

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS
 $\text{RuCl}_2(2,2' \text{ bpy}) [\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ Y $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

MAGDA CATALINA ARREDONDO GÓMEZ.
CÓDIGO 61096

UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS Y TECNOLOGÍAS
PROGRAMA DE QUÍMICA
LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y CATÁLISIS
ARMENIA
2007

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS
 $\text{RuCl}_2(2,2' \text{ bpy})\text{P}(\text{OPh})_3)_2$ Y $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{Oph})_3]_2$

MAGDA CATALINA ARREDONDO GÓMEZ.

CÓDIGO 61096

DIRECTOR

FERNANDO CUENÚ CABEZAS, M.Sc.

COORDIRECTOR

VICTOR MANUEL SARRIA MUÑOZ, Ph.D

UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS Y TECNOLOGÍAS

PROGRAMA DE QUÍMICA

LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y CATÁLISIS

ARMENIA

2007

NOTA DE ACEPTACIÓN

Este trabajo de investigación ha sido
Aprobado como requisito parcial para
Obtener el título de Químico.

Fernando Cuenú Cabezas M. Sc
Director del trabajo

Victor Manuel Sarria Muñoz Ph.D
Codirector del trabajo

Gustavo Adolfo Ospina Ph.D
Jurado

Maria Cristina Duque. Ing Química
Jurado

DEDICATORIA

Con el infinito amor a mis padres y hermanos

Intenta no volverte un hombre de éxito sino un hombre de valor.

Albert Einstein

El sabio no dice nunca todo lo que piensa, pero piensa todo lo que dice.

Aristóteles

AGRADECIMIENTOS

Gracias Señor por la fortaleza, paciencia y fuerza de voluntad que me haz dado. Sin tu presencia en mi vida no hubiera encontrado la luz en los caminos tan oscuros por los que he pasado.

Gracias a mi madre Stella por traerme al mundo, por el amor que día a día me brinda y enseñarme tantos valores, a mi padre Gonzalo, aunque no estés a mi lado, siempre te llevare en mi mente y mi corazón como el mejor papa del mundo, estaré siempre agradecida contigo por todas las enseñanzas que me dejaste y para hacerme la mujer que soy.

A mis hermanos Erica y Gonzalito, les agradezco por apoyarme para alcanzar el sueño de ser una profesional. Los amo con toda mi alma.

A mi cuñis, Victor por estar ahí apoyándome en todo momento y dándome animó para seguir adelante en todas las cosas y en especial en el asesoramiento durante mi trabajo de grado. Gracias por todo.

A mi prima Angela, por el apoyo moral que constantemente me dió para terminar química.

A mis buenos amigos Diego, John jairo, Dianis, Jorge, siempre los recordare por estar conmigo en momentos de tristeza y alegría. Como olvidar las rumbeadas de los viernes en las sombrillitas, los extrañare. A Hector Fabio gracias por ser tan buen compañero, siempre estuviste para colaborar con tus explicaciones. Angelita, gracias por tu colaboración en el laboratorio de catálisis y por la orientación durante el desarrollo de mi trabajo. Gracias a Fernando Cuenù por su ayuda.

Agradezco a la Universidad del Quindío, el programa de química, en especial a las profesoras Rosario Bilbao y Alba lucía, por la colaboración y comprensión en los momentos difíciles. A Magda Ivonne en post-Cosecha.

Finalmente quiero agradecer a la Universidad de los Andes, La Universidad Nacional y La Universidad del Valle por su colaboración en la realización de mis análisis.

ABREVIATURAS

2,2' bpy: biperina

4-ampy: 4-aminopiridina

CHCl₃: Cloroformo

DMSO: Dimetilsulfoxido

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido

MeOH: Metanol

PPh₃: Trifenilfosfina

P(OPh)₃: Trifenilfosfita

RMN ¹³C: Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13

RMN ¹H: Resonancia Magnética Nuclear protónica

RMN ³¹P: Resonancia Magnética Nuclear de fósforo 31

THF: Tetrahidrofurano

TGA: Análisis Termogravimétrico

CONTENIDO

1.INTRODUCCIÓN	1
2.PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	5
3.JUSTIFICACIÓN	7
4.OBJETIVOS	9
4.1Objetivo general.....	9
4.2 Objetivos específicos.....	9
5. MARCO TEÓRICO.....	10
5.1 Síntesis.....	10
5.2 Rutenio.....	10
5.3 Catálisis.....	11
5.4 Representación Grafica.....	12
5.5 Efectos de los catalizadores.....	12
5.6 Clasificación de los catalizadores.....	13
5.7 Catálisis asimétrica.....	15
5.8 Características generales de los ligandos quirales	17
6. PARTE EXPERIMENTAL	20
6.1 Reactivos.....	20
6.2 Solventes.....	20
6.3 Caracterización de los complejos.....	20
6.4 Síntesis de los complejos.....	21
7.RESULTADOS Y DISCUSION	22
7.1 Síntesis de los complejos.....	22
7.2 Síntesis del complejo $\text{RuCl}_2 (2,2'\text{-bpy}) [\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	22
7.3 Síntesis del complejo $\text{RuCl}_2 (4\text{-ampy}) [\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	22
7.4 Solubilidad de los complejos.....	23
7.5 Espectroscopia Vibracional de los complejos	24
7.6 Espectroscopia infrarroja del complejo $\text{RuCl}_2 (2,2'\text{-bpy}) [\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	25

7.7 Espectroscopia infrarroja del complejo RuCl ₂ (4-ampy) [P(OPh) ₃] ₂	27
7.8 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.....	29
7.8.1. Espectro RMN ¹ H del complejo dicloro(2,2'-bipiridina)bis(trifenilfosfita)rutenio(II)	30
7.8.2. Espectro RMN ³¹ P del complejo dicloro(4- aminopiridina)bis(trifenilfosfita)rutenio(II)	32
7.8.3 Determinación del Número de Protones del Espectro RMN ¹ H del complejo dicloro(2,2'-bipiridina)bis(trifenilfosfita)rutenio(II)	34
7.8.4 Espectro RMN ¹ H del complejo dicloro(4- aminopiridina)bis(trifenilfosfita)rutenio(II)	34
7.8.5 Espectro RMN ¹³ C del complejo dicloro(4- aminopiridina)bis(trifenilfosfita)rutenio(II)	36
7.8.6 Espectro RMN ³¹ P del complejo dicloro(4- aminopiridina)bis(trifenilfosfita)rutenio(II)	37
7.9 Espectroscopia Electrónica	38
7.9.1 Análisis de espectroscopia electrónica para el Complejo RuCl ₂ .(2,2'-bpy)[P(OPh) ₃] ₂	39
7.9.2 Análisis de espectroscopia electrónica para el Complejo RuCl ₂ .(4- ampy) ₂ [P(OPh) ₃] ₂	40
8. Estudios térmicos de los complejos	41
8.1 Análisis TGA del complejo RuCl ₂ (2,2'-bpy) ₂ [P(OPh) ₃] ₂	43
8.2 Análisis DSC del complejo RuCl ₂ (2,2'-bpy) ₂ [P(OPh) ₃] ₂	44
8.3 Análisis TGA del complejo RuCl ₂ (4-ampy) ₂ [P(OPh) ₃] ₂	44
8.4 Análisis DSC del complejo RuCl ₂ (4-ampy) ₂ [P(OPh) ₃] ₂	46
9. CONCLUSIONES	47
10. PROYECCIONES	49
11. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	50

