.11.-:** Vista a través de enlace P-Ru-P para complejo *DEDTC*. Carbonos anillo BQDI en rojo.



**Figura III.12.-:** Vista a través de enlace P-Ru-P para complejo *MECNCL*. Carbonos anillo BQDI en rojo.



**Figura III.13.-:** Vista a través de enlace P-Ru-P para complejo *2MECN*. Carbonos anillo BQDI en rojo.

Las distancias de enlace y los ángulos de enlace están dentro de los valores esperados según datos de literatura para especies similares. Para los grupos trifenilfosfina se han reportado distancias de enlace Ru-P del orden de 2,38 Å [69]. En los cuatro complejos mostrados en esta sección, las distancias más cortas Ru-P se observan para el complejo *DEDTC* (Ru-P = 2,3773(17) y 2,3868(17) Å). Se ha informado en literatura que para un complejo de rutenio con dos trifenilfosfinas en posición trans {bis-1,3-diariltriazénido-bis-trifenilfosfina rutenio (II) y bis-1,3-diariltriazénido-bis-trifenilfosfina rutenio (III)}, cuando el metal está en estado de oxidación +2 la distancia de enlace Ru-P es aproximadamente 0,07 Å menor que en el mismo complejo con rutenio en estado de oxidación +3. Los autores explican este hecho por un mayor efecto de retrodonación Ru-P  $4d\pi-3d\pi$  [70]. Se ha informado de un complejo similar al *2CL*,  $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  [71] donde la distancia de enlace Ru-P es del orden de 2,425 Å, distancia mayor a las de los complejos de esta tesis. Sobre la base de retrodonación, en este caso una mayor distancia de enlace implicaría que el átomo de rutenio no se encuentra rico en densidad electrónica. Los grupos CO son bastante electrón aceptor.

Las distancias Ru-Cl también se encuentran dentro de los valores informados para complejos similares [71,72].

Para el grupo BQDI existen varios artículos que informan distancias de enlace para complejos de rutenio (II) con este ligando [39,73,74] y análogos de cromo (III) [75] de hierro (III) [46] y cobalto (II) [45] en los cuales se describen los complejos con BQDI pero no queda claro en que estado de oxidación está la quinona. Hay una serie de

trabajos publicados los cuales realizan un estudio de las estructuras cristalinas de varios complejos con quinonas para determinar en estado de oxidación real en que se encuentran. Los autores indican que estos ligandos no están en uno de sus estados de oxidación “localizados” sino más bien son una mezcla de ellos [40,41]; en este caso una forma entre quinona y semiquinona.

Respecto del empaquetamiento en las celdas unitarias, se ha encontrado que los cuatro complejos muestran enlace por puente de hidrógeno a los protones N-H de la quinona; en el complejo *2CL* existen 2 moléculas diferentes de complejo, en una de ellas, la distancia H(NH)-O(metanol) es de 2,44 Å y en la segunda molécula es de 2,17 Å, lo que indica una asociación por puente de hidrógeno. En el complejo *MECNCL* se observa que para una de las moléculas, uno de los fluoruros del anión hexafluorofosfato se encuentra a 2,47 Å del protón N-H y en la segunda molécula de complejo, el anión está a 2,35 Å del protón N-H. Es interesante hacer notar que en una de las moléculas el anión se encuentra asociado al N-H del lado del acetonitrilo y en la otra molécula en el lado del cloruro. En el complejo *2MECN* el anión hexafluorofosfato también está asociado por puente de hidrógeno al protón N-H con una distancia de 2,21 Å. La molécula de metanol se encuentra entre los dos grupos acetonitrilo. Para el complejo *DEDTC* el ion cloruro, el contraión, se encuentra a una distancia de 2,35 Å de uno de los protones N-H de la quinona. Además cabe hacer notar que la molécula de hexano se encuentra cerca de los fenilos y no de la cadena alifática de los grupos dietilditiocarbamato.

### III.3.- Espectroscopía Infrarrojo

En los cuatro complejos estudiados por espectroscopía de infrarrojo (*2CL*, *2MECN*, *MECNCL*, *DEDTC*) se tienen los grupos trifenilfosfina y o-benzoquinonadiimina en común. Para la asignación de las bandas más comunes de grupos orgánicos se utilizaron datos ya publicados [39, 77, 78, 79]. Todas las asignaciones se encuentran en la Tabla III.1.

En los complejos *2MECN*, *2CL*, *DEDTC* se encontró una banda de estiramiento N-H en 3246, 3281 y 3200  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente y para el complejo *MECNCL* dos bandas de estiramiento N-H en 3300 y 3268  $\text{cm}^{-1}$ . Esto se debería al efecto *trans* producido por dos ligantes diferentes en el mismo plano de la *BQDI* traduciéndose en una diferenciación en la densidad electrónica sobre el enlace N-H y por ende, convirtiéndolos en dos grupos diferenciables. En los otros complejos en los cuales ambos ligantes *trans* a los grupos N-H son químicamente iguales se observa una sola señal de estiramiento para el grupo N-H. Se han informado otros complejos de rutenio con el ligante *BQDI*, que presentan una banda de estiramiento N-H entre 3280 – 3290  $\text{cm}^{-1}$  [39] y dos bandas asignadas al estiramiento N-H en 3340 y 3310  $\text{cm}^{-1}$  [76].

La banda de estiramiento P-fenilo de acuerdo con datos de literatura, ha sido asignada en 1092  $\text{cm}^{-1}$  [79]. Para los complejos estudiados se encuentra una banda intensa entre 1094 y 1084  $\text{cm}^{-1}$  como se puede apreciar en la figura III-14.

Los complejos *2MECN* y *MECNCL* tienen tetrafluorborato como contraion. El estiramiento B-F se presenta como una banda ancha en 1070  $\text{cm}^{-1}$  para *2MECN* y en 1063  $\text{cm}^{-1}$  para *MECNCL*.

<b>COMPLEJOS</b>				
<b>2CL</b>	<b>DEDTC</b>	<b>2MECN</b>	<b>MECNCL</b>	<b>Asignación</b>
3443 vs br 3425 vs br	3443 s br 3423 s br	3443 vs br 3431 vs br	3443 s br 3425 s br	v OH (H <sub>2</sub> O)
3281 ms	3200 vvw	3246 ms	3300 w 3268 ms	v N-H
3057 s 3024 vw	3051 s 3020 vw	3059 ms 3022 vw	3057 s 3024 vw	v C-H (Ph & BQDI)
	2932 w 2874 vw	2934 w 2885 vw		v C-H (CH <sub>3</sub> )
			2287	v C≡N
1618 w br	1625 w br	1624 w br	1626 w br	δ OH (H <sub>2</sub> O)
1587 vw 1572 vw 1526 w 1481 ms 1454 vw 1435 s	1587 vw 1572 vw 1483 vw 1456 w 1433 vs	1574 vw 1528 sh 1481 ms 1462 w 1435 ms	1587 vw 1572 vw 1528 w 1481 ms 1458 w 1435 ms	v CC (Ph & BQDI)
1367 ms	1379 ms	1392 ms	1381 ms 1367sh,w	v CN (BQDI)
1333 vw 1315 vw	1306 w		1320 w 1304 w	v BQDI-NH
	1499 s 1360 w 1211 w 1275 ms			v N-C-S v C-N(Et) <sub>2</sub>
		1070 vw br	1063 w	v B-F
1094 s	1092 s	1084 vs br	1094 s br	v P-Ph
1028 vw 1000 vw	1028 vw 1000 w	1040 vw 1000 w	1035 w 997 w	δ C-H (Ph & BQDI)
847 vw 745 ms 696 vs 571 w 523 vs	849 w 746 ms 696 vs 565 w 521 vs	853 vw 748 ms 696 s 568 w 515 vs	868 w 748 s 696 vs 572 w 520 vs	ρ C-H (Ph & BQDI)
456 w br 256 ms			460 w br 257 w	v Ru-Cl
650 vvw	608 w	620 w	627 w	δ C-N-Ru
496 s	493 w	501 ms	499 vs	δ C-N (BQDI)
442 w br		447 m br	442 w br	Ph. & BQDI χ
		424 w	427 w br	δ C-C≡N
	411 w			v Ru-S χ N-CS-Ru
		345 w	342 w	δ C-CN-Ru
280 w	280 w	284 w	280 w	v Ru-P
247 ms 226 ms	249 vw 231 vw	236 vw 221 vw	233 vvw 221 vw	δ N-Ru-N (BQDI)

**Tabla III.1.-** Abreviaturas:

Ph, fenilo; BQDI, o-benzoquinonadiimina; w, débil; vw, muy débil; vvw, muy muy débil; m, mediano; s, intenso; ms, medianamente intenso; br, ancho; sh, hombro; χ, deformación de anillo fuera del plano.

Las bandas de intensidad variable en la zona de 1040 a 947  $\text{cm}^{-1}$  han sido asignadas a deformaciones C-H en todos los complejos.

El complejo *DEDTC* muestra cuatro bandas, marcadas con doble flecha, en la región entre 1500 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  (Figura III-15) las que han sido asignadas al estiramiento C-N y/o estiramiento del fragmento NCS, ambos del grupo dietilditiocarbamato, ya que estas bandas no se repiten el resto de los complejos.

Para el fragmento  $\text{C}\equiv\text{N}$  en los complejos que contienen acetonitrilo (*MECNCL* y *2MECN*) se espera una banda débil alrededor de 2300  $\text{cm}^{-1}$  según datos publicados [80]. Los espectros de los complejos estudiados muestran bandas muy débiles en la zona de 2300  $\text{cm}^{-1}$ . El complejo *MECNCL* muestra una banda muy débil en 2287 (Figura III-16) la que fue asignada al estiramiento del fragmento  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Por otro lado, el efecto de la coordinación de los grupos acetonitrilo en el complejo *2MECN* podría estar debilitando el carácter de triple enlace, reduciendo su frecuencia de vibración hasta 1600  $\text{cm}^{-1}$ . En esta zona se encuentra además, la banda de estiramiento asimétrico del agua, lo que hace imposible la asignación de la banda de estiramiento  $\text{C}\equiv\text{N}$ . En el complejo *MECNCL*, a diferencia del *2MECN*, el otro ligante en el plano de la *BQDI* y el acetonitrilo, es un cloruro. Este ligante es electrón donador, lo que probablemente no permite la pérdida parcial de carácter de triple enlace al acetonitrilo y por ende sólo este complejo muestra la banda de estiramiento  $\text{C}\equiv\text{N}$  en la zona de 2300  $\text{cm}^{-1}$ .

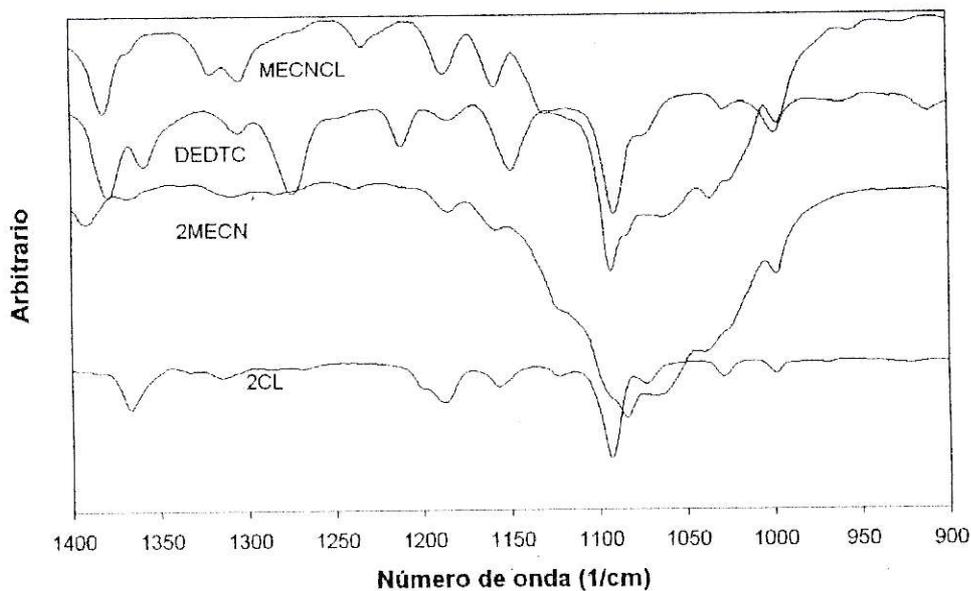


Figura III.14.-Espectro FTIR de cuatro complejos en la zona entre 1400 y 900  $\text{cm}^{-1}$ .

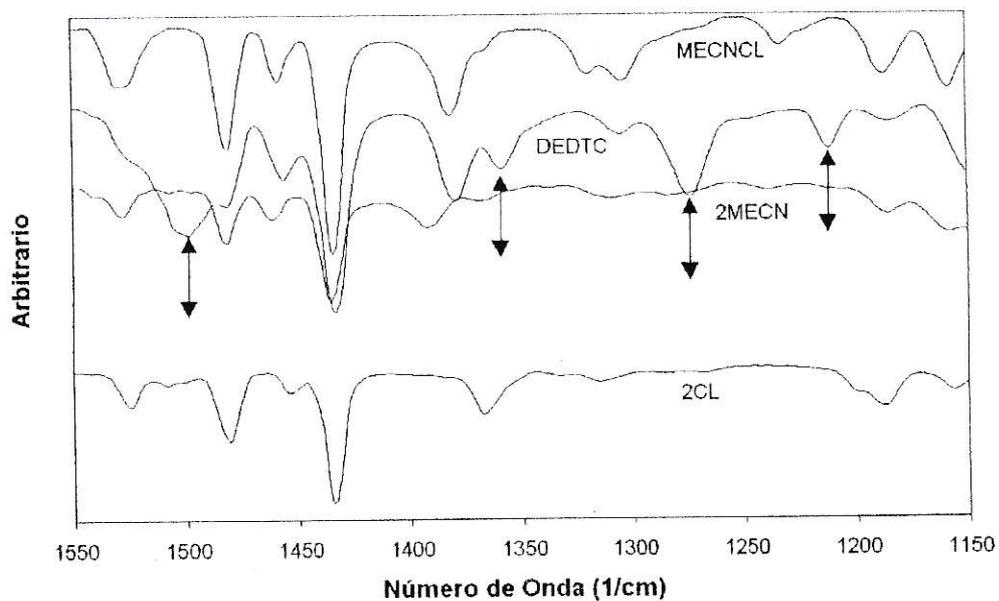
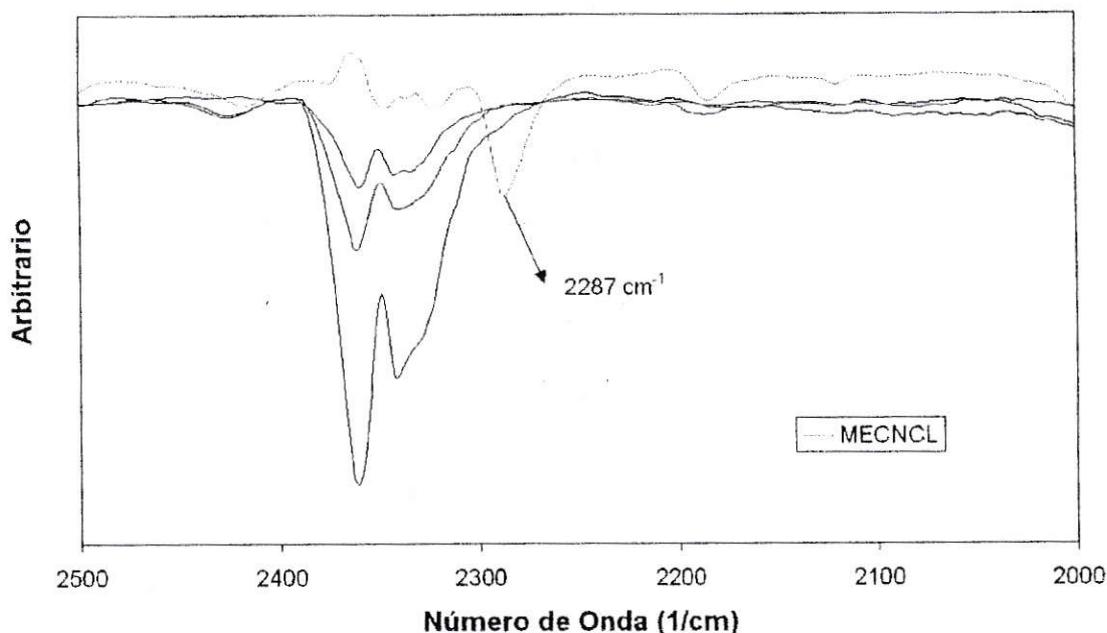


Figura III.15.-Espectro FTIR de cuatro complejos en la zona entre 1550 y 1150  $\text{cm}^{-1}$ . Las flechas dobles indican la posición de las bandas asignadas al estiramiento del fragmento NCS.



**Figura III.16.**-Espectros FTIR de cuatro complejos en la zona entre 2500 y 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Para el fragmento C=N de la *BQDI* se espera una absorción en la región comprendida entre 1400 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  de acuerdo con datos de literatura [74]. Las bandas asignadas a la vibración C=N aparecen en la zona entre 1392 y 1367  $\text{cm}^{-1}$  para los cuatro complejos. Las bandas de estiramiento C=C deberían aparecer en la misma zona, por lo tanto, para asignar las bandas C=N se supuso que éstas deberían verse más afectadas a la naturaleza del ligante trans a la *BQDI* respecto de las C=C. El complejo *MECNCL* muestra dos bandas C=N. Al igual que lo discutido para las bandas de estiramiento N-H, al existir dos ligantes químicamente diferentes en posición trans a la *BQDI* producen que los dos centros de coordinación de ésta sean diferentes vibracionalmente, traduciéndose en dos bandas de estiramiento C=N.

La banda de mediana intensidad en  $841\text{ cm}^{-1}$  en el complejo *MECNCL* podría deberse al grupo acetonitrilo (Figura III-17). Sin embargo el complejo *2MECN* no muestra esta banda; no se ha encontrado hasta ahora una explicación a este fenómeno.

Las bandas de estiramiento Ru-Cl se encuentran en la zona esperada según datos de literatura [81]. El complejo *MECNCL* tiene ambas bandas a mayor energía que las respectivas bandas para el complejo *2CL* ( $460, 257\text{ cm}^{-1}$  y  $456, 256\text{ cm}^{-1}$  respectivamente). Esto confirma la hipótesis que el efecto electrón aceptor del acetonitrilo produce que el cloro refuerce su enlace con el rutenio traduciéndose en un incremento de la energía de vibración Ru-Cl.

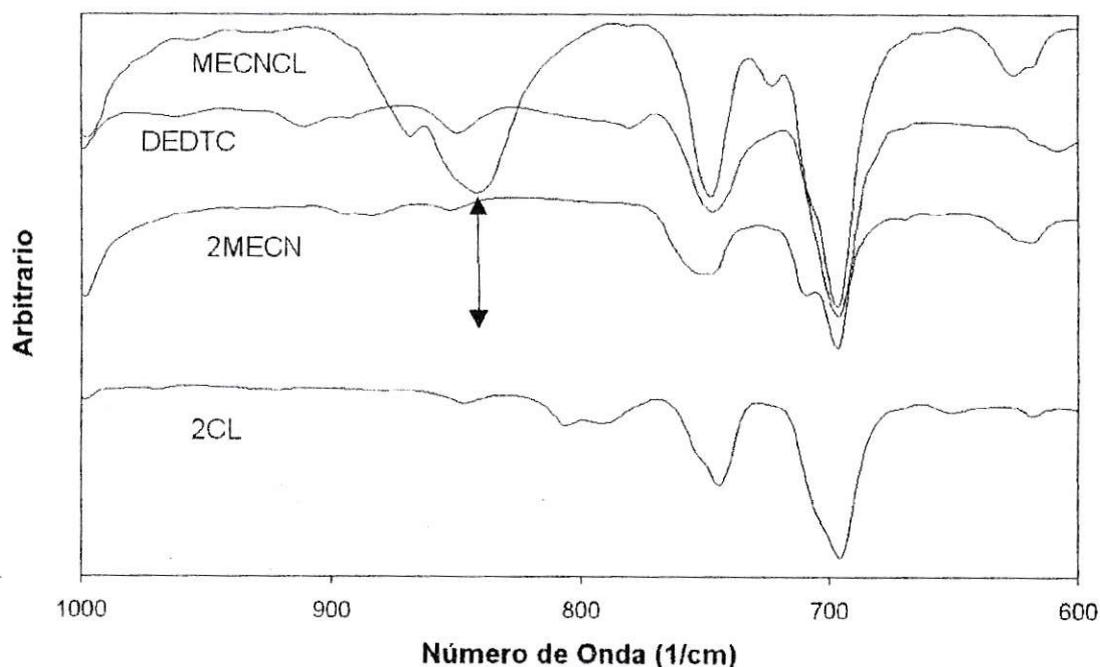


Figura III.17.- Espectro FTIR de cuatro complejos en la zona de  $1000$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ . La doble flecha indica la posición de la banda asignada al grupo acetonitrilo ( $841\text{ cm}^{-1}$ ).

### III.4.- Resonancia magnética nuclear

Para cada complejo fueron obtenidos los espectros monodimensionales de  $^1\text{H}$ . Para los complejos *2CL*, *2MECN*, *MECNCL* y *DEDTC* se obtuvieron además los espectros de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}$  y los espectros bidimensionales HMQC y NOESY. Estos últimos se presentan en el *Apéndice I*. Para el complejo *2CL* se obtuvieron espectros de protones a bajas temperaturas. Las asignaciones de las señales para los espectros fueron utilizadas para la simulación de los mismos.

#### III.4.1.- Espectros de protones

Las figuras III.18 a la III.22 muestran los espectros completos de los complejos *2CL*, *2MECN*, *2DEDTC*, *DEDTC* y *MECNCL*, respectivamente.

Todos los espectros de protones mostraron un comportamiento similar. La señal para los hidrógenos unidos a los nitrógenos de la quinona aparece como una señal en la zona entre 9 y 12 ppm para los complejos *2CL*, *2DEDTC*, *2MECN*, *DEDTC*. El complejo *MECNCL* muestra dos señales en esa zona para los protones N-H.

El complejo *2DEDTC*, el cual fue aislado en pequeña cantidad mostró un espectro de protones con señales muy anchas, aproximadamente 25 Hz de ancho medio medido a la señal N-H. Para los demás complejos el ancho de línea para la señal N-H es del orden de 10 Hz. Este ancho anormal de las señales del espectro de *2DEDTC* se traduce en un espectro con singletes para todos los protones de complejo, es decir toda la estructura hiperfina de las señales se pierde. La siguiente tabla resume los corrimientos químicos para las señales N-H de todos los complejos.

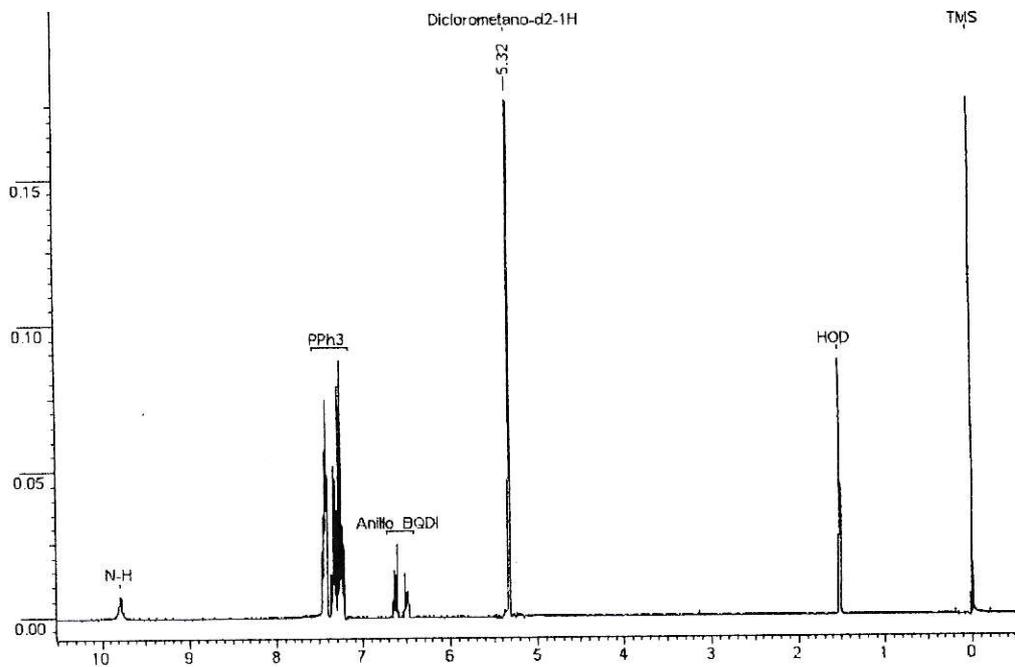


Figura III.18.- Espectro <sup>1</sup>H-RMN de complejo 2CL

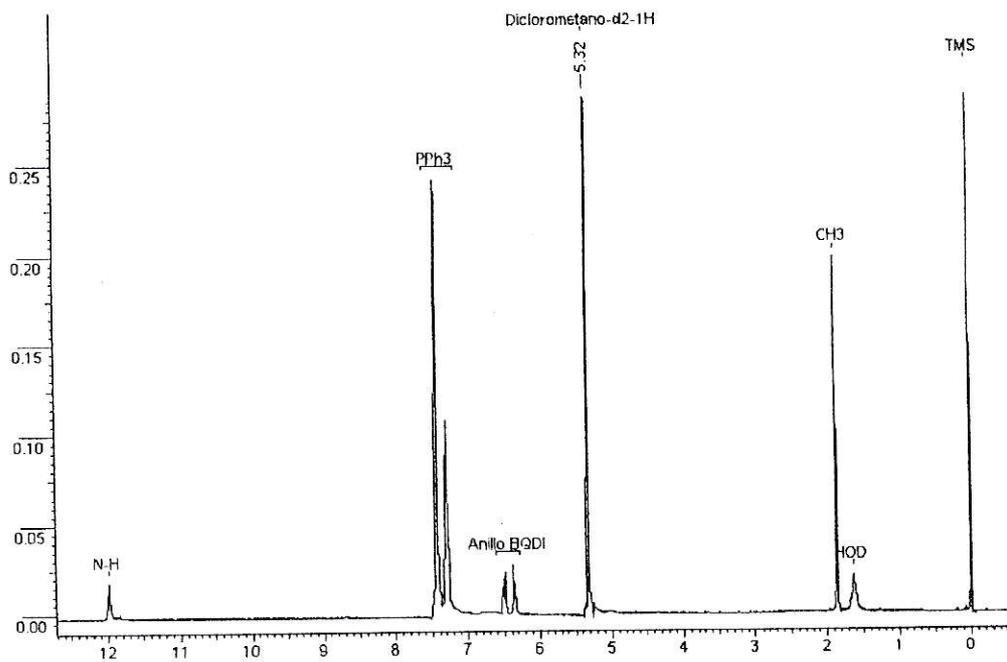


Figura III.19.- Espectro <sup>1</sup>H-RMN de complejo 2MECN

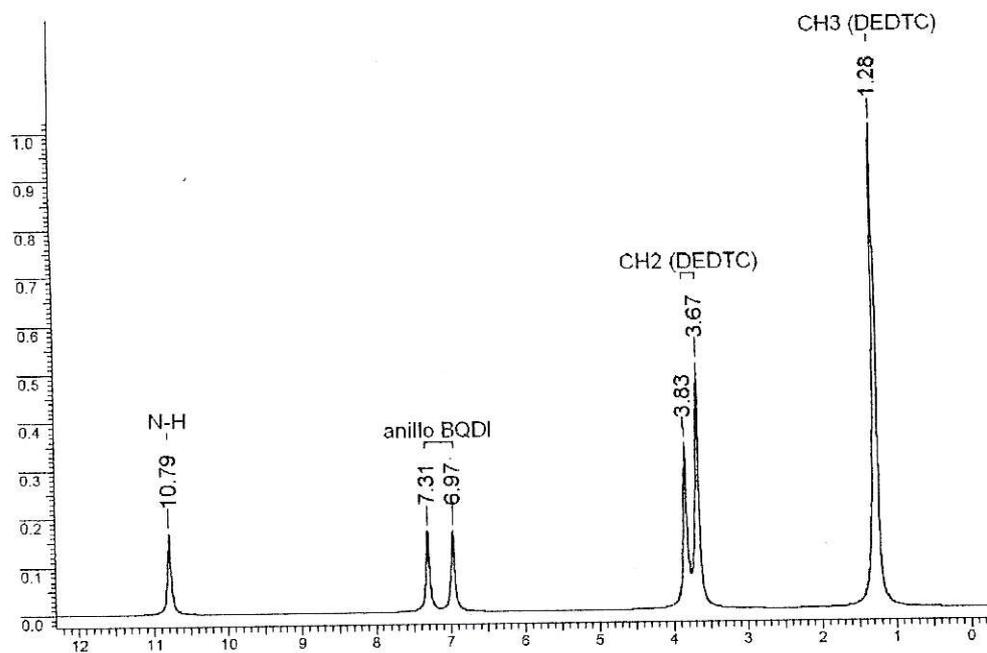


Figura III.20.- Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de complejo 2DEDTC

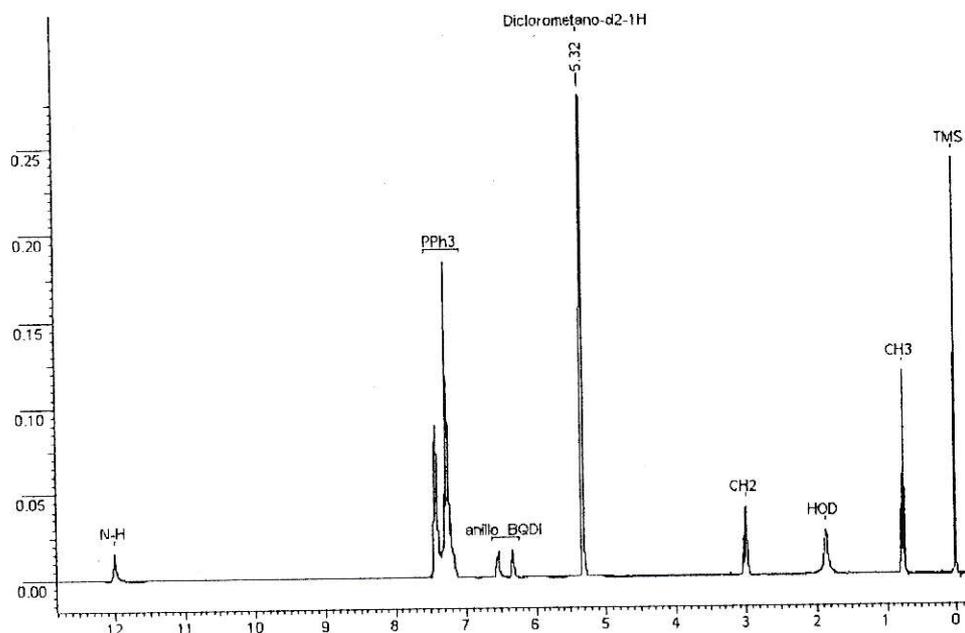


Figura III.21.- Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de complejo DEDTC

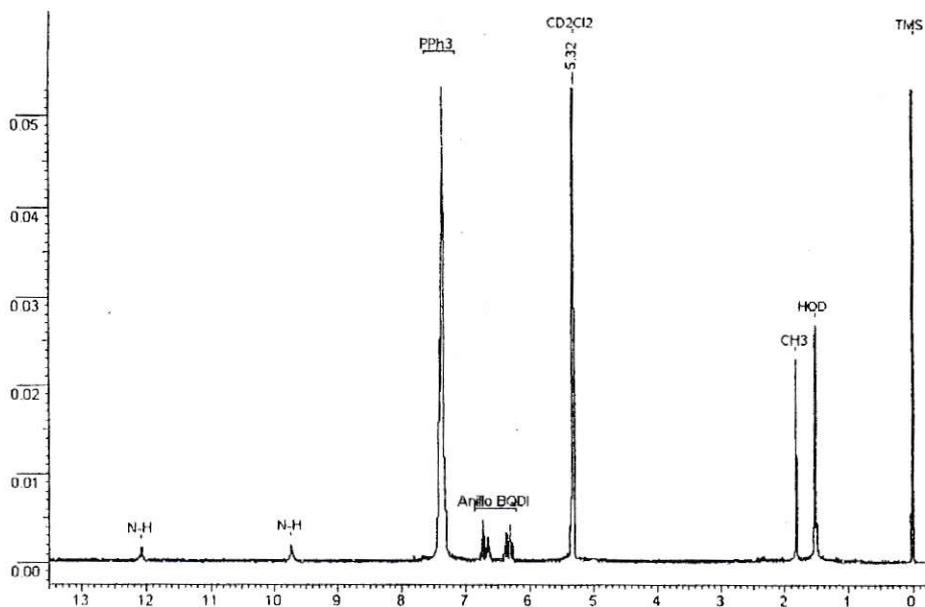
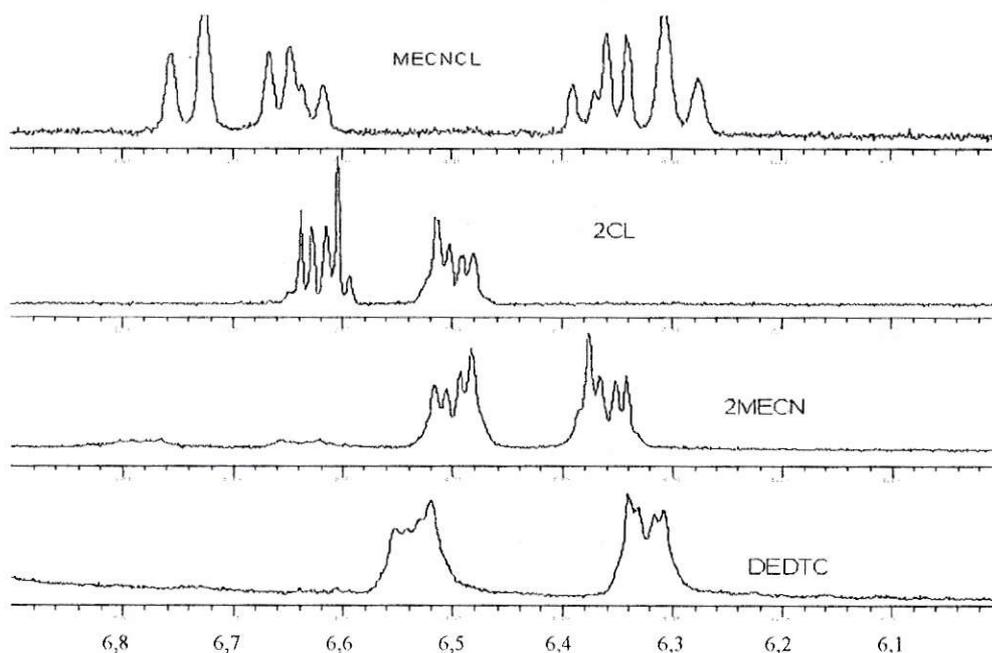


Figura III.22.- Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de complejo MECNCL

Complejo	Corrimiento en ppm (multiplicidad)	Solvente
2DEDTC	10,78 (s)	$\text{CDCl}_3$
2CL	9,79 (s)	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
2MECN	11,99 (s)	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
MECNCL	12,08 (s)	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
	9,73 (s)	
DEDTC	12,00 (s)	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Tabla III.2.- Corrimientos químicos en ppm para protones N-H de BQDI para todos los complejos

Los protones de la *BQDI* aparecen como cuatro señales con estructura hiperfina para el complejo *MECNCL* en la región comprendida entre 6.20 – 6.80 ppm. Sin embargo, éstas se transforman en dos multipletes para los complejos *2CL*, *2MECN*, *DEDTC* en la región entre 6.20 – 6.70 ppm. (figura III.23). El complejo *2DEDTC* muestra a estos protones como dos singletes en la región entre 6.96 y 7.30 ppm.



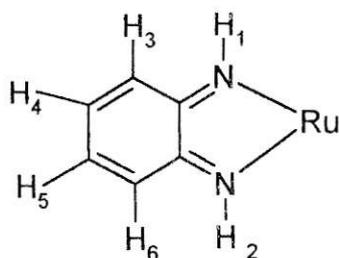
**Figura III.23.-** Espectros de protones de *BQDI*, región entre 6,0 – 6,9 ppm, de los complejos estudiados.

Por razones de claridad, los resultados de los experimentos NOESY se discutirán dentro del capítulo de espectros de  $^1\text{H}$  y los resultados de los experimentos HMQC se discutirán en la parte de espectros de  $^{13}\text{C}$ .

En la figura III.23 se observan las señales de los protones del anillo de la *BQDI* para los complejos estudiados. En general se observa que en los complejos que tienen

ambos ligantes en posición trans a la quinona iguales, es decir *2CL*, *2MECN*, *2DEDTC* y *DEDTC*, los protones se separan en 2 grupos. En el caso de *MECNCL*, donde ambos ligantes son diferentes, se observan las cuatro señales correspondientes a cuatro protones diferentes.

En la tabla III.3 se resumen los corrimientos químicos de los protones del anillo, de acuerdo al siguiente esquema de numeración. (Por razones de claridad en la numeración de los protones, se incluyeron los protones N-H para el complejo *MECNCL*):



Complejo	Protón	Corrimiento Químico /ppm
<b>MECNCL</b>	1	12,08 (s)
	2	9,73 (s)
	3	6,29 (d)
	4	6,36 (dd)
	5	6,64 (dd)
	6	6,74 (d)
<b>2CL</b>	3,6	6,50 (m)
	4,5	6,62 (m)
<b>2MECN</b>	3,6	6,50 (m)
	4,5	6,36 (m)
<b>DEDTC</b>	3,6	6,53 (m)
	4,5	6,33 (m)
<b>2DEDTC</b>	3,6	7,30 (s)
	4,5	6,96 (s)

**Tabla III.3.-** Corrimientos químicos de los protones del anillo de BQDI para todos los complejos. S, singlete; d, doblete; dd, doblete de dobletes; m, multiplete.

Los resultados de los experimentos NOESY fueron imprescindibles para la asignación de las señales. Con estos resultados se pudo asignar cuales eran las señales correspondientes a los protones del anillo más cercanos a los protones N-H.

La simulación de los espectros de protones para los protones del anillo de *BQDI* para los complejos *MECNCL* y *2MECN* arrojaron los siguientes resultados.

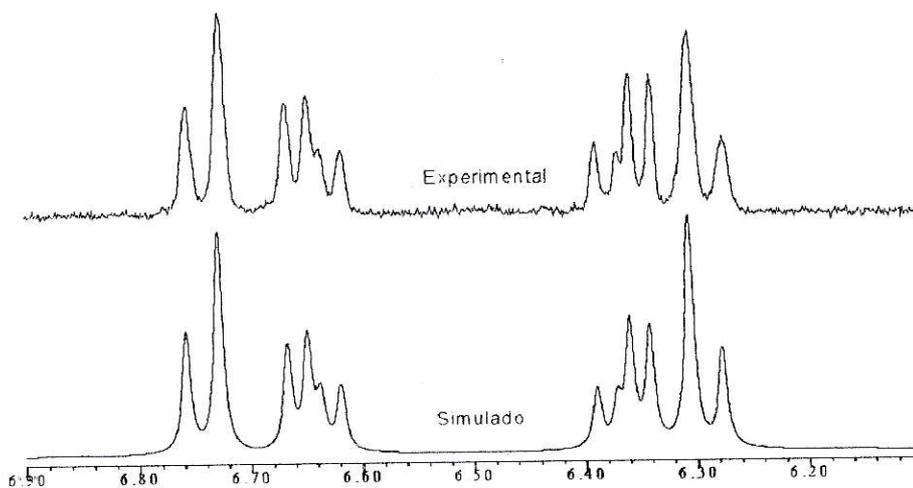
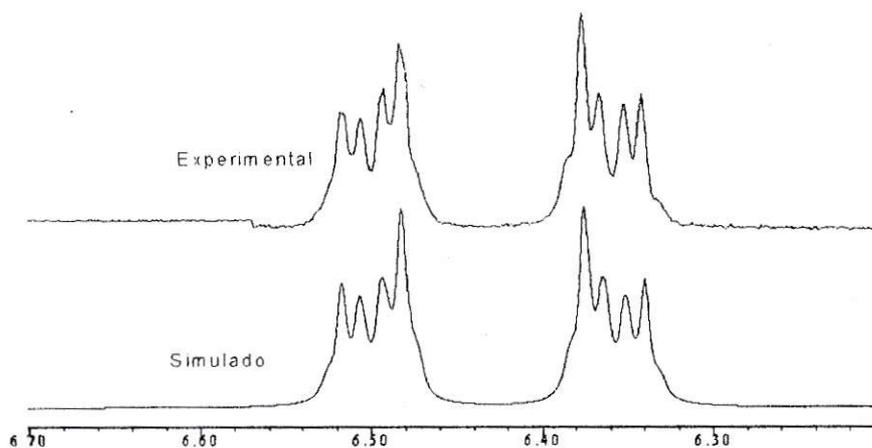


Figura III.24.- Espectro  $^1\text{H}$ -RMN experimental y simulado para complejo MECNCL, región entre 6.1 y 6.9 ppm. (ancho de línea de 2,4 Hz).

