

SINTESIS Y CARACTERIZACION FOTOFISICA Y FOTOQUIMICA DE COMPLEJOS DE COBRE(I) CON LIGANTES MIXTOS, AMINAS HETEROCICLICAS (NN) Y TRIFENILFOSFINA (PPh₃).

CESAR ARANCIBIA¹, EVGENIA SPODINE², JORGE MANZUR³

¹Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Arturo Prat, Casilla 121, Iquique, Chile.

²Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Casilla 233, Universidad de Chile, Santiago, Chile.

³Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Casilla 2777, Universidad de Chile, Santiago, Chile.

RESUMEN

El estudio fotofísico, en diclorometano (296 K), de los complejos mononucleares con ligantes mixtos del tipo $[Cu(PPh_3)_2(NN)]ClO_4$, dinucleares con ligantes mixtos del tipo $[Cu_2(PPh_3)_2(NN)(4,4'-BP)](ClO_4)_2$ y $[Cu_2(NN)_2(4,4'-BP)](ClO_4)_2$ donde NN corresponde a 2,2'-bipiridina (BP), 2,2'-bipiridilamina (BPA), di(2-piridil)etano (DPE) y di(2-piridil)metano (DPM), muestra que al ser excitados con radiaciones de longitud de onda entre 280 y 335 nm presentan emisión. El espectro se caracteriza por bandas anchas y poco estructuradas, entre 415 y 505 nm las que pueden ser atribuidas a transferencia de carga metal ligante de los estados $^3d-\pi^*$.

Los ensayos fotoquímicos de la serie de complejos monoméricos $[Cu(PPh_3)_2(NN)]ClO_4$ en presencia del oxidante ion metilviológico permiten comprobar que todos los complejos, excepto aquel con NN=BP, son oxidados en diclorometano.

ABSTRACT

The photophysical study in dichloromethane solution (296 K) of the mononuclear complexes $[Cu(PPh_3)_2(NN)]ClO_4$ and dinuclear complexes $[Cu_2(PPh_3)_2(NN)(4,4'-BP)](ClO_4)_2$ and $[Cu_2(NN)_2(4,4'-BP)](ClO_4)_2$ (NN: 2,2'-bipyridine (BP), 2,2'-bipyridylamine (BPA), di-(2-pyridyl)ethane (DPE) and di-(2-pyridyl)methane (DPM), has been carried out. All complexes exhibit broad, structureless emissions between 415 and 505 nm, when excited with near ultraviolet radiation (280-335 nm). These emission bands are assigned to $^3d-\pi^*$ states.

Irradiation of dichloromethane solutions containing $[Cu(PPh_3)_2(NN)]ClO_4$ and methylviologen (MV^{2+}) induces electron transfer from the copper(I) complexes and the reduction of MV^{2+} , with the exception of $[Cu(PPh_3)_2(BP)]ClO_4$ which is inactive.

INTRODUCCION

Actualmente existe un gran interés por las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de complejos de cobre(I) con ligantes heterocíclicos. Los estudios están orientados a la síntesis y caracterización de compuestos que sirvan en procesos fotoquímicos como sensibilizadores en sistemas de transferencia de energía y de electrones en el campo de la conversión de energía química¹.

La mayoría de estas investigaciones se refieren a complejos mononucleares de cobre(I) con ligantes como diiminas con o sin sustituyentes, haluros y también complejos con ligantes mixtos, (diiminas y trifenilfosfina con o sin sustituyentes)^{2,3}. Su caracterización está centrada en identificar los estados excitados causantes de la emisión y los tiempos de vida de estos. Además, los rendimientos

cuánticos de la emisión, los efectos del solvente, los efectos del contra-anión, la influencia de la temperatura en la desactivación de los estados excitados y las propiedades químicas de ellos frente a diferentes compuestos tales como norbornadieno y metilviolígeno.