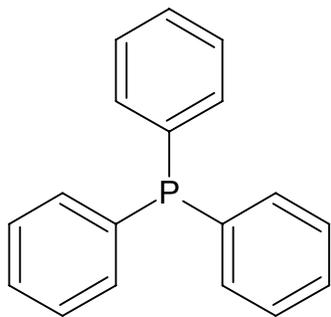
INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Metal Rutenio.....	11
Figura2: Actividad de un catalizador.....	12
Figura 3: Reacción asimétrica de una cetona empleando Catalizador de Rutenio.....	15
Figuras 4,5: Fosfinas quelatos quirales y sus complejos Metálicos.....	16
Figura 6: Producción enantioselectiva del agente antiinflamatorio (S)-naproxen, Utilizando el catalizador de Noyori.....	16
Figura 7: Espectro IR del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	26
Figura 8: Espectro IR del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	28
Figura 9: Ligandos empleados y su respectiva numeración.....	30
Figura 10: Espectro RMN ^1H del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	31
Figura 11: Espectro RMN ^{31}P del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$...	33
Figura 12: Estructura del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	33
Figura 13: Espectro RMN ^1H del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	35
Figura 14: Espectro RMN ^{13}C del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	36
Figura 15: Espectro RMN ^{31}P del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	37
Figura 16: Estructura del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	39
Figura 17: Espectro electrónico del complejo $\text{RuCl}_2.(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ en DMSO.....	39
Figura 18: Espectro electrónico del complejo $\text{RuCl}_2.(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ en DMSO.....	40
Figura 19: Caracterización de las curvas TGA /DSC del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy}) [\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	43
Figura 20: Caracterización de las curvas TGA/DSC del complejo $\text{RuCl}_2 (4\text{-ampy})_2 \text{P}(\text{OPh})_3]_2$	50

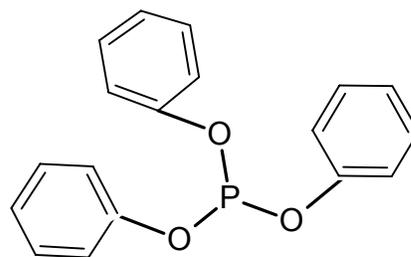
ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I: Diferencia entre los Catalizadores homogéneos y Heterogéneos.....	14
Tabla II: Solubilidad de los complejos $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ y $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ en diferentes solventes.....	23
Tabla III: Asignación de las vibraciones en el espectro IR del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	25
Tabla IV: Asignación de las vibraciones en el espectro IR del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	28
Tabla V: Asignación de las señales del espectro RMN ^1H del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	31
Tabla VI: Asignación de las señales del espectro RMN ^1H y ^{13}C del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	36
Tabla VII: Escala de Colores.....	40

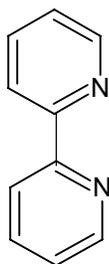
ESTRUCTURAS DE LOS LIGANDOS



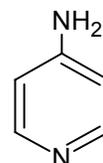
PPh₃



P(OPh)₃



2,2 bpy



4-ampy

RESUMEN

Gran diversidad de reacciones catalíticas como la hidrogenación, hidroxilación, hidroformilación son de suma importancia para la industria química. Esto ha traído consigo la necesidad de producir catalizadores mucho más activos y selectivos con el fin de no generar subproductos indeseados que implican pérdidas al igual que gastos económicos. Entre los catalizadores más utilizados y más versátiles se encuentran los complejos organometálicos de rutenio. Sin embargo, uno de los desafíos de la síntesis de complejos de Rutenio, es la utilización de ligandos estables, capaces de actuar con reciprocidad electrónica con el metal central.

Este trabajo reporta la síntesis y la caracterización de los complejos organometálicos $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{Oph})_3]_2$ Y $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{Oph})_3]_2$. La síntesis se realizó siguiendo varias etapas químicas. La caracterización se realizó utilizando las técnicas de espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-Vis), espectroscopia infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En los complejos, los espectros electrónicos presentan una banda en la región de 300nm, señalada como una transición intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$, orientada hacia los ligandos heterociclos fosfitas, bipyridinas. En la región visible del espectro se presentan bandas en 370nm y 480nm, las cuales se asignaron como T.C.M \rightarrow L. Con el análisis de RMN ^1H , ^{13}C y ^{31}P , se pudo elucidar la estructura para los complejos dicloro(2,2' bipyridina)bis(trifenilfosfita)rutenio(II) y dicloro(4-aminopiridina)bis(trifenilfosfita)rutenio(II)

El análisis de las curvas DSC indican que los complejos de Ru(II) con ligandos N-heterociclos, que poseen grupos donadores de densidad electrónica, muestran curvas de transición de fase exotérmicas, por otra parte; se encuentran los grupos

atractores en el anillo piridinico conducirán transiciones de fase endotérmica. Para el análisis TGA, las pérdidas de masa indican la disociación de los ligandos del metal.

En general, se da una aproximación de elucidación estructural y estabilidad de dos nuevos complejos organometálicos; dejando de esta manera el camino abierto a posibles estudios en reacciones de hidrogenación de olefinas.

1. INTRODUCCIÓN

La catálisis es un fenómeno clave en las transformaciones químicas. La importancia de los procesos catalíticos se puede resumir en dos hechos: ninguna forma de vida existiría sin enzimas, y la sociedad moderna no hubiese alcanzado el grado de desarrollo que posee sin los catalizadores.