Complejo	Protón	Corrimiento Químico /ppm	Constantes de Acoplamiento /Hz
MECNCL	3	6,294	$J_{3,4} = 8,90$
	4	6,362	$J_{3,5} = 0,70$
	5	6,644	$J_{4,5} = 5,70$
	6	6,740	$J_{4,6} = 0,70$
			$J_{5,6} = 8,90$

Tabla III.4.- Resumen de parámetros utilizados en la simulación del espectro  $^1\text{H}$ -RMN en la región entre 6,1 y 6,9 ppm, para el complejo MECNCL.

Para el complejo 2MECN se obtuvo lo siguiente:



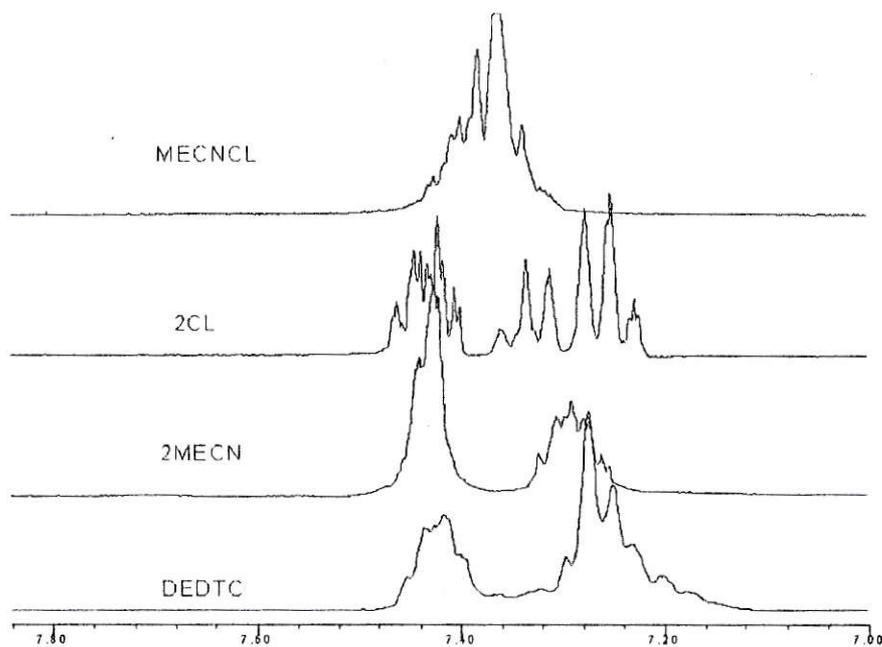
**Figura III.25.-** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN experimental y simulado para complejo 2MECN, región entre 6.2 y 6.7 ppm. (ancho de línea de 2 Hz.).

Complejo	Protón	Corrimiento Químico /ppm	Constantes de Acoplamiento /Hz
2MECN	3	6,498	$J_{34} = 9,22$
	4	6,357	$J_{35} = 1,30$
	5	6,361	$J_{45} = 6,00$
	6	6,497	$J_{46} = 1,30$
			$J_{56} = 9,22$

**Tabla III.5.-** Resumen de parámetros utilizados en la simulación del espectro  $^1\text{H}$ -RMN en la región entre 6,2 y 6,7 ppm, para el complejo 2MECN.

La simulación para los demás complejos (*2CL*, *DEDTC*) arrojaron valores de corrimiento químico para los pares 3,6 y 4,5 con variaciones en el cuarto decimal entre sí. Estos valores no son de gran utilidad por lo que los parámetros de simulación para los dos complejos antes mencionados fueron omitidos.

Los protones de los fenilos de las trifenilfosfinas aparecen como tres multipletes para el complejo *2CL*, dos multipletes para los complejos *2MECN* y *DEDTC*, y un multiplete para el complejo *MECNCL* (Figura III.26).



**Figura III.26.-** Superposición de espectros <sup>1</sup>H-RMN para los complejos *2CL*, *MECNCL*, *DEDTC*, *2MECN* en la región comprendida entre 7,0 y 7,8 ppm.

Con los resultados de los espectros NOESY fue posible asignar los protones orto de los fenilos, ya que estos mostraron un acoplamiento a larga distancia con los protones N-H de la *BQDI*. La tabla III.6 resume las asignaciones para los protones de los grupos trifenilfosfina.

Complejo	Corrimiento Químico /ppm	Asignación
<b>MECNCL</b>	7,37 (m)	Orto, Meta, Para
<b>2CL</b>	7,43 (m)	Orto
	7,33 (m)	Para
	7,25 (m)	Meta
	7,43 (m)	Meta, Para
<b>2MECN</b>	7,29 (m)	Orto
<b>DEDTC</b>	7,42 (m)	Orto
	7,26 (m)	Meta, Para

**Tabla III.6.-** Asignación de los protones de los grupos trifenilfosfina en los complejos. Abreviaturas: m, multiplete.

El espectro de protones de la trifenilfosfina en cloroformo- $d_1$  mostró un multiplete centrado en 7,35 ppm. Sin embargo, el espectro en metanol- $d_4$  mostró dos grupos de señales, el primero un multiplete centrado 7,35 ppm (integra para 3) y 7,27 ppm (integra para 2).

Las asignaciones de los protones de las cadenas alifáticas, es decir, grupos etilo de los complejos *DEDTC* y *2DEDTC* y grupos metilo de los complejos *MECNCL* y *2MECN* se resumen en la tabla III.7.

Complejo	Corrimiento Químico /ppm	Asignación
<b>2MECN</b>	1,86 (t)	Metilo
<b>MECNCL</b>	1,83 (s,a)	Metilo
<b>DEDTC</b>	0,75 (t)	Metilo
	3,0 (c)	Metileno
<b>2DEDTC</b> *	1,27 (s)	Metilo
	3,67 (s)	Metileno
	3,93 (s)	Metileno

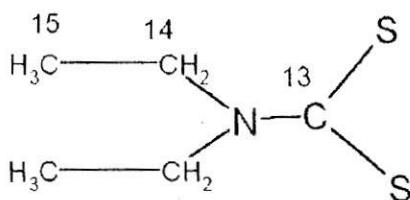
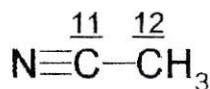
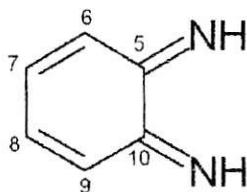
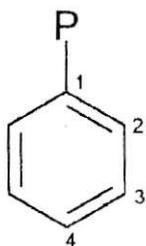
**Tabla III.7.-** Asignación de los protones alquílicos de todos los complejos. Abreviaturas: s, singlete; a, ancho; t, triplete; c, cuadruplete. \* Espectro en  $CDCl_3$ .

El complejo *2MECN* tiene 2 grupos metilo de los ligantes acetonitrilo; la señal se presentó como un triplete. No es posible con los datos presentados, explicar la estructura hiperfina de esta señal. El espectro NOESY de este complejo no muestra una correlación de spin a larga distancia.

El complejo *2DEDTC* mostró dos señales para los metilenos, es decir existen dos tipos de metilenos en la molécula. Con los datos actuales sólo es posible atribuir esta diferencia a conformaciones espaciales restringidas. Un caso similar se observa en una familia de complejos de rutenio con bipyridina y ligantes análogos al dietilditiocarbamato [82], y en complejos de iridio, donde los átomos dadores trans a los azufres del dietilditiocarbamato son diferentes, se observa que los dos grupos etilo se hacen diferenciables [83].

### III.4.2.- Espectros de carbono $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Las asignaciones fueron realizadas de acuerdo a la siguiente numeración:



Complejo	Corrimiento Químico /ppm	Asignación a carbono	Acoplamiento /Hz
2CL	132,8 (t)	1	$J_{CP} = 21,2$
	134,7 (t)	2	$J_{CP} = 5,3$
	128,2 (t)	3	$J_{CP} = 4,2$
	130,3 (s)	4	
	168,4 (s)	5-10	
	119,5 (s)	6-9	
	125,4 (s)	7-8	
2MECN	127,0 (t)	1	$J_{CP} = 23,3$
	134,2 (t)	2	$J_{CP} = 5,8$
	129,6 (t)	3	$J_{CP} = 5,1$
	131,5 (s)	4	
	132,7 (s)	5-10	
	121,9 (s)	6-9	
	130,0 (s)	7-8	
	168,6 (s)	11	
3,79 (s)	12		
MECNCL	130,2 (t)	1	$J_{CP} = 13,8$
	134,4 (t)	2	$J_{CP} = 6,3$
	128,9 (t)	3	$J_{CP} = 4,2$
	130,9 (s)	4	
	207,0 (s)	11	
	13,9 (s)	12	
DEDTC	131,4 (t)	1	$J_{CP} = 21,8$
	134,8 (t)	2	$J_{CP} = 5,3$
	128,3 (t)	3	$J_{CP} = 4,4$
	130,1 (s)	4	
	166,3 (s)	5-10	
	121,2 (s)	6-9	
	126,3 (s)	7-8	
	213,4 (s)	13	
	45,1 (s)	14	
12,7 (s)	15		
2DEDTC <sup>(A)</sup>	164,7 (s)	5-10	
	120,1 (s)	6-9	
	117,7 (s)	7-8	
	209,3 (s)	13	
	42,7 (s)	14	
	12,5 (s)	15	

Tabla III.8.- Asignaciones de las señales en los espectros de  $^{13}\text{C}$  para todos los complejos. Abreviaturas: t, triplete; s, singlete;  $J_{CP}$ , acoplamiento carbono-fósforo.<sup>(A)</sup>Espectro en DMSO-d<sub>6</sub>, todos los demás en diclorometano-d<sub>2</sub>.

Con los resultados obtenidos en los espectros HMQC fue posible asignar los átomos de carbono. Los carbonos acoplados a fósforo aparecen como tripletes. Esto demuestra que los dos átomos de fósforo son química y magnéticamente equivalentes, lo que produce una estructura hiperfina del tipo triplete binomial [84]. En general, para los cuatro complejos con trifenilfosfina, se observó que el carbono con menos apantallamiento corresponde al carbono orto al enlace C-P. Los complejos *2CL* y *DEDTC* muestran el mismo orden en los corrimientos químicos de los carbonos de los fenilos.

El acoplamiento fósforo-carbono es del mismo orden en tres de los complejos, es decir 21,2 - 23,3 y 21,8 Hz para *2CL*, *2MECN* y *DEDTC* respectivamente. El complejo *MECNCL* presenta un acoplamiento de 13,8 Hz, bastante menor a los anteriormente nombrados. Existe literatura en la cual se cita como responsable de la variación del acoplamiento entre núcleos, al término de contacto de Fermi, lo cual explica las variaciones dependiendo del carácter de orbitales en el enlace en cuestión [85].

Es importante mencionar que el espectro de carbono para el complejo *MECNCL* fue de muy baja resolución, razón por la cual no se asignaron todos los carbonos de la molécula. De la misma manera el espectro HMQC es de muy poca ayuda. Este complejo tiene muy baja solubilidad en diclorometano y cloroformo, solventes utilizados para el resto de los complejos. Incrementar la solubilidad agregando gotas de dimetilsulfóxido, o simplemente tomar el espectro en DMSO es imposible, ya que en general se ha visto que estos complejos se descomponen en presencia de este solvente. Se observó que la presencia de DMSO modifica totalmente las señales de el grupo *BQDI* de manera irreversible, lo que sugiere una reacción química entre la *BQDI* y el DMSO. Esto se

puede apreciar en la figura III.27 y III.28, que corresponden al espectro de protones del complejo 2CL tomado en diclorometano-d<sub>2</sub> con gotas de DMSO-d<sub>6</sub>. Se puede observar que la señal de los protones N-H se mantiene inalterada al igual que las señales de los protones de los fenilos, incluso su estructura hiperfina. Las señales de los protones del anillo de la BQDI cambian su forma totalmente.

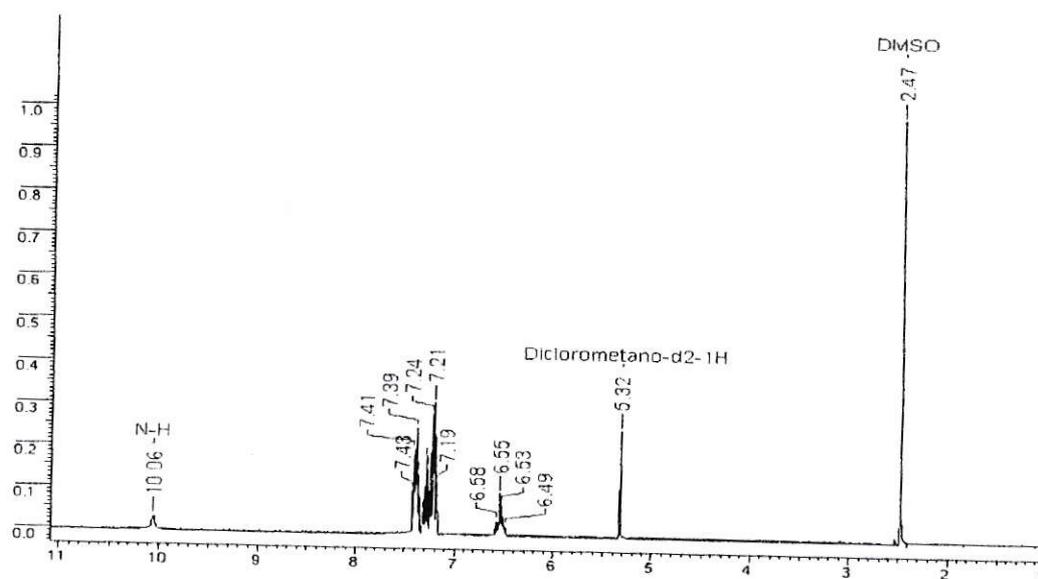
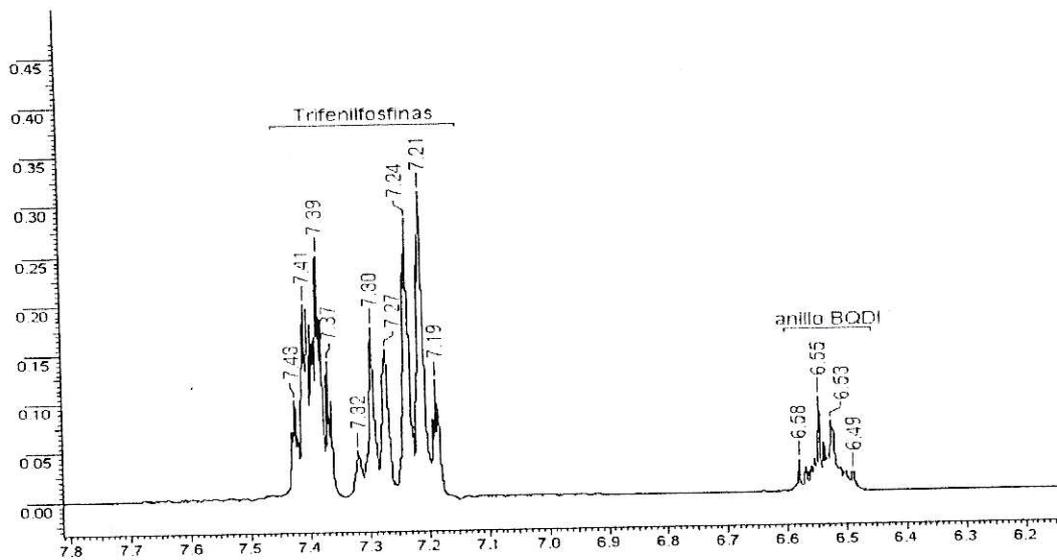
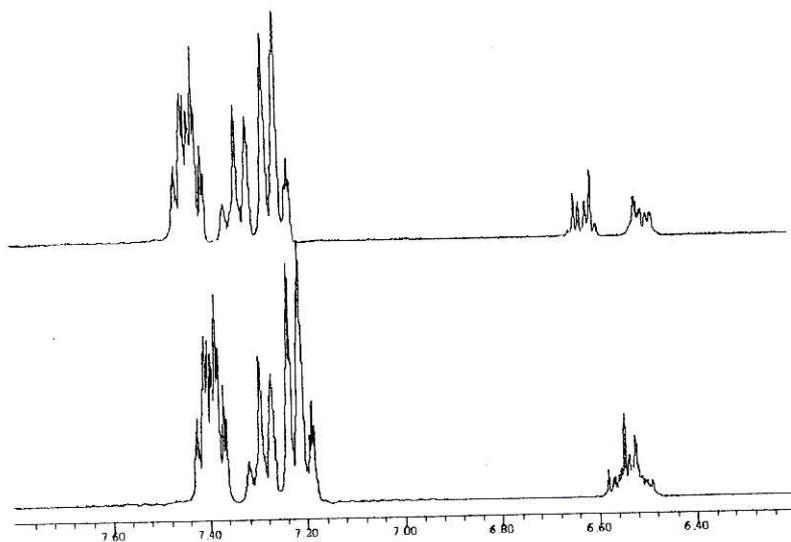


Figura III.27.- Espectro completo de protones de complejo 2CL en diclorometano-d<sub>2</sub> con gotas de DMSO-d<sub>6</sub>.



**Figura III.28.-** Ampliación del espectro de protones de complejo 2CL en diclorometano-d2 con gotas de DMSO-d6.



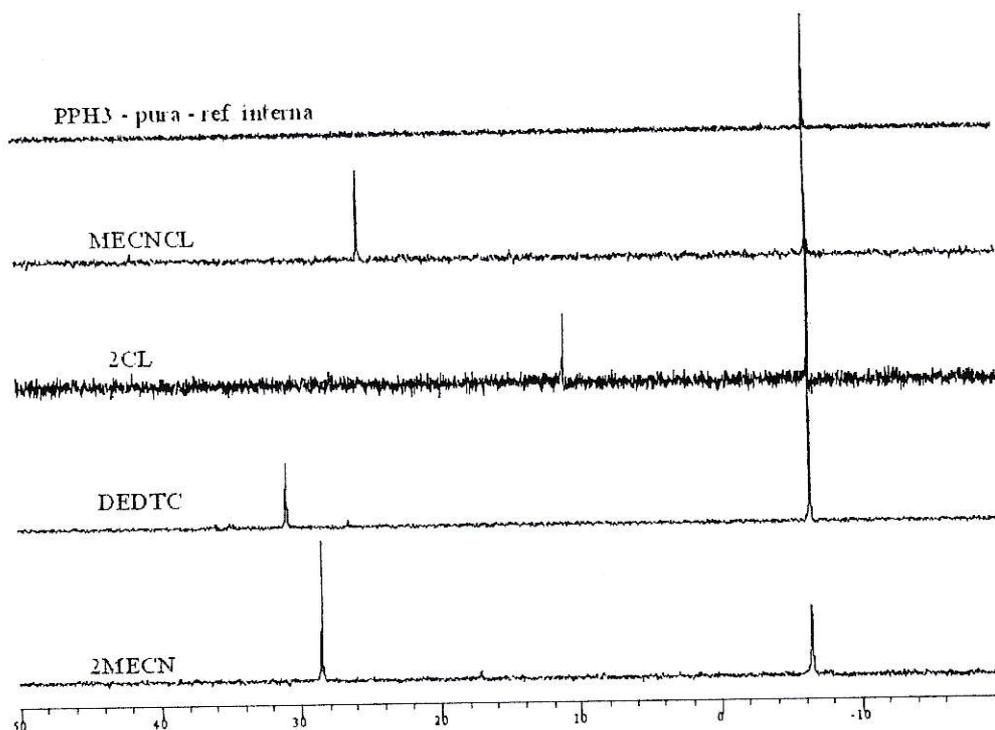
**Figura III.29.-** Superposición de los espectros de protones del complejo 2CL en diclorometano-d2 (superior) y en diclorometano-d2 con gotas de DMSO-d6 (inferior).

El complejo *2DEDTC* mostró una sola señal para el carbono metilénico en contraste con las dos señales obtenidas para los protones de este grupo. Esto sugiere que la diferencia en los protones podría deberse a un efecto espacial, el cual no alcanza a ser percibido por los núcleos de carbono.

En el complejo *2DEDTC* la asignación de los carbonos 13, 5 y 10 se realizó basado en el desplazamiento de los carbonos del complejo *DEDTC*. Es decir, las dos señales con mayor corrimiento químico (209,3 y 164,7 ppm en *2DEDTC*) deberían corresponder a los carbonos 13, 5 y 10 (213,4 y 166,3 ppm en *DEDTC*). Como en el complejo *DEDTC* el carbono unido a los dos azufres (13) debería ser el de mayor desplazamiento, se asumió que el carbono similar en el complejo *2DEDTC* debería mostrar un desplazamiento dentro del mismo orden.

#### III.4.3.- Espectros de fósforo, $^{31}\text{P}$ { $^1\text{H}$ }

Los espectros de fósforo fueron obtenidos utilizando una solución de ácido fosfórico al 85% en agua deuterada como referencia externa. Para una mejor correlación de los corrimientos químicos, se agregó a cada solución de complejo, trifenilfosfina comercial como referencia interna. Todos los espectros fueron tomados en diclorometano- $\text{d}_2$ . El espectro de trifenilfosfina pura dio una señal en  $-6,48$  ppm respecto de la referencia externa. Los demás espectros fueron calibrados de acuerdo a este corrimiento. La figura III.30 muestra los espectros de fósforo de los complejos *2CL*, *2MECN*, *DEDTC*, *MECNCL* y *PPH3* pura. Los espectros muestran una señal única en cada complejo demostrando que ambas trifenilfosfinas son química y magnéticamente equivalentes.



**Figura III.30.-** Superposición de los espectros de fósforo de todos los complejos. Calibrados de acuerdo al corrimiento de trifenilfosfina pura (-6,48 ppm).

La tabla III.9. resume el valor de los corrimientos químicos para la señal del fósforo en cada complejo.

Compuesto	Corrimiento Químico /ppm
PPH3	-6,48
MECNCL	25,56
2CL	10,98
DEDTC	30,92
2MECN	28,47

**Tabla III.9.-** Corrimientos químicos de la señal de fósforo para todos los complejos.

Los espectros de fósforo de los complejos con trifenilfosfina muestran una sola señal como se espera para complejos con los grupos trifenilfosfina en posición trans. Esto produce dos átomos de fósforo química y magnéticamente equivalentes.

#### **III.4.4.- Espectros de protones a temperatura variable**

Los espectros de protones a temperatura variable fueron tomados sólo al complejo *2CL*, el único que mostró las señales de los protones de las trifenilfosfinas separados en los grupos *orto*, *meta* y *para*.

La figura III.31. muestra la superposición de los espectros de protones del complejo *2CL* a 300, 273, 250 y 228 K. Es posible apreciar que los protones meta mantienen su corrimiento químico, al igual que los protones para. Los protones orto se desplazan a menor frecuencia a medida se baja la temperatura. La tabla III.10. resume las posiciones de algunas señales importantes.

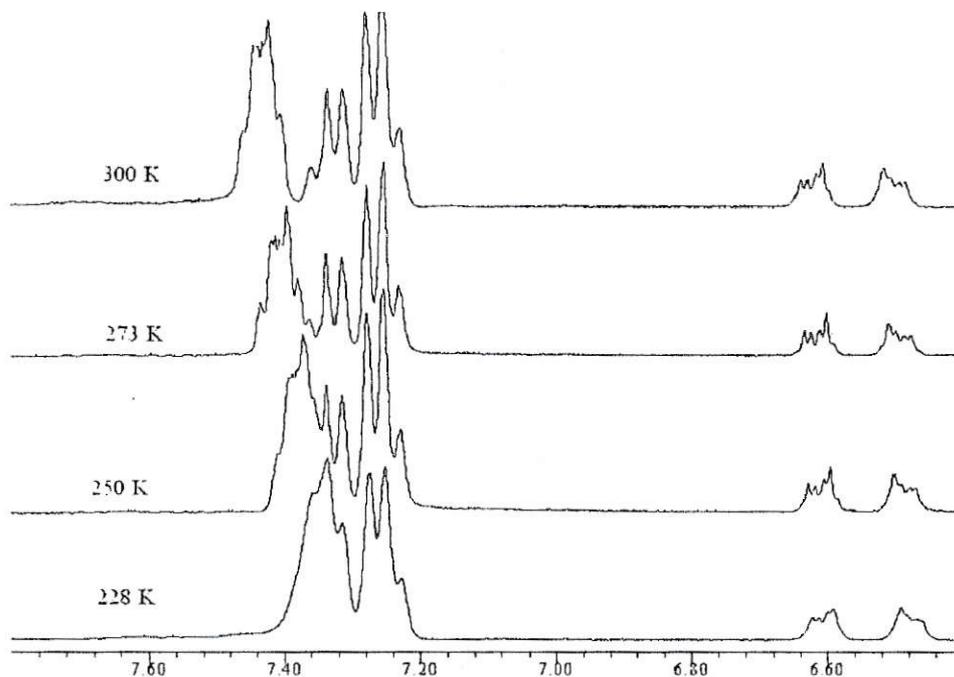


Figura III.31.- Superposición de los espectros de protones del complejo *2CL* a diferentes temperaturas. Los espectros fueron tomados sin rotación de muestra.

Asignación	Corrimiento Químico /ppm			
	300 K	273 K	250 K	228 K
<b>N-H</b>	9,81	9,85	9,88	9,89
<b>Meta</b>	7,23	7,23	7,23	7,23
	7,25	7,25	7,25	7,25
	7,28	7,28	7,27	7,27
	7,31	7,31	7,31	7,31
<b>Para</b>	7,34	7,34	7,33	7,34
	7,36	7,36		
	7,42	7,40	7,37	
<b>Orto</b>				

Tabla III.10.- Posición de las señales mas significativas para los protones del complejo *2CL* a diferentes temperaturas.

La tendencia aparente de las señales de los protones de los anillos fenilo es juntarse hasta formar un multiplete como el complejo *MECNCL*. Los complejos *2MECN*

y *DEDTC* muestran dos grupos muy marcados de señales; los protones *meta* y *para* forman un multiplete y los *orto* forman el otro multiplete. Aparentemente esta separación podría deberse sólo a interacción espacial, es decir los protones *orto* están más expuestos a las fluctuaciones de densidad electrónica que los demás protones de los fenilos. Por otro lado, lo expuesto anteriormente referente a un efecto inductivo de desapantallamiento sobre los protones *orto*, podría decirse que al bajar la temperatura se produce un cambio en la distribución electrónica que se traduce en una disminución de la carga positiva relativa sobre el átomo de fósforo y de esta manera disminuye el efecto de desapantallamiento de los protones *orto*.

Los protones del anillo de la *BQDI* no sufren ningún cambio al variar la temperatura ni en el corrimiento químico ni en la estructura hiperfina de las señales. Por lo tanto la disminución de la temperatura sólo afecta la distribución electrónica a los grupos trifenilfosfina.



Por lo tanto, se puede esperar que las voltametrías cíclicas de los complejos muestren tres procesos redox, Ru(III)/Ru(II), Q/SQ y SQ/Cat, donde Q representa la forma quinoide, SQ representa la forma semi-quinoide y Cat representa la forma catecoloide [86,87]. En general, se ha observado que la onda para el proceso redox del metal es bastante clara y reversible, salvo en el complejo *2MECN* donde la onda está en el límite de la ventana del solvente. Para este caso se utilizó además voltametría de pulso diferencial para ubicar la posición exacta de la onda. Para los fines de esta tesis, nos centraremos principalmente en el par redox del metal, lo cual permitirá deducir el valor del parámetro electroquímico para el ligante BQDI.

### III.5.1.- Complejo 2CL

La voltametría cíclica de este complejo mostró los tres procesos redox antes mencionados. El par redox Ru(III)/Ru(II) se observa como un sistema reversible según los criterios de Nicholson y Shain. Este complejo mostró una diferencia de 70 mV entre los potenciales de oxidación y reducción ( $\Delta E_p$ ), y el cociente entre la intensidad de pico catódico y anódico ( $I_{pc}/I_{pa}$ ) fue de 1,0 para el proceso Ru(III)/Ru(II).

Para el proceso redox Q/SQ se observó una diferencia de potencial  $\Delta E_p = 104$  mV y el cociente  $I_{pc}/I_{pa} = 1,7$  a una velocidad de barrido de 200 mV/s. Este proceso no es reversible, la diferencia de intensidades de corriente anódica y catódica sugieren que hay más especies reduciéndose de las que son oxidadas posteriormente. No se realizó un barrido aislado del proceso de reducción de quinona a semi-quinona para descartar que en la segunda reducción (semi-quinona a catecol) se produce alguna especie diferente que no se oxida en el proceso de semi-quinona a quinona.

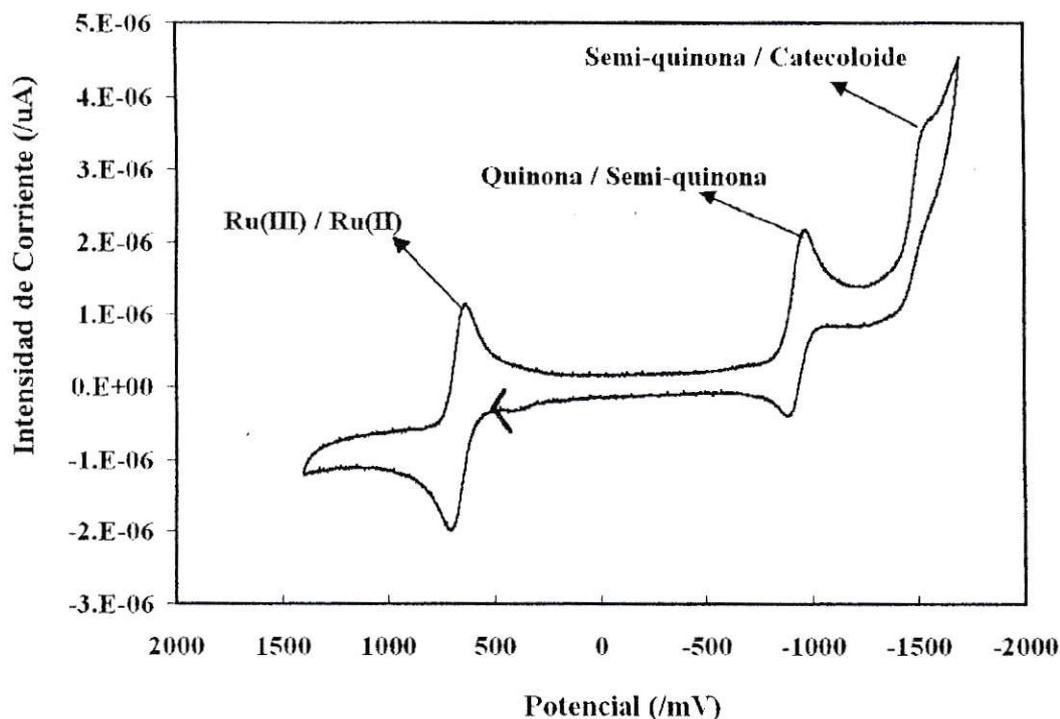
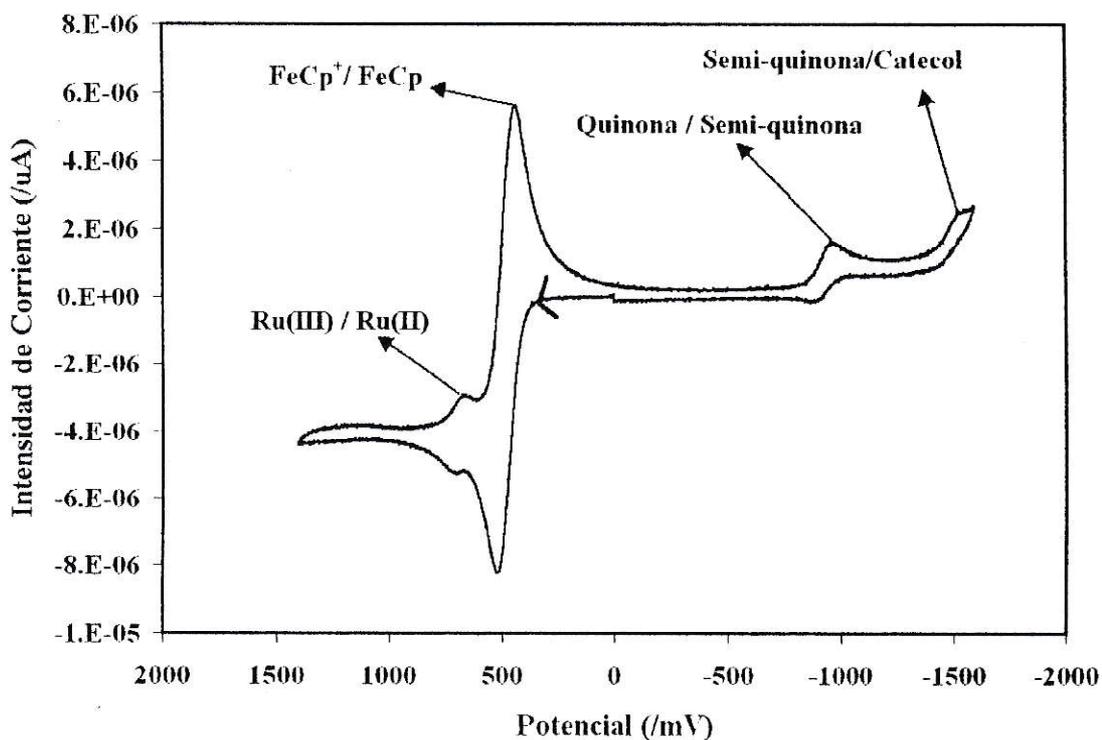


Figura III.32.- Voltamograma cíclico del complejo 2CL, puro, en diclorometano. El potencial es vs. AgCl/Ag. Velocidad de barrido de 200 mV/s. Barrido de 0 a 1400 a -1700 a 0 mV.

El voltamograma cíclico del complejo 2CL en diclorometano con ferroceno como referencia interna se muestra en la figura III.33.

Las voltametrías cíclicas de este complejo en acetonitrilo no son de utilidad para el problema de esta tesis. Se observan cinco procesos redox, es decir, hay formación de otras especies. Además, el primer ciclo es diferente a los siguientes, van desapareciendo algunos pares de ondas a medida aparecen nuevas. Como el interés de esta tesis es el parámetro electroquímico de la BQDI, no se hizo un estudio de las especies formadas durante las voltametrías.



**Figura III.33.-** Voltamograma cíclico del complejo 2CL en diclorometano con ferroceno. El potencial es vs. AgCl/Ag. Velocidad de barrido de 200 mV/s. Barrido de 0 a 1400 a -1600 a 0 mV.

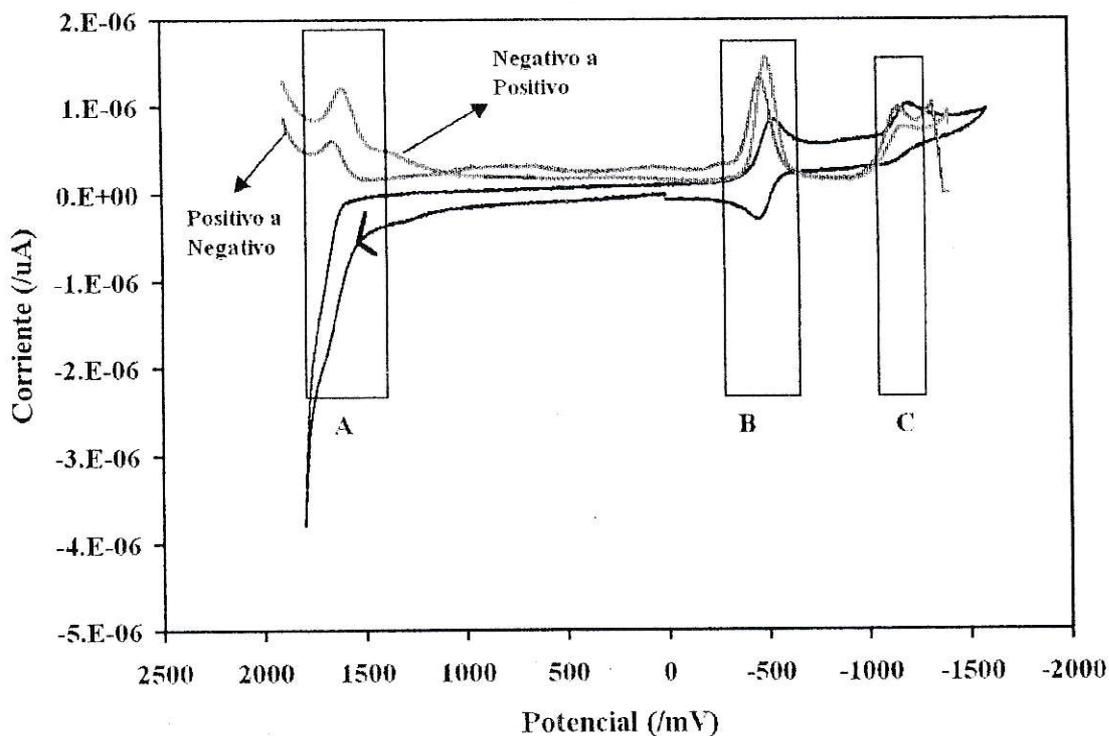
La siguiente tabla resume las posiciones de los potenciales redox para cada proceso en el complejo 2CL:

Potencial Respecto Ferroceno (/mV)	Potencial Respecto NHE (/mV)	Asignación
200	900	Ru(III)/Ru(II)
-1410	-710	Q/SQ
-2010	-1310	SQ/Cat

**Tabla III.11.-** Resumen de resultados de la voltametría cíclica del complejo 2CL en diclorometano.

### III.5.2.- Complejo 2MECN

La figura III.34 muestra el voltamograma cíclico, VC, de este complejo y la superposición de los voltamogramas de pulso diferencial, VPD. Se indican además en la figura, el sentido de barrido de cada VPD. El VC del este complejo muestra claramente las ondas para los procesos Q/SQ y SQ/Cat. El proceso redox en el metal está en el límite de la ventana del solvente. Por esta razón, los voltamogramas de pulso diferencial fueron imprescindibles para determinar el potencial del proceso Ru(III)/Ru(II).



**Figura III.34.-** Superposición del voltamograma cíclico y los voltamogramas de pulso diferencial en diclorometano con TBAPF6 para el complejo 2MECN. El potencial es vs. AgCl/Ag. El barrido para el VC es de 0 a 1800 a -1600 a 0 mV. Velocidad de barrido 200 mV/s.

La zona **A** corresponde al proceso Ru(III)/Ru(II), **B** corresponde al proceso Q/SQ y **C** corresponde al proceso SQ/Cat. La diferencia de potenciales entre ambas ondas en el proceso Q/SQ es de 80 mV y el cociente  $I_{pc} / I_{pa}$  es de 1,2 por lo que se podría decir que es un proceso cuasi-reversible a esta velocidad de barrido.

La siguiente tabla resume las posiciones de los potenciales para el complejo 2MECN en diclorometano:

Potencial Respecto Ferroceno (/mV)	Potencial Respecto NHE (/mV)	Asignación
1180	1880	Ru(III)/Ru(II)
-950	-250	Q/SQ
-1690	-990	SQ/Cat

**Tabla III.12.-** Resumen de resultados de la voltametría cíclica del complejo 2MECN en diclorometano a velocidad de barrido de 200 mV/s.

La VC de este complejo fue obtenida también en acetonitrilo con TBAPF6 como electrolito soporte (Figura III.35). Para determinar el potencial del proceso redox Ru(III)/Ru(II) también fue necesario obtenerlo con los voltamogramas de pulso diferencial. Para el proceso Q/SQ se encontró un  $\Delta E_p = 90$  mV. Y el cociente  $I_{pc}/I_{pa} = 0,9$  a la velocidad de barrido de 200 mV/s. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla III.13

Potencial Respecto Ferroceno (/mV)	Potencial Respecto NHE (/mV)	Asignación
1290	1960	Ru(III)/Ru(II)
-860	-190	Q/SQ

**Tabla III.13.-** Resumen de resultados de la voltametría cíclica del complejo 2MECN en acetonitrilo a velocidad de barrido de 200 mV/s.