En este contexto son importantes los estudios realizados sobre una serie de complejos de cobre(I) del tipo $[Cu(NN)_2]^+$ donde NN es el ligante 1,10-fenantrolina o algún derivado sustituido de ésta. Estos al ser excitados con radiación de 350 nm emiten entre 700 nm y 770 nm y además reaccionan fotoquímicamente con algunos complejos de Co(III), Cr(III), compuestos nitroarómicos, así como también se ha probado su eficiencia como sensibilizadores en la reducción del ion metilviolígeno y del agua^{4,5}).

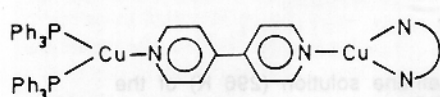
En este mismo campo existe una serie de estudios para complejos de cobre(I) con ligantes mixtos del tipo $[Cu(NN)(PPh_3)_2]^+$ donde NN representa a los ligantes 1,10-fenantrolina o 2,2'-bipiridina o algún derivado de estos. Estos complejos al ser irradiados a 350 nm presentan emisión entre 550 y 650 nm. Estos complejos también son capaces de fotorreducir al ion metilviolígeno⁶).

En este trabajo se describen las características foto físicas, (espectros de absorción y emisión) y fotoquímicas (reactividad frente al ion metilviolígeno) de una serie de complejos de cobre(I) con ligantes mixtos, trifenilfosfina y aminas heterocíclicas.

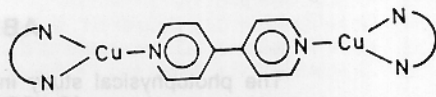
RESULTADOS Y DISCUSION

Las especies monoméricas sintetizadas del tipo $[Cu(PPh_3)_2(NN)]ClO_4$ (**1 a 4**) son tetracoordinadas y como otras especies de Cu(I) descritas en la literatura presentarían estructura tetraédrica.

Los complejos diméricos asimétricos $[Cu_2(PPh_3)_2(NN)(4,4'-BP)](ClO_4)_2$ (**5 - 6**), y simétricos $[Cu_2(NN)_2(4,4'-BP)](ClO_4)_2$ (**7 - 8**), son tricoordinados con el ligante 4,4'-BP enlazando ambos centros metálicos. Las estructuras propuestas son las siguientes:



Asimétricos (**5 - 6**)
 $[Cu_2(PPh_3)_2(NN)(4,4'-BP)](ClO_4)_2$



Simétricos (**7 - 8**)
 $[Cu_2(NN)_2(4,4'-BP)](ClO_4)_2$

Esta proposición se hace en base al análisis elemental de los complejos y sus espectros infra-rojo y resonancia magnética nuclear de protones.

En el espectro infra-rojo de los complejos asimétricos **5** y **6** se observa la banda de la 4,4'-bipiridina entre 805 y 813 cm^{-1} , y la banda típica de la trifenilfosfina en 690 cm^{-1} . Además en la zona comprendida entre 1400 y 1650 cm^{-1} aparecen las bandas correspondientes a los anillos piridínicos. Para los complejos simétricos **7** y **8**, los espectros correspondientes carecen de la banda en 690 cm^{-1} , asignada a la trifenilfosfina.

El espectro 1H -RMN del complejo asimétrico **5** muestra tres señales entre 7,5 y 7,2 ppm correspondientes a los protones para, orto y meta de la trifenilfosfina, tres señales en 8,7, 8,2 y 7,7 ppm asignables al ligante 2,2'-dipiridina y dos señales en 8,7 (superpuesta sobre la señal del 2,2'-BP) y 7,8 ppm del ligante 4,4'-bipiridina.

El espectro 1H -RMN del complejo asimétrico **6** presenta las tres señales de los protones de la trifenilfosfina entre 7,5 y 7,1 ppm, cuatro señales entre 8,0 y 7,3 ppm de los protones del ligante di(2-piridil)metano y dos señales en 8,7 y 7,8 ppm para los protones del ligante 4,4'-bipiridina. Además, en 4 ppm se pueden observar los protones metilénicos del di(2-piridil)metano.