Las reacciones catalíticas se utilizaban ya en la antigüedad: Por ejemplo, la fermentación del azúcar para producir etanol es una reacción catalizada por enzimas (biocatalizadores), que se ha utilizado siempre para la producción del vino. Sin embargo, el desarrollo científico de la catálisis empezó hace 200 años y su importancia ha ido creciendo hasta la actualidad

Berzelius fue el primero en definir el término “catálisis”, para explicar varias reacciones de descomposición y transformación. Entonces se pensaba que los catalizadores poseían determinados poderes que influían en la afinidad de las sustancias químicas. En 1895 Ostwald formuló la definición de catalizador que todavía se considera válida, “un catalizador es aquella sustancia que acelera la velocidad de una reacción química sin afectar su situación de equilibrio”

La importancia de la catálisis en la industria química se manifiesta en términos de porcentaje. El 75% de los productos químicos se obtienen con la ayuda de los catalizadores, y considerando los productos desarrollados últimamente, el porcentaje aumenta hasta más del 90%. Muchos compuestos intermedios orgánicos necesarios para la producción de plásticos, fibras sintéticas, productos farmacéuticos, tintes, resinas y pigmentos solo pueden ser desarrollados mediante procesos catalíticos ¹.

Desde décadas pasadas se ha visto un continuo crecimiento en el uso de sistemas catalíticos homogéneos en la industria química. Muchos de los productos químicos

obtenidos, son procesados usando catálisis heterogénea y con mayor uso, la catálisis homogénea.

En la catálisis heterogénea, el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Como la reacción química se pasa en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente. La catálisis heterogénea está limitada al estudio de reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido y se limita a algunos angstroms. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos silicatos, fosfatos) con alta energía reticular.

En la catálisis homogénea todas las especies son cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interface gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil para poder aislar las especies intermedias ².

Los dos mejores termoplásticos desarrollados, el propileno y polietileno, han sido generados gracias a descubrimientos por Ziegler a principios de 1950, en la cual mezclas de trietilaluminio y tricloruro de titanio, son catalizadores activos para la polimerización de eteno. En 1976 se empleo un tipo de catalizador modificado por Ziegler- Natta ³.

En la catálisis homogénea es importante desarrollar catalizadores efectivos y de bajo costo. Uno de los metales de transición más utilizados es el rutenio (Ru). El rutenio descubierto en 1828 por Ossans, preparado en estado puro en 1845 por Klaus. Constituye cerca de 0,0004ppm de la corteza de la tierra.⁴

Con el Osmio, es el metal mas infusible dentro de la triada, también presenta una capacidad de combinación con el oxígeno superior a los otros elementos del grupo del platino, siendo uno de los metales de transición que más se han utilizado como precursor en la síntesis de catalizadores heterogéneos y homogéneos. Su configuración electrónica $([\text{Kr}](4d)^7(5f)$, Le otorga amplias posibilidades de reaccionar con una variedad muy diversa de ligandos. En este sentido, la química de coordinación del rutenio es bastante rica dependiendo del estado de oxidación que represente el metal en el complejo (de +8 a +2). El +2 se ha utilizado con mayor frecuencia en la síntesis de complejos con actividad catalítica⁵.

Compuestos de rutenio (II) con fosfinas terciarias, es un campo tan extenso como fascinante en la química organometálica. En particular, el complejo⁶ diclorotris(trifenilfosfina)rutenio(II), $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, el cual fue sintetizado en 1966, mostro ser un invaluable precursor de muchos complejos de rutenio (II). Este catalizador es coordinadamente insaturado por lo cual no sorprende su papel como catalizador en cierto tipo de reacciones de hidrogenación, hidroformilación, etc. con una estructura de pirámide base cuadrada, en la cual es coordinadamente insaturada⁷. Es un excelente material de partida para la preparación de otros complejos de rutenio (II) con trifenilfosfina.⁸

Al realizarse tratamiento con hidrogeno^{9,10}, se obtiene el hidruro $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$, con una estructura de bipirámide base triangular, es uno de los catalizadores más activos reconocidos para la hidrogenación homogénea de alquenos con una alta selectividad para 1-alquenos¹¹.

Una de las características más sobresaliente del uso de ligandos N-heterociclos, es la presencia de bandas de transferencia de carga en complejos derivados de aminas de Ru(II) ^{12,13}.

Las aplicaciones de complejos metálicos con fosfinas a procesos catalíticos se remontan a comienzos de los años 40 con los trabajos de Iguchi y Reppe¹³. Desde aquella época hasta nuestros días, ha crecido el desarrollo de catalizadores con rutenio y ligandos donores y aceptores de electrones, de gran empleo tanto en reacciones de hidrogenación, hidroformilación, etc. como en la farmacéutica.

Complejos de rutenio con ligandos fosfinoferrocenilaminofosfina han sido preparados combinando el ligando con diclorotris(trifenilfosfina)rutenio. Esta especie mostró alta enantioselectividad para la hidrogenación asimétrica de cetonas funcionales, en particular β -cetoéster. Utilizadas para la preparación de una variedad de materiales incluyendo fármacos y polímeros quirales.¹⁴

Otra investigación con ligandos N-heterociclos ha mostrado la actividad catalítica de complejos dihidrido rutenio como $\text{RuH}_2(\text{CO})_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2$, $\text{RuH}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{RuH}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_4$, en la hidrogenación de isoquinolina, piridina y 2-metilpiridina.¹⁵

En muchas síntesis se busca usar ligandos con propiedades electrónicas y estéricas importantes, como se han visto en anteriores investigaciones. El uso de fosfinas terciarias, PR_3 son importantes porque ellas constituyen una de las pocas series de ligandos en la cual propiedades estéricas y electrónicas pueden ser alterados en un sistemático y predecible camino de acuerdo a la variación de R. Ellos también estabilizan excepcionalmente una variedad de ligandos de interés en química organometalica, como sus complejos $(\text{R}_3\text{P})_n\text{M-L}$.

Una importante parte de la química organometalica consiste en la variación estérica y naturaleza electrónica del ligando en medio de un complejo, promueve propiedades que son deseadas como: compromiso reversible de un ligando, fácil descomposición, alta estabilidad.¹⁶

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Gran diversidad de reacciones catalíticas como la hidrogenación, hidroxilación, hidroformilación son de suma importancia para la industria química. Esto ha traído consigo la necesidad de producir catalizadores mucho más activos y selectivos con el fin de no generar subproductos indeseados que implican pérdidas al igual que gastos económicos.

Uno de los sistemas catalíticos más empleados actualmente es la catálisis homogénea. En el sentido más amplio del término, la catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. En la catálisis homogénea se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente. Otra ventaja no menos despreciable de este tipo de catálisis es la ausencia de efectos de envenenamiento tan frecuentes en el caso de la catálisis heterogénea, y que obliga a tratamientos costosos de eliminación de impurezas. Finalmente, el último impulso que han dado los complejos organometálicos a la catálisis homogénea ha sido decisivo en su aplicación industrial a gran escala.