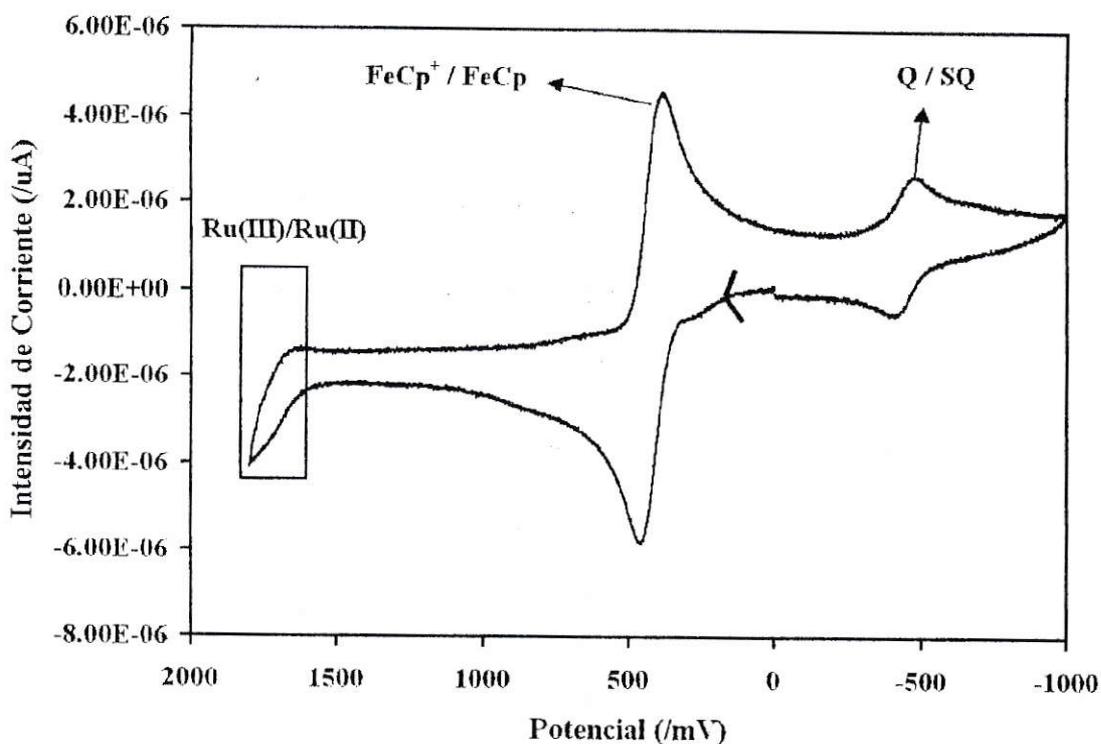


Figura III.35.- Voltamograma cíclico del complejo 2MECN en acetonitrilo con ferroceno. El potencial es vs. AgCl/Ag. Velocidad de barrido de 200 mV/s. Barrido de 0 a 2000 a -1000 a 0 mV.

### III.5.3.- Complejo MECNCL

Este complejo mostró claramente los procesos redox Ru(III)/Ru(II) y Q/SQ en el voltamograma registrado en diclorometano. El proceso SQ/Cat no fue posible observarlo en el rango de potencial estudiado. Para el proceso Ru(III)/Ru(II) se encontró un  $\Delta E_p = 60$  mV, y el cociente  $I_{pc}/I_{pa} = 1,1$ . El proceso Q/SQ mostró un  $\Delta E_p = 60$  mV, y el cociente  $I_{pc}/I_{pa} = 1,2$  a la velocidad de barrido de 200 mV/s. La tabla III.14, resume los datos obtenidos y el voltamograma cíclico se muestra en la figura III.36.

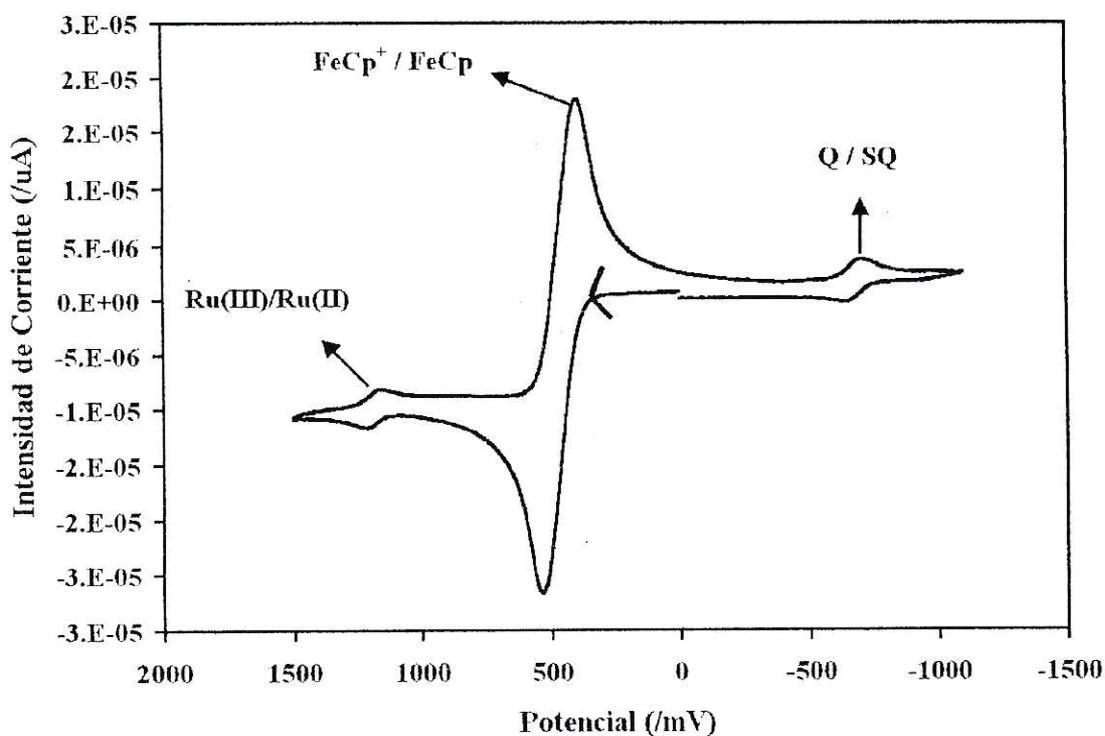


Figura III.36.- Voltamograma cíclico del complejo MECNCL en diclorometano. El potencial es vs. AgCl/Ag. Velocidad de barrido de 200 mV/s. Barrido de 0 a 1500 a 1000 a 0 mV.

Potencial Respecto Ferroceno (/mV)	Potencial Respecto NHE (/mV)	Asignación
720	1410	Ru(III)/Ru(II)
-1120	-420	Q/SQ

Tabla III.14.- Resumen de resultados de la voltametría cíclica del complejo MECNCL en diclorometano a velocidad de barrido de 200 mV/s.

El voltamograma cíclico del este complejo en acetonitrilo muestra la descomposición del complejo al igual que en el complejo 2CL. Es posible que los cloruros sean liberados durante la voltametría cuando se utiliza acetonitrilo como solvente.

### III.5.4.- Complejo DEDTC

La voltametría de este complejo en diclorometano mostró el proceso Ru(III)/Ru(II) como un proceso reversible,  $\Delta E_p = 60$  mV, y el cociente  $I_{pc}/I_{pa} = 1,1$ . El proceso Q/SQ muestra un  $\Delta E_p = 100$  mV, y el cociente  $I_{pc}/I_{pa} = 2,1$  para la velocidad de barrido estudiada de 100 mV/s. El voltamograma fue obtenido con un barrido de 0 a 1500 a  $-1500$  a 0 mV. El proceso SQ/Cat no se observó en el rango de potencial estudiado. La tabla III.15 resume los datos obtenidos:

Potencial Respecto Ferroceno (/mV)	Potencial Respecto NHE (/mV)	Asignación
310	1010	Ru(III)/Ru(II)
-1170	-480	Q/SQ

Tabla III.15.- Resumen de resultados de la voltametría cíclica del complejo DEDTC en diclorometano a velocidad de barrido de 100 mV/s.

### III.5.5.- Complejo 2DEDTC

La voltametría de este complejo mostró dos de los tres procesos esperados. El proceso SQ/Cat no se observó, ya que debe ocurrir a potenciales más negativos que lo que permite la ventana del solvente. El par redox Ru(III)/Ru(II) se observó como un proceso reversible con un  $\Delta E_p = 60$  mV, y el cociente  $I_{pc}/I_{pa} = 1,1$ . El par redox Q/SQ se observó también como un proceso reversible con un  $\Delta E_p = 60$  mV, y el cociente  $I_{pc}/I_{pa} = 1,2$ . La tabla III.16 resume los datos obtenidos:

Potencial Respecto Ferroceno (/mV)	Potencial Respecto NHE (/mV)	Asignación
-150	540	Ru(III)/Ru(II)
-1640	-970	Q/SQ

Tabla III.16.- Resumen de resultados de la voltametría cíclica del complejo 2DEDTC en diclorometano.

### III.5.6.- Discusión Comparativa

Para todos los complejos el proceso Ru(III)/Ru(II) se presenta como un proceso reversible. El proceso redox Q/SQ se presenta como un proceso cuasi-reversible, con mayor carácter de reversibilidad en el complejo 2MECN, es decir en el complejo que presenta los ligantes más electrón aceptores, como podría esperarse ya que en el proceso de reducción de la quinona se incrementa la carga sobre ésta, y la presencia de ligantes electrón aceptores ayudaría a estabilizar la forma más reducida. Por último, el proceso redox SQ/Cat se presenta en todos los casos como un proceso irreversible. Probablemente en un estudio de las voltametrías de estos complejos en solventes próticos y a diferentes pH se observaría un aumento en la característica reversible de los procesos centrados en el ligante BQDI.

La siguiente tabla resume los valores de los potenciales del par redox Ru(III)/Ru(II) para todos los complejos. Estos valores se indican respecto al ferroceno y al electrodo normal de hidrógeno (NHE).

Complejo	Potenciales par Ru(III)/Ru(II)		Solvente
	Ferroceno (/mV)	NHE (/mV)	
<b>2CL</b>	200	900	DCM
<b>MECNCL</b>	720	1410	DCM
<b>2MECN</b>	1180	1880	DCM
	1290	1960	AN
<b>DECTC</b>	310	1010	DCM
<b>2DEDTC</b>	-150	540	DCM

Tabla III.16-A.- Resumen de los valores de los potenciales redox del par Ru(III)/Ru(II) para todos los complejos.  
DCM : diclorometano; AN : acetonitrilo.

Es posible observar que el complejo *2MECN* muestra el valor más positivo de potencial, es decir, este complejo tiene el estado de oxidación +2 más estabilizado; de la misma manera el complejo *2DEDTC*, sería el complejo más susceptible de ser oxidado. No es posible para esta familia de complejos, hacer un análisis de la variación del potencial en términos lineales, ya que este trabajo se basa en la hipótesis de que el ligante BQDI muestra un valor variable de parámetro electroquímico dependiendo del entorno general del complejo.

### III.6.- Espectroscopía Electrónica

Los espectros electrónicos de los cinco complejos estudiados, se presentan a continuación. En general, los cinco complejos muestran el mismo patrón. Dos bandas bien definidas e intensas, una en la zona de 460 a 540 nm y la segunda en la zona de 258 a 274 nm. Dos bandas que se presentan generalmente como hombros en la zona intermedia definida entre 280 y 420 nm. Para mayor claridad llamaremos a la **banda 1** la que aparece a mayor longitud de onda, **bandas 2 y 3** las intermedias, que aparecen como hombros y **banda 4** a la de menor longitud de onda.

#### III.6.1.- Complejo 2CL

El espectro del complejo 2CL en diclorometano es el siguiente:

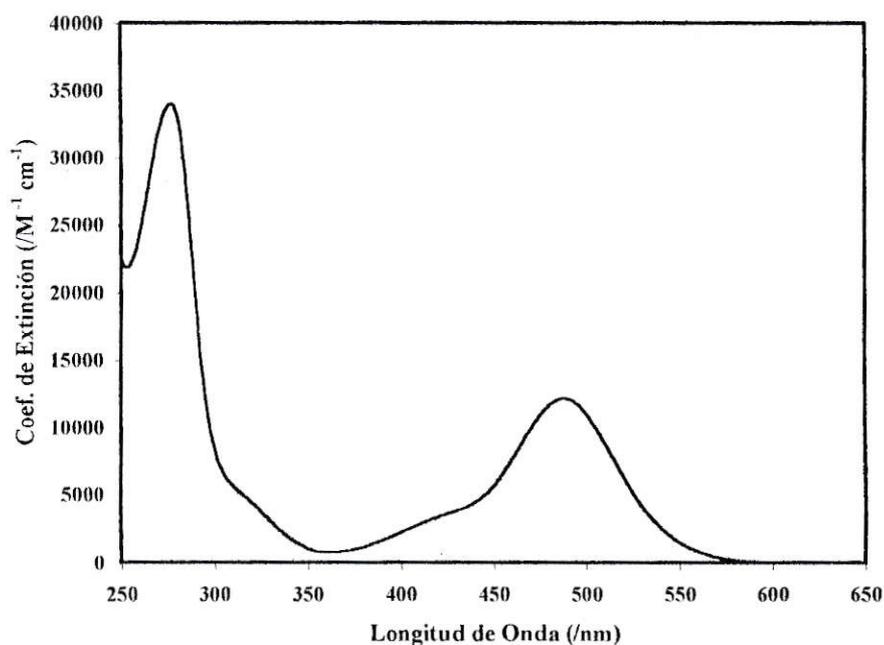


Figura III.37.- Espectro electrónico del complejo 2CL en diclorometano.

Las posiciones de las bandas y los coeficientes de extinción molar se resumen en la siguiente tabla

Posición Banda (/nm)	Posición Banda (/cm <sup>-1</sup> )	Coefficiente de Extinción (/M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
487	20530	12183
416 (h)	24040	3296
318 (h)	31450	4680
274	36100	35240

Tabla III.17.- Datos obtenidos del espectro electrónico del complejo 2CL en diclorometano. (h) hombro.

Para estudiar efecto del solvente en el complejo, se utilizó metanol; la solubilidad del complejo en este solvente es muy baja. El espectro electrónico del complejo 2CL en metanol es cualitativo. Se incluye además la segunda derivada del espectro, para ubicar la posición de las bandas que aparecen como hombros.

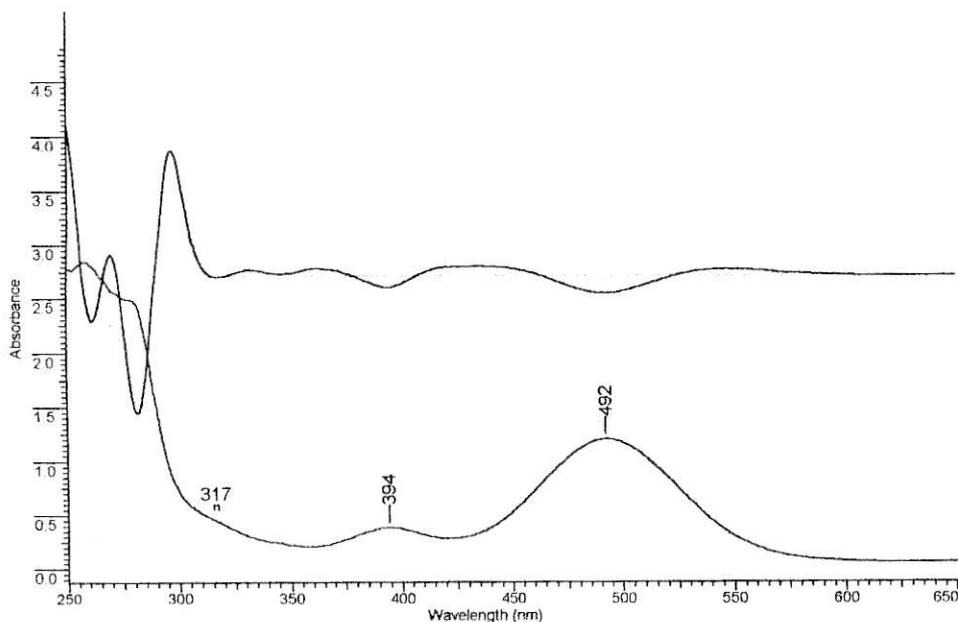


Figura III.38.- Espectro electrónico cualitativo del complejo 2CL en metanol. Se incluyen la segunda derivada y las posiciones de las bandas.

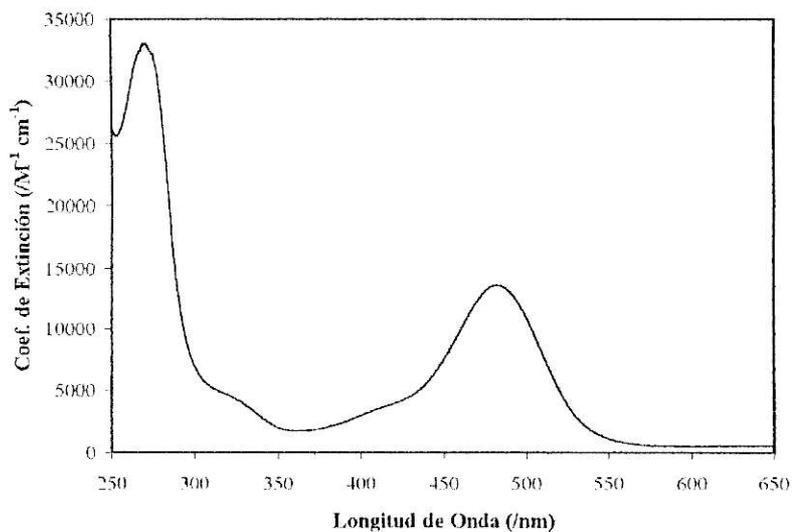
La **banda 1**, en 487 nm en diclorometano, se corre a 492 nm en metanol y no se ve una variación en la forma de la banda. La **banda 2** que aparece como hombro en 416 nm en diclorometano, se corre a menor longitud de onda en metanol a (394 nm). La **banda 3** que aparece como hombro en diclorometano en 318 nm se mantiene en la misma posición en el espectro en metanol. La **banda 4** aparece como un grupo de bandas mal definidas en metanol, producto de la mala solubilidad del complejo.

### III.6.2.- Complejo MECNCL

El espectro del complejo *MECNCL* en diclorometano se muestra en la figura III-39. La tabla III.18 resume los datos del espectro electrónico en diclorometano.

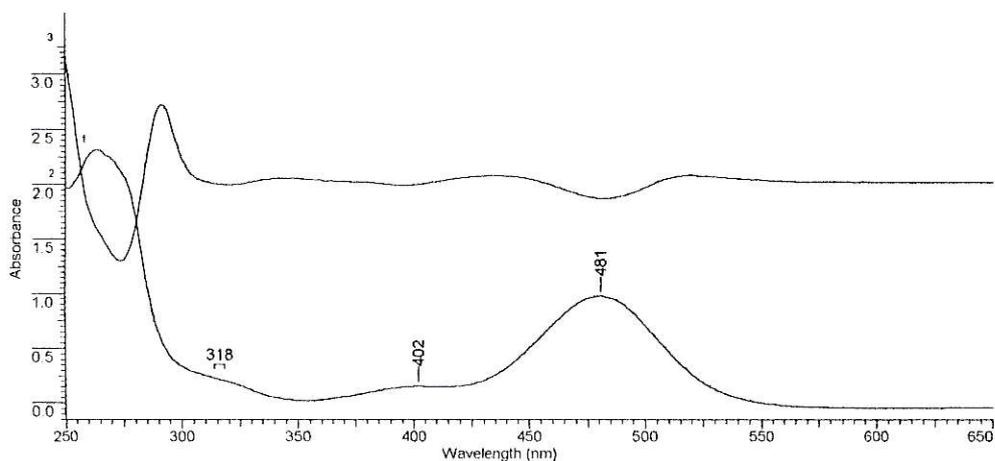
Posición Banda (/nm)	Posición Banda (/cm <sup>-1</sup> )	Coefficiente de Extinción (/M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
482	20750	13877
420 (h)	23800	3264
319 (h)	31350	4290
270	37040	33025

**Tabla III.18.-** Datos obtenidos del espectro electrónico del complejo *MECNCL* en diclorometano. (h) hombro.



**Figura III.39.-** Espectro electrónico del complejo *MECNCL* en diclorometano.

El espectro en metanol muestra un corrimiento de la **banda 2** (420 nm) a menor longitud de onda, 402 nm. El resto de las bandas se mantiene en las mismas posiciones.



**Figura III.40.-** Espectro electrónico del complejo *MECNCL* en metanol. Se incluye la segunda derivada del espectro.

### III.6.3.- Complejo 2MECN

El espectro del complejo en diclorometano y la tabla resumen de los parámetros se muestran a continuación:

Posición Banda (/nm)	Posición Banda (/cm <sup>-1</sup> )	Coefficiente de Extinción (/M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
464	21550	13614
315	31750	4526
267	37450	32370

Tabla III.19.- Datos obtenidos del espectro electrónico del complejo 2MECN en diclorometano.

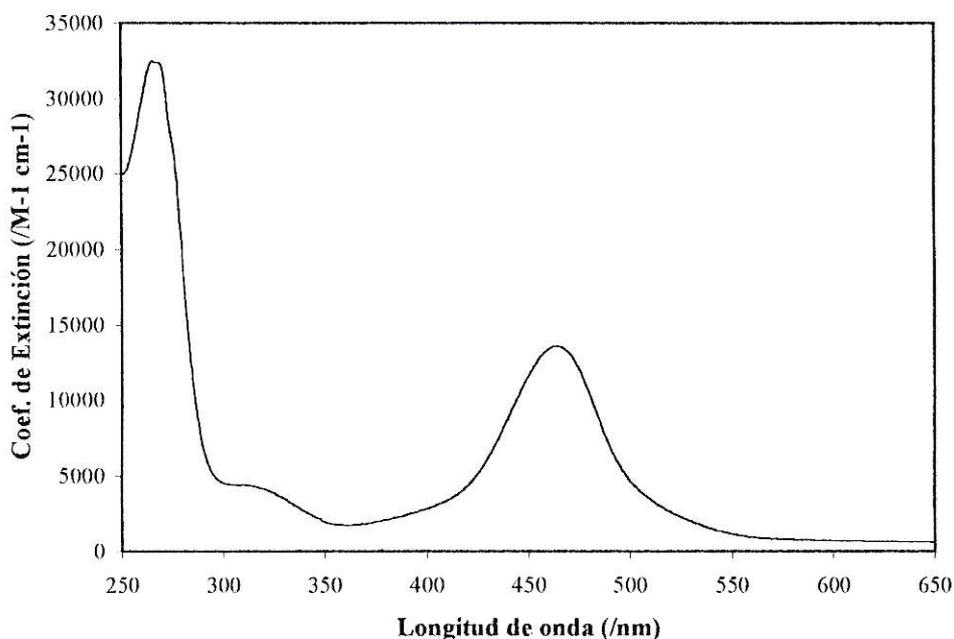


Figura III-41.- Espectro electrónico del complejo 2MECN en diclorometano.

Este complejo, al igual que el complejo 2CL, tiene una muy baja solubilidad en metanol. El espectro electrónico obtenido en este último solvente es solo cualitativo, y mostró el mismo comportamiento que el complejo 2CL, es decir, se aprecian la **banda 1**

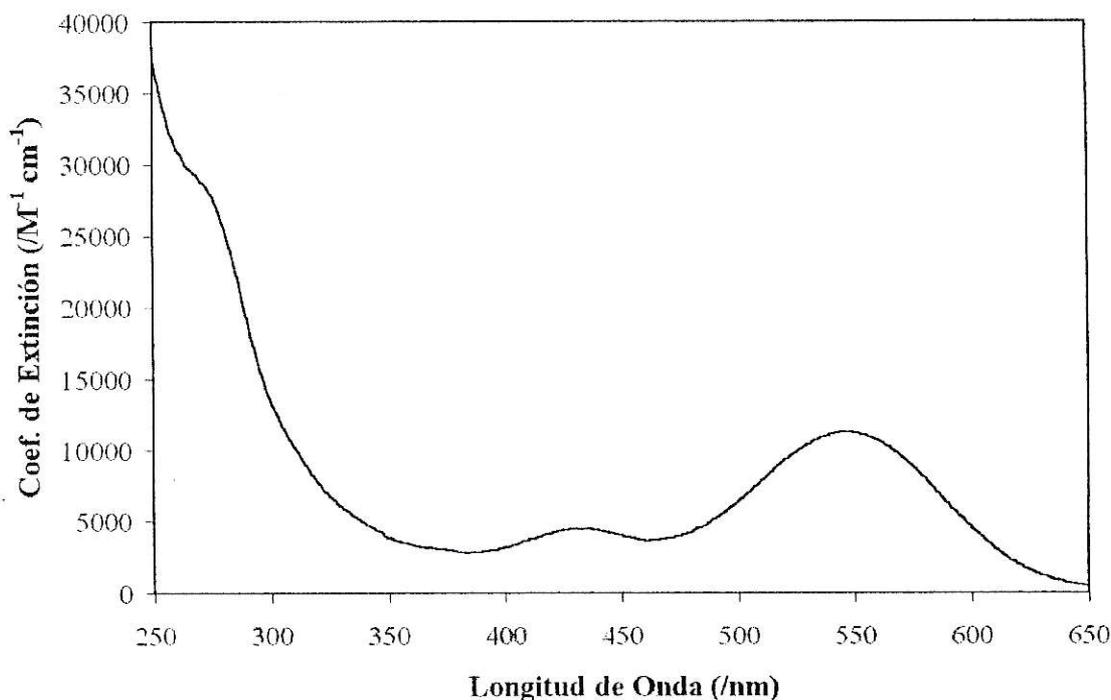
bien definida y las **bandas 2 y 3** como dos hombros en la zona entre 350 y 500 nm. La **banda 1**, en 464 nm en diclorometano, se corre a 467 nm en metanol. La **banda 2**, aparece como hombro en metanol a 395 nm. Esta banda no se aprecia en diclorometano, pudiendo estar bajo la **banda 1**, en 464 nm. La **banda 3**, en 315 nm en diclorometano, se mantiene en forma y posición en el espectro en metanol.

### III.6.4.- Complejo DEDTC

El espectro electrónico de este complejo en diclorometano, muestra el mismo patrón de los demás complejos. Sin embargo parece existir un desplazamiento a menor energía. La **banda 1**, aparece claramente definida en 544 nm en diclorometano. La **banda 4** aparece como un hombro en 267 nm. La **banda 2** aparece bien definida, sin embargo la **banda 3** no se aprecia en el espectro, pudiendo estar solapada por la **banda 4**. La figura III.42 muestra el espectro electrónico en diclorometano. La tabla III.20. resume los datos obtenidos del espectro electrónico también en diclorometano.

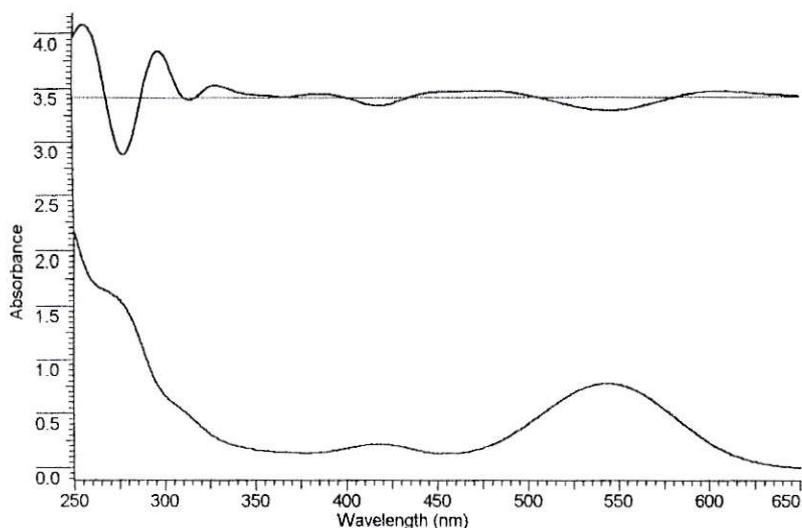
Posición Banda (/nm)	Posición Banda (/cm <sup>-1</sup> )	Coefficiente de Extinción (/M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
544	18380	10664
428	23360	4432
267 (h)	37450	27197

**Tabla III.20.-** Datos obtenidos del espectro electrónico del complejo *DEDTC* en diclorometano. (h) hombro.



**Figura III.42.-** Espectro electrónico del complejo *DEDTC* en diclorometano.

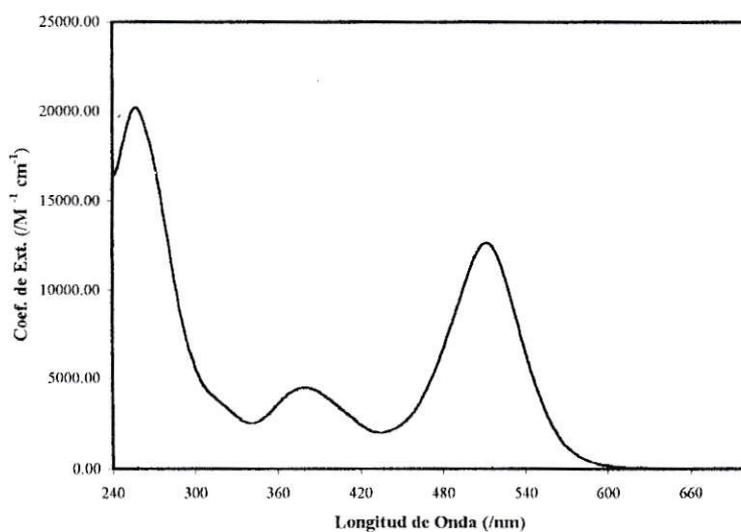
El espectro del complejo en metanol, al igual que los demás complejos muestra un corrimiento a menor longitud de onda de la **banda 2**, de 428 nm a 418 nm. Las **bandas 1** y **4**, a 544 nm y 267 nm respectivamente, se mantienen en las mismas posiciones. Sin embargo el cambio de solvente produce la aparición de un hombro en 315 nm, determinado por la segunda derivada del espectro, como se muestra en la figura III.43. Este hombro correspondería a la **banda 3**.



**Figura III.43.-** Espectro electrónico del complejo *DEDTC* en metanol. La línea superior corresponde a la segunda derivada del espectro.

### III.6.5.- Complejo 2DEDTC

El espectro electrónico de este complejo en acetonitrilo se muestra en la siguiente figura:



**Figura III.44.-** Espectro electrónico del complejo 2DEDTC en acetonitrilo.

La siguiente tabla resume las posiciones de las bandas y sus coeficientes de extinción molar.

Posición Banda (/nm)	Posición Banda (/cm <sup>-1</sup> )	Coefficiente de Extinción (/M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
512	19530	12638
380	26320	4482
320 (h)	31250	3572
258	38760	20180

**Tabla III.21.-** Datos obtenidos del espectro electrónico del complejo *2DEDTC* en acetonitrilo. (h) hombro.

El espectro de este complejo en etanol no muestra cambios importantes tanto en la posición, forma, e intensidad de las bandas.

### III.6.6.- Discusión Comparativa

La tendencia general de los complejos son cuatro bandas en la zona entre 40.000 y 15.400 cm<sup>-1</sup>. Por lo general la **banda 1**, la de menor energía, es bastante definida e intensa con coeficiente de extinción molar del orden de 10.600 para el complejo *DEDTC* hasta 13.800 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> para el complejo *MECNCL*.

La **banda 3** aparece como la mas sensible al efecto de cambio de solvente. En general se aprecia que en el solvente mas polar, ésta se corre a mayor energía.

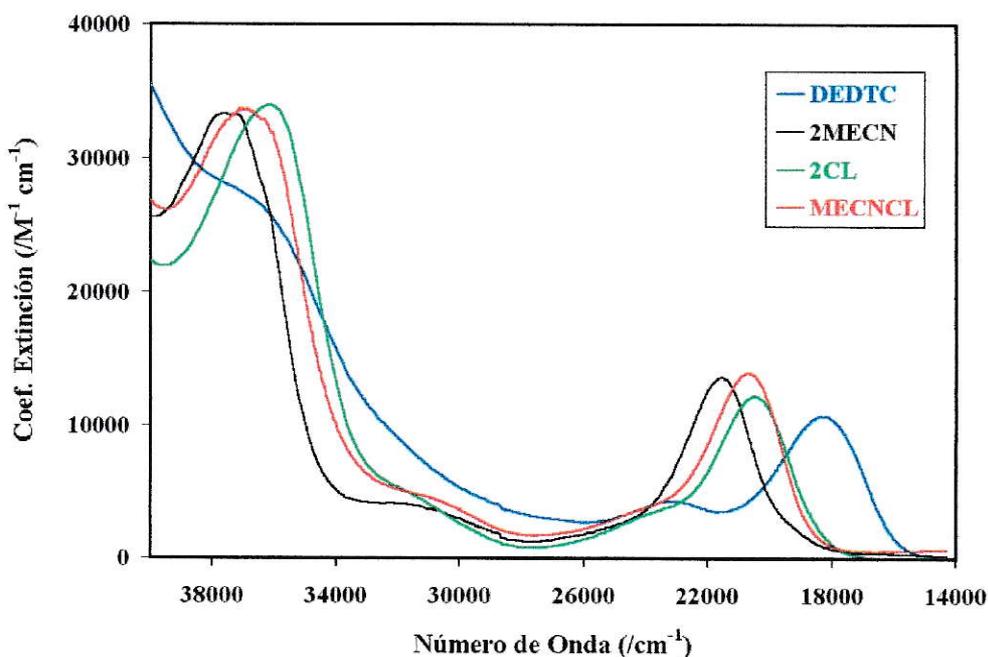
Por los valores de coeficientes de extinción molar obtenidos se puede inferir que los espectros muestran una ausencia absoluta de bandas d-d.

La **banda 4** podría corresponder a transiciones  $\pi-\pi^*$  producto de los ligantes, es decir, transiciones internas de los grupos fenilo de las trifenilfosfinas y del anillo de la quinona.

La **banda 2** aparece como un hombro en los complejos *2CL* y *MECNCL*. En los complejos *2DEDTC* y *DEDTC* aparece como una banda bien definida. En el complejo *2MECN* no aparece, probablemente esté solapada por la **banda 1**, en 464 nm.

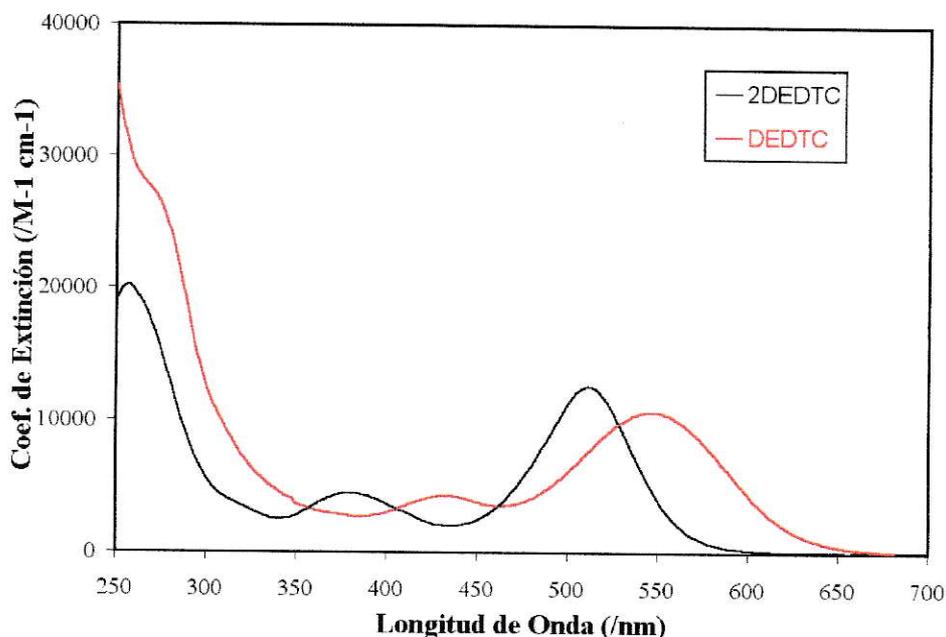
La banda 4, la de mayor energía, aparece generalmente en la zona comprendida entre 267 nm y 320 nm.

Los espectros electrónicos de los complejos *2CL*, *2MECN*, y *MECNCL* son bastante similares como se observa en la figura III.45.



**Figura III.45.**-Superposición de los espectros electrónicos de los complejos *2CL*, *2MECN*, *MECNCL* y *DEDTC*. Todos los espectros están en diclorometano.

En la figura anterior se puede apreciar que tres de los cuatro complejos en el espectro mostraron un patrón mas similar (*2CL*, *2MECN*, *MECNCL*). El complejo *DEDTC* a pesar de tener el patrón general, parece más similar al complejo *2DEDTC* como se muestra en la figura III.46.



**Figura III.46.-** Superposición de los espectros electrónicos de los complejos *DEDTC* y *2DEDTC*. El espectro del complejo *DEDTC* está en diclorometano y el de *2DEDTC* en acetonitrilo.

Aparentemente el complejo *DEDTC* no sigue la tendencia de los otros tres complejos que también contienen dos grupos trifenilfosfina en posición trans entre sí.

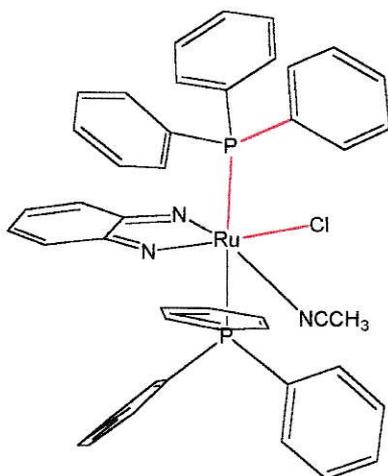
### III.7. - Cálculos Teóricos

En general para realizar los cálculos teóricos, sobre una estructura y así poder obtener sus propiedades electrónicas, primero se debe optimizar la geometría de los complejos y luego con la geometría obtenida (la de menor energía) se calculan sus propiedades electrónicas. Cuatro de los cinco complejos en estudio, contienen trifenilfosfina, y las optimizaciones de geometría de estos complejos arrojaron estructuras que mostraban longitudes de enlace bastante diferentes de las obtenidas en las estructuras cristalinas. Por razones de espacio y utilidad no se incluyeron las estructuras optimizadas de los complejos *2CL*, *MECNCL*, *2MECN* y *DEDTC*. Frente a este problema, y asumiendo que las distancias de enlace en un compuesto no deberían variar de manera importante en fase gaseosa (optimizaciones de geometría) respecto de la fase sólida (estructura cristalina), se tomaron las estructuras cristalinas de los complejos y a estas geometrías se les calcularon las propiedades y estructura electrónica con ZINDO/S.

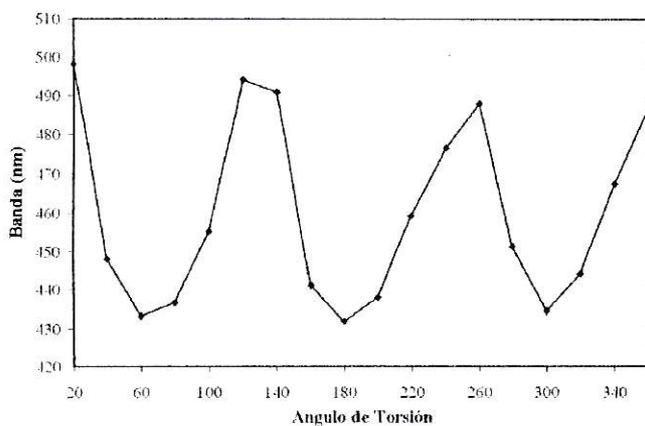
Se ha observado que complejos de rutenio con trifenilfosfinas muestran termocromismo [89]. Por otro lado, el efecto presentado en la sección de RMN de protones a temperatura variable, indica que los cambios en la libertad de rotación de los grupos trifenilfosfina juegan un papel importante sobre la densidad electrónica en los fenilos. Esto sumado a la obtención de espectros teóricos desplazados a mayor energía respecto de los experimentales para las estructuras cristalinas, llevó a la necesidad de hacer un estudio de las propiedades electrónicas calculadas en función de la rotación de un grupo trifenilfosfina.

### III.7.1. – Estudio sobre las propiedades electrónicas de los complejos debido a la rotación de un grupo trifenilfosfina

Para ello se tomó la estructura cristalina de un complejo (MECNCL), se calculó su espectro electrónico. Luego se definió un ángulo de torsión de manera arbitraria ( $C_{\text{fenilo}}\text{-P-Ru-Cl}$ ) y se realizaron movimientos de este ángulo en variaciones de 20 grados cada uno. Para cada punto de rotación se calculó el espectro electrónico.