Los espectros de las especies simétricas no se obtuvieron por la baja solubilidad de los correspondientes complejos en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

Las integraciones de estos espectros confirmaron la estequiometría propuesta a partir del análisis químico que permitía postular la formación de complejos binucleares donde los centros metálicos de cobre(I) estarían unidos por un puente de 4,4'-bipiridina. Con estas posibles estructuras se procedió a efectuar el estudio fotofísico y fotoquímico de las especies de cobre(I).

Considerando que los estados excitados TCML de los complejos de cobre(I) son de vida media más larga en solventes débilmente dadores como el diclorometano, se utilizó este solvente para los estudios fotofísicos. La falta de luminiscencia en solventes dadores se debe a un apagamiento inducido por solvente mediante un mecanismo exciplexo⁷⁻¹⁰.

Los complejos monoméricos con ligantes mixtos $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NN})]\text{ClO}_4$ fueron irradiados a temperatura ambiente con radiación de longitud de onda entre 310 y 290 nm, utilizando aquella longitud de onda donde se produce la máxima emisión. La adición de exceso de trifenilfosfina a las soluciones de complejos con ligantes mixtos, **1** a **4** (Tabla I), no produjo modificación de los espectros de emisión, con lo cual se pudo descartar la existencia de equilibrios de redistribución en solución, como lo informado para el caso del complejo de cobre(I) con 2,9 dimetil-1,10-fenantrolina. Para este complejo, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{dmp})]\text{ClO}_4$ las soluciones contienen además del complejo mixto, cantidades medibles de $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{dmp})]^+$, $[\text{Cu}(\text{dmp})]^+$ y $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$. Estos equilibrios se atribuyen al impedimento estérico de los grupos metilo, ya que el complejo $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{phen})]^+$ no presenta este comportamiento¹⁰⁻¹²). Sin embargo, no se puede descartar la formación de pares iónicos en diclorometano, lo que podría afectar la posición e intensidad de las bandas de emisión¹⁰).

Las bandas de emisión de los complejos monoméricos de geometría tetraédrica, cuyos máximos figuran en la Tabla I, son anchas y poco estructuradas. En todos los casos la fotoluminiscencia sufre un corrimiento batocrómico en relación a la banda de absorción de transferencia de carga metal-ligando (TCML). A temperatura ambiente estas bandas se asignan al estado de transferencia de carga triplete $^3d-\pi^*$. En el estado excitado se puede considerar que el centro metálico es formalmente cobre(II) ($3d^9$), con una probable distorsión Jahn-Teller que afecta la configuración de los grupos dadores alrededor del átomo central. Los componentes $^1d-\pi^*$ y $^3\pi-\pi^*$ no persisten a temperatura ambiente para complejos del tipo $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{BP})]^+$ y $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{phen})]^+$, pero si se conocen a bajas temperaturas (90 K)^{4,13}). Observando los valores de los máximos de emisión de los complejos **1** y **2** (470 nm) se puede inferir que estas especies son las que menos distorsión sufren en el estado excitado, ya que sus máximos están a mayor energía dentro de la serie estudiada. Por otra parte, el aumento de la diferencia de energía entre el máximo de absorción y emisión estaría indicando una mayor facilidad a la distorsión desde una geometría tetraédrica a una cuadrado planar, lo que sería válido para el complejo **4**¹⁴).

Aún cuando los complejos mixtos del tipo $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NN})]^+$ presentan emisión a temperatura ambiente, los bis-complejos $[\text{Cu}(\text{BP})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ ⁴) y $[\text{Cu}(\text{DPM})_2]^+$ ¹⁵) no exhiben luminiscencia de transferencia de carga a esta temperatura.

Lo anteriormente expuesto podría no ser válido para los compuestos binucleares, ya que son tricoordinados y por lo tanto cada centro metálico tendría un entorno diferente a tetraédrico. Esto conlleva a un diagrama de niveles energéticos diferente.