La química de los compuestos organometálicos avanza cada día, con los estudios catalíticos de diversos complejos de Rutenio utilizando diversos ligandos²⁶.

Sin embargo, uno de los desafíos de la síntesis de complejos de Rutenio, es la utilización de ligandos estables, capaces de actuar con reciprocidad electrónica con el metal central.

La motivación principal de este trabajo es sintetizar y caracterizar dos complejos de Rutenio: $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ y $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$.

Estos complejos fueron caracterizados usando estudios térmicos de TGA y DSC y otros estudios fisicoquímicos como UV-Vis, IR. Se da una aproximación de elucidación

estructural y estabilidad de los complejos; dejando de esta manera el camino abierto a posibles estudios en reacciones de hidrogenación de olefinas.

3. JUSTIFICACIÓN

Desde que el químico británico J, Wilkinson sintetizara por primera vez en 1965 el catalizador $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, empleado en la hidrogenación de olefinas y alcanos³¹, fue el punto de partida de sucesivas investigaciones. Posteriormente, en 1966 T, Stephenson y J, Wilkinson, sintetizaron $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ¹⁷, siendo empleado en múltiples reacciones. A partir de ello, se continuaron realizando investigaciones y modificaciones al precursor $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹⁸.

La síntesis de complejos sigue marcando pautas muy importantes en el desarrollo de catalizadores activos, selectivos y estables, los cuales pueden ser empleados en múltiples reacciones de importancia industrial, farmacéutica entre otras. Por tal motivo es importante seguir en la búsqueda de nuevos catalizadores en la cual es indispensable el empleo de metales como el Rh, Ru, Pb, Cu, etc.

Los catalizadores sintetizados con rutenio además de ser utilizados en reacciones de hidrogenación de polienos, son empleados en reacciones de hidrogenación e hidroformilación de terpenos. Estos últimos son muy importantes para la industria de la perfumería y sabores artificiales^{19,20}. Los complejos de Rutenio son también ampliamente empleados en reacciones de cicloolefinas que presentan gran variedad de usos como elastómeros en aplicaciones como mangueras para automóviles y rodillos para prensas de impresión^{21,22}.

Una importante parte de la química organometálica consiste en la variación estérica y naturaleza electrónica del ligando, en medio de un complejo promueve propiedades que son deseadas como: Actividad y selectividad en catálisis homogénea, fácil descomposición o alta estabilidad.

Es por ello que en la síntesis de los complejos se emplearon ligandos donadores o aceptores electrones, como las fosfinas, fosfitas y piridinas sustituidas.

Por tal motivo, la síntesis de los complejos $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ Y $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ se realizaron con el fin de determinar su estructura y estabilidad térmica. Por otra parte, la posibilidad de emplearlos para próximos estudios en reacciones de hidrogenación de olefinas y generar aportes a la catálisis con aplicación tanto en el área investigativa como a nivel industrial.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

- Sintetizar y caracterizar los complejos $\text{RuCl}_2(2,2'\text{bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ y $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar los complejos de Rutenio $\text{RuCl}_2(2,2'\text{bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ y $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$.
- Caracterizar los complejos de Rutenio $\text{RuCl}_2(2,2'\text{bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ y $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ usando las técnicas espectroscópicas: UV-Visible e infrarrojo, RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P .
- Determinar el comportamiento térmico de los complejos $\text{RuCl}_2(2,2'\text{bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ y $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$. mediante las técnicas de TGA, DSC.

5. Marco Teórico

5.1 síntesis

Los seres humanos poseemos enzimas llamadas catalizadores, gracias a ellas se llevan a cabo todas las reacciones químicas de las células, tienen la capacidad de acelerar reacciones químicas, sin alterarse como consecuencia de la reacción. Son específicas y solo actúan en un solo tipo de reacción.^{23,24} Sin estos catalizadores tardaría mucho tiempo la célula en eliminar todos sus desechos

Debido a esta gran importancia de los catalizadores, que el hombre desde mediados del siglo pasado hasta nuestros días, viene realizando investigaciones en complejos metálicos, debido a la necesidad de emplearlos en diferentes reacciones químicas en las cuales es indispensable tener un agente acelerante. Por tal motivo, la síntesis de complejos es tan necesaria ahora, como lo son las reacciones catalíticas realizadas por las enzimas en las células. Entre estas reacciones se pueden citar la hidrogenación, hidroformilación, hidroxilación, etc, de gran empleo a nivel industria y como farmacéutico.

En la síntesis de catalizadores o complejos metálicos, se busca emplear un metal y ligandos adecuados, que posea ciertas características como facilidad de retrodonar carga electrónica, altos estados de oxidación, genere buen rendimiento en reacciones, fácil abcequibilidad y bajo costo.

5.2 Rutenio

El rutenio es un elemento químico de número atómico 44 situado en el grupo 8 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es **Ru**. Es un metal de transición, poco abundante, del grupo del platino. Se encuentra normalmente en minas de platino y se emplea como catalizador en algunas aleaciones de platino. El rutenio es un metal de transición que es usualmente empleado como lo ha sido el rodio.

Es un metal blanco duro y frágil; presenta cuatro formas cristalinas diferentes. Se disuelve en bases fundidas, y no es atacado por ácidos a temperatura ambiente. A altas

temperaturas reacciona con halógenos y con hidróxidos. Se puede aumentar la dureza del paladio y el platino con pequeñas cantidades de rutenio. Igualmente, la adición de pequeñas cantidades aumenta la resistencia a la corrosión del titanio de forma importante. Se ha encontrado una aleación de rutenio y molibdeno superconductor a 10,6 K.

Los estados de oxidación más comunes son +2, +3 y +4. Existen compuestos en los que presenta un estado de oxidación desde 0 a +8, y también -2. El tetraóxido de rutenio, RuO_4 (estado de oxidación +8), es muy oxidante, más que el análogo de osmio, y se descompone violentamente a altas temperaturas.²⁵



²⁶ **Figura 1:** Metal Rutenio

5.3 Catálisis

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad con la que una reacción alcanza el equilibrio, sin consumirse esencialmente en esta reacción. Esto se consigue gracias a la disminución de la energía de activación durante la reacción química. Se estima que cerca del 60 y 70% de productos químicos industrializados envuelven un catalizador en por lo menos una etapa de su manufactura. Por tanto, la eficiencia y el futuro de la industria química están íntimamente ligados a la catálisis. Entre estos procesos catalíticos industriales, cerca de 10 a 15% emplean complejos de metales de transición en solución como catalizadores homogéneos ^{27,28,29}.