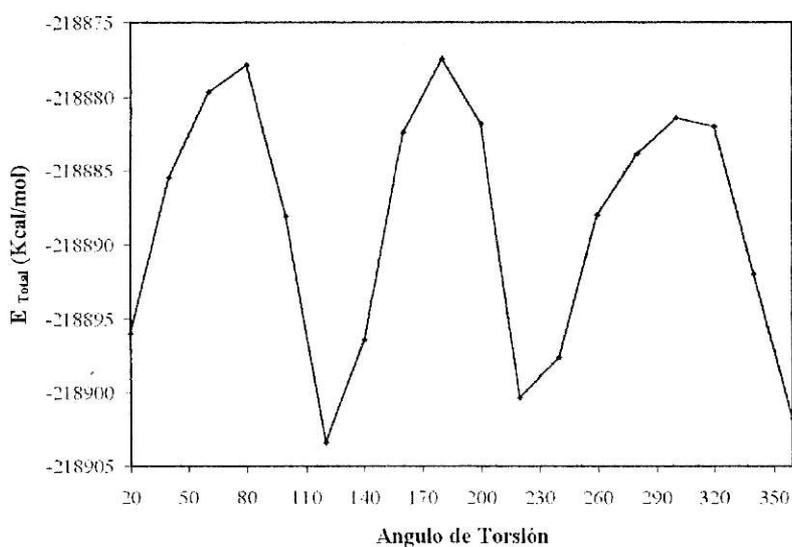


Como se podría esperar, la energía total de la molécula mostró un patrón de variación típico de una rotación interna de una molécula, como se aprecia en la figura III.47.



**Figura III.47.-** Gráfico de energía total de la molécula en función de la variación del ángulo de torsión para el complejo MECNCL.

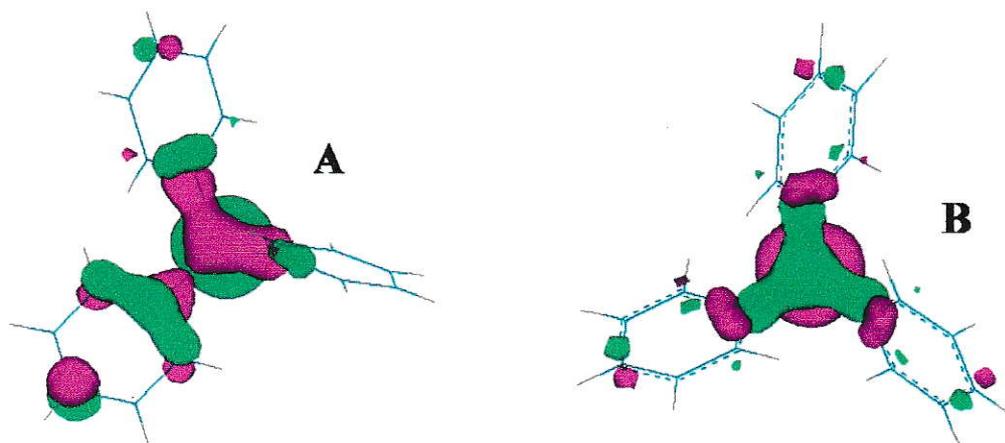
La variación de la posición de la banda más intensa en la región del visible del espectro electrónico del complejo *MECNCL* en función de la variación del ángulo de torsión mostró una tendencia igual a la variación de energía total en función del ángulo de torsión como se muestra en la figura III.48:



**Figura III.48.-** Gráfico de variación de la posición de la banda experimental en 482 nm en función de la variación del ángulo de torsión.

La variación de la posición de la **banda 1** del espectro calculado, producto de la rotación del grupo trifenilfosfina, significa que esta rotación produce cambios en las energías relativas de los orbitales, por lo tanto está mostrando que los fenilos juegan un papel directo en los orbitales moleculares.

Se tomó una trifenilfosfina del complejo y se obtuvo el HOMO. Paralelamente se tomó una trifenilfosfina, se optimizó su geometría y se obtuvo el HOMO de esta estructura optimizada.



**Figura III.49.-** Representación de los OM HOMO de trifenilfosfina: **A:** Estructura experimental, **B:** Estructura optimizada con AM1. En ambas estructuras los cálculos de orbitales moleculares se realizaron utilizando ZINDO/S.

Se observa claramente que en la estructura experimental, uno de los fenilos tiene mayor participación en el HOMO a diferencia de la estructura optimizada donde la participación de los fenilos es equivalente entre sí. La optimización de geometría tiende a poner los fenilos simétricos entre sí, y no paralelos al plano de la quinona, como se podría esperar de manera intuitiva. Sin embargo el grupo trifenilfosfina tomado de la

estructura cristalina, muestra que existe alguna interacción entre las nubes  $\pi$  de los fenilos y el resto del complejo.

Una optimización de geometría da como resultado una estructura la cual es la forma más “relajada” en fase gaseosa. Si el complejo en solución no muestra efectos de solvatación preferencial, es decir, moléculas de solvente que se unan vía puente de hidrógeno, o la solvatación de un sector del complejo que produzca una reorganización de la distribución electrónica, es posible comparar los datos calculados con los experimentales. Bajo estos argumentos se eligió el rotámero que arroja el espectro electrónico calculado más similar en energía con el espectro experimental.

### III.7.2. - Complejo 2CL

Basándose en la microsimetría del entorno del átomo de rutenio, se clasifica el complejo en el grupo de simetría  $C_{2v}$ . La tabla III.22 muestra los valores de los espectros electrónicos calculado y experimental para este complejo. La tabla III.23 resume los orbitales involucrados en cada transición calculada. La figura III.50 muestra la superposición del espectro electrónico experimental y las transiciones calculadas.

Experimental		Calculado	
Banda (/nm)	Coef.Ext	Banda (/nm)	F. del Oscilador
487	12183	487	0,178
416	3296	412	0,235
318	4680	318	0,008
277	34026	267	0,299

**Tabla III.22.-** Datos de los espectros electrónicos del complejo 2CL (en diclorometano), experimental y calculado.

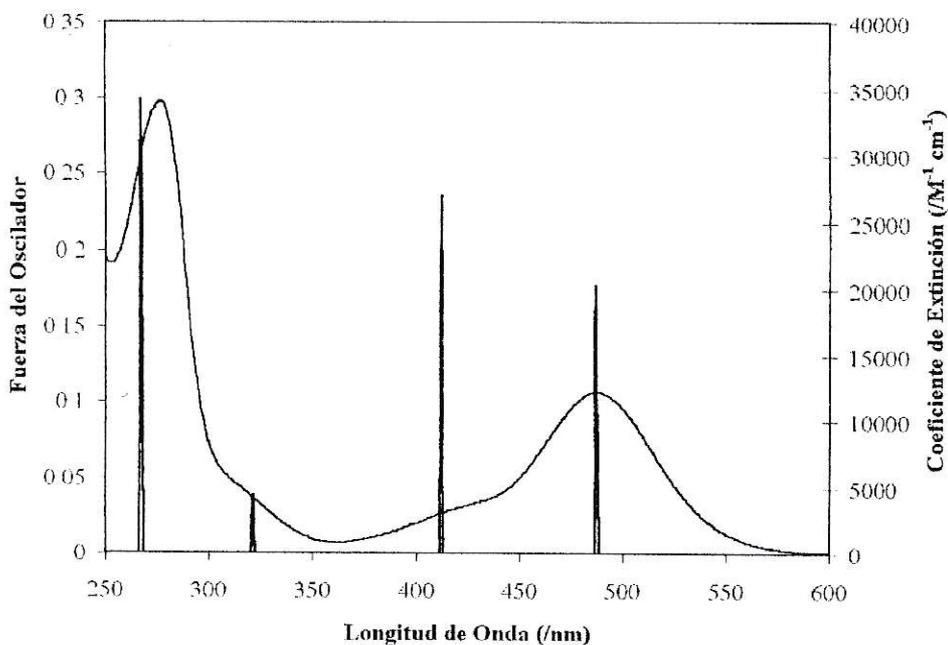


Figura III.50.- Espectro experimental del complejo 2CL (en diclorometano) y posición de las bandas calculadas.

Banda Calculada	Transición #	Orbitales involucrados
487	7	121-124
412	17	120-124
318	45	117-124
267	79	123-127

Tabla III.23.- Orbitales involucrados en las transiciones calculadas para el complejo 2CL. HOMO = orbital 123.

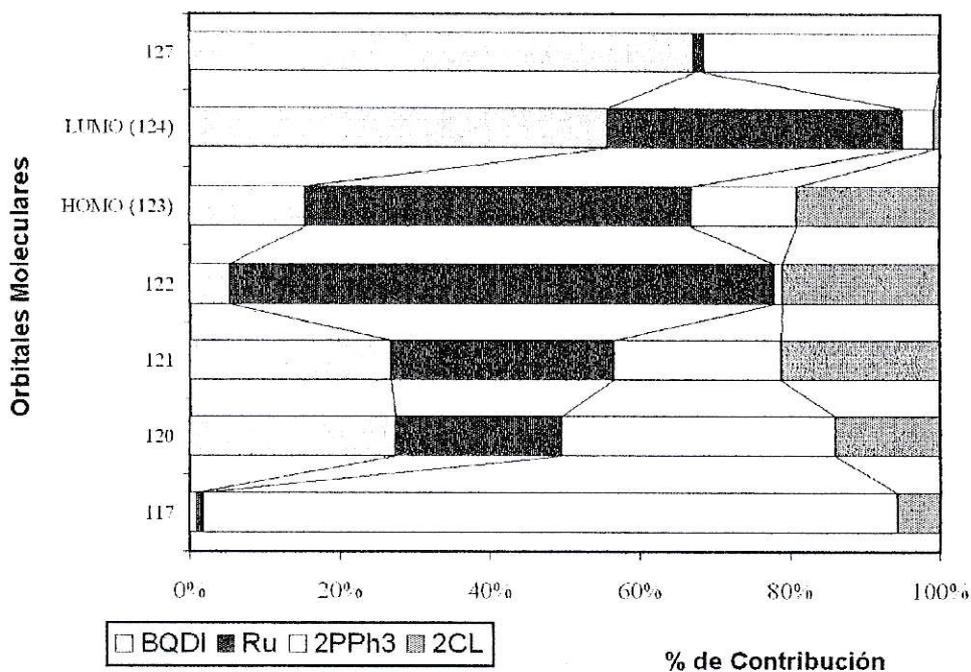


Figura III.51.- Gráfico de porcentajes de contribución a los orbitales moleculares del complejo 2CL.

Se puede apreciar que las bandas calculadas están en las posiciones de las bandas experimentales, sin embargo las intensidades relativas de las bandas calculadas no presentan el mismo patrón de las experimentales. Es importante recordar que los resultados de los cálculos teóricos son una aproximación. Además, en complejos con bandas de transferencia de carga, o complejos de muy baja simetría, como es el caso de los complejos estudiados, el modelo muestra mayores desviaciones que en complejos sin transferencia de carga o de mayor simetría.

El análisis de las transiciones se discutirá de manera comparativa una vez mostrados los resultados de los cálculos de todos los complejos.

### III.7.3 - Complejo MECNCL

Este complejo se clasificó en el grupo puntual de simetría  $C_1$  utilizando la primera esfera de coordinación. La tabla III.24 muestra los valores de los espectros electrónicos calculado y experimental para este complejo. La tabla III.25 resume los orbitales involucrados en cada transición calculada. La figura III.52 muestra la superposición del espectro electrónico experimental y las transiciones calculadas.

Experimental		Calculado	
Banda (/nm)	Coef,Ext	Banda (/nm)	F. del Oscilador
482	13877	489	0,186
420	3264	418	0,299
		362	0,050
319	4290	316	0,010
270	33025	268	0,304

Tabla III.24.- Datos de los espectros electrónicos del complejo *MECNCL* (en diclorometano) experimental y calculado.

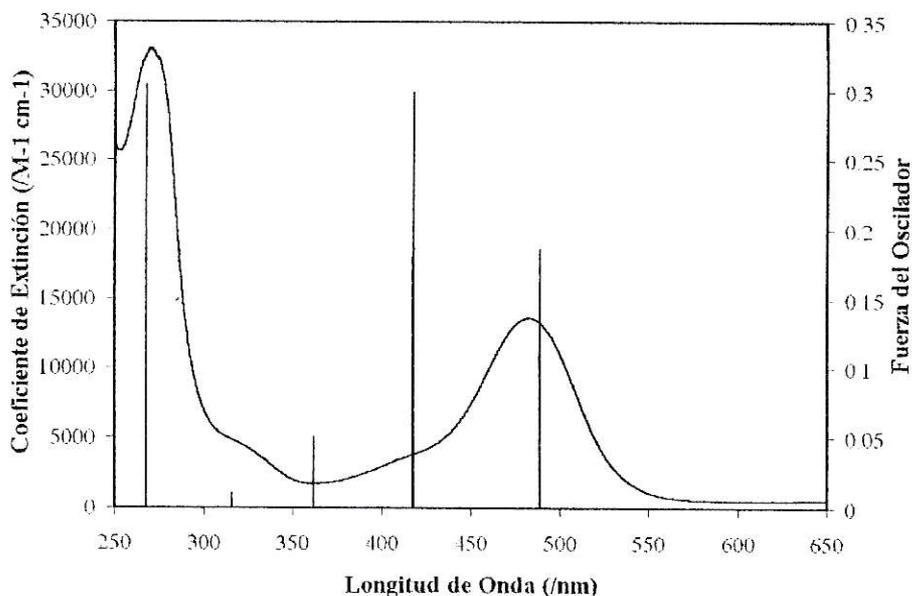


Figura III.52.- Espectro experimental del complejo *MECNCL* (en diclorometano) y posición de las bandas calculadas.

Banda Calculada	Transición #	Orbitales involucrados
489	7	127-128
418	15	124-128
362	19	120-128
316	46	121-128
268	79	127-130

Tabla III.25.- Orbitales involucrados en las transiciones calculadas para el complejo *MECNCL*. HOMO = orbital 127.

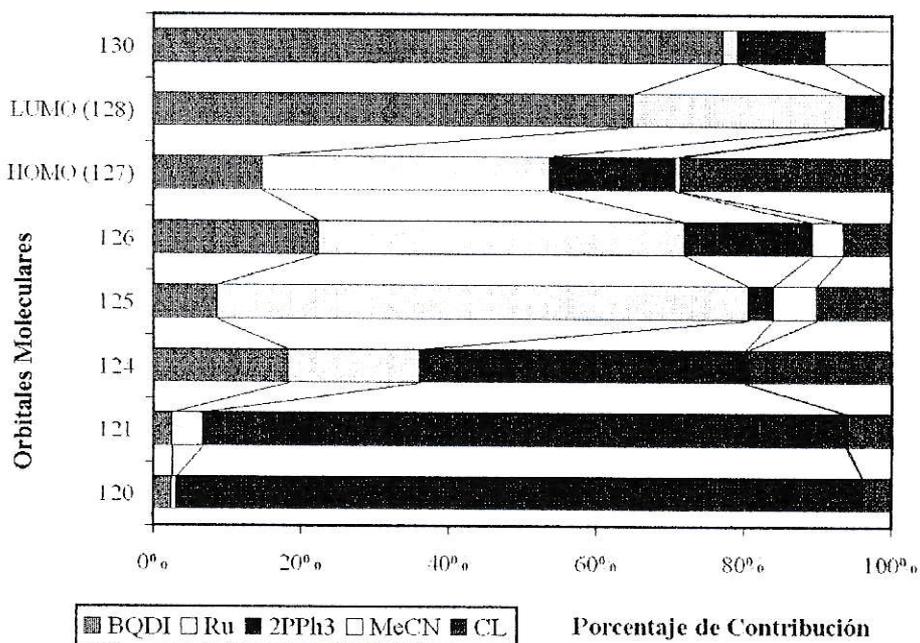


Figura III.53.- Gráfico de porcentajes de contribución a los orbitales moleculares del complejo *MECNCL*.

### III.7.4. - Complejo 2MECN

Basándose en la microsimetría del entorno del átomo de rutenio, se clasifica el complejo en el grupo de simetría  $C_{2v}$ . La tabla III.26 muestra los valores de los espectros electrónicos calculado y experimental para este complejo. La tabla III.27 resume los orbitales involucrados en cada transición calculada. La figura III.54 muestra la superposición del espectro electrónico experimental y las transiciones calculadas.

Experimental		Calculado	
Banda (/nm)	Coef,Ext	Banda (/nm)	F. del Oscilador
464	13614	468	0,384
395 (*)	-	400	0,142
315	4526	326	0,004
267	32370	260	0,366

Tabla III.26.- Datos de los espectros electrónicos del complejo 2MECN, (en diclorometano) experimental y calculado. (\*) Banda observada sólo en metanol

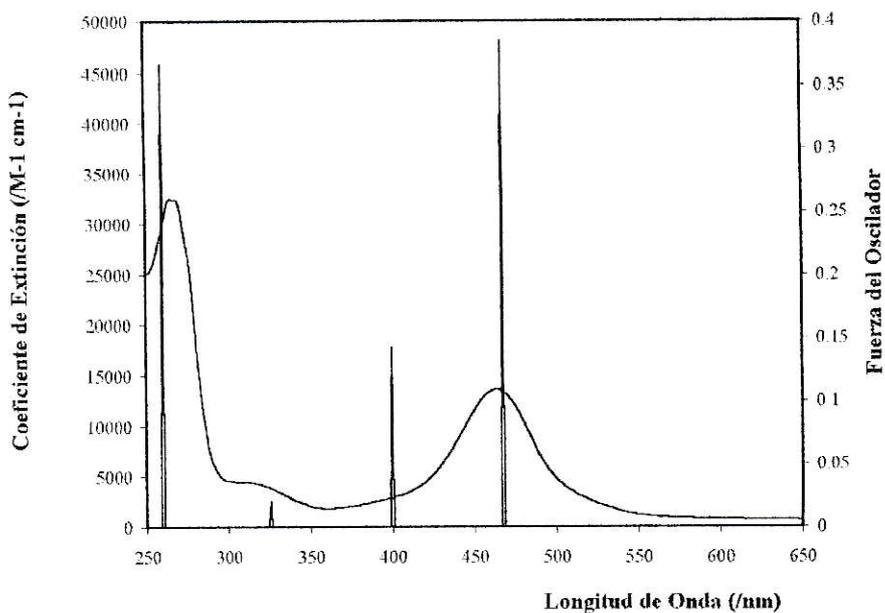


Figura III.54.- Espectro experimental del complejo *2MECN* (en diclorometano) y posición de las bandas calculadas,

Banda Calculada	Transición #	Orbitales involucrados
468	7	130-132
400	16	128-132
326	45	124-132
260	92	131-135

Tabla III.27.- Orbitales involucrados en las transiciones calculadas para el complejo *2MECN*. HOMO = orbital 131.

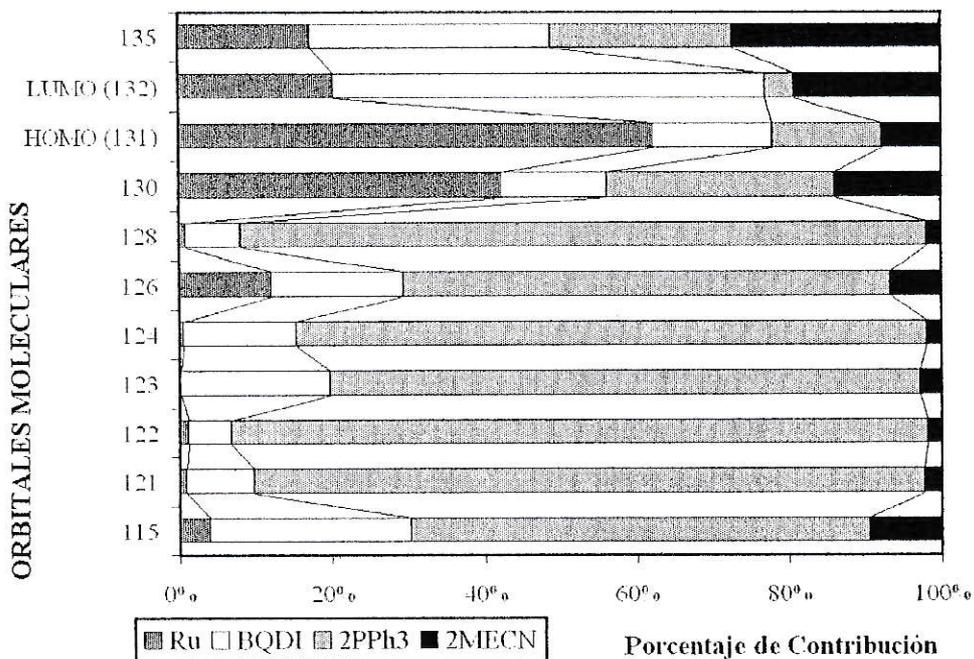


Figura III.55.- Gráfico de porcentajes de contribución a los orbitales moleculares del complejo *2MECN*.

### III.7.5 - Complejo DEDTC

Este complejo se clasificó bajo la simetría  $C_{2v}$  basándose en el entorno de microsimetría del átomo de rutenio. La tabla III.28 muestra los valores de los espectros electrónicos calculado y experimental para este complejo. La tabla III.29 resume los orbitales involucrados en cada transición calculada. La figura III.56 muestra la superposición del espectro electrónico experimental y las transiciones calculadas.

Experimental		Calculado	
Banda (/nm)	Coef,Ext	Banda (/nm)	F. del Oscilador
544	10664	535	0,300
428	4432	425	0,225
		401	0,067
		356	0,041
		323	0,052
267	27197	274	0,202

Tabla III.28.- Datos de los espectros electrónicos del complejo *DEDTC*, (en diclorometano) experimental y calculado.

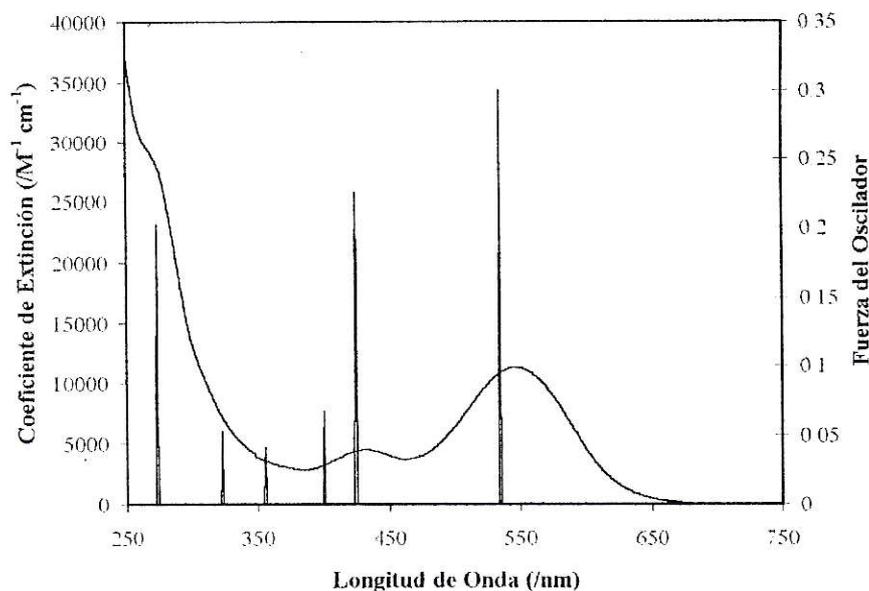


Figura III.56.- Espectro experimental del complejo *DEDTC* (en diclorometano) y posición de las bandas calculadas.

Banda Calculada	Transición #	Orbitales involucrados
535	7	139-140
425	16	137-140
401	18	139-141
356	27	123-140
323	46	138-141
274	88	139-142

Tabla III.29.- Orbitales involucrados en las transiciones calculadas para el complejo *DEDTC*. HOMO = orbital 139.

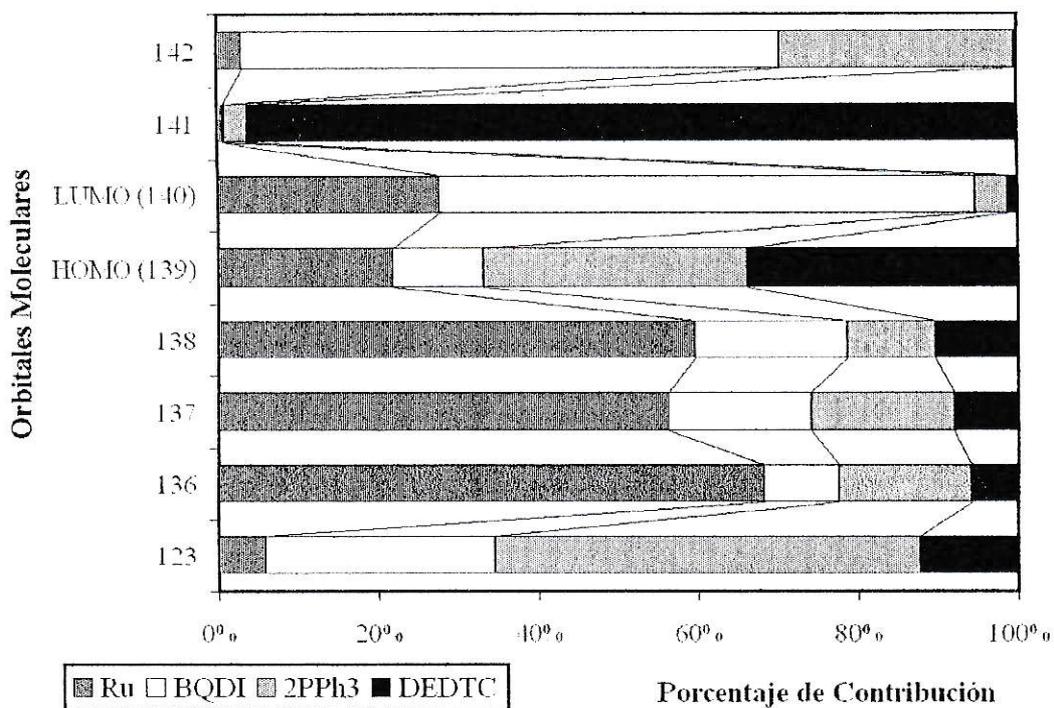
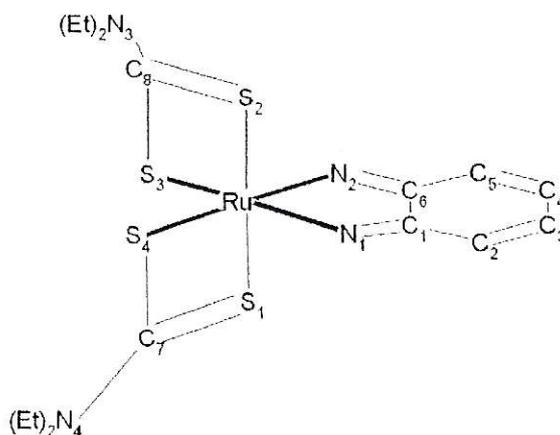


Figura III.57.- Gráfico de porcentajes de contribución a los orbitales moleculares del complejo DEDTC.

### III.7.6. - Complejo 2DEDTC

La optimización de geometría arrojó las siguientes distancias de enlace y ángulos de enlace:



Ru-N <sub>1</sub>	Ru-N <sub>2</sub>	Ru-S <sub>1</sub>	Ru-S <sub>2</sub>	Ru-S <sub>3</sub>	Ru-S <sub>4</sub>
1,921	1,921	2,418	2,391	2,426	2,445

N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	N <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>
1,339	1,340	1,436	1,361	1,434	1,361

C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	S <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	S <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	S <sub>2</sub> -C <sub>8</sub>	S <sub>3</sub> -C <sub>8</sub>
1,434	1,452	1,753	1,751	1,780	1,780

N <sub>1</sub> -Ru-N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub> -Ru-S <sub>4</sub>	S <sub>2</sub> -Ru-S <sub>3</sub>	S <sub>1</sub> -Ru-S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub> -Ru-S <sub>4</sub>	S <sub>4</sub> -Ru-N <sub>1</sub>
81,10	78,95	79,79	177,89	100,67	88,28

S <sub>3</sub> -Ru-N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -Ru-S <sub>2</sub>	N <sub>1</sub> -Ru-S <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -Ru-S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub> -Ru-S <sub>1</sub>
90,81	87,60	92,14	92,78	85,87

Las distancias de enlace y los ángulos de enlace obtenidos de la optimización de geometría están en los rangos esperados. En las estructuras cristalinas presentadas en esta tesis se muestran valores de distancias de enlace para el anillo de la BQDI en el mismo orden que el obtenido en la optimización. Para los grupos dietilditiocarbamato se obtuvieron valores como los obtenidos en el complejo *DEDTC*, los cuales están en el mismo orden de valores de complejos similares descritos en literatura [88].

El espectro electrónico calculado a partir de la estructura optimizada arrojó los siguientes datos:

Experimental		Calculado	
Banda (/nm)	Coef.Ext	Banda (/nm)	F. del Oscilador
512	12638	565	0.223
380	4482	430	0.153
320	3572	369	0,114
		394	0,045
258	20180	284	0,385

Tabla III.30.- Datos de los espectros electrónicos del complejo 2DEDTC, experimental y calculado.

El espectro calculado está corrido a menor energía respecto de las bandas experimentales. La siguiente figura muestra la superposición del espectro experimental y las bandas calculadas.

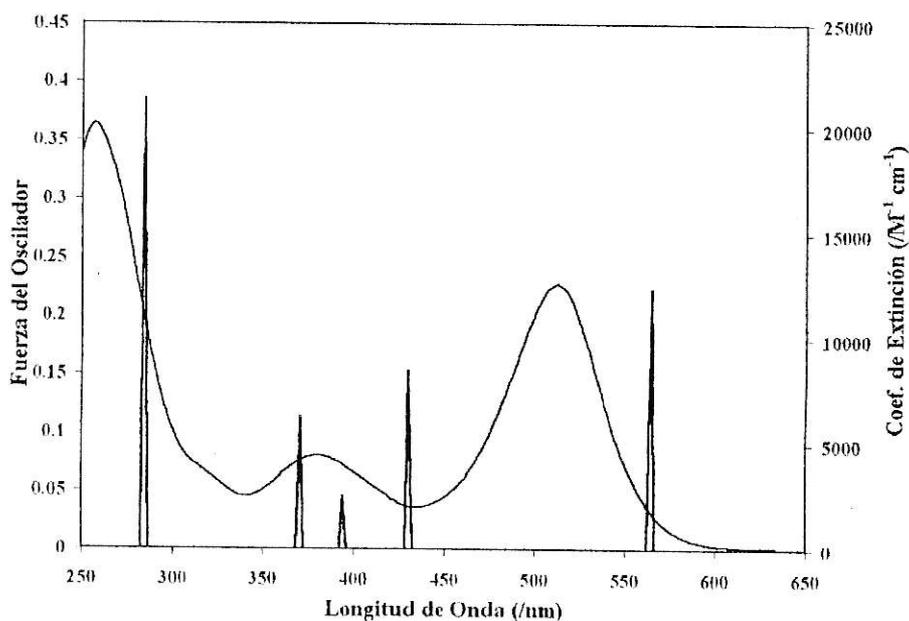


Figura III.58.- Superposición de los espectros electrónicos experimental y calculado para el complejo 2DEDTC. Eje en términos de coeficiente de extinción molar es para espectro experimental. Eje en términos de fuerza del oscilador es para espectro calculado.

La banda calculada en 394 nm con bajo valor de fuerza del oscilador podría estar junto con la banda que se corresponde a la de 320 nm experimental. Por esta razón esta banda fue puesta en conjunto con la de 369 nm calculados.

Banda Calculada	Transición #	Orbitales involucrados
565	7	69-72
430	11	68-72
394	13	67-72
369	17	66-72 y 65-72
284	38	71-74 y 61-72

Tabla III.31.- Orbitales involucrados en las transiciones calculadas. HOMO = orbital 71.

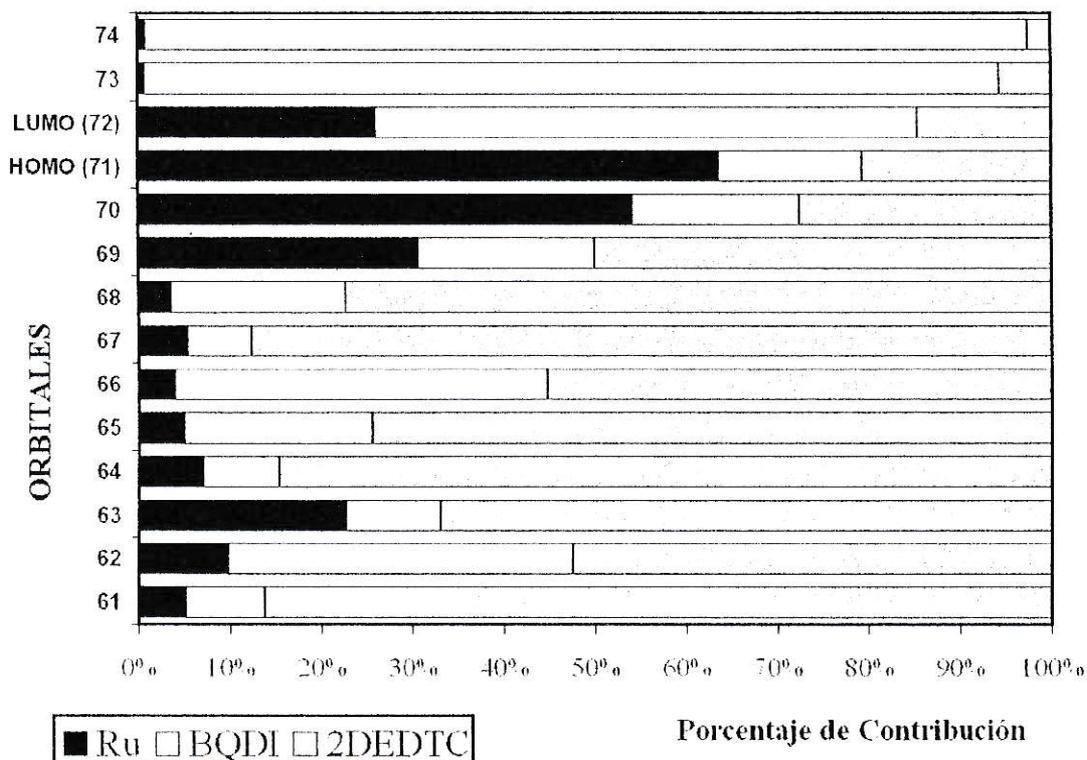


Figura III.59.- Porcentajes de contribución de los orbitales moleculares del complejo 2DEDTC en términos de tres fragmentos.

En términos de la microsimetría, es decir del entorno del átomo de rutenio, se clasifica el complejo en el grupo  $C_2$ . Esta baja simetría se traduce en una alta mezcla de los orbitales atómicos.

### III.7.7 – Estudio de los Fragmentos BQDI y dietilditiocarbamato

Se tomaron ambos ligantes por separado y se calcularon sus propiedades electrónicas. La quinona es un ligante fuertemente  $\pi$ -aceptor, como se ha mostrado anteriormente [53]. Los orbitales HOMO y LUMO en ambos ligantes libres se muestran a continuación:

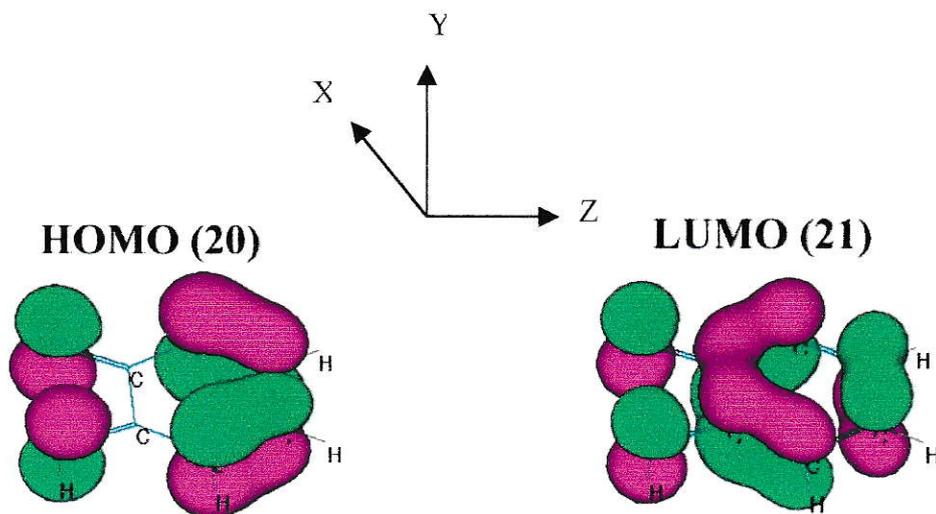
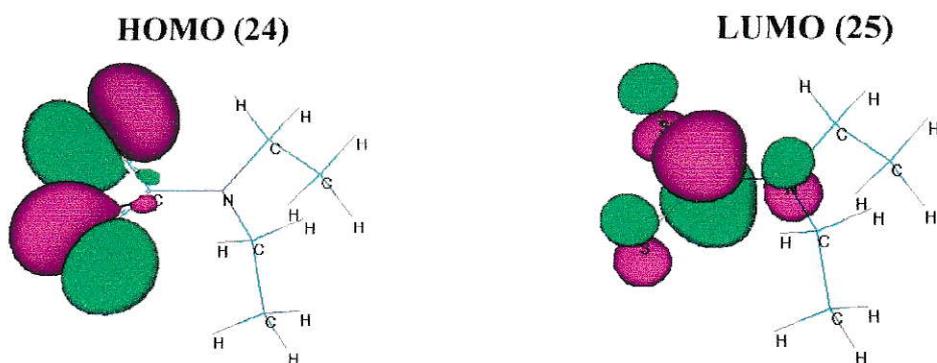


Figura III.58.- Orbitales moleculares de la BQDI libre, calculados con ZINDO/S.



**Figura III.59.-** Orbitales moleculares del anión dietilditiocarbamato libre. Calculados con ZINDO/S.

Es interesante observar que el ligante dietilditiocarbamato se presenta como un ligante fuertemente  $\pi$ -aceptor al igual que la quinona.

### III.7.8 – Discusión Comparativa

Los resultados obtenidos con los cálculos teóricos son bastante razonables. Sin embargo en el caso del complejo *2DEDTC*, el espectro electrónico calculado se encuentra a menor energía respecto del espectro experimental, lo cual puede ser atribuido a una baja correspondencia entre la estructura optimizada y la estructura en solución. El efecto observado de variación de las propiedades electrónicas debido a la rotación de un grupo trifenilfosfina es explicable en términos de la participación de un fenilo en el orbital molecular. Estas interacciones electrónicas no son tomadas por los cálculos de optimización de geometría. Es importante entonces para futuros estudios de complejos de este tipo, el buscar una parametrización adecuada que de cuenta de interacciones electrónicas como la anteriormente mencionada.

En la presentación de los datos se informó el grupo de simetría en el cual se clasifica cada complejo en términos de la microsimetría. Es importante recordar que esta aproximación es útil pero limitada, en el sentido en que las transiciones electrónicas están compuestas de una alta mezcla de orbitales atómicos y por ende clasificarlas en transferencias de carga metal-ligante (MLCT), ligante-metal (LMCT) o ligante-ligante (LLCT) se basa en el cambio en el porcentaje de contribución de un determinado fragmento en los orbitales base y excitado involucrados en la transición electrónica. Mas aún es claro que para los complejos donde las transiciones no son puramente entre orbitales *d*, siempre una transición electrónica conllevará una transferencia de carga en el complejo.

Algunas observaciones importantes a partir de los espectros electrónicos calculados y de los gráficos de contribución a los orbitales moleculares por fragmento, se pueden resumir en los siguientes puntos:

- i) Si se observan los gráficos de contribución a los orbitales moleculares para los complejos *2CL*, *MECNCL*, *2MECN* y *DEDTC*, llama la atención que el complejo *DEDTC* no muestra un orbital molecular compuesto mayoritariamente por trifenilfosfina como lo muestran los demás complejos con trifenilfosfina.
- ii) El complejo *DEDTC* muestra al orbital LUMO+1 como un orbital compuesto principalmente por el ligante dietilditiocarbamato. Sin embargo el complejo *2DEDTC* no muestra ningún orbital con tan alta característica del ligante dietilditiocarbamato.