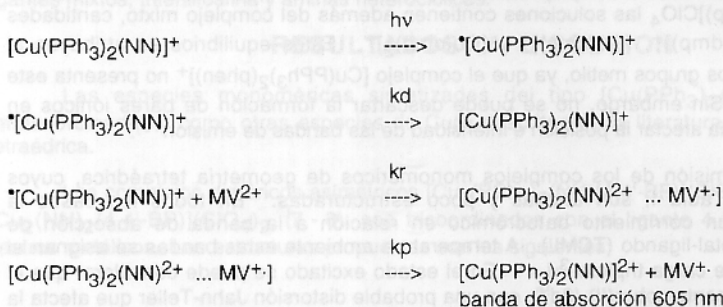
Los complejos diméricos con ligante puente 4,4'-BP, $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{BP})(4,4'\text{-BP})](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{DPM})(4,4'\text{-BP})](\text{ClO}_4)_2$ muestran emisión a 420 (470 h) y 505 nm respectivamente. De la misma manera los complejos diméricos simétricos $[\text{Cu}_2(\text{BP})_2(4,4'\text{-BP})](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Cu}_2(\text{DPM})_2(4,4'\text{-BP})]\text{ClO}_4$ presentan banda de emisión en 415 nm a temperatura ambiente.

Mientras que los espectros de emisión de los complejos monoméricos con ligantes mixtos dependen de la naturaleza de la amina heterocíclica, no se observa la misma dependencia para las especies diméricas. Para las especies cuprosas $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NN})]^+$ la banda de emisión aparece a energías más altas en el orden BP = BPA > DPE > DPM. La no obtención de los complejos diméricos simétricos y asimétricos con BPA y DPE, por problemas de oxidación del ion cuproso impidió registrar los espectros de emisión de las series completas. Para los complejos diméricos asimétricos la banda aparece a mayor energía para la especie con BP (420 nm) y a menor energía para la especie con DPM (505 nm). Sin embargo, al tratarse de los complejos diméricos simétricos, en los cuales no existe la influencia de la trifenilfosfina que había en los compuestos anteriormente citados, los dos complejos

emiten a 415 nm. Si analizamos los valores de la emisión de estos últimos complejos, y los comparamos con aquellos obtenidos para los complejos de las dos primeras series $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NN})]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NN})(4,4\text{'-BP})](\text{ClO}_4)_2$ se puede comprobar un desplazamiento hipsocrómico de estas bandas, indicando con ello una mayor dificultad en la oxidación de los estados excitados, y por ende una mayor estabilidad de los centros metálicos.

Como se demostró a través de los ensayos fotofísicos los complejos de cobre(I) con ligantes heterocíclicos y trifenilfosfina exhiben una banda de transferencia de carga metal-ligante (TCML), en la región espectral del ultravioleta cercano. Además tienen un estado triplete TCML como el estado excitado de menor energía al igual que $[\text{Ru}(\text{BP})_3]^{2+}$. Este último complejo ha sido utilizado extensamente en la reducción fotoquímica del agua, mientras que complejos de cobre(I) han sido utilizados con menos éxito en esta reacción¹⁶⁾.

Los complejos monoméricos de cobre(I) estudiados son capaces de actuar como sensibilizadores en la reducción fotoquímica del metilviológeno. La irradiación de estos complejos con radiación de longitud de onda en el rango de 300 nm inducen la transferencia electrónica desde el centro metálico al MV^{2+} al igual que para los complejos $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{dmp})]^+$ y $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{tmbp})]^+$ ¹⁷⁾. El mecanismo dinámico propuesto para esta fotoreducción es el siguiente:



Todos los complejos $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NN})]^+$ estudiados excepto $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{BP})]^+$, muestran fotoreactividad frente al ion metilviológeno, MV^{2+} . La falta de reactividad del complejo con 2,2'-bipiridina también había sido informada previamente, en mezcla alcohol-agua¹¹⁾.