5.4 Representación gráfica. El curso de una reacción química como se describe en la teoría de velocidad de reacción absoluta puede dibujarse convenientemente en una gráfica de energía libre en función de la "coordenada de reacción". Esta última es simplemente el camino según el cual progresan las variaciones de las diversas distancias interatómicas a medida que el sistema pasa desde las sustancias reaccionantes al complejo activado y a los productos³⁰. Una gráfica representativa es la de la figura 2.

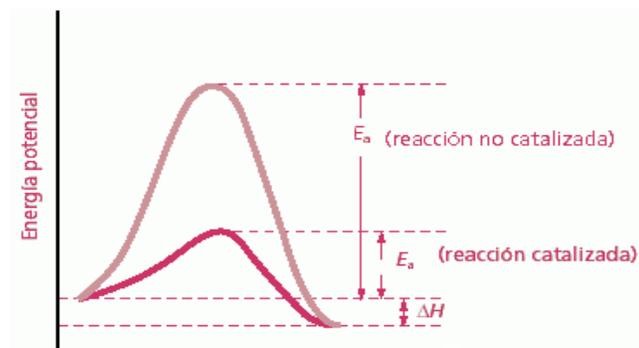


Figura 2. Actividad de un catalizador

El efecto de un catalizador en una reacción química es proporcionar un mecanismo alternativo con una energía de activación inferior.

5.5 Efectos de los catalizadores³¹. Un catalizador es una sustancia capaz de lograr que una reacción llegue más rápidamente al equilibrio sin que varíe el valor de la constante de equilibrio y sin que aquél sufra ningún cambio neto. En términos de la teoría de la velocidad de reacción absoluta, la función de un catalizador es disminuir la energía libre de activación, ΔG^\ddagger .

En la catálisis homogénea toda molécula de catalizador es considerada como sitio activo. La función del catalizador es mediar entre las sustancias reaccionantes y actuar como fuente o sumidero de electrones²⁸.

La catálisis homogénea por complejos organometálicos, ha tenido un impulso industrial importante en los últimos 20 años debido a que al emplear estos procesos es posible obtener altos rendimientos, así como productos de alta pureza.

Algunas aplicaciones industriales más importantes de la catálisis homogénea son ²⁹:

1. Petroquímica: siendo la mayor aplicación industrial de catálisis homogénea. En esta área se destacan las siguientes aplicaciones:
 - Procesos Oxo de olefinas (Hidroformilación)
 - Reducción de olefinas (Hidrogenación)
 - Polimerización de olefinas
 - Oxidación de olefinas
 - Adición de olefinas
2. Carbón: La conversión de carbón a monóxido de carbono (CO) es ahora un proceso muy importante, y la hidrogenación selectiva de CO esta empezando activamente a ser investigada ^{30,31}.
3. Química Fina: la alta selectividad de la catálisis homogénea es frecuentemente utilizada en esta industria. Como la hidrogenación asimétrica está siendo usada para la producción de L- dopa; droga usada en el tratamiento de la enfermedad de Parkinson ^{31,32}. Estas reacciones catalíticas presentan la particularidad de proceder a bajas temperaturas con selectividades elevadas. Esto se logra mediante la selección adecuada del metal de transición, de los ligandos, del disolvente y de las condiciones de reacción.
4. Industria de los polímeros: En la polimerización, la catálisis homogénea se ha usado ventajosamente tanto en laboratorios como la industria ^{33,34}.

En catálisis homogénea, uno de los metales de transición más utilizados es el Rutenio (Ru), con el cual se pueden conseguir catalizadores efectivos y de bajo costo.

5.6 Clasificación de los catalizadores

La diversidad de catalizadores conocidos en la actualidad, pueden clasificarse surgiendo varios criterios tales como: estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación. La clasificación más habitual es la referente a los estados de agregación en que actúan los catalizadores. Hay dos grandes grupos: catalizadores homogéneos y heterogéneos. También existen formas intermedias tales como los catalizadores homogéneos ²⁷ ligados a sólidos, en la cual se incluyen el grupo de biocatalizadores.

En los procesos catalíticos en donde el catalizador, reactivos y productos se encuentran en la misma fase se le llama catálisis homogénea: Los catalizadores homogéneos son generalmente compuestos químicos o complejos de coordinación bien definidos que, junto con los reactivos, están dispersos en el medio de reacción.

La catálisis homogénea es más selectiva, más activa y más reproducible ²⁷. La selectividad se refiere a la capacidad que muestra un catalizador para producir un producto deseado, generando la mínima cantidad de productos secundarios o no deseados. La actividad del catalizador se puede definir como “el número de repetición”, el cual expresa el número de moles de productos obtenidos por mol del catalizador, y proporciona una medida de la estabilidad del catalizador bajo las condiciones de reacción ²⁹.

Tabla I. Diferencia entre los catalizadores homogéneos y heterogéneos

Efectividad	Catalizadores Homogéneos	Catalizadores Heterogéneo
Centros activos	Todos los átomos del metal	Solo los átomos superficiales
Concentración	Baja	Alta
Selectividad	Alta	Baja
Problemas de difusión	Nulos	Presentes (a veces las reacciones son controladas por transferencia de masa)
Condiciones de reacción	Suaves	Agresivas
Aplicabilidad	Limitada	Extensa
Sensibilidad al envenenamiento	Baja	Alta
Propiedades catalíticas		
Estructura / Estequiometría	Definida	Indefinida
Posibles modificaciones	Altas	Baja
Estabilidad térmica	Baja	Alta
Separación de los Catalizadores		
Reciclado del Catalizadores	Posible	Innecesaria o fácil
Costes de pérdida de Catalizador	Alta	Baja

5.7 Catálisis Asimétrica³⁵

Dependiendo del número de centros asimétricos, las moléculas quirales tienen dos o más isómeros ópticos. En reacciones biológicas y procesos estereoespecíficos, únicamente uno de los isómeros ópticos de un compuesto quiral es el responsable por la actividad biológica deseada. A nivel biológico se toma como un buen ejemplo la construcción en bloques de grandes cadenas de proteínas y ocurre únicamente en forma levógiro en todo el sistema biológico.