- iii) La **banda 1**, la de menor energía, se presenta como una transición HOMO-1 al LUMO en los complejos *2CL* y *2MECN*. En los complejos *MECNCL* y *DEDTC* se presenta como una transición HOMO al LUMO.
- iv) La **banda 2**, se presenta como una transición HOMO-3 al LUMO en los complejos *2CL*, *MECNCL* y *2MECN*. Para el complejo *DEDTC* se presenta como una transición del HOMO-2 al LUMO.
- v) La **banda 3** se presenta como una transición del HOMO-6 al LUMO en los complejos *2CL* y *MECNCL*, del HOMO-7 al LUMO en el complejo *2MECN* y del HOMO-1 al LUMO+1 en el complejo *DEDTC*.
- vi) La **banda 4**, la de mayor energía en los espectros electrónicos, se presenta como una transición del HOMO al LUMO+4 para los complejos *2CL* y *2MECN*, Como una transición del HOMO al LUMO+2 en el complejo *DEDTC* y como una transición del HOMO al LUMO+3 en el complejo *MECNCL*.
- vii) Para el complejo *2DEDTC* se observan tendencias diferentes a los complejos anteriores. La **banda 1** sería una transición del HOMO-2 al LUMO; la **banda 2**, de HOMO-3 al LUMO; la **banda 3**, del HOMO-5 al LUMO; y la **banda 4**, del HOMO al LUMO+4.
- viii) Respecto de los porcentajes de composición de los orbitales moleculares de cada complejo, es posible observar que es muy prematuro intentar predecir con certeza a que tipo de transiciones corresponden las transiciones observada experimentalmente.

Como fue expuesto en la introducción, un ligante no-inocente es aquel que muestra una gran deslocalización en el complejo. Este alto grado de deslocalización permite una mayor retrodonación cuando el resto de los ligantes (ligantes inocentes), entregan alta densidad electrónica al metal. En términos de deslocalización electrónica, sería de esperar que la contribución de la quinona al complejo fuese relativamente constante, es decir, independientemente de que los ligantes entreguen o quiten densidad electrónica al metal, la quinona debería ser capaz de “modular” la densidad electrónica total sobre el metal.

Es importante hacer notar que este método semi-empírico ha mostrado muy buenos resultados en sistemas similares con alta deslocalización electrónica [53-57, 90], pero no se debe olvidar que estos resultados son una aproximación y que el modelo pese a haber mostrado buenas tendencias, no es perfecto.

## **Capítulo IV**

### **PARÁMETRO ELECTROQUÍMICO**

#### **IV.1.-Relaciones del Parámetro Electroquímico con Algunas Propiedades de los Complejos.**

Si aceptamos el hecho que el parámetro electroquímico es una medida directa de la capacidad donador-aceptor de densidad electrónica de un determinado ligante, lo cual se ve reflejado en el valor del potencial redox centrado en el metal [14], se puede pensar que el valor de los parámetros electroquímicos ( $E_L$ ) deberían correlacionar con propiedades espectroscópicas y estructurales de los complejos, las cuales son efectos directos del entorno electrónico de un determinado átomo.

En este capítulo se mostrarán algunas relaciones encontradas entre el parámetro electroquímico de los ligantes inocentes, con propiedades espectroscópicas y estructurales de los complejos en estudio y por último se calculará el valor del parámetro electroquímico de la o-benzoquinonadiimina, el ligante no-inocente.

##### **IV.1.1- Parámetro Electroquímico de Ligantes Inocentes y Rayos X**

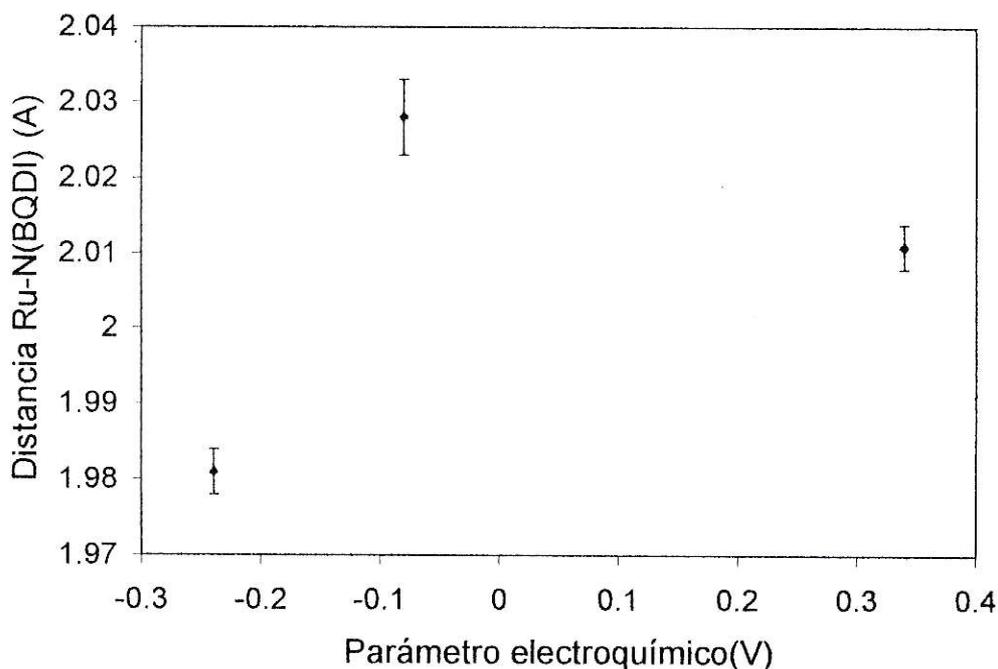
Para un análisis de las distancias de enlace en los complejos, por ejemplo la distancia rutenio nitrógeno imínico de la quinona, se tomaron los promedios aritméticos de los valores para construir la tabla VI.1. Se indica además el valor del parámetro electroquímico [14] del ligante en posición trans (se entiende por posición trans, al ligante que está en el plano de la quinona y opuesto al nitrógeno en cuestión).

Distancia Ru-N	Ligante en trans	Complejo	$E_L$
1.981(3)	Cl	2CL	-0.24
1.964(4)	Cl	MECNCL	-0.24
2.023(4)	MeCN	MECNCL	0.34
2.011(3)	MeCN	2MECN	0.34
2.028(5)	DEDTC	DEDTC	-0.08

**Tabla IV.1.-:** Distancias de enlace promedio Ru-N y valores del parámetro electroquímico de ligante.

Analizando los valores de distancia en la tabla anterior para los complejos *2CL* y *2MECN*, se puede observar que si el ligante es electrón dador, como el cloruro, la distancia de enlace Ru-N(BQDI) se acorta, y si el ligante es electrón aceptor, como acetonitrilo, la distancia de enlace Ru-N(BQDI) es mayor. En el complejo *MECNCL* donde existen 2 ligantes diferentes en el plano de la quinona se observa que la distancia Ru-N(BQDI) frente al acetonitrilo es un poco mayor a la distancia Ru-N(BQDI) del complejo *2MECN* donde ambos ligantes son acetonitrilo. De la misma manera, la distancia Ru-N(BQDI) frente a cloruro es un poco menor a la misma en el caso del complejo *2CL* donde ambos ligantes son cloruros. Esto podría racionalizarse pensando que la presencia del acetonitrilo en el mismo plano del cloruro hace que el cloruro se comporte como un mayor dador de densidad electrónica y por ende la distancia Ru-N(BQDI) se acorta más y viceversa en el caso del ligante electrón aceptor.

En los complejos *2CL*, *2MECN*, *DEDTC* ambos ligantes en el plano de la quinona son iguales. Si se grafica la distancia Ru-N vs. el valor del parámetro electroquímico para el ligante opuesto al enlace en cuestión (asumiendo que el ligante en posición trans es el que produciría un mayor efecto), se obtiene la siguiente gráfica:



**Figura IV.1.-:** Gráfico de distancias promedio Ru-N(BQDI) en cada complejo vs. Valor del parámetro electroquímico.

De acuerdo a lo discutido anteriormente, se podría esperar una tendencia lineal para esta relación; si un ligante entrega densidad electrónica al metal (por ejemplo cloruro) éste debería eliminar carga vía retrodonación hacia la quinona (no olvidar que la BQDI es un ligante fuertemente  $\pi$ -aceptor) y de esta manera obtener la menor distancia

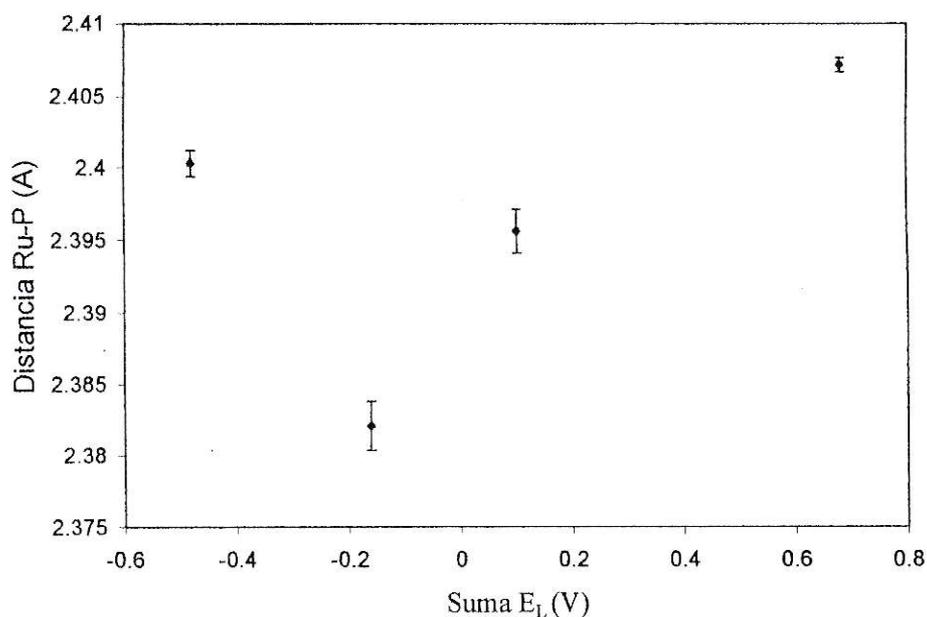
Ru-N, de la misma manera el acetonitrilo, ligante  $\pi$ -aceptor, debería exhibir la mayor distancia Ru-N. De acuerdo a estos argumentos, el complejo *DEDTC* exhibe una mayor distancia Ru-N(BQDI) no siendo éste el ligante con mayor valor de  $E_L$ . Sin embargo, es importante hacer notar que dada la escasez de puntos en esta gráfica, no es posible concluir que esta correlación pueda o no ser lineal.

La tabla.IV.2. muestra los valores promedio de distancia Ru-P para cada complejo y la suma de los parámetros electroquímicos de los dos ligantes en el plano de la quinona.

Distancia Ru-P (Å)	Complejo	Suma $E_L$ (V)
2,4003(9)	2CL	-0,48
2,3956(15)	MECNCL	0,10
2,4071(5)	2MECN	0,68
2,3821(17)	DEDTC	-0,16

**Tabla IV.2.-:** Distancias de enlace promedio Ru-P y valores del parámetro electroquímico de ligantes.

Si se grafica la distancia Ru-P vs. la suma de los parámetros electroquímicos de los dos ligantes en el plano de la quinona, se obtiene la siguiente gráfica:



**Figura IV.2.-:** Gráfico de distancias promedio Ru-P en cada complejo vs. valor del parámetro electroquímico,  $E_L$ .

No se observa una tendencia clara en términos de lo discutido respecto del parámetro electroquímico, es decir, las trifenilfosfinas no actúan de forma lineal respecto de la densidad electrónica entregada por los ligantes en el plano de la quinona. Además ya se discutió en la sección de rayos X que al parecer existe un fenómeno de retrodonación desde el metal hacia el átomo de fósforo, efecto más acentuado en el complejo *DEDTC*. La falta de tendencias claras obtenidas en los gráficos anteriores podría ser un efecto producto de fenómenos de retrodonación variable entre el metal y la quinona y entre el metal y el átomo de fósforo.

#### IV.1.2- Parámetro Electroquímico de Ligantes Inocentes y RMN

Si el corrimiento químico experimentado por un núcleo es debido al entorno electrónico, es decir, a la cantidad de densidad electrónica alrededor de éste, se podría encontrar una relación entre el parámetro electroquímico de ligante y el corrimiento químico de un núcleo. En la figura IV.3 se observa el gráfico de corrimiento químico de la señal de fósforo ( $\delta^{31}\text{P}$ ) versus la suma del parámetro electroquímico ( $\Sigma E_L$ ) [14] de los dos ligantes trans a la BQDI. La tabla IV.3. resume los datos utilizados para construir el gráfico.

Complejo	$\Sigma E_L / V$	$\delta^{31}\text{P} / \text{ppm}$
2MECN	1,46	28,47
MECNCL	0,88	25,56
2CL	0,3	10,98
DEDTC	0,62	30,92

Tabla IV.3.- Datos utilizados en el gráfico de  $\delta^{31}\text{P}$  versus  $\Sigma E_L$ .

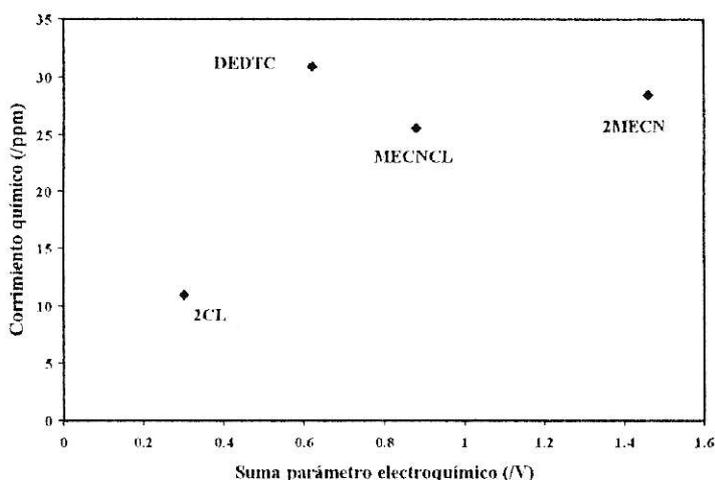


Figura IV.3.- Gráfico de  $\delta^{31}\text{P}$  versus  $\Sigma E_L$ .

No se observa una relación lineal entre el corrimiento químico de la señal de fósforo y la suma del parámetro electroquímico de los ligantes. Es interesante observar que el gráfico de corrimiento químico del fósforo versus  $\Sigma E_L$ , aparentemente muestra un comportamiento inverso al observado en la gráfica de distancia Ru-P versus  $\Sigma E_L$ .

Si se grafican los corrimientos químicos de los diferentes carbonos de las trifenilfosfinas versus la suma del parámetro electroquímico de los dos ligantes trans a la BQDI, al igual que para el fósforo, se obtienen las siguientes gráficas:

Complejo	$\Sigma E_L / V$	$\delta^{13}C$ -ipso /ppm	$\delta^{13}C$ -orto /ppm	$\delta^{13}C$ -meta /ppm	$\delta^{13}C$ -para /ppm
<b>2CL</b>	0,3	132,8	134,7	128,2	130,3
<b>2MECN</b>	1,46	127,0	134,2	129,6	131,5
<b>MECNCL</b>	0,88	130,2	134,4	128,9	130,9
<b>DEDTC</b>	0,62	131,4	134,8	128,3	130,1

Tabla IV.4.- Datos utilizados en el gráfico de  $\delta^{13}C$ -(ipso, orto, meta, para) versus  $\Sigma E_L$ .

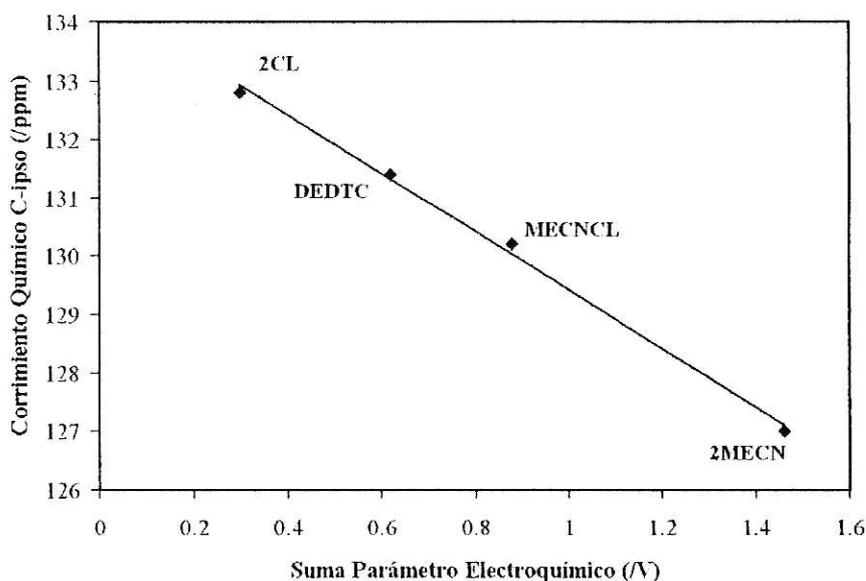


Figura IV.4.- Gráfico de  $\delta^{13}C$ -ipso versus  $\Sigma E_L$ .

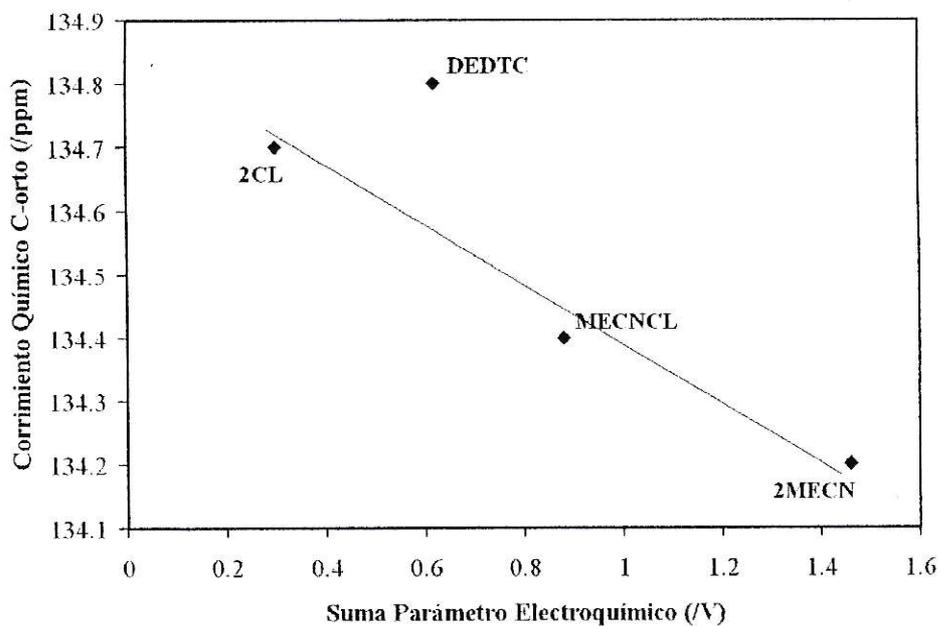


Figura IV.5.- Gráfico de  $\delta^{13}\text{C}$ -orto versus  $\Sigma E_L$ .

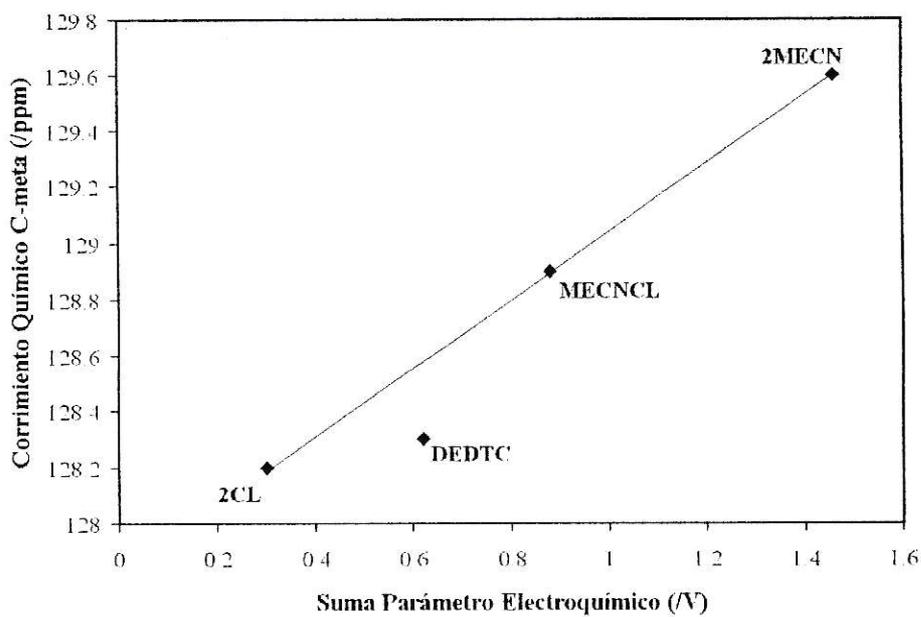


Figura IV.6.- Gráfico de  $\delta^{13}\text{C}$ -meta versus  $\Sigma E_L$ .

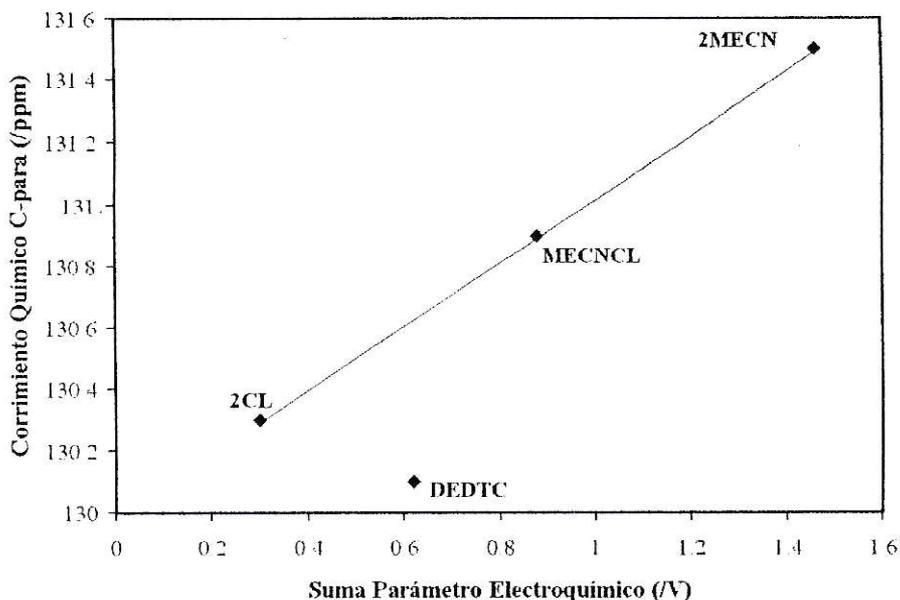


Figura IV.7.- Gráfico de  $\delta^{13}\text{C}$ -para versus  $\Sigma E_L$ .

El carbono *ipso* muestra una correlación lineal con  $E_L$ . Los carbonos *orto*, *meta* y *para* muestran una tendencia casi lineal, o mas bien, parece que los complejos 2CL, 2MECN y MECNCL muestran una tendencia lineal respecto del valor del parámetro electroquímico mientras que el complejo DEDTC se sale de este comportamiento.

Por otro lado, se puede observar en las figuras IV.4, 5, 6 y 7 que la tendencia entre corrimiento químico y valor del parámetro electroquímico es similar para los carbonos *ipso* y *orto* y los carbonos *meta* y *para* entre si.

En general se sabe que si un sustituyente en un anillo fenilo tiene carácter de dador electrónico, las posiciones *orto* y *para* muestran un comportamiento similar por efectos de resonancia. Sin embargo, los carbonos de los anillos fenilo no muestran un patrón de comportamiento de acuerdo a los efectos de un sustituyente en un anillo. Por

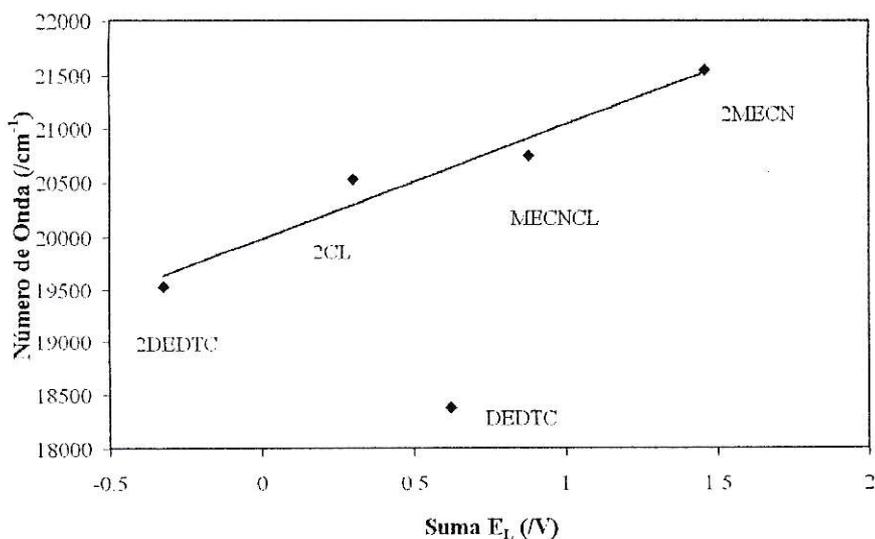
otro lado, este comportamiento parece corresponder a un efecto inductivo, es decir, los carbonos *ipso* y *orto* se encuentran más desapantallados por efecto de un átomo de fósforo más positivo. De esta manera se explica que la variación de cambio para el complejo *ipso* es mayor a la observada en el carbono *orto* (efecto inductivo decae rápidamente a mayor distancia).

#### IV.1.3- Parámetro Electroquímico de Ligantes Inocentes y Espectroscopía Electrónica

Si una familia de complejos muestra espectros electrónicos similares, se podría pensar que cada absorción corresponde al mismo tipo de transición. Si esto ocurre, la posición de la banda debería variar de manera lineal respecto a la sumatoria del valor de parámetro electroquímico de los ligantes. Se graficó la posición de cada banda versus la suma de los  $E_L$  de los ligantes “inocentes” en cada complejo, la siguiente tabla resume los datos utilizados en los gráficos correspondientes.

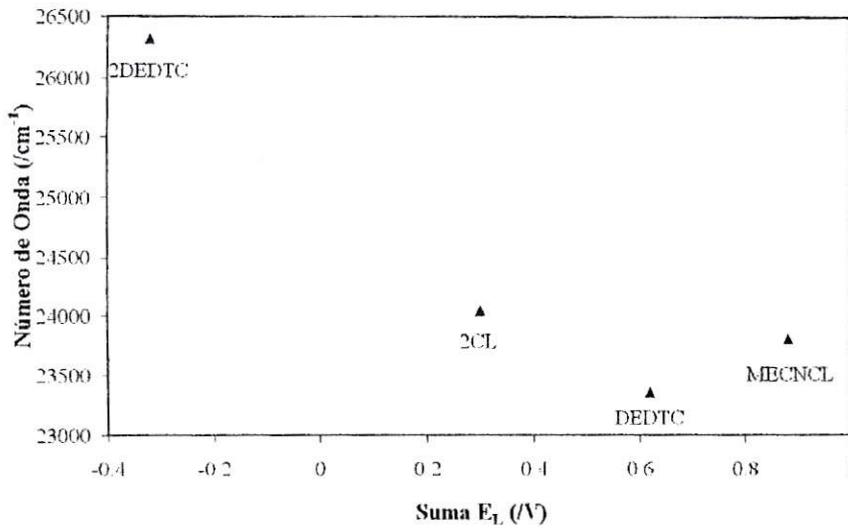
Complejo	$\Sigma E_L$ (V)	Banda 1 (/cm <sup>-1</sup> )	Banda 2 (/cm <sup>-1</sup> )	Banda 3 (/cm <sup>-1</sup> )	Banda 4 (/cm <sup>-1</sup> )
2DEDTC	-0,32	19530	26320	31250	38760
2CL	0,3	20530	24040	31450	36100
DEDTC	0,62	18380	23360		37450
MECNCL	0,88	20750	23800	31350	37040
2MECN	1,46	21550		31750	37450

Tabla IV.5.- Datos utilizados en los gráficos de posición de las bandas versus  $\Sigma E_L$  de los ligantes inocentes por complejo.



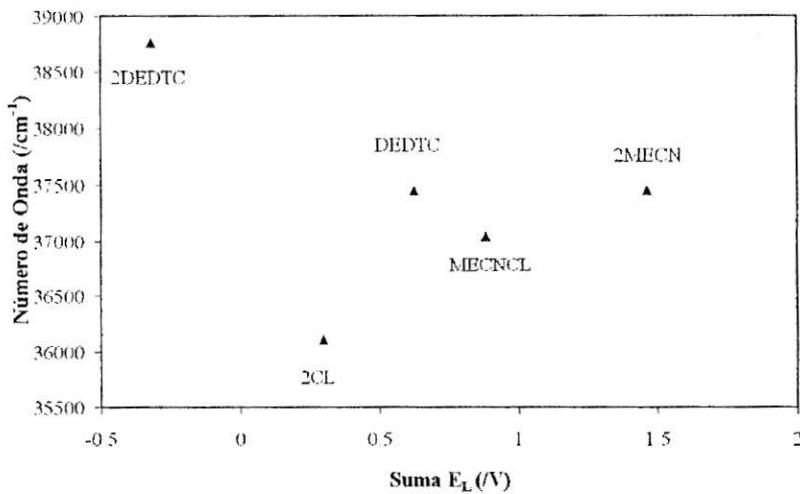
**Figura IV.8.-** Gráfico de posición de la banda de menor energía (banda 1) versus suma de  $E_L$  de los cuatro ligantes inocentes para todos los complejos.  
 • valores experimentales; línea continua, regresión lineal con datos de 2DEDTC, 2CL, 2MECN y MECNCL.

Se hizo una regresión lineal sólo con los datos de los complejos 2CL, 2MECN, 2DEDTC, MECNCL porque el complejo DEDTC parece no seguir la tendencia general. La figura IV.9 muestra el gráfico de la posición de la **banda 2** versus la suma de  $E_L$  de los cuatro ligantes “inocentes”. El complejo 2MECN no mostró esta banda.

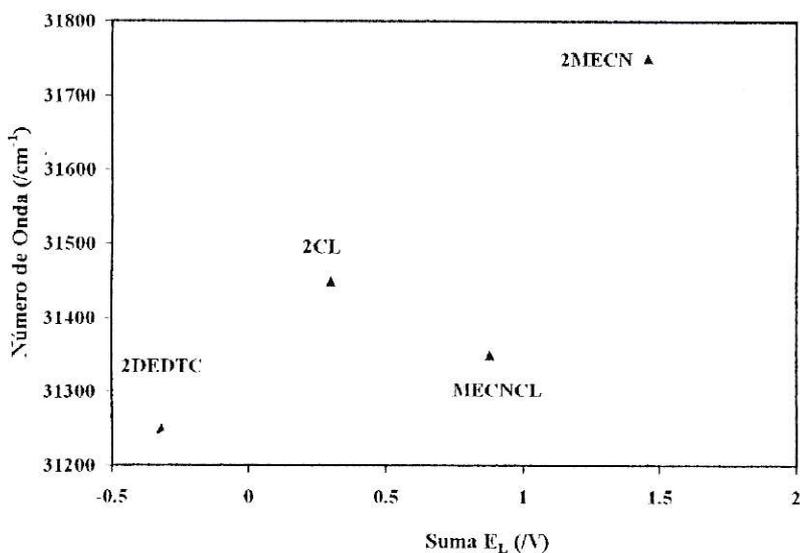


**Figura IV.9.-** Gráfico de posición de la banda 2 versus suma de  $E_L$  de los cuatro ligantes inocentes para todos los complejos.

La **banda 2** es la más dependiente del solvente. Además se puede observar en la figura IV.9 que la posición de esta banda no varía de manera lineal con respecto al valor de la suma de los parámetros electroquímicos de los ligantes inocentes.



**Figura IV.10.-** Gráfico de posición de la banda 3 versus suma de  $E_L$  de los cuatro ligantes inocentes para todos los complejos.  $\blacktriangle$  indican los valores experimentales. La línea continua indica la regresión lineal.



**Figura IV.11.-** Gráfico de posición de la banda 4 versus suma de  $E_L$  de los cuatro ligantes inocentes para todos los complejos.

La figuras IV.10 y IV.11 muestran que las bandas 3 y 4, respectivamente, no varían su posición de manera lineal con respecto al la suma de los parámetros electroquímicos de ligante.

Estos comportamientos podrían ser indicativos que cada banda no corresponde a un mismo tipo de transición en los complejos, o bien al ser transiciones altamente impuras, no es posible encontrar una variación lineal de la posición de éstas respecto de la variación de densidad electrónica entregada al metal.

#### IV.1.4- Parámetro Electroquímico de Ligantes Inocentes y Cálculos Teóricos

El siguiente gráfico muestra como varía el porcentaje de contribución de la BQDI al HOMO y LUMO de los complejos en función de la suma de los parámetros electroquímicos de los cuatro ligantes inocentes del complejo.

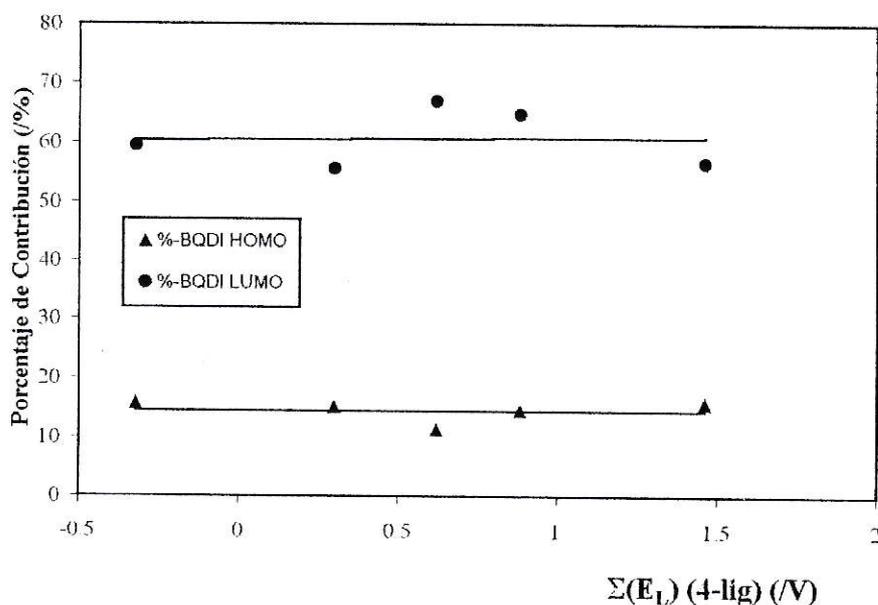


Figura IV.12.- Gráfico de porcentaje de contribución de la BQDI al HOMO y LUMO en función de  $\Sigma(E_L)$  de los cuatro ligantes inocentes.

La siguiente tabla resume los datos utilizados en el gráfico anterior.

Complejo	$\Sigma(E_L)$	% BQDI HOMO	% BQDI LUMO
2DEDTC	-0,32	15,8	59,4
2CL	0,30	15,3	55,6
DEDTC	0,62	11,4	67,0
MECNCL	0,88	14,7	64,8
2MECN	1,46	15,9	56,6

Tabla IV.6.- Datos utilizados en el gráfico de figura IV.12.

Se puede observar que la tendencia general es a mantenerse el porcentaje de BQDI en cada orbital, independientemente de la naturaleza de los cuatro ligantes inocentes en el complejo.

#### IV.2.- Cálculo del parámetro electroquímico ( $E_L$ ) para BQDI

Utilizando la siguiente ecuación y recordando que un ligante tiene un valor de parámetro electroquímico por cada centro de coordinación, es decir la BQDI al estar actuando como ligando bidentado debe sumarse dos veces el valor de  $E_L$ , al igual que para el ligante dietilditiocarbamato, se tiene que:

$$E_{\text{Ru(III)/Ru(II)}} = E_{L(\text{BQDI})} + E_{L(\text{BQDI})} + E_{L(\text{P})} + E_{L(\text{Q})} + E_{L(\text{R})} + E_{L(\text{S})}$$

donde,

Complejo	P	Q	R	S
<b>2CL</b>	PPH3	PPH3	Cl	Cl
<b>2MECN</b>	PPH3	PPH3	MECN	MECN
<b>DEDTC</b>	PPH3	PPH3	DEDTC	DEDTC
<b>MECNCL</b>	PPH3	PPH3	MECN	Cl
<b>2DEDTC</b>	DEDTC	DEDTC	DEDTC	DEDTC

y aceptando los siguientes valores [14]:

Ligante	$E_L$ (V) vs NHE
<b>PPH3</b>	+ 0,39
<b>MECN</b>	+ 0,34
<b>Cl</b>	- 0,24
<b>DEDTC</b>	- 0,08

se obtienen los siguientes valores de parámetro electroquímico calculado, para el ligante BQDI, resumidos en la tabla IV.7:

Complejo	$E_L$ BQDI vs NHE (V)
<b>DEDTC</b>	0,19
<b>2MECN</b> <sup>(A)</sup>	0,21
<b>2MECN</b> <sup>(B)</sup>	0,25
<b>MECNCL</b>	0,27
<b>2CL</b>	0,30
<b>2DEDTC</b>	0,43

**Tabla IV.7.-** Parámetro electroquímico,  $E_L$ , de BQDI obtenido para cada complejo. <sup>A</sup> en diclorometano, <sup>B</sup> en acetonitrilo.

Es claro que el ligante BQDI no muestra un valor constante de parámetro electroquímico en un intervalo de potencial. Para graficar la suma del parámetro electroquímico de los ligantes inocentes versus el valor obtenido del parámetro electroquímico para la BQDI en cada complejo, se utilizaron los valores resumidos en la siguiente tabla:

Complejo	$\Sigma E_L$ (V)	$E_L$ BQDI Calculado (V)
2CL	0,30	0,30
DEDTC	0,62	0,19
MECNCL	0,88	0,27
2MECN	1,46	0,21

Tabla IV.8.- Valores utilizados para construir gráfico  $\Sigma E_L$  versus  $E_L$  BQDI calculado para cada complejo.

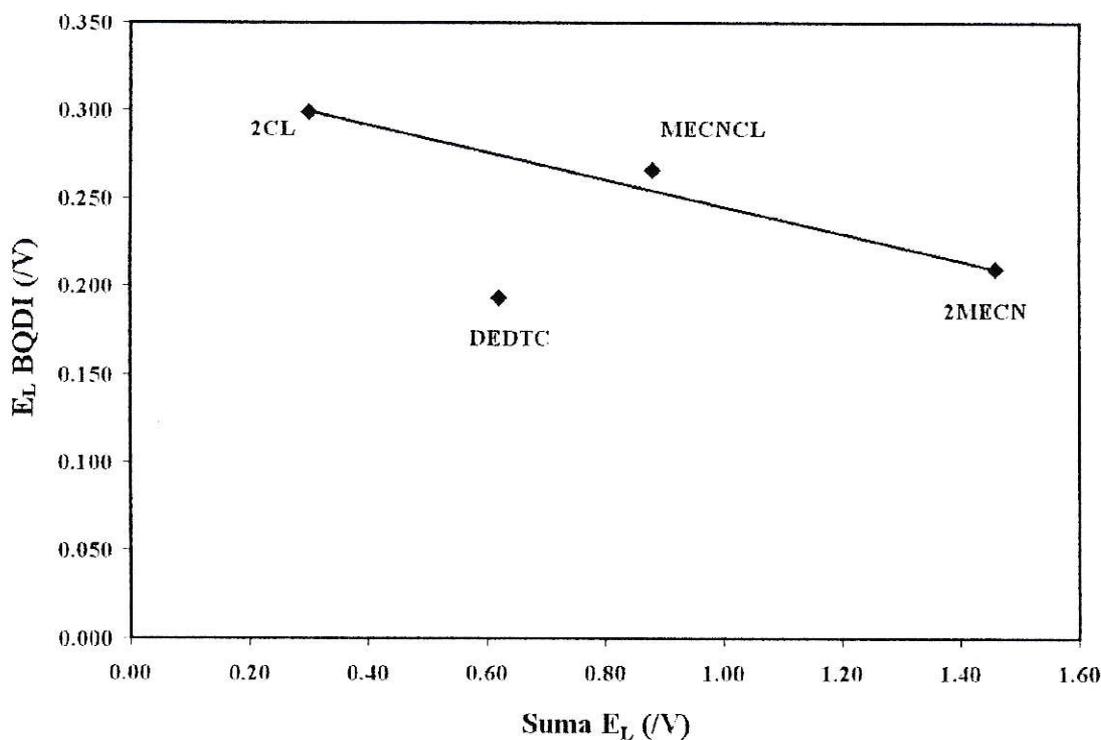


Figura IV.13.- Gráfico de  $\Sigma E_L$  de los ligantes inocentes versus  $E_L$  BQDI calculado, para los complejos con trifenilfosfina.