Al graficar la absorbancia en 605 nm de las soluciones reaccionantes versus el tiempo de irradiación, se puede observar que el complejo con $\text{NN}=\text{BPA}$ presenta la mayor velocidad de aparición de esta banda correspondiente a la especie reducida $\text{MV}^{+ \cdot}$, seguido por el complejo con $\text{NN}=\text{DPM}$ y siendo el complejo con $\text{NN}=\text{DPE}$ el menos reactivo.

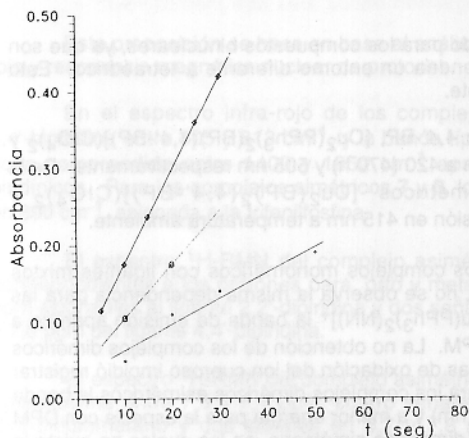


FIG. 1. Absorbancia a 605 nm v/s tiempo para soluciones de complejos tipo $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{X})]^+ 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $\text{MV}^{2+} 1 \times 10^{-4} \text{ N}$. X = BPA (○), X = DPM (▲) y X = DPE (▽).

Se ha informado en la literatura que una mayor diferencia entre el máximo de emisión y el máximo de absorción corresponde a una mayor diferencia en geometría entre el estado excitado triplete y el estado fundamental. Este hecho se asocia a un factor de Franck-Condon menor, y a una menor probabilidad de decaimiento no-radiativo desde el estado excitado triplete al estado fundamental¹⁸). Por lo tanto, la actividad de la especie $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NN})]^+$ en la fotoreducción podrá verse mejorada parcialmente por el alargamiento de la vida media del estado excitado.

Si se analizan los datos de la Tabla I se puede observar que las mayores diferencias entre los máximos de emisión y de absorción corresponden a los complejos $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{DPM}]^+$ y $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{BP}]^+$, siendo los valores para los otros dos complejos ternarios de magnitud similar. Por lo tanto dentro de la serie de complejos de cobre(I) estudiados no se aprecia una correlación entre los valores máximos de emisión y absorción de los complejos y su fotoreactividad frente al ion metilviolígeno.

TABLA I. Valores de longitud de onda de excitación, emisión y absorción en diclorometano para complejos de cobre(I). (296 K).

Complejo	λ_{exc}	λ_{em}	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$
Especies monoméricas			
1 $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{BP})]\text{ClO}_4$	290	470	355
2 $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{BPA})]\text{ClO}_4$	310	470	315
3 $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{DPE})]\text{ClO}_4$	296	475	305
4 $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{DPM})]\text{ClO}_4$	310	505	310
Especies diméricas asimétricas			
5 $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{BP})(4,4'\text{-BP})](\text{ClO}_4)_2$	280	420	350
6 $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{DPM})(4,4'\text{-BP})](\text{ClO}_4)_2$	315	505	305
Especies diméricas simétricas			
7 $[\text{Cu}_2(\text{BP})_2(4,4\text{-BP})](\text{ClO}_4)_2$	335	415	340
8 $[\text{Cu}_2(\text{DPM})_2(4,4\text{-BP})](\text{ClO}_4)_2$	330	415	330

PARTE EXPERIMENTAL

1. Reactivos:

En la síntesis y caracterización se emplean reactivos de calidad pro-análisis. Los solventes se tratan con deshidratantes, según bibliografía para disminuir su contenido de agua y se mantienen bajo nitrógeno seco.

2. Ligantes:

Los ligantes 2,2'-bipiridina y 2,2'-bipiridilamina, marca Aldrich, se usan sin purificación.