Se puede apreciar en el ejemplo una reacción asimétrica en cetonas, empleando como metal en el catalizador rutenio

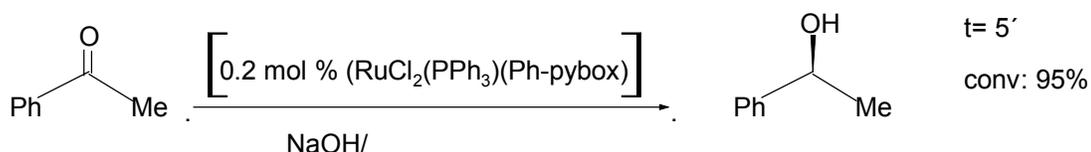
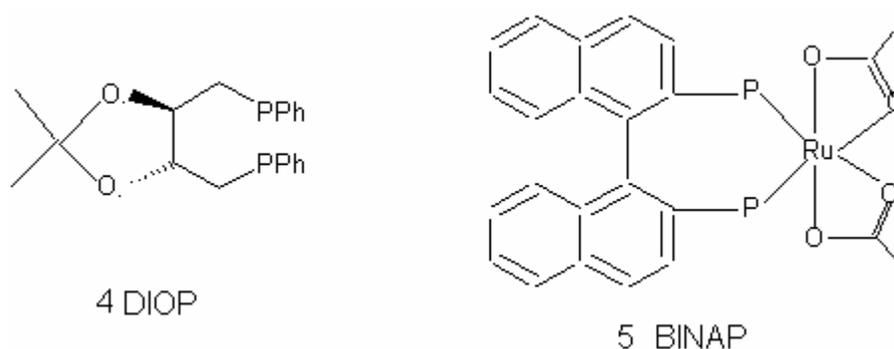


Figura 3. Reacción asimétrica de una cetona empleando catalizador de Rutenio

5.8 Características Generales de Complejos y Ligandos Quirales

Los ligandos pueden ser divididos en dos tipos, el primer tipo llamados duros o átomos donores como el nitrógeno y oxígeno. El nitrógeno puede acomplejar y estabilizar iones metálicos en altos estados de oxidación. El segundo tipo es exclusivamente basado en fosfinas quelato. El primer tipo de ligandos con iones metálicos como Ti^{+2} , Os^{8+} , Rh^{3+} , Mn^{3+} , son usados en reacciones tales como epoxidación, hidroxilación de alquenos y ciclopropanación. La segunda categoría de ligandos con Rh^+ , Ru^{2+} , Ir^+ , Ni^0 son usados en reacciones tales como hidrogenación, isomerización, hidrocianación e hidroformilación. Algunos de los ligandos y complejos metálicos han sido activamente evaluados y empleados en farmacia. Figuras 4, 5 y 6.

La estructura 5 abreviada como DIOP, y el ligando fosfina en 5 comúnmente referido a BINAP, son sintetizados desde ácido tartárico y binaptol, respectivamente. El complejo 4 fue una de las primeras hidrogenaciones catalíticas asimétricas. Monsanto desarrollo este para la manufactura de L-DOPA ³⁶Noyori describió la síntesis de un nuevo tipo de ligante quiral, la difosfina (BINAP figura 5), que resulto muy conveniente en la formación de catalizadores conteniendo otro metal de transición como el rutenio. Así. El agente antiinflamatorio (S)-naproxen se produce a escala industrial con buen rendimiento y con alta enantioselectividad. En las figuras 4 y 5 se pueden apreciar los compuestos obtenidos mediante síntesis. En la figura 5 la producción mediante síntesis de (S)-naproxen, agente antiinflamatorio.



Figuras 4 y 5 Fosfinas quelatos quirales y sus complejos metálicos.

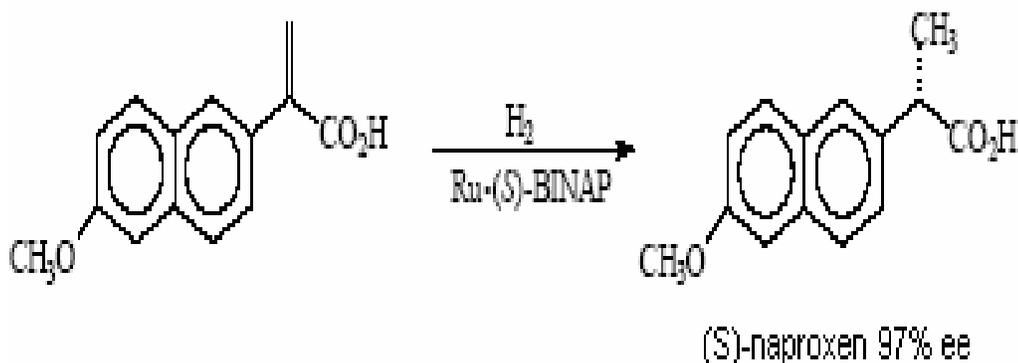


Figura 6 Producción enantioselectiva del agente antiinflamatorio (S)-naproxen, Utilizando el catalizador de Noyori.

5.9 Complejos de Rutenio

La química de los complejos de coordinación de Rutenio ha sido de gran interés debido a la gran variedad de estructuras y reacciones que presentan sus complejos^{30,32}. En particular se hace énfasis a las propiedades de transferencia de carga^{33,34}, como también a sus propiedades catalíticas^{37,38}.

La transferencia de carga ocurre a causa de la proximidad entre el átomo central (metal), los ligandos y del enlace químico entre ellos, existe la posibilidad de nuevas transiciones que implican la transferencia de un electrón del ligando al átomo central o viceversa. Se puede hacer una subdivisión dentro de este grupo en dos tipos: “oxidación metálica” y “reducción metálica” según el electrón que se desplace del metal hacia los ligandos o al contrario.³⁹

Los primeros compuestos olefinicos de Rutenio fueron obtenidos por reacción directa entre el tricloruro de rutenio (RuCl_3) y el norbornadieno en etanol⁴⁰. Se obtuvieron cristales insolubles en todos los solventes.

Las fosfinas terciarias, PR_3 son importantes porque ellas constituyen una de las pocas series de ligandos con electrones y propiedades estéricas pudiendo ser alterado el sistema y predecible el camino a largos rangos por la variedad de R. Ellas también estabilizan excepcionalmente una variedad de rutas de ligandos de interés en la química organometálica como estos complejos con fosfinas $(\text{R}_3\text{P})_n\text{M-L}^5$.

La reacción de trifenilfosfina con tricloruro de rutenio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), produjo el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$ ⁴¹ caracterizado por Lewis⁴², reportando además los complejos con piridinas 2,2' bipyridina 1,10 fenantrolina.

Stephenson y G. Wilkinson emplearon también monóxido de carbono dentro de una solución alcohólica en agua hirviendo ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), y 2 moles de trifenilfosfina para generar una serie de complejos a partir de $\text{trans} [\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{Pet}_3)]_2$ ⁴³.

F.H Jardine ⁴⁴ empleó complejos de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$ como catalizadores en reacciones de reducción, oxidación, isomerización, hidroformilación de compuestos orgánicos.