Se aprecia en la figura IV.13 que nuevamente el complejo *DEDTC* se sale del comportamiento de los otros complejos que contienen trifenilfosfina. Se planteó en la

discusión de la sección de difracción de rayos X que aparentemente el complejo *DEDTC* estaría mostrando un mayor efecto de retrodonación del metal hacia los grupos trifenilfosfina lo que se reflejó en una distancia menor a la esperada para el enlace Ru-P. Al parecer el ligando dietilditiocarbamato estaría entregando una mayor densidad electrónica al centro metálico, lo que se traduce en los efectos mostrados.

Por otro lado para el complejo *2DEDTC* el valor de  $E_L$  de BQDI calculado, es bastante mayor a los complejos con trifenilfosfina (*2Cl*, *2MECN*, *DEDTC* y *MECNCL*).

Una de las metas principales de la tesis fue determinar si el ligante no-inocente, BQDI, tenía un valor constante de parámetro electroquímico en un rango de potencial. Con los datos mostrados en la tabla IV.8 queda demostrado que este ligante no posee un valor constante de  $E_L$ .

Si la aditividad de los potenciales electroquímicos mostrada por los ligantes inocentes es una muestra de que estos no interactúan entre sí, es evidente entonces que el ligando no-inocente BQDI interactúa con el resto de los ligantes en el complejo. Por esta razón el mayor valor de  $E_L$  calculado (valor más positivo implica mayor carácter de aceptor electrónico) se obtiene en el complejo *2DEDTC* el cual posee el valor más negativo de  $\Sigma E_L$  de los ligantes inocentes. En otras palabras, si los ligantes inocentes entregan mucha densidad electrónica al metal, la BQDI se vuelve un ligando más aceptor, lo que se refleja en un aumento del valor calculado del parámetro electroquímico.

## **Capítulo V**

### **DISCUSIÓN GENERAL Y CONCLUSIONES**

## V.1.-Discusión General

En la sección de difracción de rayos X se mostraron las estructuras cristalinas de los complejos con trifenilfosfina. Es interesante hacer notar que en fase sólida, tres de los cuatro complejos muestran a los grupos trifenilfosfina alternados. Sin embargo, en el complejo *2CL* los grupos trifenilfosfina se encuentran eclipsados. El complejo *2MECN* es análogo al *2CL* en el sentido de tener ambos ligantes en el plano de la quinona iguales, por lo que podría esperarse un comportamiento similar. Por otro lado, en la sección de  $^1\text{H-RMN}$  se mostró que:

- los cuatro protones del anillo de la BQDI son diferentes; hecho que no se puede explicar tomando sólo el efecto trans de los ligantes en el plano de la quinona y,
- el complejo *2CL* mostró los protones de los anillos de las trifenilfosfinas separados en tres grupos (orto, meta y para) a diferencia de los complejos *2MECN* y *DEDTC* que mostraron dos grupos de señales (orto, meta + para) invertidos entre sí.

En términos de simetría, este comportamiento no es lo esperado, entonces la pregunta es ¿qué efecto en la molécula produce esta diferenciación de los protones? Los resultados de los cálculos teóricos mostraron que la contribución de los grupos fenilos de las trifenilfosfinas no es equivalente. Esto es un resultado de la estructura en fase sólida, pero el hecho de obtener efectos como los nombrados en solución hace presumir que en este estado también hay interacciones diferenciadas de los fenilos. Además el resultado obtenido del experimento de temperatura variable en  $^1\text{H-RMN}$  es contrario a lo esperado. Es decir, es de esperar que al descender la temperatura la rotación de las trifenilfosfinas se haga menos libre, lo que mostraría diferenciación de las señales. Sin

embargo, al descender la temperatura el complejo *2CL* mostró un patrón de señales igual al de complejo *2MECN*. Con los datos experimentales existentes no es posible explicar este fenómeno, por lo cual queda abierta la posibilidad para un estudio netamente teórico orientado a simular espectros de RMN de modo de explicar dicha conducta.

En la sección de espectros electrónicos se sugiere que los espectros electrónicos de los complejos sintetizados muestran patrones similares. Esto sugeriría por ejemplo que en el caso de la **banda 1**, la de menor energía, correspondería al mismo tipo de transición en cada complejo. Sin embargo en la sección de cálculos teóricos se mostró en la asignación de las bandas que éstas corresponden a diferentes tipos de transiciones como se resume en la siguiente tabla:

Complejo	Banda 1		HOMO	Transición
	Exp (/nm)	Calc. (/nm)		
<b>2CL</b>	487	487	123	122-124
<b>2MECN</b>	464	468	131	130-132
<b>DEDTC</b>	544	535	139	139-140
<b>MECNCL</b>	482	489	127	127-128
<b>2DEDTC</b>	512	565	71	69-72

**Tabla V.1.-** Resumen de asignación de las transiciones según resultados obtenidos por ZINDO/S.

Por otro lado, en la sección de parámetro electroquímico se sugiere que la falta de correlación entre la posición de las bandas respecto del parámetro electroquímico podría corresponder a hecho de transiciones diferentes en cada complejo.

En complejos de rutenio (II) con ligantes con carácter fuertemente  $\pi$ -aceptor, como lo es la BQDI, la banda intensa en la zona del visible, corresponde a una

transferencia de carga metal-ligante. Según lo esperado en una familia de complejos, la variación de la energía producto de la transición electrónica HOMO-LUMO, con carácter de transferencia de carga metal-ligante, en función de los potenciales redox experimentales [91] debería variar de manera lineal y con pendiente igual a la unidad respecto de la diferencia  $\Delta E_{\text{redox}}$ , definida como la diferencia entre el potencial de oxidación del complejo (Ru III/Ru II) y el potencial de reducción del complejo (Q/SQ), ambos obtenidos de las voltametrías cíclicas. En la siguiente tabla se resumen los valores de  $\Delta E_{\text{redox}}$  y de la energía de la banda 1 en eV.

<b>Complejo</b>	<b><math>\Delta E_{\text{redox}}</math> (V)</b>	<b>Banda 1 (eV)</b>
<b>2CL</b>	1,61	2,54
<b>2MECN</b>	2,13	2,67
<b>DEDTC</b>	1,49	2,28
<b>MECNCL</b>	1,83	2,57
<b>2DEDTC</b>	1,51	2,42

**Tabla V.2.-Resumen de valores de  $\Delta E_{\text{redox}}$  y energía de la banda 1.**

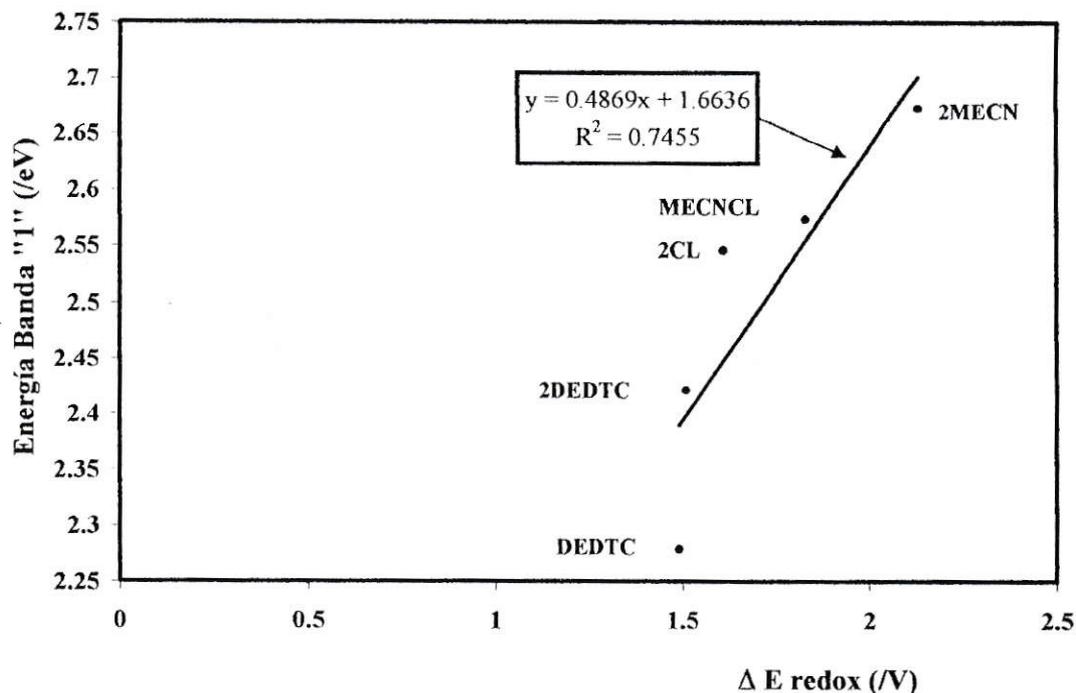


Figura V.1.- Gráfico de energía de banda 1 versus  $\Delta E_{\text{redox}}$ .

Es posible apreciar en el gráfico anterior, después de un ajuste por regresión lineal, que los datos no tienden a la linealidad así como también, el valor de la pendiente no es igual a la unidad. Esto puede ser interpretado de la siguiente manera:

- i) el proceso de oxidación y/o reducción no corresponde con la transición, es decir, el proceso de oxidación involucra a un orbital  $d$  diferente al involucrado en la transición ó,
- ii) es posible que la transición esté fuertemente mezclada con otra que no tenga los orbitales HOMO y LUMO involucrados.

En resumen, se podría concluir que la **banda 1** no corresponde a la misma transición en todos los complejos, lo cual estaría respaldado tanto por los cálculos teóricos, como por

las correlaciones de la posición de las bandas versus el valor del parámetro electroquímico.

A través del cálculo del parámetro electroquímico de la *BQDI*, se ha demostrado que éste no es constante en un rango de potencial. La siguiente tabla muestra los valores de  $E_L$  calculados para diferentes complejos. Se incluyen los complejos estudiados en esta tesis y otros complejos con *BQDI* ya publicados.

Complejo	$\Sigma E_L$ (V) 4-Lig-Inocentes	$E_L$ <i>BQDI</i> (V) vs NHE
<b>DEDTC</b> <sup>(A)</sup>	0,62	0,193
<b>2MECN</b> <sup>(A)</sup>	1,46	0,210
<b>2MECN</b> <sup>(B)</sup>	1,46	0,252
<b>MECNCL</b> <sup>(A)</sup>	0,88	0,266
<b>2BPY</b> <sup>(C,B)</sup>	1,04	0,290
<b>2BPY</b> <sup>(C,A)</sup>	1,04	0,295
<b>2CL</b> <sup>(A)</sup>	0,3	0,299
<b>4NH3</b> <sup>(D,B)</sup>	0,28	0,412
<b>2DEDTC</b> <sup>(A)</sup>	-0,32	0,432

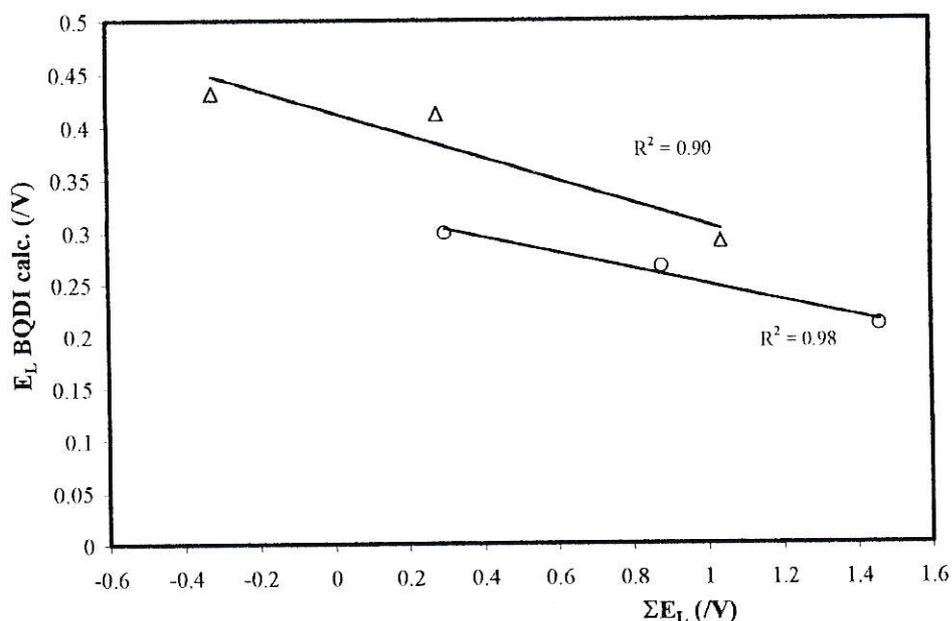
Tabla V.3.- Parámetro electroquímico,  $E_L$ , de *BQDI* obtenido para cada complejo. <sup>A</sup> en diclorometano, <sup>B</sup> en acetonitrilo, <sup>C</sup> Complejo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BQDI})]^{+2}$   
<sup>D</sup> Complejo  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{BQDI})]^{+2}$ .

Los datos electroquímicos de los complejos *4NH3* y *2BPY* fueron obtenidos de literatura [52]. El valor de  $E_L$  para el complejo *2BPY* es similar en acetonitrilo y diclorometano (0,290 y 0,295 V respectivamente). De los valores de la tabla anterior, se puede observar lo siguiente:

- El valor calculado de  $E_L$  para *BQDI* es bastante dependiente del solvente para el complejo *2MECN*, a diferencia de los valores de  $E_L$  de los ligantes inocentes. Para éstos, aunque existe una dependencia del solvente, no es una variación tan

evidente [14]. Para los complejos con ligantes no-inocentes este efecto es mayor, por ejemplo en el complejo *2MECN* el valor de  $E_L$  es diferente que en el complejo *2BPY*, donde ambos complejos tienen carga total +2.

- No existe una correlación clara entre los valores de  $E_L$  para *BQDI* respecto de la  $\Sigma E_L$  de los ligantes inocentes. Es decir, no hay un aumento del valor de  $E_L$  de *BQDI* con valores menos positivos de  $\Sigma E_L$  como podría esperarse. Esto es, un valor más positivo de  $E_L$  significa mayor carácter de ácido de Lewis, por lo que podría esperarse que al tener ligantes que entregan densidad electrónica al complejo (valores de  $E_L$  más negativos), la *BQDI* modularía este exceso de carga traduciéndose en un aumento del valor de  $E_L$ .
- Si se toman los valores de  $E_L$  de los cuatro complejos con trifenilfosfinas (ver figura IV.13.) se observa que tres de los complejos muestran una tendencia lineal. Aunque una correlación con tres puntos no es concluyente, el hecho de haber obtenido en varias observaciones que el complejo *DEDTC* se sale de las tendencias generales, fundamentaría utilizar sólo los otros tres complejos en una correlación. Por otro lado hay dos complejos que muestran un valor bastante superior para  $E_L$  de *BQDI* (*2DEDTC* y *4NH3*). El siguiente gráfico muestra la posibilidad de tener dos tipos de tendencia como se observa en la figura V.2. Una de las regresiones se realizó sobre los tres complejos que no tienen trifenilfosfina como ligante (*2DEDTC*, *2BPY*, *4NH3*) y la segunda con los complejos que tienen trifenilfosfina como ligante (*2CL*, *2MECN*, *MECNCL*).



**Figura V.2.-** Gráfico de EL calculado para *BQDI* versus  $\Sigma E_L$  de los cuatro ligantes inocentes. La recta inferior corresponde a los complejos *2CL*, *2MECN*, *MECNCL* y la superior a los complejos *2DEDTC*, *2BPY* y *4NH3*.

El efecto de solvatación preferencial implica que ciertas partes de la molécula interactúan mejor con el solvente. En la sección de <sup>1</sup>H-RMN se mostró el efecto de DMSO en el espectro del complejo *2CL*, observándose que las señales de los protones del anillo de BQDI cambian drásticamente, no así los protones N-H de la *BQDI*. Esto puede corroborar que el efecto de solvente sobre este ligante es bastante significativo, es decir, el valor de E<sub>L</sub> será más dependiente del solvente que en el caso de los ligantes inocentes, y además dependerá de las características de los ligantes inocentes en el complejo, como lo muestran los valores de E<sub>L</sub> para los complejos *2MECN* y *2BPY*, que aunque ambos son iones con carga +2, la dependencia es bastante mayor para *2MECN* que para *2BPY*.

La desviación observada para el complejo *DEDTC* podría deberse al valor del parámetro electroquímico de este ligante, es decir, cabe preguntarse si en presencia de las trifenilfosfinas, este ligante estaría actuando como un ligante no-inocente.

## V.2.-Conclusiones

Se concluye de este trabajo de tesis lo siguiente:

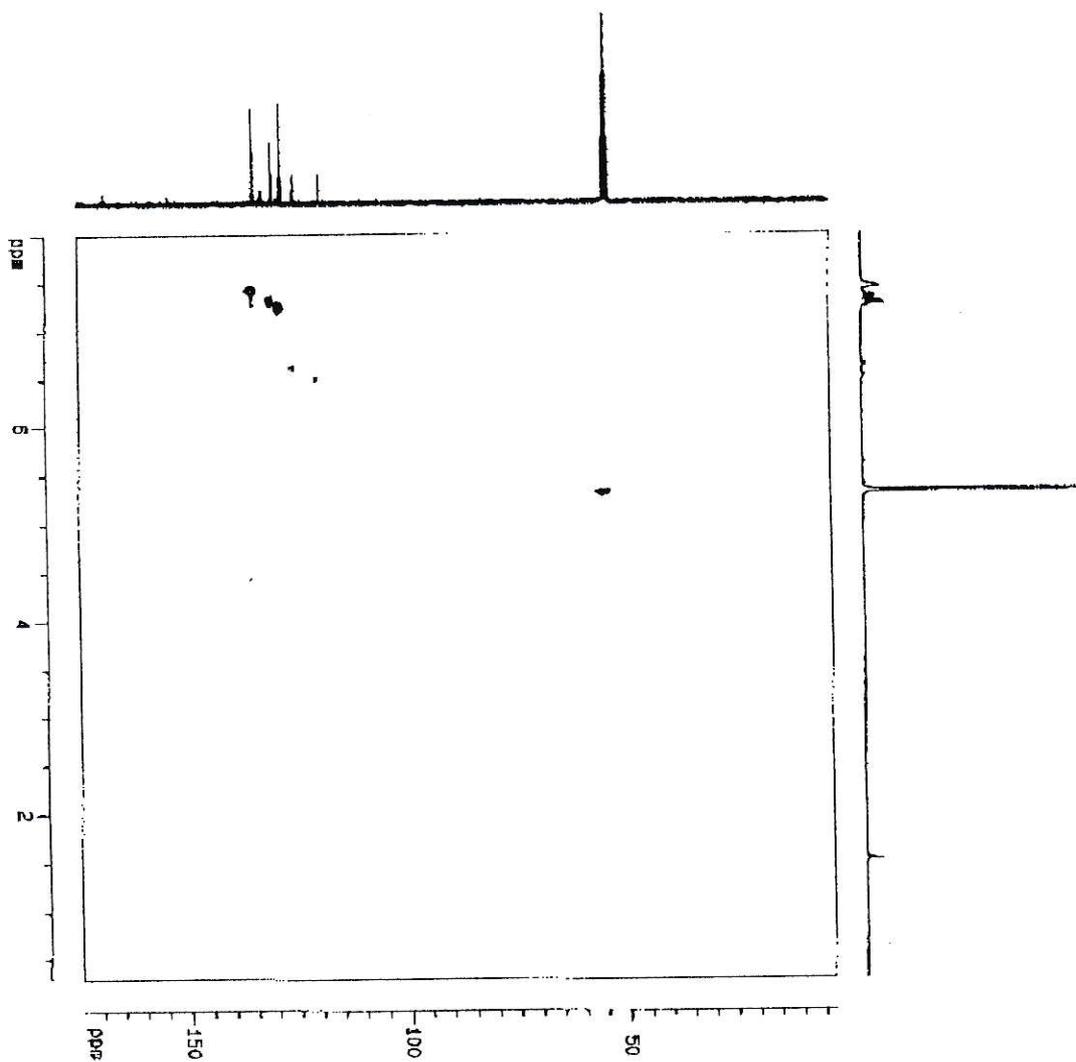
- Con un número mayor de sistemas sería posible parametrizar el valor de  $E_L$  para BQDI
- No se puede utilizar como punto de partida el complejo  $Ru(BQDI)_3^{+2}$  debido a la comunicación existente entre ligantes no-inocentes
- La dependencia del solvente sobre el valor de  $E_L$  de un ligante no-inocente es mucho mayor a la dependencia sobre  $E_L$  de los ligantes inocentes
- La dependencia del solvente es además función de la naturaleza de los ligantes inocentes en el complejo
- Existen además interacciones electrónicas intramoleculares que afectan el comportamiento del ligante no-inocente.
- Efectos electrónicos producidos por la coordinación de un ligante se ve potenciada en presencia de ligantes no-inocentes.

El mayor aporte de esta tesis ha sido mostrar que la parametrización del valor de  $E_L$  de un ligante no-inocente va a depender no sólo del intervalo de potencial en estudio, sino del solvente, tipo de coordinación de los ligantes inocentes y lo más importante, parece no existir un grupo general de ligantes inocentes, sino a lo menos dos tipos de

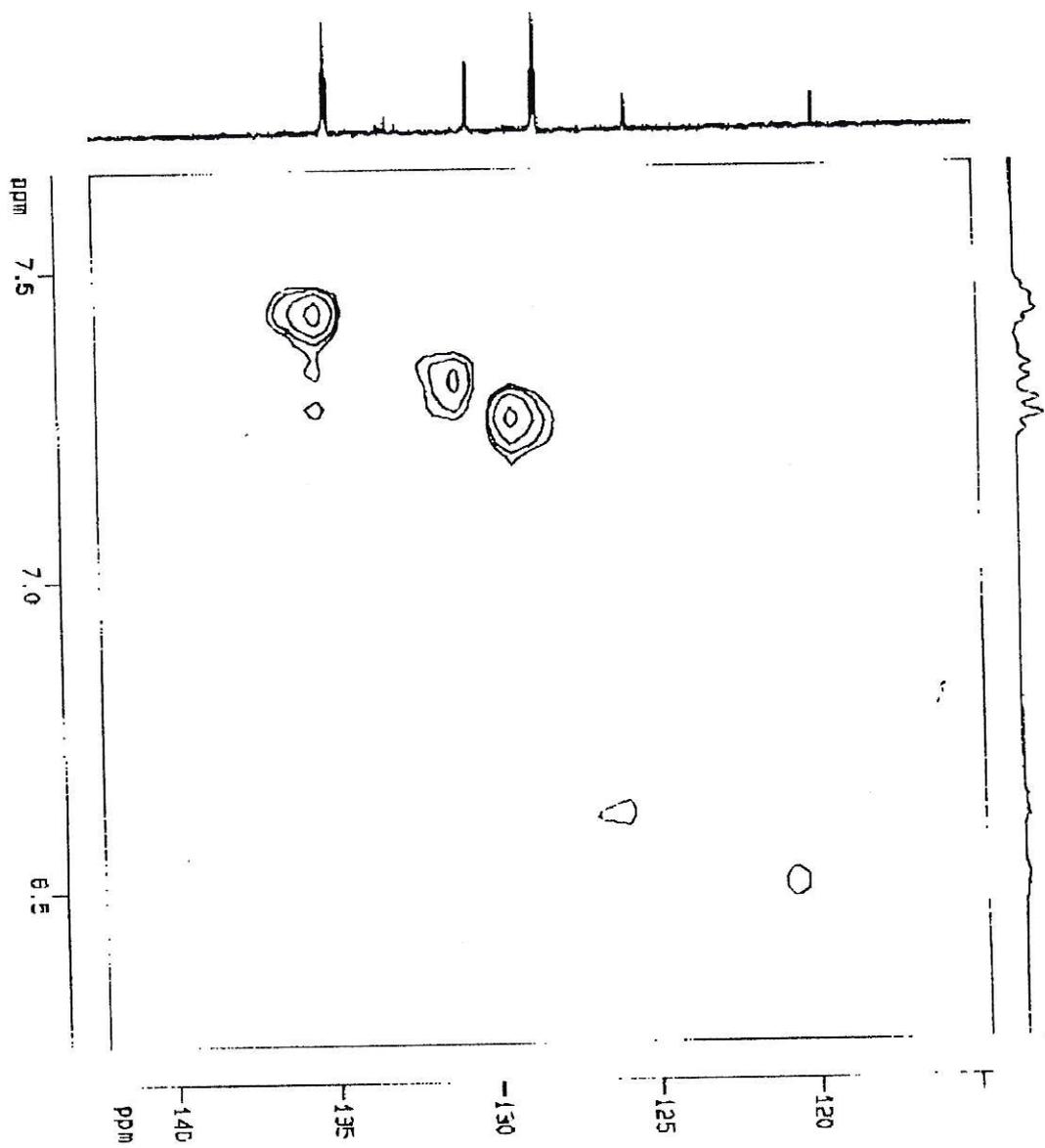
éstos los cuales se ven diferenciados en presencia de un ligante no-inocente. El ligante dietilditiocarbamato que ha sido catalogado como ligante inocente [14]. De acuerdo a lo observado podría estar comportándose como un ligante no inocente, como lo sugieren los resultados obtenidos de los cálculos teóricos en los cuales se muestra que los orbitales moleculares de este ligante tienen carácter de aceptor.

## APÉNDICE I. -

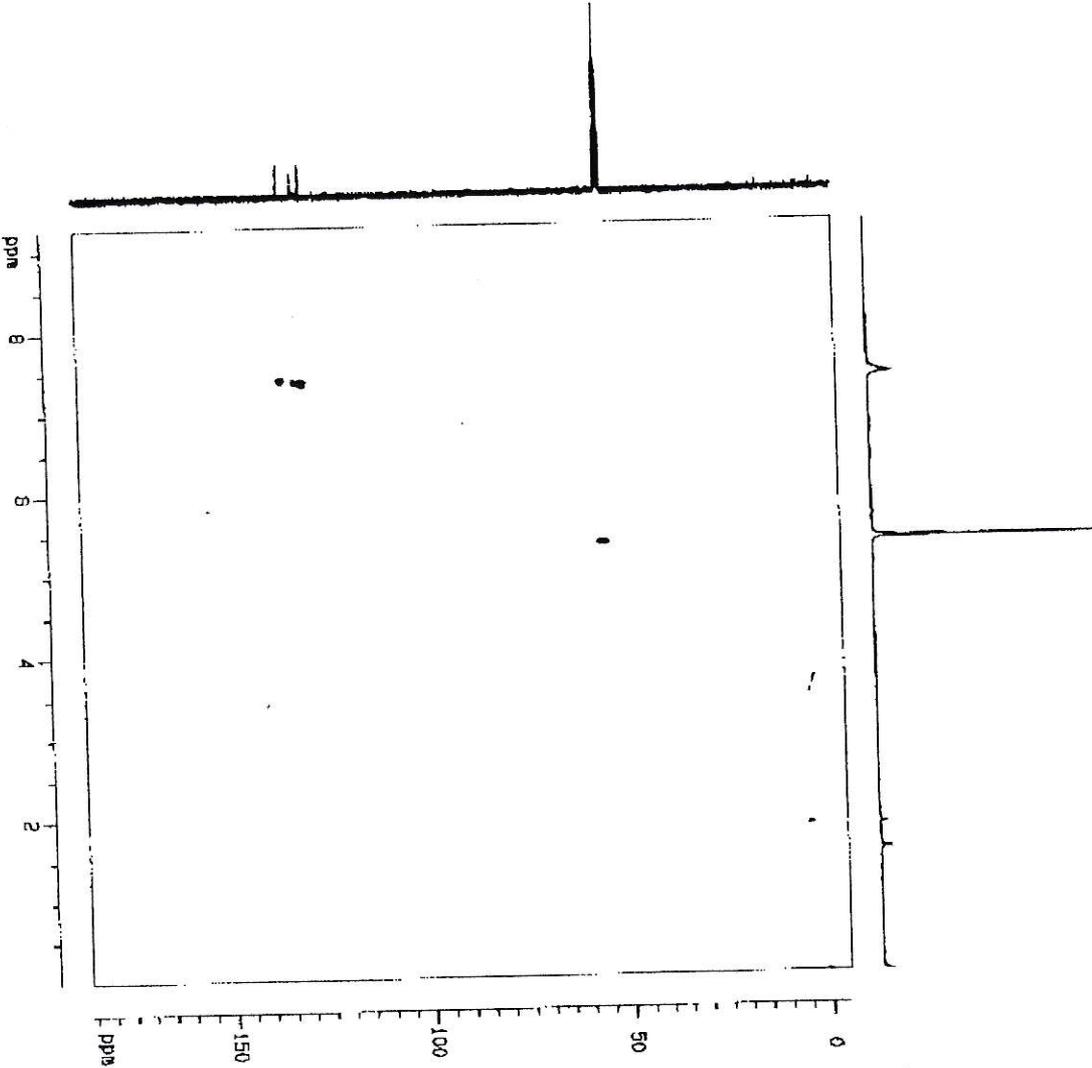
### I.1.- Espectro HMQC para el complejo 2CL



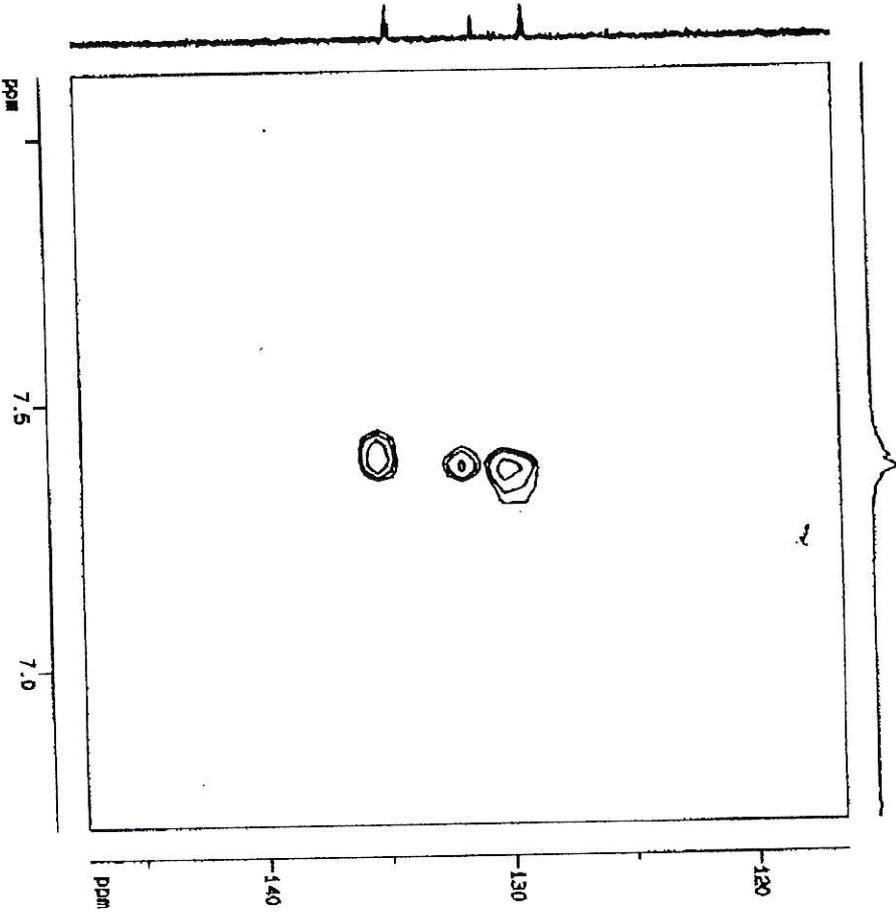
## I.2.- Ampliación del Espectro HMQC para el complejo 2CL



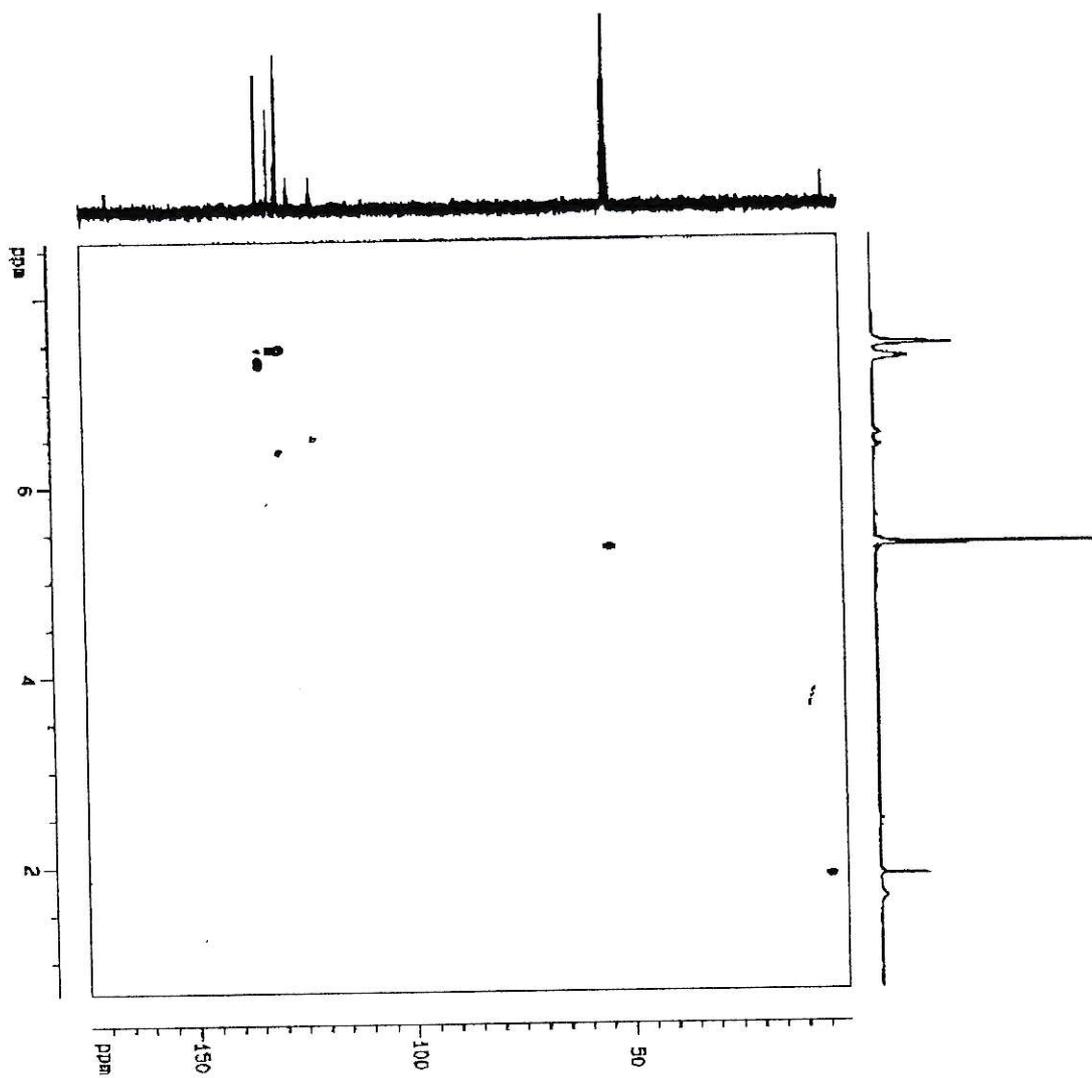
I.3.- Espectro HMQC para el complejo *MECNCL*



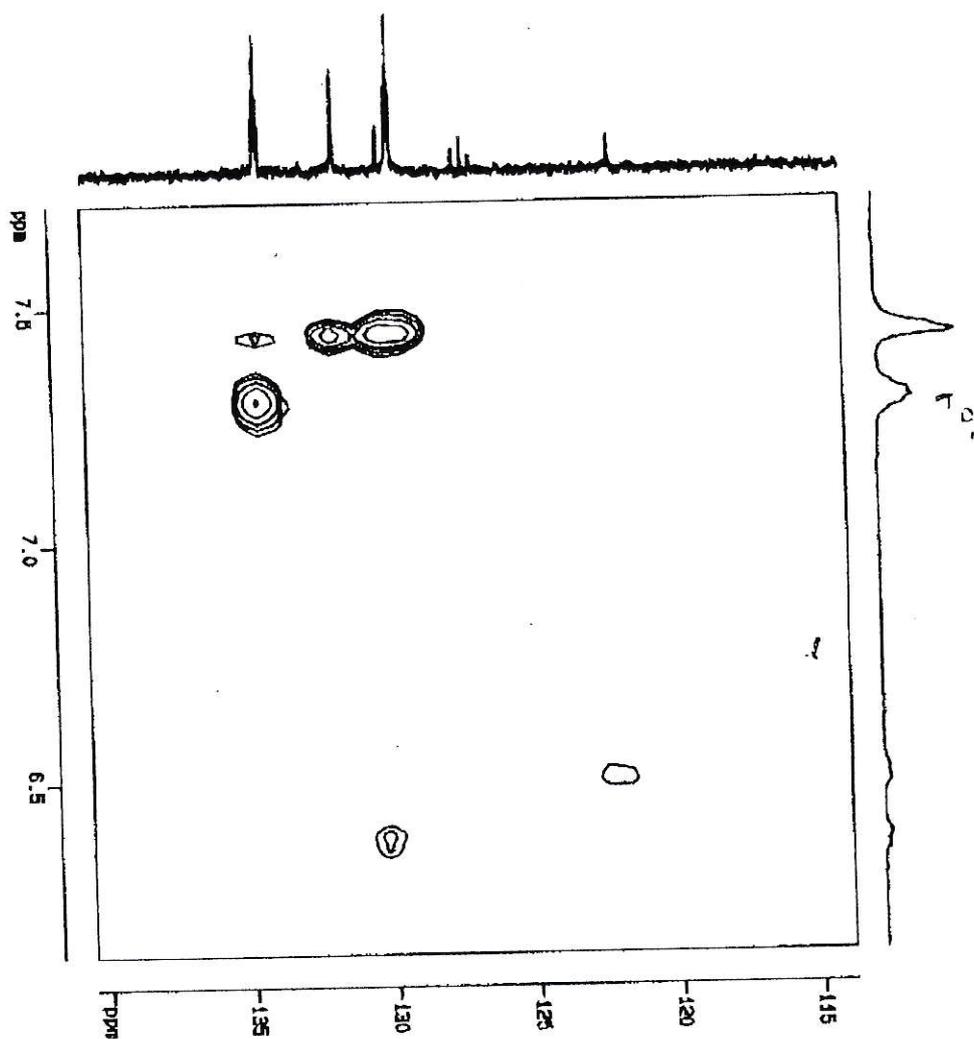
I.4.- Ampliación del Espectro HMQC para el complejo *MECNCL*



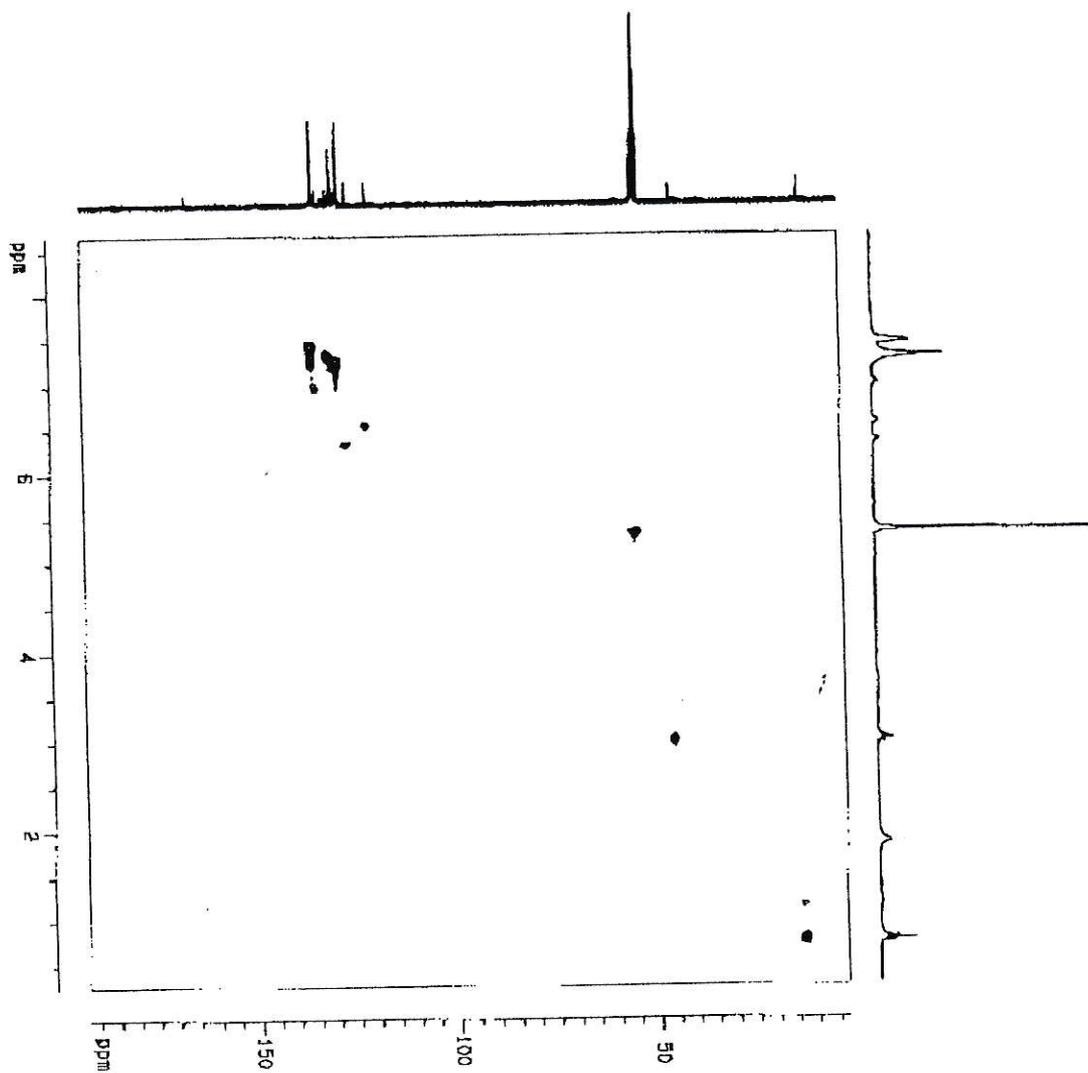
I.5.- Espectro HMQC para el complejo 2MECN