Los ligantes di(2-piridil)metano y di(2-piridil)etano se preparan por medio de las técnicas de Leettle y Marión¹⁹) y de Campbell y Teague, respectivamente²⁰).

3. Complejos:

a) $[\text{Cu}(\text{AN})_4]\text{ClO}_4$ ²¹): Este se prepara calentando en acetonitrilo y bajo atmósfera de N_2 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con cobre metálico hasta reducción completa del $\text{Cu}(\text{II})$.

b) $[\text{Cu}(\text{AN})_2](\text{PPh}_3)_2\text{ClO}_4$ ²²): Se disuelven 10 mmol de $[\text{Cu}(\text{AN})_4]\text{ClO}_4$ en 100 cc de CH_2Cl_2 los cuales han sido previamente desoxigenados y se mantienen bajo burbujeo de N_2 durante toda la síntesis. Luego se adicionan 20 mmol de trifenilfosfina y se mantiene la mezcla a reflujo durante 4 horas. A continuación y mediante vacío se elimina 3/4 partes de solvente. El sólido blanco cristalizado, se filtra bajo N_2 , se lava con éter saturado de N_2 y finalmente se seca al vacío por 24 horas.

c) **Complejos tipo $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NN})]\text{ClO}_4$, 1 a 4 (NN = 2,2'-bipiridina (BP) 11), 2,2'-bipiridilamina (BPA), di(2-piridil)metano (DPM), di(2-piridil)etano (DPE):** Estos complejos se sintetizan a partir del precursor $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$. Se disuelve 1 mmol de $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ en 50 cc de CH_2Cl_2 , previamente desoxigenado y a los cuales se les burbujea N_2 durante toda la síntesis. Luego se agrega 1 mmol de ligante diimina disuelto en CH_2Cl_2 desoxigenado y se mantiene a reflujo durante dos horas. A continuación se elimina el solvente por medio de vacío. El producto obtenido se recristaliza en metanol bajo corriente de N_2 y posteriormente se seca al vacío por 24 horas. Análisis elemental, experimental (teórico): **1**, C = 65,9(65,45), N = 3,4(3,32), H = 4,7(4,54)%; **2**, C = 64,3(64,32), N = 4,8(4,89), H = 4,6(4,46)%; **3**, C = 65,4(65,79), N = 3,1(3,27), H = 4,7(4,70)%; **4**, C = 65,9(66,10), N = 3,2(3,21), H = 5,1(4,86)%.

La caracterización de estos complejos mediante ^1H -RMN muestra las señales correspondientes a los protones aromáticos de los ligantes trifenilfosfina y diiminas, entre 8,6 ppm y 6,9 ppm. Entre 7,5 ppm y 7,0 ppm aparecen tres tripletes correspondientes a los protones para, orto y meta de la PPh_3 desde bajo y hacia alto campo respectivamente (para el ligante libre estos aparecen como una banda ancha entre 8,0 y 7,0 ppm). Los protones de las diiminas coordinadas presentan señales a campo más bajo que 7,5 ppm, exceptuando el ligante BPA que presenta una señal multiplete en 6,8 ppm. Los protones metilénicos de los ligantes DPE y DPM se observan entre 4 ppm y 3 ppm. El protón amino del ligante BPA se encuentra a muy bajo campo 10,2 ppm.