Los espectros de absorción electrónica de los complejos de Ru(II) con α -diiminas ⁴⁵ como ligando muestran que la posición de las bandas dependen directamente del ligando α -diiminas. Un desplazamiento a menores energías ocurre cuando la bipyridina es reemplazada por la α -diiminas, el cual posee orbitales π antienlace a menores energías, con base en estos efectos las bandas son de T.C.M \rightarrow L.

Uno de los procesos que ha sido ampliamente estudiado en los últimos años, es la hidrogenación selectiva del grupo aldehído en aldehídos- α - β -insaturados, utilizando, como catalizadores, complejos de Ru(II) solubles en agua ^{46,47}.

La actividad de complejos de rutenio con fosfinas sustituidas y complejos carbonilos de cobalto, en la hidrogenación e hidroformilación de sustratos inorgánicos insaturados, es limitada por condiciones experimentales necesarias para mejorar estas reacciones ^{48,49}.

A pesar que, los catalizadores de rutenio son menos activos que los de rodio, estos son utilizados porque son selectivos y de bajo costo. Algunas de las aplicaciones más destacadas de los catalizadores de Rutenio se encuentran en las reacciones de hidrogenación, carbonilación e hidroformilación, especialmente las áreas de la química fina, la química de polímeros y la petroquímica.

En investigaciones recientes, se sintetizó el complejo $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{OAc})_2(\text{P}^n\text{BU}_3)(\text{Ph}_3)$ como precatalizador para la quimioselectiva hidrogenación de cetonas alfa-beta insaturadas a alcoholes ⁵⁰.

Recientemente, se han iniciado los ensayos clínicos como agente anticancerígeno de un complejo de rutenio (III) y se han preparado compuestos de rutenio(II) con mejor actividad anticancerígena que los compuestos de platino, actualmente utilizados ⁵¹.

Uno de los desafíos de la síntesis de complejos de Rutenio, es la utilización de ligandos estables, capaces de actuar con reciprocidad electrónica con el metal central.

Es por ello que ha motivado la realización de este proyecto de investigación, el cual pretende sintetizar y caracterizar los complejos $\text{RuCl}_2(2,2'\text{bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ Y $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$.

Debido a que la esencia primordial de la síntesis de estos complejos es la de emplearlos como catalizadores en reacciones tales como hidrogenación, carbonilación e hidroformilación, entre otras, en posteriores estudios, por ello se ha decidido realizar estudios de DSC y TGA, para determinar sus propiedades térmicas dando así una pauta para conocer la estabilidad de los complejos.

El estudio de los espectros electrónicos determinará la posición estructural de todos sus ligandos como también aportará una idea de que solvente se podrá emplear en próximos análisis de acuerdo a la disociación de estos.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Reactivos

Tricloruro de rutenio hidratado, Trifenilfosfina y 2,2'-bipiridina fueron obtenidos comercialmente de la firma Aldrich.

6.2 Solventes

Los solventes empleados: Cloroformo, Tetrahidrofurano, Acetona, Metanol, Dimetilsulfóxido, Hexano, fueron suministrados por las casas comerciales Merck y Erba.

6.3 Caracterización de los complejos

El análisis térmico fue realizado con la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) acoplado con un analizador termogravimétrico (TGA/DSC) NETZSCH modelo 409 PC Luxx, serie 57775. Velocidad de calentamiento 5°C por minuto. La atmósfera utilizada es de aire.

Los espectros IR se registraron con un espectrofotómetro FT-IR, marca Termo Nicolet modelo Nexos, serie AES0100576, por el método de dispersión en pastilla de KBr. Los análisis fueron realizados en los laboratorios del Departamento de Química de la Universidad de los Andes.

Los espectros UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro DAD 8453, Hewlett Packard, tomados en el laboratorio de pos-cosecha, programa de Química, Universidad del Quindío.

Los espectros de RMN ^1H se registraron en un Bruker CXP-AM-400 spectrometer (solvente DMSO), en la universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá.

6.4 Síntesis del complejo dicloro(2,2'-bipiridina)bis(trifenilfosfita)rutenio (II), $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

La síntesis de los nuevos complejos de rutenio (II), fue realizada con base a síntesis de rutenio reportadas en la literatura

Se tomó 0,45 gramos (1,741 mmol) de tricloruro de Rutenio (II) trihidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en 60 mL de etanol, por espacio de 15min, llegado este tiempo, se adiciona 9 gramos (29,02 mmol) del ligando heterociclo trifenilfosfita [$\text{P}(\text{OPh})_3$]. La reacción se deja en reflujo por 2 horas empleando como atmósfera inerte (argón), para evitar una posible oxidación del rutenio

Después de ese tiempo, al producto obtenido se adiciona 6 gramos (38,41 mmoles) de 2,2'-bpy; nuevamente se deja en reflujo por espacio de 1 hora. Al final de la reacción, se concentró hasta la mitad de su volumen, La solución se filtro al vacio, luego los cristales obtenidos de color naranja fueron lavados con metanol y secados en un horno a 110°C .

A partir del compuesto sintetizado, se llevó a cabo la prueba de solubilidad la cual se realizó en los solventes: agua, metanol, acetona, cloroformo y tetrahidrofurano y dimetilsulfóxido. El complejo sintetizado se cristalizó en hexano.

6.5 Síntesis del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

Se hizo reaccionar en un balón de vidrio, durante 2 horas, 0,45 gramos (1,741 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con 9 gramos (29,02mmol) de $\text{P}(\text{OPh})_3$, empleando 60ml de acetona.

En ese tiempo, se agregan 6 gramos (38,41 mmoles) de 4-ampy, dejando en reflujo por 1 hora. Al terminar la reacción, la solución se concentró a la mitad del volumen, luego los cristales fueron filtrados, lavados con hexano (5x5) y secados a 80°C .

Como para el caso del anterior complejo sintetizado, se realizó las pruebas de solubilidad en los mismos solventes.

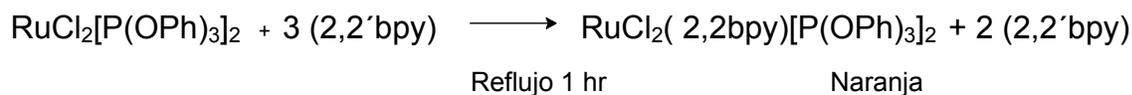
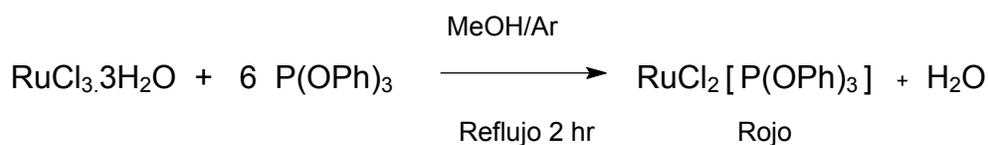
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Síntesis de los complejos

7.2 Síntesis del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

En la síntesis del nuevo complejo de rutenio $\text{RuCl}_2(2,2'\text{bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ se obtuvo como producto 0,3532 g del complejo de color naranja.