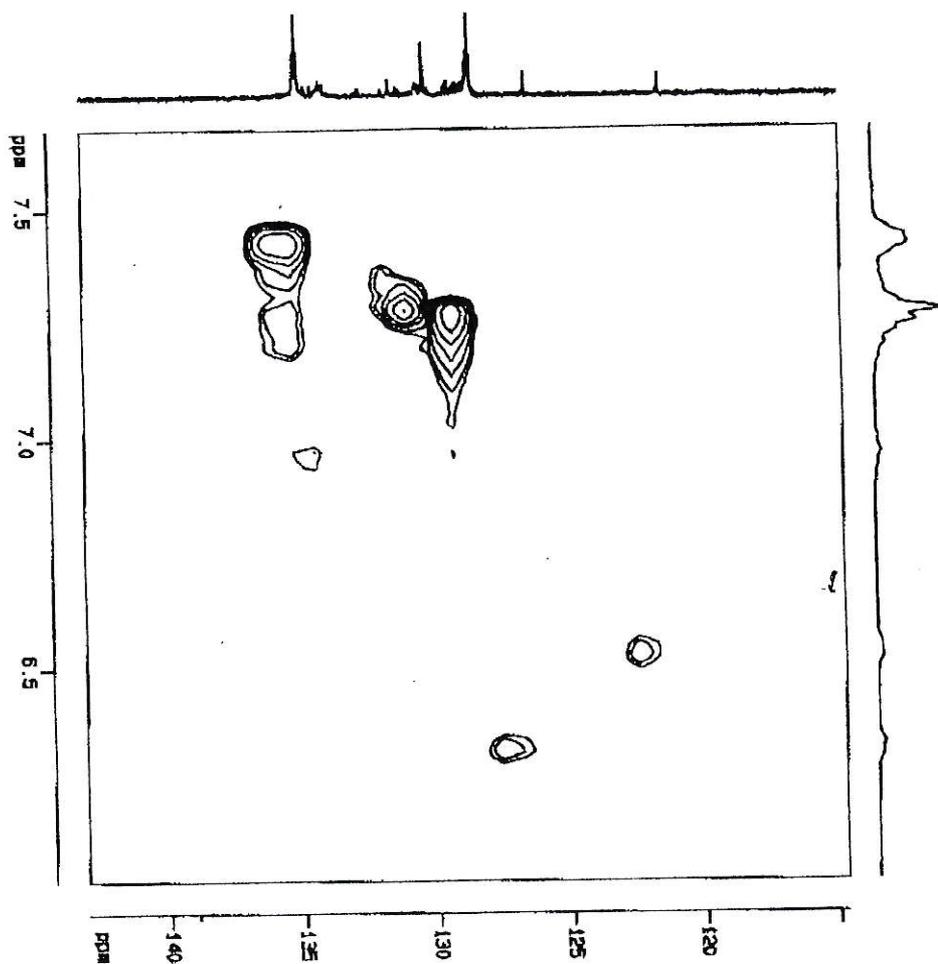
# I.6.- Ampliación de Espectro HMQC para el complejo 2MECN



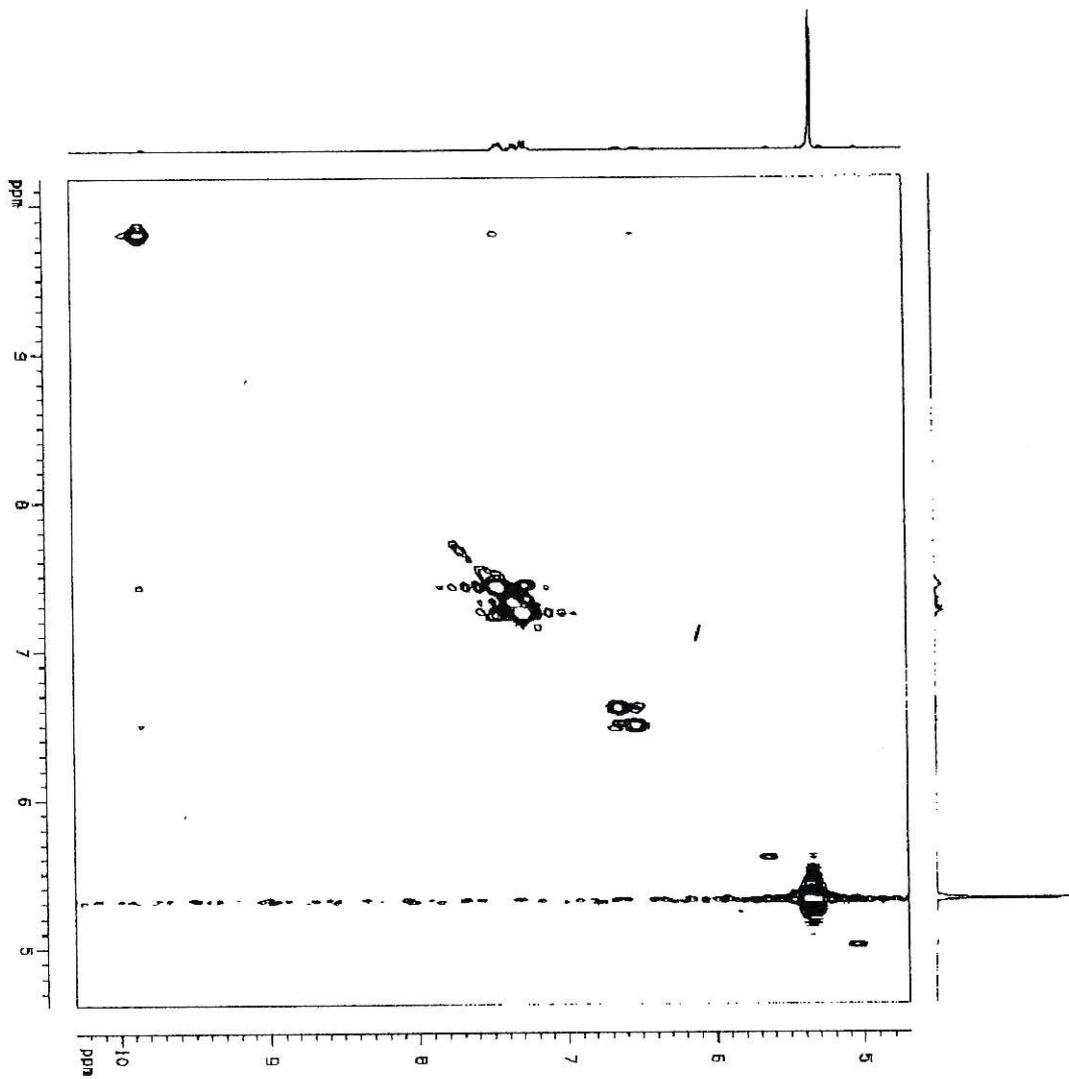
I.7.- Espectro HMQC para el complejo *DEDTC*



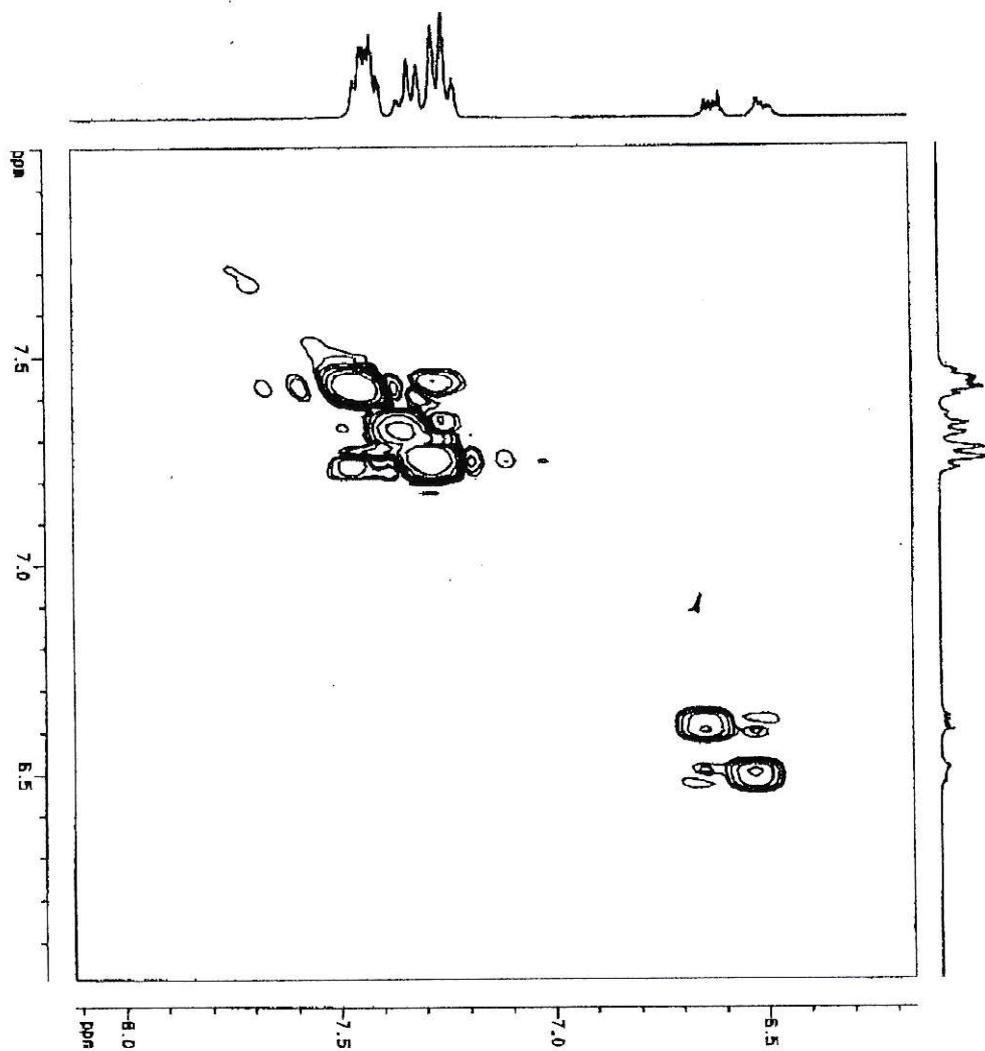
### I.8.- Ampliación del Espectro HMQC para el complejo *DEDTC*



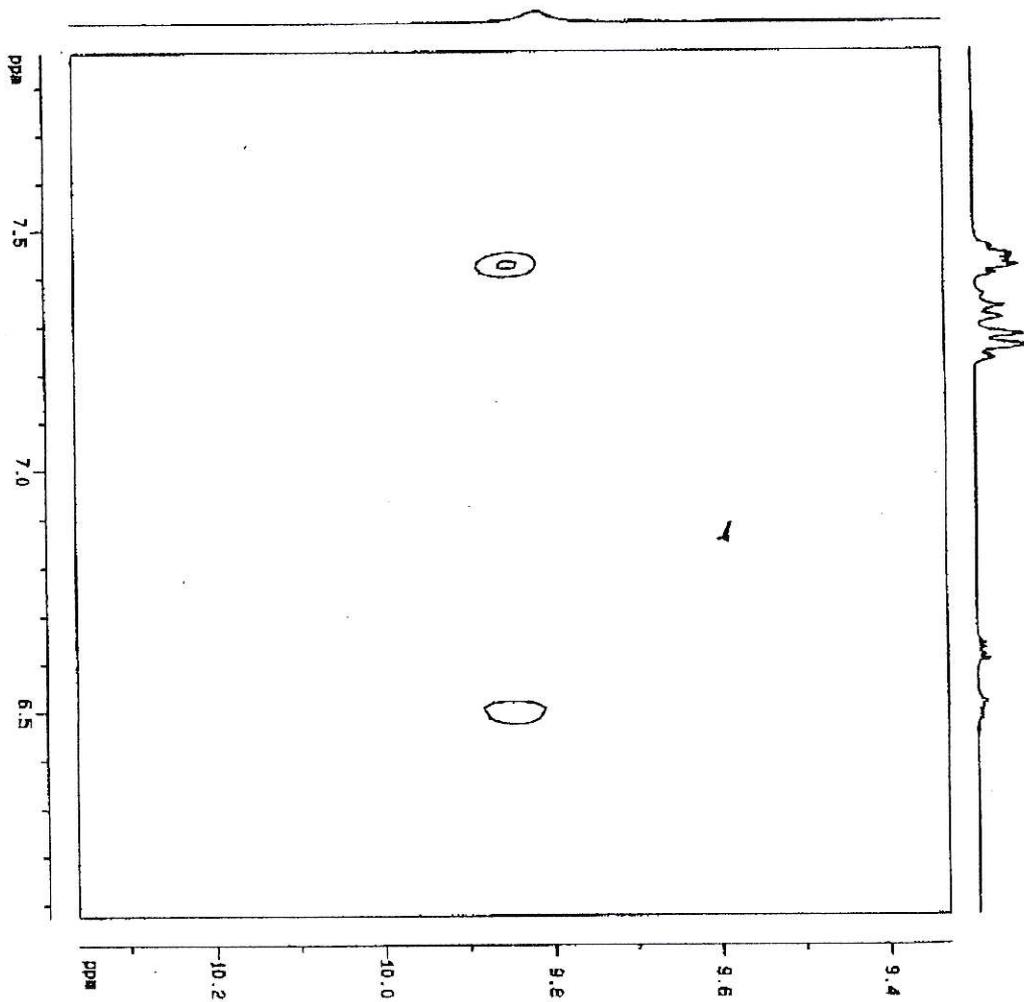
I.9.- Espectro NOESY para el complejo 2CL



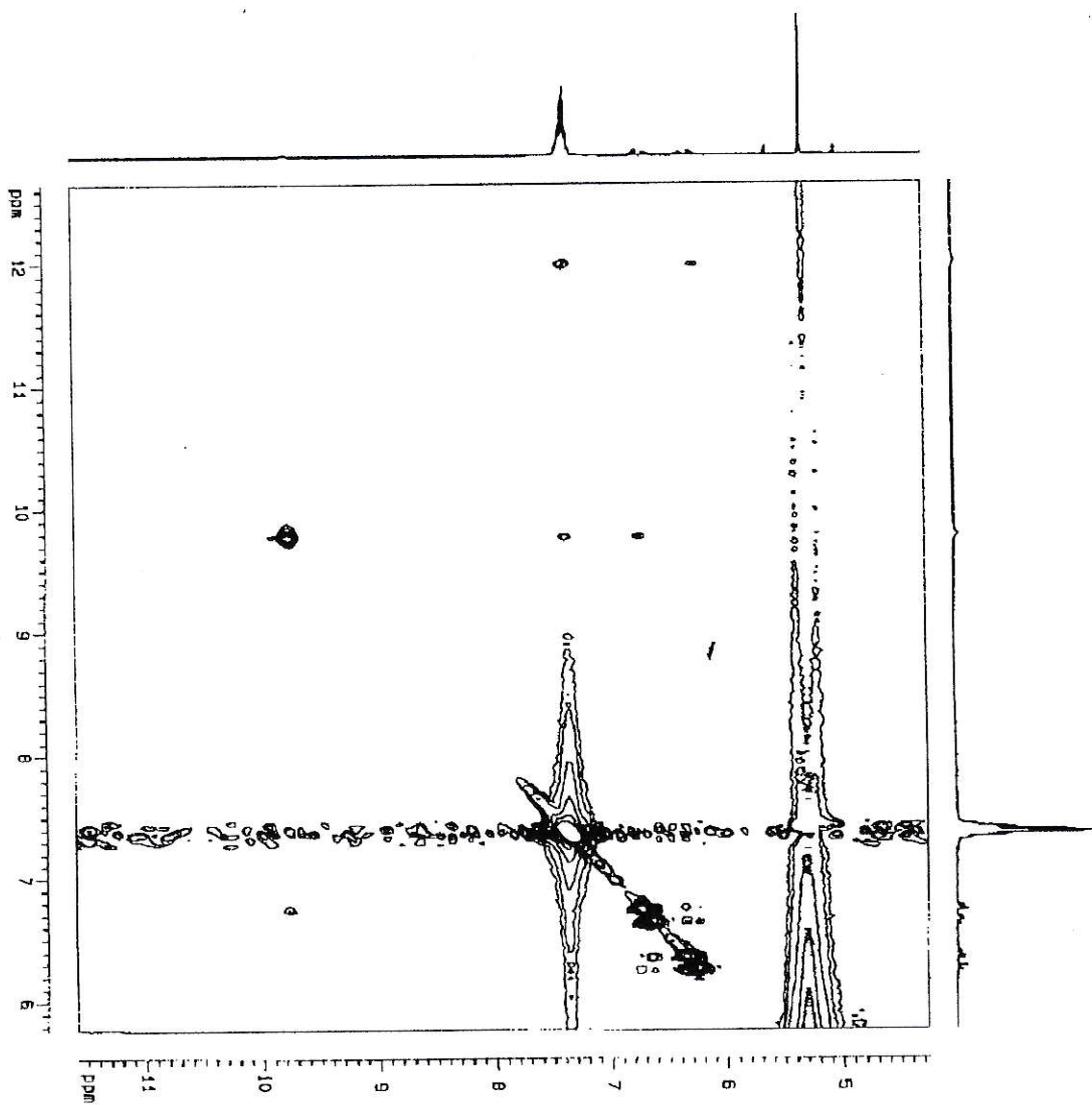
### I.10.- Ampliación del Espectro NOESY para el complejo 2CL



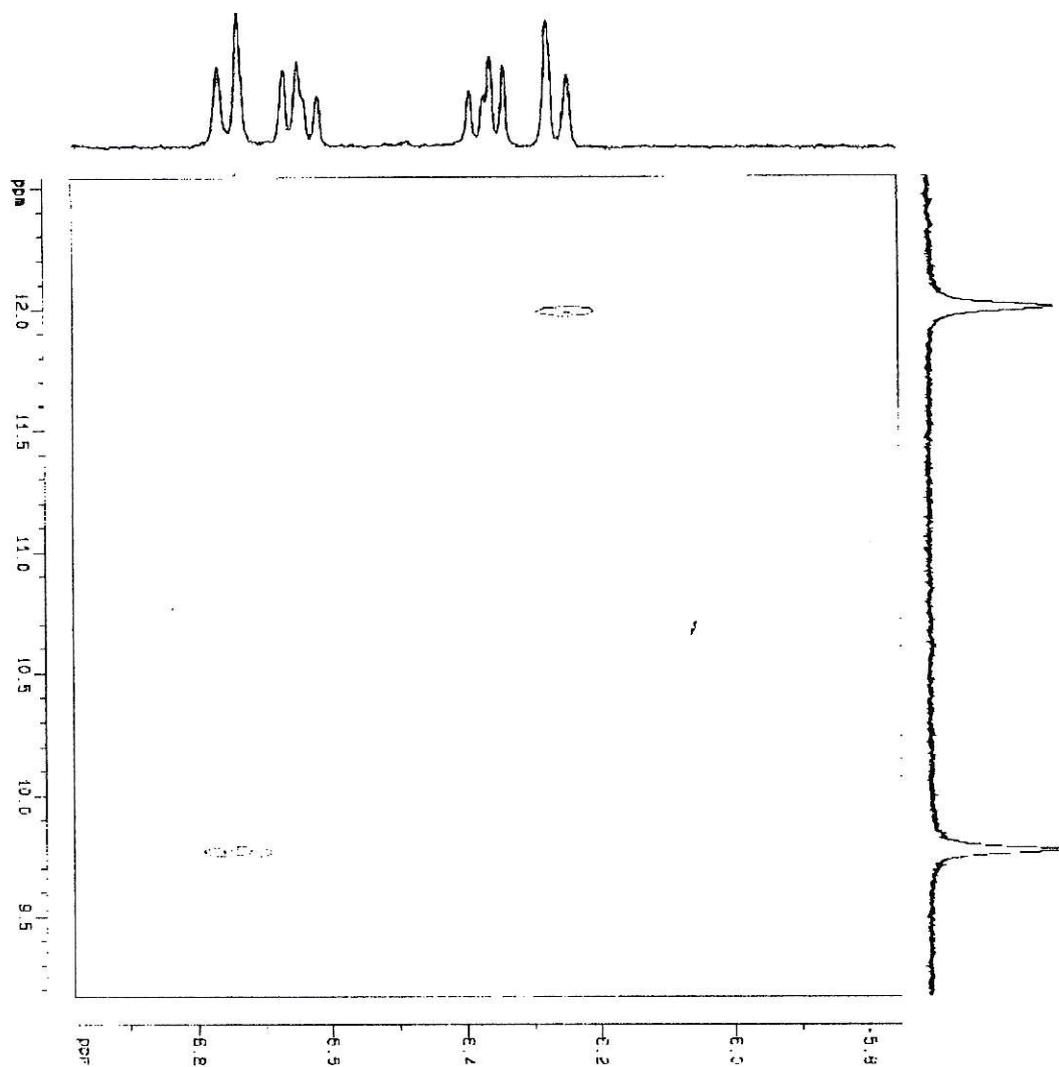
# I.11.- Ampliación del Espectro NOESY para el complejo 2CL



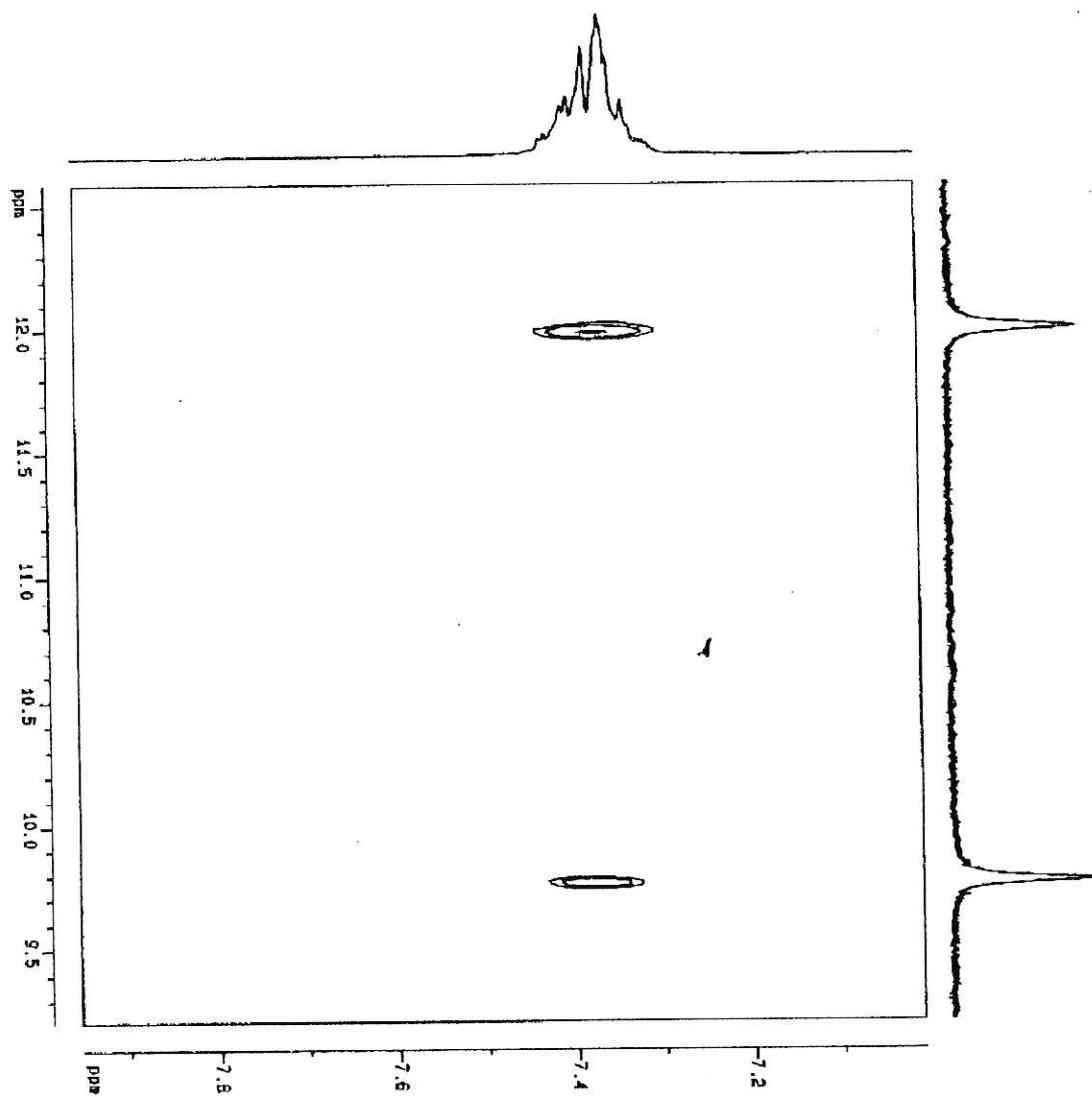
I.12.- Espectro NOESY para el complejo *MECNCL*



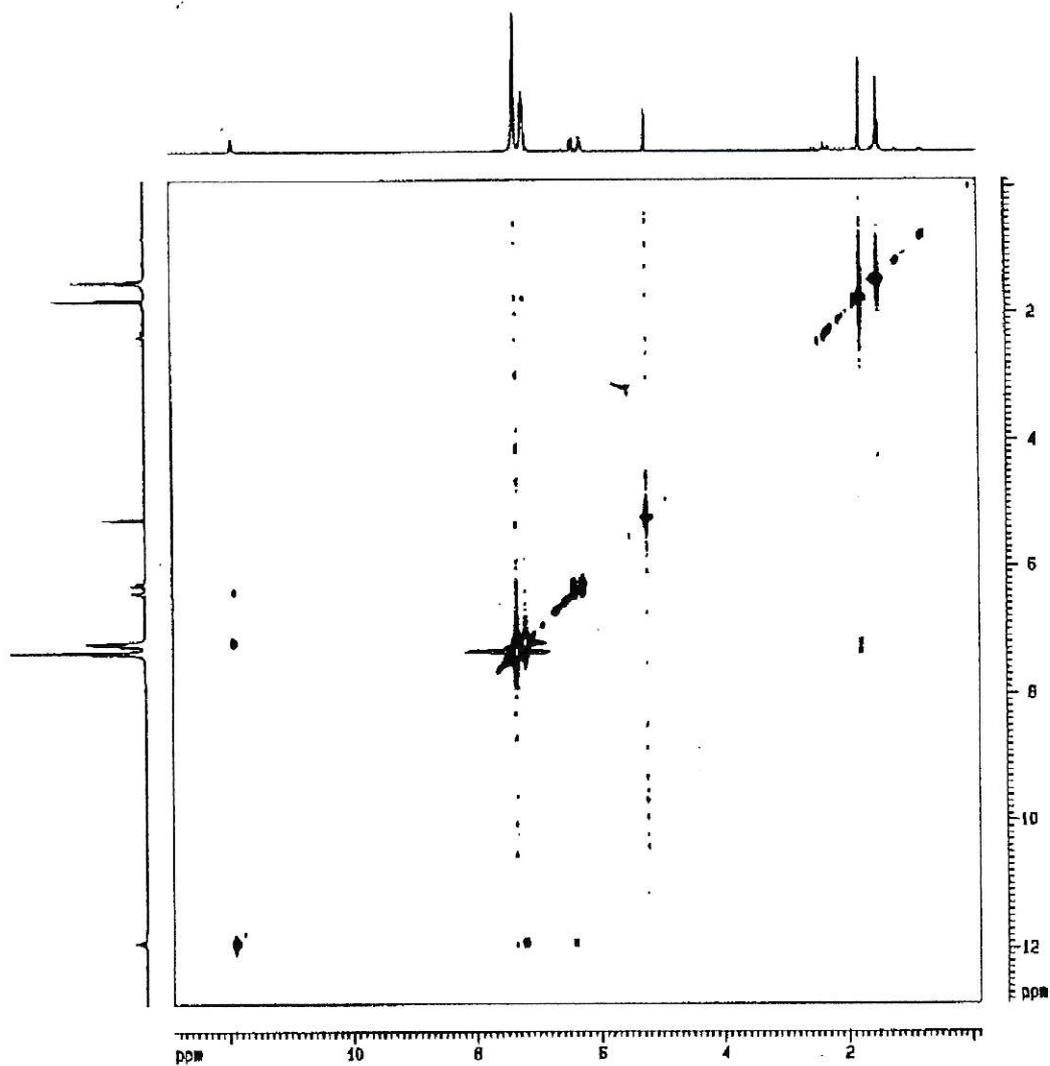
### I.13.- Ampliación del Espectro NOESY para el complejo *MECNCL*



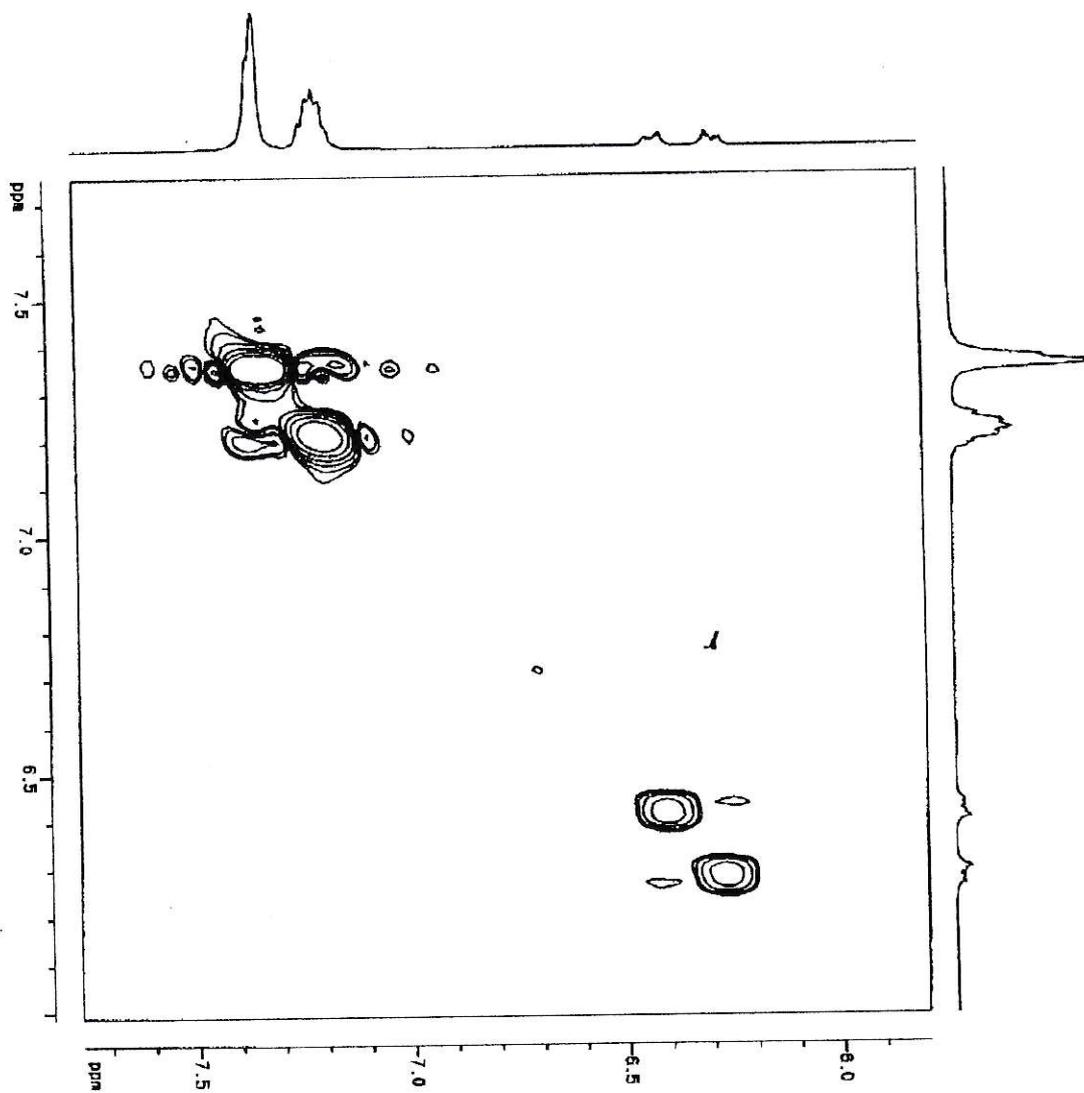
I.14.- Ampliación del Espectro NOESY para el complejo *MECNCL*



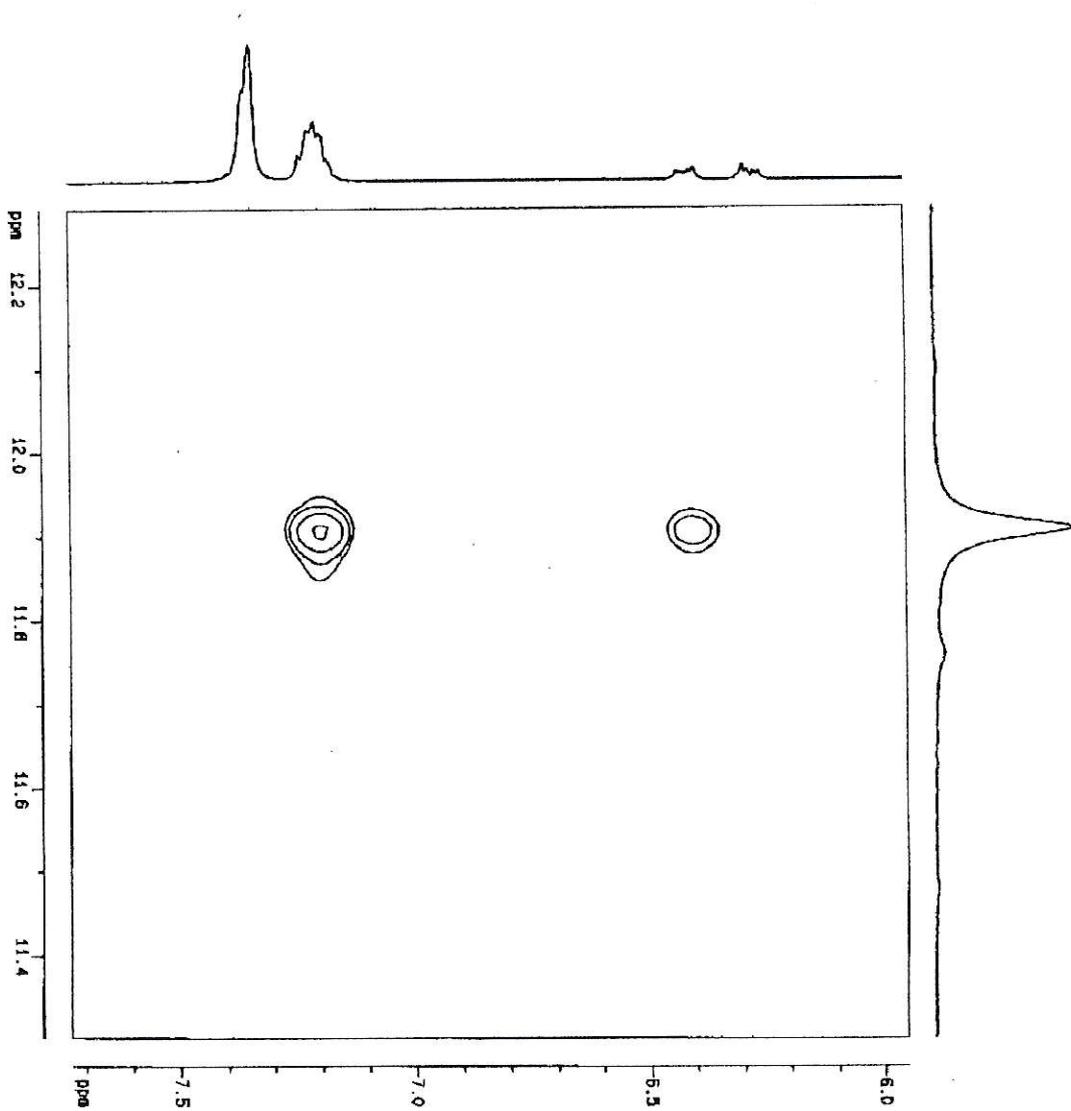
I.15.- Espectro NOESY para el complejo 2MECN



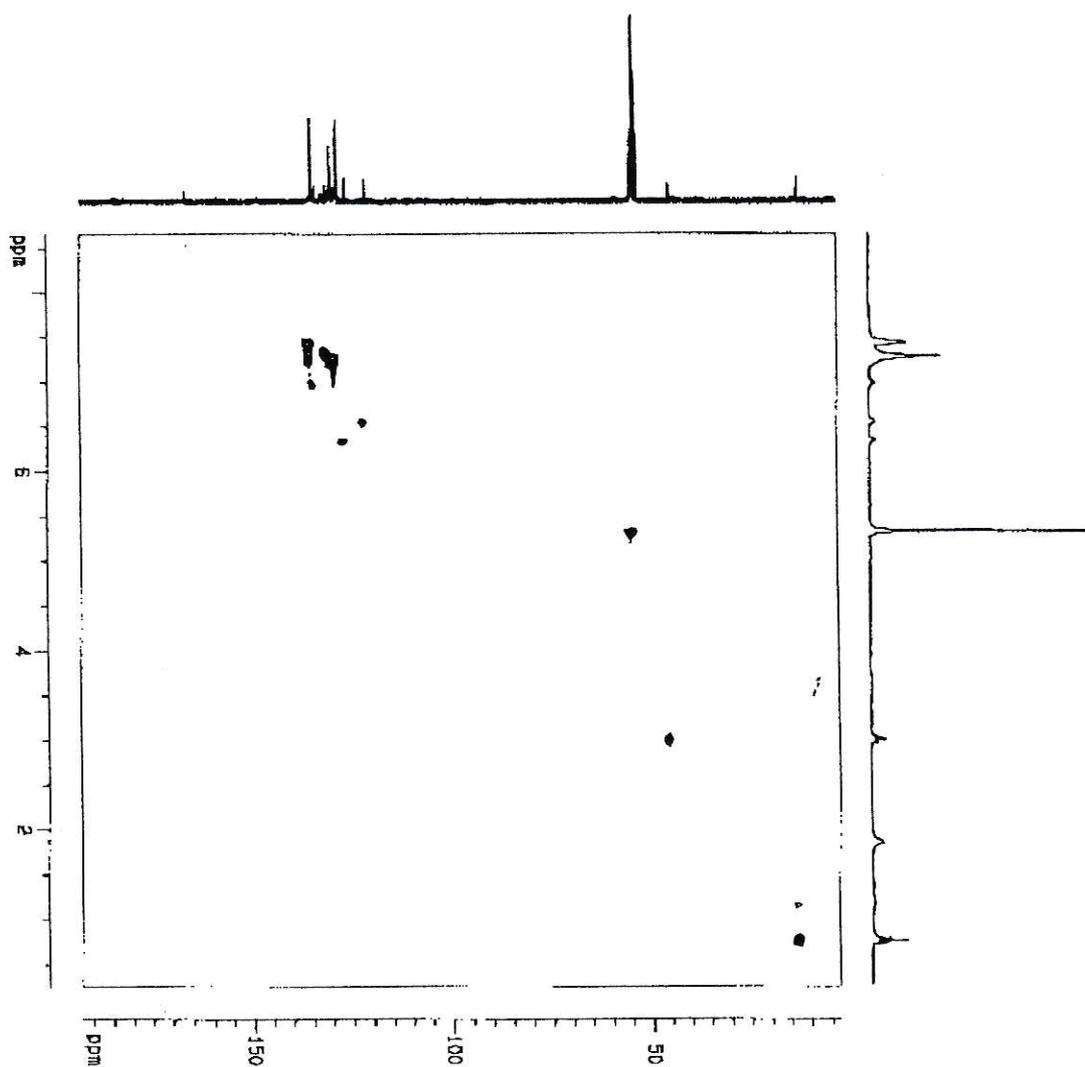
I.16.- Ampliación del Espectro NOESY para el complejo 2MECN