d) **Complejos tipo $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)(\text{NN})(4,4'\text{-BP})](\text{ClO}_4)_2$, 5 y 6; y $[\text{Cu}_2(\text{NN})_2(4,4'\text{-BP})](\text{ClO}_4)_2$ 7 y 8 (NN: BP y DPM):** Estos complejos se sintetizan a partir de los correspondientes precursores monoméricos $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NN})]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$, respectivamente. La síntesis se realiza en CH_2Cl_2 desoxigenado y en atmósfera inerte. Al precursor se le agrega la 4,4'-bipiridina en una relación 1:1 y 1:0,5 mmol respectivamente. En el caso de los complejos **7** y **8** se agrega además 1 mmol de NN. Se calienta a reflujo, se elimina el solvente a vacío y el producto obtenido se lava con tolueno. Análisis elemental, experimental (teórico): **5**, C = 60,2(57,68), N = 4,5(4,81), H = 4,1(4,12)%; **6**, C = 61,4(58,12), N = 4,5(4,75), H = 4,2(4,11)%; **7**, C = 45,3(45,30), N = 10,5(10,57), H = 3,1(3,04); **8**, C = 46,2(46,68), N = 10,8(10,21), H = 3,2(3,43)%.

Los intentos de síntesis de los complejos mixtos con los ligantes BPA y DPE fueron infructuosos, ya que se oxidaban.

Los espectros ^1H -RMN para las especies diméricas asimétricas presentan señales adicionales ausentes para las especies monoméricas. Estas corresponden a los protones del ligante 4,4-BP y aparecen en 8,7 y 7,8 ppm. Los espectros de las especies simétricas no se obtuvieron por la baja solubilidad de los complejos.

Los espectros ^1H -RMN fueron registrados en un espectrómetro Bruker de 300 MHz (soluciones en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$).

Los experimentos fotofísicos y fotoquímicos se realizaron en diclorometano (296 K). Los espectros de emisión fueron determinados con un espectrofluorímetro Perkin Elmer 24-S. Los ensayos fotofísicos y fotoquímicos se realizaron irradiando las muestras en celda de cuarzo de 1 cm con una lámpara de Hg de 400 watts. Antes de la irradiación las muestras fueron desoxigenadas por 15 min con N_2 . La presencia del ion metilviológeno reducido, de característico color azul, fue determinada espectroscópicamente a 605 nm en un equipo Varian 960.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Departamento Técnico de Investigación (DTI), de la Universidad de Chile (Proyecto Q-2244-9244) y a CONICYT por el financiamiento otorgado.

BIBLIOGRAFIA

1. P.C. Ford. *J. Chem. Ed.*, **10**, 829 (1983).
2. M.T. Buckner, D.R. McMillin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 759 (1978).
3. K.R. Kyle, W.E. Palke, P.C. Ford. *Coord. Chem. Rev.*, **97**, 35 (1990).
4. A.K. Ichinaga, J.R. Kirchhoff, D.R. McMillin, C.O. Dietrich-Buchecker, P.A. Marnot, Y.P. Sauvage. *Inorg. Chem.*, **26**, 4290 (1987).
5. J.K. Farr, L.G. Hulett, R.H. Laue, J.K. Hurst. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2654 (1975).
6. A. del Paggio, D.R. McMillin. *Inorg. Chem.*, **22**, 691 (1983).
7. D.R. McMillin, J.R. Kirchhoff, K.V. Hoodwin. *Coord. Chem. Rev.*, **64**, 83 (1985).

8. M.W. Blaskie, D.R. McMillin. *Inorg. Chem.*, **19**, 3519 (1980).
9. C.O. Dietrich-Bucheker, P.A. Marnot, J.P. Sauvage, J.R. Kirchoff, D.R. McMillin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 513 (1983).
10. C.E.A. Palmer, D.R. McMillin. *Inorg. Chem.*, **26**, 3837 (1987).
11. R.A. Rader, D.R. McMillin, M.T. Buckner, T.G. Matthews, D.J. Casadonte, R.K. Lengel, S.B. Wtaker, L.M. Darmon, F.E. Lytle. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5906 (1981).
12. J.R. Kirchoff, D.R. McMillin, W.R. Robinson, D.R. Powell, A.T. McKenzie, S. Chen. *Inorg. Chem.*, **24**, 3928 (1985).
13. D.J. Casadonte, D.R. McMillin. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 331 (1987).
14. R.M. Everly, R. Ziessel, J. Suffert, D.R. McMillin. *Inorg. Chem.*, **30**, 559 (1991).
15. C. Arancibia, E. Spodine. Datos no publicados.
16. E. Edel, P.A. Marnot, J.P. Sauvage. *Nouv. J. Chim.*, **8**, 495 (1984).
17. S. Sasaki, G. Koga, K. Okhubo. *Inorg. Chem.*, **25**, 2330 (1986).
18. S. Sasaki, G. Koga, S. Hinokuma, S. Nashimoto, K. Okhubo. *Inorg. Chem.*, **26**, 1817 (1987).
19. L. Leetle, M. Marion. *Inorg. Chem.*, **10**, 2845 (1971).
20. P.G. Campbell, P.C. Teague. *Inorg. Chem.*, **5**, 1371 (1954).
21. B.J. Hathaway, D.G. Holah, A.E. Underhill. *J. Chem. Soc.*, 244 (1962).
22. J. Diez, S. Falagán, P. Gamasa, J. Gimeno. *Polyhedron*, **7**, 37 (1988).

RESUMEN

Se estudiaron dos procedimientos para la disolución de la pulpa mecánica (PM). Un método en caliente usa peróxido de hidrógeno y se disuelve un 53.5% y un método en frío o de intercambio de solventes que solo disuelve un 10.1%.

SUMMARY

Two procedures for the dissolution of the mechanical pulp were studied. A first one working at high temperature in which hydrogen peroxide 53.5% of the pulp was dissolved, and a second working at low temperature or by solvent interchange, in which only 10.1% of the pulp was dissolved.

INTRODUCCION

Uno de los factores que limita el uso de la celulosa en varios tipos de aplicaciones es su insolubilidad en la mayoría de los solventes de uso común. Tanto en métodos químicos como en métodos físicos pueden resumirse en cuatro categorías: solventes orgánicos como ácido, como ácido, complejos de celulosa y derivados de celulosa.¹ El método de espalar por el cual los solventes disuelven la celulosa, algunos autores han enfatizado que el parámetro de solubilidad del solvente debe ser el mismo que el de la celulosa. Sin embargo, varios solventes que tienen parámetros de solubilidad adecuados no son capaces de disolver la celulosa. Esto indica que hay otros factores que influyen en la solubilidad, como el calor de fusión en los polímeros cristalinos y capacidad formadora de puentes de hidrógeno.²

Usualmente los sistemas solventes usados para la celulosa son de más de un componente. Dado que sólo unos pocos solventes son capaces de romper los puentes de hidrógeno, formar aductos y solvatar estos aductos.³

Uno de los sistemas solventes más nuevos para la celulosa es el propuesto por Mc Cormick.⁴ Se trata de la mezcla solvente DMÁc/LiCl. De acuerdo a este autor, la mezcla es capaz de disolver tanto la celulosa como la lignina, lo cual indicaría que este solvente sería adecuado para disolver la pulpa mecánica. Toda la información disponible con respecto al uso de este sistema solvente se refiere a la disolución de la celulosa, encontrándose que son convenientes tanto el método en caliente⁵ como en frío o de intercambio de solventes⁶. El primero permite obtener soluciones de celulosa entre 1-3% con concentraciones de oxígeno libre entre 3-5% en DMÁc, recomendándose preparar soluciones al 1%, ya que a concentraciones mayores aumenta mucho la viscosidad del medio, lo que dificultaría la posterior reacción de etificación. En cambio el método en frío permite obtener soluciones aun más concentradas de celulosa alcanzando hasta un 15%. Este último método tiene la ventaja de no aplicar calor con lo cual disminuye el riesgo de degradación del polímero, pero presenta la desventaja que es un proceso largo y poco apropiado para su aplicación a una escala mayor.

El objetivo que nos planteamos en este trabajo fue estudiar el método más adecuado para la disolución de la PM para en una etapa posterior usar esta solución para preparar metilcelulosa medio homogénea usando como agente etificador dimetil sulfoxido.