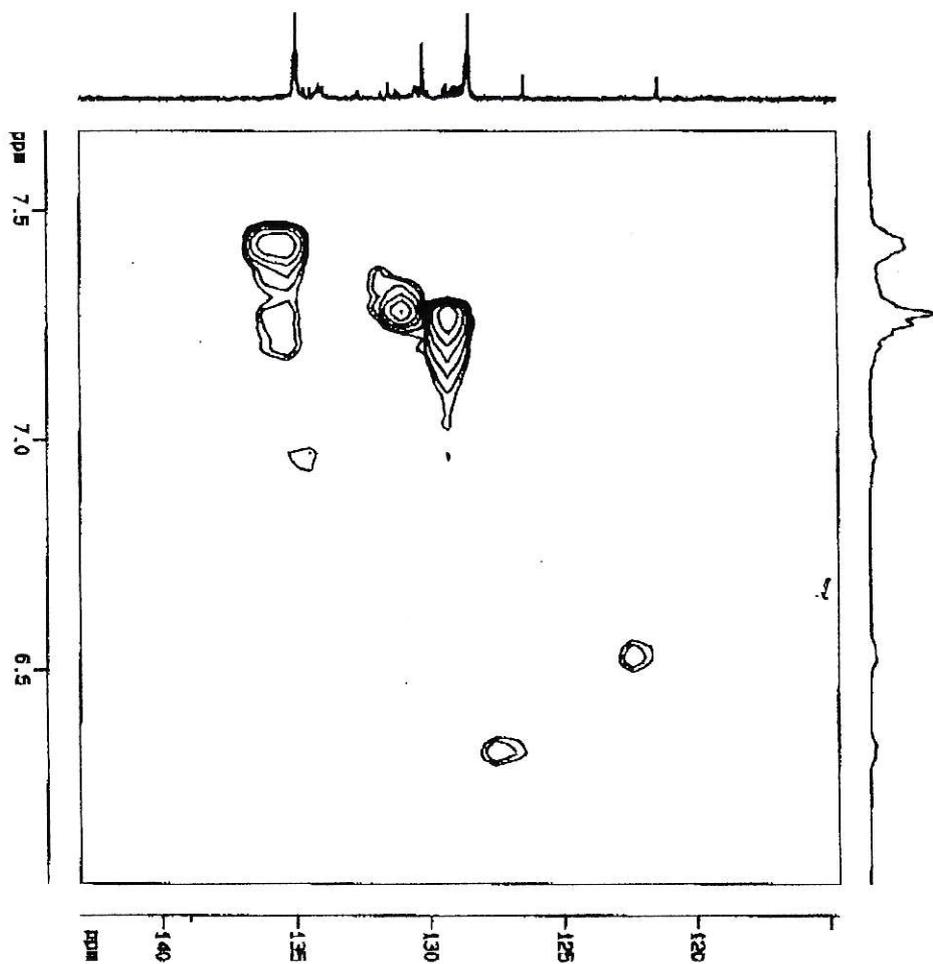
I.17.- Ampliación del Espectro NOESY para el complejo 2MECN



I.18.- Espectro NOESY para el complejo *DEDTC*



### I.19.- Ampliación del Espectro NOESY para el complejo *DEDTC*



APÉNDICE II. –

II. -Coordenadas XYZ para el complejo 2DEDTC

Número	átomo	Coordenadas		
1	S	0.165	-0.036	0.174
2	S	0.015	-0.239	-0.005
3	S	-0.023	0.241	0
4	S	-0.202	0.028	0.135
5	Ru	0	0	0
6	N	0.138	0.004	-0.134
7	N	-0.111	0.004	-0.157
8	N	0.011	-0.248	0.262
9	N	-0.027	0.188	0.261
10	C	0.097	0.006	-0.262
11	C	-0.048	0.003	-0.275
12	C	-0.025	0.007	-0.514
13	C	0.117	0.011	-0.501
14	C	-0.076	0.149	0.14
15	C	-0.108	0.003	-0.405
16	C	0.09	0.272	0.269
17	C	-0.082	0.144	0.385
18	C	0.058	0.417	0.256
19	C	-0.105	0.256	0.48
20	C	0.084	-0.193	0.153
21	C	0.179	0.011	-0.379
22	C	0.135	-0.32	0.244
23	C	0.239	-0.322	0.35
24	C	-0.029	-0.178	0.379
25	C	0.073	-0.122	0.471
26	H	0.241	0.008	-0.116
27	H	-0.216	0.002	-0.157
28	H	0.288	0.014	-0.368
29	H	0.177	0.015	-0.593
30	H	-0.067	0.007	-0.615
31	H	-0.217	0	-0.414
32	H	0.14	0.252	0.365
33	H	0.161	0.241	0.19
34	H	-0.015	0.068	0.43
35	H	-0.178	0.092	0.364
36	H	-0.011	0.449	0.335
37	H	0.012	0.439	0.159
38	H	0.15	0.477	0.265
39	H	-0.172	0.332	0.439
40	H	-0.012	0.305	0.51

41	H	-0.153	0.217	0.572
42	H	0.114	-0.421	0.205
43	H	0.191	-0.269	0.15
44	H	0.199	-0.37	0.441
45	H	0.274	-0.221	0.376
46	H	0.326	-0.381	0.317
47	H	-0.096	-0.097	0.342
48	H	-0.094	-0.249	0.434
49	H	0.143	-0.055	0.418
50	H	0.132	-0.201	0.519
51	H	0.024	-0.065	0.551

### APÉNDICE III. –

#### III.1. -Coordenadas XYZ para el complejo 2CL

Número	Átomo	Coordenadas		
1	C1a	0.812	-0.13	0.414
2	C1b	0.985	0.655	0.22
3	C1s	0.892	0.454	0.052
4	C2a	0.791	-0.116	0.357
5	C2s	0.88	0.011	0.591
6	C3a	0.779	-0.229	0.324
7	C4a	0.787	-0.346	0.348
8	C5a	0.807	-0.36	0.404
9	C5b	0.985	0.886	0.221
10	C6a	0.82	-0.256	0.437
11	C6b	0.97	0.775	0.192
12	C11a	0.708	0.051	0.313
13	C11b	0.963	0.484	0.308
14	C12a	0.701	0.078	0.266
15	C12b	1	0.474	0.361
16	C13a	0.672	0.013	0.218
17	C13b	1.008	0.539	0.404
18	C14a	0.65	-0.078	0.215
19	C14b	0.981	0.615	0.396
20	C15a	0.655	-0.104	0.26
21	C15b	0.945	0.626	0.344
22	C16a	0.684	-0.038	0.309
23	C16b	0.935	0.561	0.3
24	C21a	0.755	0.061	0.43
25	C21b	0.905	0.426	0.191
26	C22a	0.757	-0.076	0.435
27	C22b	0.897	0.557	0.174
28	C23a	0.768	-0.135	0.48
29	C23b	0.862	0.593	0.123
30	C24a	0.777	-0.062	0.522
31	C24b	0.834	0.499	0.088
32	C25a	0.776	0.072	0.519
33	C25b	0.841	0.372	0.104
34	C26a	0.765	0.132	0.473
35	C26b	0.876	0.335	0.155
36	C31a	0.722	0.29	0.365
37	C31b	0.944	0.224	0.273
38	C32a	0.685	0.282	0.345
39	C32b	0.934	0.223	0.303
40	C33a	0.664	0.394	0.334
41	C33b	0.926	0.106	0.314
42	C34a	0.681	0.514	0.342

43	C34b	0.928	-0.009	0.295
44	C35a	0.717	0.523	0.362
45	C35b	0.939	-0.008	0.266
46	C36a	0.738	0.41	0.374
47	C36b	0.947	0.109	0.255
48	C41a	0.907	0.076	0.491
49	C42a	0.908	-0.056	0.5
50	C43a	0.937	-0.107	0.552
51	C44a	0.966	-0.029	0.596
52	C45a	0.965	0.102	0.587
53	C46a	0.936	0.154	0.535
54	C51a	0.889	0.301	0.428
55	C52a	0.92	0.299	0.432
56	C53a	0.938	0.415	0.438
57	C54a	0.925	0.53	0.439
58	C55a	0.894	0.533	0.435
59	C56a	0.876	0.419	0.43
60	C61a	0.865	0.056	0.374
61	C62a	0.837	0.096	0.32
62	C63a	0.829	0.026	0.279
63	C64a	0.849	-0.087	0.29
64	C65a	0.876	-0.126	0.342
65	C66a	0.885	-0.055	0.386
66	H1aa	0.836	-0.015	0.475
67	H1ba	0.954	0.527	0.163
68	H1s2	0.865	0.46	0.033
69	H1s1	0.894	0.429	0.027
70	H1s3	0.904	0.388	0.081
71	H1s	0.895	0.635	0.055
72	H2aa	0.775	0.025	0.308
73	H2s2	0.857	0.068	0.566
74	H2s3	0.902	0.05	0.6
75	H2s1	0.885	-0.001	0.624
76	H2s	0.892	-0.153	0.584
77	H3aa	0.765	-0.222	0.286
78	H4aa	0.778	-0.422	0.326
79	H5aa	0.812	-0.444	0.419
80	H5b	0.976	0.966	0.202
81	H6aa	0.834	-0.266	0.475
82	H6ba	0.949	0.777	0.153
83	H12a	0.716	0.141	0.267
84	H12b	1.019	0.422	0.368
85	H13a	0.668	0.032	0.186
86	H13b	1.033	0.531	0.44
87	H14a	0.631	-0.124	0.182
88	H14b	0.987	0.66	0.425
89	H15a	0.639	-0.166	0.257
90	H15b	0.926	0.679	0.338
91	H16a	0.687	-0.055	0.339
92	H16b	0.91	0.568	0.264

93	H22a	0.75	-0.127	0.406
94	H22b	0.916	0.621	0.198
95	H23a	0.769	-0.226	0.483
96	H23b	0.856	0.681	0.112
97	H24a	0.784	-0.104	0.553
98	H24b	0.81	0.523	0.053
99	H25a	0.783	0.122	0.548
100	H25b	0.822	0.309	0.08
101	H26a	0.764	0.224	0.471
102	H26b	0.881	0.247	0.166
103	H32a	0.674	0.2	0.339
104	H32b	0.933	0.301	0.317
105	H33a	0.639	0.387	0.321
106	H33b	0.919	0.105	0.334
107	H34a	0.666	0.59	0.334
108	H34b	0.923	-0.089	0.303
109	H35a	0.728	0.605	0.368
110	H35b	0.94	-0.087	0.253
111	H36a	0.764	0.416	0.389
112	H36b	0.954	0.109	0.234
113	H42a	0.889	-0.111	0.47
114	H43a	0.938	-0.197	0.557
115	H44a	0.986	-0.065	0.631
116	H45a	0.985	0.157	0.617
117	H46a	0.935	0.244	0.53
118	H52a	0.93	0.219	0.431
119	H53a	0.959	0.413	0.44
120	H54a	0.937	0.609	0.443
121	H55a	0.885	0.613	0.437
122	H56a	0.855	0.422	0.427
123	H62a	0.823	0.173	0.311
124	H63a	0.81	0.057	0.242
125	H64a	0.843	-0.136	0.261
126	H65a	0.89	-0.204	0.35
127	H66a	0.906	-0.084	0.423
128	N1a	0.822	-0.018	0.44
129	N1b	0.973	0.538	0.199
130	N2a	0.787	0.005	0.342
131	P1a	0.747	0.141	0.375
132	P1b	0.953	0.379	0.256
133	P2a	0.868	0.148	0.423
134	Cl1a	0.833	0.282	0.474
135	Cl1b	0.961	0.234	0.175
136	Cl2a	0.782	0.312	0.329
137	Ru1a	0.806	0.142	0.396
138	Ru1b	1	0.389	0.25
139	O1s	0.91	0.575	0.077
140	O2s	0.872	-0.109	0.565

### III.2. -Coordenadas XYZ para el complejo 2MECN

Número	Átomo	Coordenadas		
1	C1	-0.036	0.015	0.192
2	C1s	-0.041	0.084	0.68
3	C2	-0.071	0.03	0.111
4	C3	-0.035	0.016	0.037
5	C4	0.123	-0.037	0.506
6	C5	0.182	-0.052	0.562
7	C11	0.088	0.171	0.465
8	C12	0.065	0.15	0.548
9	C13	0.097	0.18	0.621
10	C14	0.153	0.232	0.613
11	C15	0.177	0.254	0.532
12	C16	0.145	0.224	0.458
13	C21	0.087	0.16	0.275
14	C22	0.053	0.191	0.202
15	C23	0.09	0.197	0.123
16	C24	0.158	0.171	0.118
17	C25	0.191	0.139	0.19
18	C26	0.156	0.132	0.268
19	C31	-0.031	0.219	0.37
20	C32	-0.102	0.203	0.367
21	C33	-0.15	0.266	0.366
22	C34	-0.127	0.345	0.369
23	C35	-0.056	0.361	0.371
24	C36	-0.008	0.298	0.373
25	H1a	-0.106	0.043	0.277
26	H1s	-0.052	-0.001	0.736
27	H2a	-0.117	0.05	0.11
28	H3	-0.057	0.029	-0.017
29	H5a	0.224	-0.06	0.527
30	H5b	0.173	-0.101	0.597
31	H5c	0.189	-0.006	0.601
32	H11s	0	0.117	0.697
33	H12a	0.026	0.114	0.553
34	H12s	-0.082	0.101	0.714
35	H13a	0.081	0.165	0.677
36	H13s	-0.05	0.093	0.618
37	H14a	0.175	0.254	0.663
38	H15a	0.216	0.29	0.527
39	H16a	0.161	0.24	0.402
40	H22a	0.006	0.209	0.205
41	H23a	0.068	0.218	0.074
42	H24a	0.183	0.175	0.065
43	H25a	0.239	0.121	0.186
44	H26a	0.179	0.109	0.317
45	H32a	-0.118	0.149	0.365
46	H33a	-0.199	0.255	0.364

47	H34a	-0.16	0.388	0.37
48	H35a	-0.04	0.415	0.371
49	H36a	0.041	0.31	0.375
50	F1	0.252	0.003	0.377
51	F2	0.323	-0.135	0.264
52	F3	0.316	0	0.255
53	F4	0.357	-0.059	0.377
54	F5	0.258	-0.132	0.386
55	F6	0.218	-0.074	0.263
56	N1	-0.062	0.025	0.269
57	N2	0.076	-0.024	0.461
58	O1s	-0.029	0.015	0.693
59	P1	0.036	0.139	0.372
60	P2	0.288	-0.067	0.321
61	Ru1	0	0	0.371

### III.3. -Coordenadas XYZ para el complejo *DEDTC*

Número	Átomo	Coordenadas		
1	C1	0.466	0.02	0.224
2	C1s	1.06	0.484	0.503
3	C2	0.465	0.104	0.204
4	C2s	1.114	0.454	0.452
5	C3	0.448	0.119	0.146
6	C3s	1.237	0.421	0.459
7	C4	0.429	0.056	0.111
8	C5	0.428	-0.027	0.131
9	C6	0.446	-0.044	0.186
10	C7	0.522	0.175	0.438
11	C8	0.525	0.141	0.538
12	C9	0.644	0.111	0.552
13	C10	0.51	0.285	0.505
14	C11	0.619	0.32	0.53
15	C12	0.774	0.139	0.26
16	C13	0.851	0.202	0.253
17	C14	0.889	0.222	0.2
18	C15	0.852	0.181	0.154
19	C16	0.776	0.116	0.16
20	C17	0.74	0.096	0.212
21	C18	0.784	0.175	0.377
22	C19	0.774	0.259	0.372
23	C20	0.829	0.308	0.412
24	C21	0.891	0.276	0.456
25	C22	0.898	0.193	0.462
26	C23	0.844	0.143	0.423
27	C24	0.771	0.011	0.337

28	C25	0.886	-0.002	0.33
29	C26	0.935	-0.079	0.338
30	C27	0.864	-0.142	0.352
31	C28	0.75	-0.131	0.359
32	C29	0.704	-0.054	0.352
33	C30	0.224	0.074	0.278
34	C31	0.167	0.112	0.234
35	C32	0.116	0.068	0.191
36	C33	0.121	-0.015	0.192
37	C34	0.179	-0.055	0.235
38	C35	0.232	-0.01	0.278
39	C36	0.239	0.11	0.397
40	C37	0.255	0.164	0.442
41	C38	0.214	0.147	0.494
42	C39	0.154	0.077	0.502
43	C40	0.132	0.025	0.459
44	C41	0.174	0.04	0.407
45	C42	0.246	0.235	0.319
46	C43	0.135	0.252	0.334
47	C44	0.089	0.328	0.325
48	C45	0.155	0.388	0.3
49	C46	0.263	0.371	0.285
50	C47	0.309	0.295	0.294
51	H1a	0.496	-0.033	0.294
52	H1s2	1.06	0.439	0.531
53	H1s1	1.109	0.527	0.519
54	H2a	0.496	0.208	0.235
55	H2s2	1.065	0.41	0.436
56	H2s1	1.115	0.498	0.424
57	H3a	0.451	0.172	0.132
58	H3s2	1.262	0.4	0.423
59	H3s3	1.238	0.377	0.486
60	H3s1	1.288	0.464	0.471
61	H4a	0.415	0.066	0.073
62	H5a	0.414	-0.069	0.105
63	H6a	0.447	-0.098	0.198
64	H8a	0.476	0.094	0.528
65	H8b	0.494	0.167	0.572
66	H9a	0.641	0.072	0.583
67	H9b	0.693	0.156	0.564
68	H9c	0.676	0.084	0.52
69	H10a	0.448	0.291	0.532
70	H10b	0.488	0.315	0.471
71	H11a	0.608	0.378	0.538
72	H11b	0.681	0.313	0.504
73	H11c	0.639	0.292	0.565
74	H13a	0.879	0.232	0.285
75	H14a	0.942	0.265	0.197
76	H15a	0.877	0.196	0.118
77	H16a	0.751	0.086	0.128

78	H17a	0.689	0.052	0.216
79	H19a	0.73	0.282	0.342
80	H20a	0.824	0.365	0.408
81	H21a	0.929	0.31	0.482
82	H22a	0.941	0.171	0.492
83	H23a	0.849	0.086	0.427
84	H25a	0.933	0.041	0.32
85	H26a	1.014	-0.087	0.334
86	H27a	0.896	-0.195	0.356
87	H28a	0.703	-0.175	0.368
88	H29a	0.625	-0.046	0.358
89	H31a	0.161	0.169	0.234
90	H32a	0.078	0.094	0.16
91	H33a	0.084	-0.045	0.163
92	H34a	0.182	-0.112	0.235
93	H35a	0.274	-0.038	0.307
94	H37a	0.295	0.213	0.436
95	H38a	0.228	0.184	0.524
96	H39a	0.127	0.064	0.539
97	H40a	0.087	-0.022	0.464
98	H41a	0.16	0.003	0.377
99	H43a	0.09	0.211	0.351
100	H44a	0.012	0.339	0.335
101	H45a	0.124	0.441	0.294
102	H46a	0.308	0.412	0.268
103	H47a	0.384	0.283	0.282
104	Cl1	0.547	0.328	0.189
105	N1	0.488	0.015	0.278
106	N2	0.488	0.156	0.243
107	N3	0.521	0.199	0.491
108	P1	0.708	0.112	0.325
109	P2	0.303	0.133	0.33
110	Ru1	0.505	0.118	0.323
111	S1	0.527	0.075	0.419
112	S2	0.509	0.237	0.381

### III.4. -Coordenadas XYZ para el complejo *MECNCL*

Número	Átomo	Coordenadas		
1	C1a	0.461	0.128	0.183
2	C1b	0.059	1.129	-0.185
3	C2a	0.476	0.007	0.204
4	C2b	0.043	1.252	-0.204
5	C3a	0.373	0.472	0.054
6	C3b	0.165	0.772	-0.063
7	C4a	0.35	0.547	0.019
8	C4b	0.194	0.693	-0.03
9	C5a	0.322	0.488	-0.016
10	C5b	0.226	0.746	0.003
11	C6a	0.316	0.357	-0.019
12	C6b	0.233	0.879	0.008
13	C7a	0.339	0.282	0.013
14	C7b	0.206	0.958	-0.022
15	C8a	0.368	0.336	0.051
16	C8b	0.171	0.906	-0.059
17	C11a	0.517	0.308	0.072
18	C11b	0.246	0.899	-0.123
19	C12a	0.492	0.19	0.06
20	C12b	0.261	1.017	-0.107
21	C13a	0.484	0.145	0.023
22	C13b	0.308	1.036	-0.074
23	C14a	0.498	0.218	-0.006
24	C14b	0.341	0.938	-0.056
25	C15a	0.522	0.332	0.005
26	C15b	0.327	0.817	-0.07
27	C16a	0.532	0.379	0.043
28	C16b	0.28	0.799	-0.104
29	C21a	0.571	0.255	0.156
30	C21b	0.178	0.979	-0.203
31	C22a	0.593	0.145	0.144
32	C22b	0.222	1.058	-0.204
33	C23a	0.624	0.063	0.171
34	C23b	0.217	1.137	-0.235
35	C24a	0.636	0.084	0.211
36	C24b	0.168	1.14	-0.267
37	C25a	0.616	0.191	0.225
38	C25b	0.123	1.061	-0.267
39	C26a	0.583	0.276	0.197
40	C26b	0.127	0.98	-0.236
41	C31a	0.567	0.506	0.126
42	C31b	0.197	0.721	-0.184
43	C32a	0.625	0.495	0.127
44	C32b	0.238	0.721	-0.204
45	C33a	0.657	0.6	0.127
46	C33b	0.256	0.611	-0.217

47	C34a	0.633	0.716	0.125
48	C34b	0.233	0.498	-0.209
49	C35a	0.576	0.731	0.124
50	C35b	0.192	0.496	-0.189
51	C36a	0.543	0.624	0.125
52	C36b	0.174	0.609	-0.176
53	C41a	0.343	0.281	0.193
54	C41b	0.043	0.991	-0.146
55	C42a	0.389	0.293	0.227
56	C42b	0.057	0.986	-0.187
57	C43a	0.394	0.219	0.26
58	C43b	0.097	1.071	-0.211
59	C44a	0.352	0.129	0.259
60	C44b	0.121	1.161	-0.193
61	C45a	0.306	0.117	0.225
62	C45b	0.109	1.159	-0.153
63	C46a	0.3	0.192	0.191
64	C46b	0.07	1.078	-0.129
65	C51a	0.282	0.343	0.109
66	C51b	0.031	0.924	-0.067
67	C52a	0.27	0.218	0.096
68	C52b	0.046	1.046	-0.055
69	C53a	0.228	0.19	0.061
70	C53b	0.068	1.075	-0.015
71	C54a	0.198	0.283	0.037
72	C54b	0.078	0.983	0.014
73	C55a	0.209	0.407	0.048
74	C55b	0.067	0.865	0.003
75	C56a	0.25	0.434	0.084
76	C56b	0.042	0.833	-0.038
77	C61a	0.315	0.531	0.166
78	C61b	0.031	0.735	-0.121
79	C62a	0.335	0.646	0.158
80	C62b	0.009	0.619	-0.124
81	C63a	0.31	0.755	0.167
82	C63b	0.041	0.511	-0.123
83	C64a	0.265	0.749	0.183
84	C64b	0.097	0.525	-0.119
85	C65a	0.245	0.635	0.191
86	C65b	0.119	0.642	-0.116
87	C66a	0.27	0.527	0.182
88	C66b	0.086	0.746	-0.117
89	H1#	0.586	0.13	0.116
90	H2#	0.639	-0.012	0.163
91	H2a	0.407	0.589	0.096
92	H3#	0.126	0.657	-0.105
93	H3a	0.389	0.196	0.086
94	H4#	0.143	1.05	-0.091
95	H4a	0.353	0.636	0.021
96	H5#	0.191	0.605	-0.032

97	H5a	0.305	0.538	-0.039
98	H6#	0.244	0.694	0.025
99	H6a	0.296	0.32	-0.044
100	H7#	0.257	0.912	0.032
101	H7a	0.335	0.193	0.01
102	H8#	0.211	1.046	-0.019
103	H9#	0.257	1.059	-0.182
104	H10#	0.249	1.191	-0.235
105	H12a	0.481	0.14	0.079
106	H12b	0.237	1.086	-0.119
107	H13a	0.468	0.064	0.016
108	H13b	0.317	1.119	-0.064
109	H14a	0.492	0.187	-0.032
110	H14b	0.374	0.952	-0.033
111	H15a	0.533	0.381	-0.014
112	H15b	0.35	0.748	-0.057
113	H16a	0.549	0.46	0.05
114	H16b	0.272	0.716	-0.114
115	H21a	0.506	-0.034	0.196
116	H21b	0.042	1.314	-0.184
117	H22a	0.441	-0.046	0.198
118	H22b	0.005	1.245	-0.224
119	H23a	0.489	0.023	0.233
120	H23b	0.072	1.277	-0.217
121	H24a	0.657	0.024	0.23
122	H24b	0.164	1.196	-0.289
123	H25a	0.625	0.207	0.252
124	H25b	0.088	1.061	-0.289
125	H26a	0.569	0.349	0.206
126	H26b	0.096	0.925	-0.236
127	H32a	0.642	0.414	0.129
128	H32b	0.254	0.798	-0.209
129	H33a	0.696	0.593	0.127
130	H33b	0.284	0.613	-0.231
131	H34a	0.656	0.788	0.125
132	H34b	0.246	0.422	-0.218
133	H35a	0.559	0.812	0.122
134	H35b	0.176	0.419	-0.184
135	H36a	0.504	0.633	0.125
136	H36b	0.146	0.608	-0.162
137	H42a	0.418	0.354	0.228
138	H42b	0.041	0.923	-0.199
139	H43a	0.425	0.23	0.284
140	H43b	0.106	1.067	-0.239
141	H44a	0.356	0.076	0.281
142	H44c	0.146	1.224	-0.209
143	H45a	0.278	0.054	0.224
144	H45b	0.129	1.215	-0.141
145	H46a	0.267	0.183	0.169
146	H46b	0.061	1.083	-0.101

147	H52a	0.292	0.152	0.111
148	H52b	0.04	1.111	-0.074
149	H53a	0.22	0.105	0.053
150	H53b	0.077	1.16	-0.007
151	H54a	0.169	0.262	0.013
152	H54b	0.093	1.005	0.041
153	H55a	0.189	0.472	0.031
154	H55b	0.075	0.801	0.022
155	H56a	0.256	0.519	0.092
156	H56b	0.033	0.748	-0.045
157	H62a	0.366	0.65	0.147
158	H62b	0.029	0.611	-0.127
159	H63a	0.324	0.834	0.161
160	H63b	0.026	0.43	-0.125
161	H64a	0.247	0.823	0.188
162	H64b	0.119	0.453	-0.119
163	H65a	0.214	0.631	0.202
164	H65b	0.156	0.651	-0.113
165	H66a	0.256	0.449	0.188
166	H66b	0.101	0.827	-0.115
167	C11a	0.473	0.515	0.189
168	C11b	0.045	0.747	-0.195
169	F1a	0.377	0.983	0.056
170	F1b	0.108	1.449	-0.125
171	F2a	0.427	0.803	0.066
172	F2b	0.161	1.278	-0.129
173	F3a	0.343	0.81	0.078
174	F3b	0.087	1.263	-0.103
175	F4a	0.46	0.964	0.107
176	F4b	0.2	1.433	-0.086
177	F5a	0.375	0.976	0.118
178	F5b	0.127	1.415	-0.059
179	F6a	0.425	0.797	0.128
180	F6b	0.18	1.244	-0.064
181	N1a	0.451	0.219	0.167
182	N1b	0.072	1.035	-0.17
183	N2a	0.401	0.509	0.09
184	N2b	0.132	0.737	-0.099
185	N3a	0.391	0.278	0.085
186	N3b	0.142	0.967	-0.091
187	O1s	0.048	0.493	0.003
188	P1a	0.523	0.364	0.122
189	P1b	0.179	0.868	-0.163
190	P2a	0.342	0.385	0.151
191	P2b	0.012	0.879	-0.119
192	P3a	0.401	0.89	0.091
193	P3b	0.144	1.348	-0.094
194	Rula	0.429	0.377	0.133
195	Rulb	0.098	0.874	-0.139

## Referencias

- 1.- Guillen F., Martínez M.J., Munez C., Martínez A.T., (1997) *Arch. Biochem. Biophys.* **339**, 190.
- 2.- Baez S., Sequera-Agular J., Wildersten M., Johansson A., Mannervik B., (1997) *Biochem. J.* **324**, 25.
- 3.- Fate R., Di Bernardo S., Estornell E., Castelli G., Lenaz G., (1997) *Mol. Aspects Med.* S269.
- 4.- Muratalie M., Klein M., Fulco A., Feyereisen R., *Biochemistry*, **36**, 8401.
- 5.- Lu S., Strelets V., Ryan M., Pietro W. y Lever A.B.P., (1996) *Inorg. Chem.*, **35**, 1013.
- 6.- Levitt L.S., Levitt B.W., (1974) *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1907.
- 7.- Ryan M.F., Eyley J.R., Richardson D.E., (1992) *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8611.
- 8.- Richardson D.E., Ryan M.F., Kahn Md.N.I., Maxwell K.A., (1992) *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10482.
- 9.- Sharpe P., Alameddin N.G., Richardson D.E., (1994) *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11098.
- 10.- Strelets V.V., Kukharenko S.V., (1984) *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **275**, 894.
- 11.- Strelets V.V., Kukharenko S.V., (1988) *Organomet. Chem. SSSR (Ed. Inglés)*, **1**, 385.
- 12.- Gavrilov A.B.; Kukharenko S.V., Strelets V.V., (1990) *Organomet. Chem. USSR (Ed. Inglés)*, **3**, 199.

- 13.- Strelets V.V., (1992) *Coord. Chem. Rev.*, **114**, 1.
- 14.- Lever A.B.P. (1990) *Inorg. Chem.* **29**, 6, 1271-1285.
- 15.- Lever A.B.P. (1991) *Inorg. Chem.* **30**, 1980.
- 16.- Masui H., Lever A.B.P., (1993) *Inorg. Chem.*, **32**, 2199.
- 17.- Dodsworth E.S., Vlcek A.A., Lever A.B.P., (1994) *Inorg. Chem.*, **33**, 1045.
- 18.- Vlcek A.A., Dodsworth E.S., Pietro W.J., Lever A.B.P., (1995) *Inorg. Chem.*, **34**, 1906.
- 19.- Burnsten B.E., Green M.R., (1988) *Prog. Inorg. Chem.*, **36**, 474.
- 20.- Burns R.P., McAuliffe C.A., (1979) *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **22**, 303.
- 21.- Eisenberg R., (1970) *Prog. Inorg. Chem.*, **12**, 295.
- 22.- McLverty J.A., (1968) *Prog. Inorg. Chem.*, **10**, 49.
- 23.- Kessel S.L., Emerson R.M., Debrunner P.G., Hendrickson D.N., (1980) *Inorg. Chem.*, **19**, 1170.
- 24.- Buchanan R.M., Clafin J., Pierpont C.G., (1983) *Inorg. Chem.*, **22**, 2552.
- 25.- Harmalker S., Jones S.E., Sawyer D.T., (1983) *Inorg. Chem.*, **22**, 2790.
- 26.- Haga M.A., Dodsworth E.S., Lever A.B.P., (1986) *Inorg. Chem.*, **25**, 447.
- 27.- Stufkens D.J., Snoeck T.L., Lever A.B.P., (1988) *Inorg. Chem.*, **27**, 935.
- 28.- Lever A.B.P., Auburn P.R., Dodsworth E.S., Haga M.A., Liu W., Melnik M., Nevin W.A., (1988) *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8076.
- 29.- Thompson J.S., Calabrese J.C., (1985) *Inorg. Chem.*, **24**, 3167.
- 30.- Boone S.R., Pierpont C.G., (1987) *Inorg. Chem.*, **26**, 1769.
- 31.- Sofen S.R., Ware D.C., Cooper S.R., Raymond K.N., (1979) *Inorg. Chem.*, **18**, 234.

- 32.- Benelli C., Dei A., Gatteschi D., Pardi L., (1989) *Inorg. Chem.*, **28**, 1476.
- 33.- Balch A.L., Holm R.H., (1966) *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5201.
- 34.- Baikie P.E., Mills O.S., (1967) *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 55.
- 35.- Duff E.J., (1968) *J. Am. Chem. Soc.*, **A**, 434.
- 36.- Warren L.F., (1977) *Inorg. Chem.*, **16**, 2814.
- 37.- Reinhold J., Bendix R., Birner P., Hennig H., (1979) *Inorg. Chim. Acta*, **33**, 209.
- 38.- Vogler A., Kunkley H., (1980) *Angew. Chem. Ed. Int. Inglés*, **19**, 221.
- 39.- Belser P., von Zelewsky A., Zehnder M. (1981) *Inorg. Chem.* **21**, 3098-3103.
- 40.- Carugo O., Djinovic K., Rizzi M., Castelli C.B., (1991) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1551.
- 41.- Carugo O., (1994) *Inorg. Chim. Acta*, **215**, 219.
- 42.- El'cov A.V., Maslennikova T.A., Kukuschkin V.Y., Shuvarov V.V., (1983) *J. Prakt. Chem.*, **B325**, 527.
- 43.- Pyle A.M., Barton J.K., (1987) *Inorg. Chem.*, **26**, 3820.
- 44.- Thorn D.L., Hoffmann R., (1979) *Nouv. J. Chim.*, **3**, 29.
- 45.- Peng S.M., Chem C.T., Liaw D.S., Chen C.I., Wang Y., (1985) *Inorg. Chim. Acta*, **101**, L31.
- 46.- Christoph G.G., Goedken V.L., (1973) *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3869.
- 47.- Hall G.S., Soderberg R.H., (1968) *Inorg. Chem.*, **7**, 2300.
- 48.- Gross M.E., Ibers J.A., Trogler W.C., (1982) *Organometallics*, **1**, 530.
- 49.- Zehnder M., Loliger H., (1980) *Helv. Chim. Acta*, **63**, 754.
- 50.- Danopoulos A.A., Wong A.C.C., Wilkinson G., Hurthouse M.B., Hussain B.J., (1990) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 315.

- 51.- Nemeth S., Simandi L.I., Argay G., Kalamán A., (1989) *Inorg. Chim. Acta*, **166**, 31.
- 52.- Metcalfe R.A., Lever A.B.P., (1997) *Inorg. Chem.*, **36**, 21, 4762-4771.
- 53.- Gorelsky S.I., Dodsworth E.S., Lever A.B.P., Vlcek A.A., (1998) *Coord. Chem. Rev.*, **174**, 469-494.
- 54.- Da Cunha C.J., Dodsworth E.S., Monteiro M.A., Lever A.B.P., (1999) *Inorg. Chem.*, **38**, 5399-5409.
- 55.- Metcalfe R.A., Vasconcellos L.C.G., Mirza H., Franco D.W., Lever A.B.P., (1999) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2653-2667.
- 56.- Ryan M.F., Metcalfe R.A., Lever A.B.P., Haga M.A., (2000) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2357-2365.
- 57.- Masui H., Freda A.L., Zerner M.C., Lever A.B.P., (2000) *Inorg. Chem.*, **39**, 141-152.
- 58.- Cobas J.C., Cruces J., Sardina F.J., Programa MESTRE-C de libre uso. Universidad de Santiago de Compostela, España. Versión 2.2.
- 59.- A.C.D. Inc., Canadá, Programa Specview de libre uso. Versión 4.5.
- 60.- Bruker SHELXTL, E.U.A., Versión 5.1.
- 61.- Programa ORTEP de libre uso, U.K., Versión 3.2.
- 62.- Bard Allen J., Faulkner Larry R. en "Electrochemical Methods" (1980) Ed. John Wiley & Sons.
- 63.- Lever A.B.P., Milaeva E.R., Speier G. (1989). The redox chemistry of Metallophthalocyanines in solution. En C.C. Leznoff and A.B.P. Lever (eds), *Phthalocyanines: Properties and Applications*. **V1**, p. 8. VCH Pub., USA.

- 64.- Krogh-Jespersen K., Westbrook J.D., Potenza J.A., Schugar H.J., (1987) *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7025.
- 65.- Evans I.P., Spencer A., Wilkinson G.(1973) *J.C.S.Dalton Trans.*, 204-209.
- 66.- Stephenson T.A., Wilkinson G., (1966) *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 945-956.
- 67.- Gorelsky S.I., Lever A.B.P., (2000) York University, Toronto, Ontario, Canadá.  
Programa MOMIX, Versión 3.
- 68.- Solomon E.I., Lever A.B.P., en “Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy” Volumen II, Capítulo 4. (1999) Editorial John Wiley & Sons, Inc..
- 69.- Bhattacharya S., Pierpont C. (1991) *Inorg. Chem.*, **30**, 7, 1511.
- 70.- Menon M., Pramanik A., Chattopadhyay S., Bag N., Chakravorty A., (1995) *Inorg. Chem.*, **34**, 6, 1361.
- 71.- Batista A.A., Zukerman-Schpector J., Porcu O.M., Queiroz S.L., Araujo M.P. Oliva G., Souza D.H.F. (1994) *Polyhedron* **13**, 4, 689.
- 72.- La Placa S., Ibers J. (1965) *Inorg. Chem.*, **4**, 6, 778.
- 73.- Jüstel T., Bendix J., Metzler-Nolte N., Weyhermüller T., Nuber B., Wieghardt K. (1998) *Inorg. Chem.*, **37**, 1, 35.
- 74.- Anillo A., Barrio C., García-Granda S., Obeso-Rosete R. (1993) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1125-1130.
- 75.- Leung W., Chim J.L.C., Hou H., Hun T.S.M., Williams I.D., Wong W. (1997) *Inorg. Chem.*, **36**, 4432-4437.
- 76.- Obeso R., Cole-Hamilton D., Wilkinson G. (1979) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1618-1623.

- 77.- Nakamoto K. (1997) *Infrared and raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5<sup>a</sup> edn., Wiley-Interscience, London.
- 78.- Lien-Vien D., Colthup N.B., Fately W.G., Grasseli J.G. (1991) *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, 1<sup>a</sup> ed. Academic Press, Boston.
- 79.- Socrates G. (1980) *Infrared Charactersitic Group Frequencies*, John Wiley and Sons, Bristol.
- 80.- Barron A., Wilkinson G., Montevalli M., Hursthouse M. (1987) *Polyhedron* **6**, 5, 1089-1095.
- 81.- Sarma U.C., Sarma K.P., Poddar R.K. (1988) *Polyhedron*, **7**, 18, 1727-1735.
- 82.- Kulkarni S., Kumar-Santra B., Munshi P., Kumar-Lahiri G. (1998) *Polyhedron*, **17**, 25, 4365-4377.
- 83.- Suardi G., Cleary B., Duckett S., Sleigh C., Rau M., Reed E., Lohman J.A.B., Eisenberg M. (1997) *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 33, 7716-7725.
- 84.- Del Zotto A., Della Ricca B., Zangrando E., Rigo P. (1997) *Inorg. Chim. Acta* **261**, 147-159.
- 85.- Lockhart T., Manders W. (1987) *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7015-7020.
- 86.- Masui H., Lever A.B.P., Auburn P.R., (1991) *Inorg. Chem.*, **30**, 2402.
- 87.- Masui H., Lever A.B.P., Dodsworth E.S., (1993) *Inorg. Chem.*, **32**, 258.
- 88.- Leung W-H., Danopoulos A.A., Wilkinson G., Hussain-Bates B., Hursthouse M.B. (1991) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2051.
- 89.- Smeriglio F.D., (1997) Tesis para optar al grado de BSc., York University, Toronto, Ontario, Canadá.

- 90.- Ebadi M., Lever A.B.P., (1999) *Inorg. Chem.*, **38**, 467-474.
- 91.- Solomon E.I., Lever A.B.P., en “Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy” Volumen II, Capítulo 4. (1999) Editorial John Wiley & Sons, Inc..