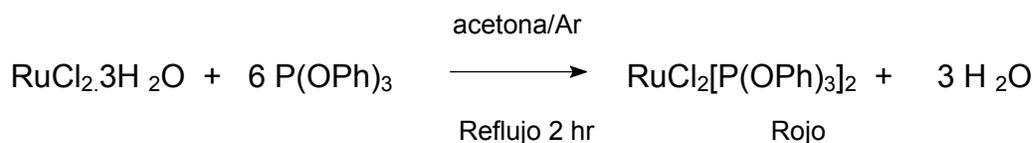
El cambio de color en la reacción de reactivos hacia productos, indica que la reacción se llevo a cabo.



7.3 Síntesis del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

En la síntesis del nuevo complejo de rutenio $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ se obtuvo como producto 0,2802 g del complejo de color verde-azul

El cambio de color en la reacción de reactivos hacia productos, indica que la reacción se llevo a cabo.



7.4 Solubilidad de los complejos

Se realizó una evaluación de la solubilidad en frío de los complejos usando varios solventes de diferente polaridad. Esta evaluación es presentada en la tabla II.

Tabla II Solubilidad de los complejos $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ y $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ en diferentes solventes.

Solvente/Complejo	2,2' bpy	4-ampy
H ₂ O	-	-
MeOH	-	-
Acetona	-	-
CHCl ₃	-	-
THF	±	±
DMSO	+	+
THF/ DMSO	+	+

- Insoluble ± poco soluble + soluble

Para el análisis de solubilidad se tomaron los anteriores solventes de acuerdo a la escala de solubilidades. Iniciando por el más polar, posteriormente los de polaridad media, para finalizar con los de polaridad baja.

Ambos complejos resultaron ser solubles en el solvente apolar Dimetil sulfóxido, lo que indica que los complejos obtenidos son de carácter apolar.

Debido a que en el THF hubo poca solubilidad por parte de ambos complejos, se realizó una mezcla de solventes entre THF y DMSO, proporciones 2:2. Esto se realizó con el fin de observar como se comportaban los complejos en la mezcla de solventes.

El resultado obtenido es que ambos complejos se disolvieron completamente. Esto se debe a que los ligandos de carácter polar y apolar, llegaron al equilibrio de solubilidad lograron así disolverse en la mezcla de solventes.

7.5 Espectroscopia Infrarroja

Se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material.

En la zona del espectro electromagnético IR con números de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con números de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, C-C, etc.). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción.

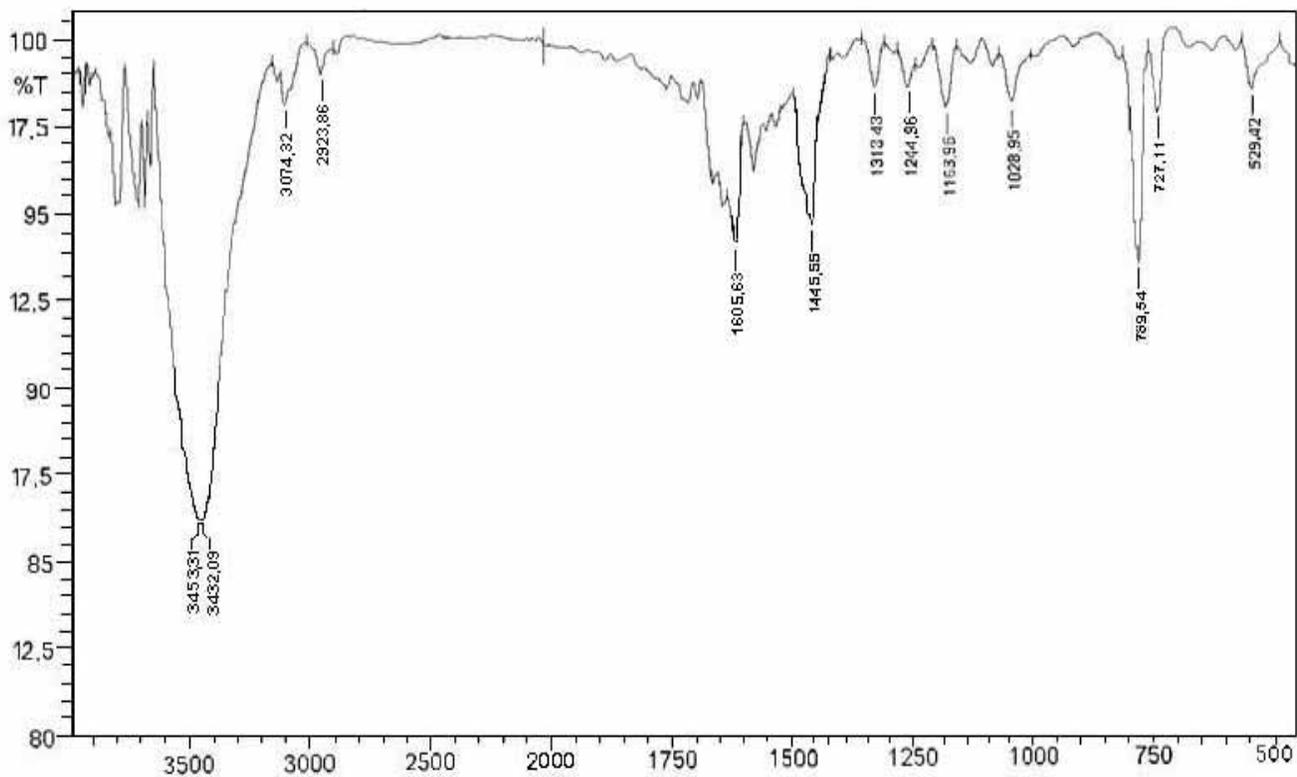
Los espectros de absorción infrarroja, presenta bandas características de los ligandos piridínicos como también de las trifenilfosfitas indicando pequeños desplazamientos con el ligando coordinado, observándose la interacción con el Ru(II).

7.6 Espectro infrarrojo del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

La figura 1 muestra el espectro IR del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$, el cual presenta las bandas características de las diversas vibraciones en los anillos aromáticos de los ligandos, tanto de la trifenilfosfita como de la 2,2'-bipiridina. Las frecuencias de vibración presentan desplazamientos mostrando así la interacción del ligando con el metal.

Tabla III Asignación de las vibraciones en el espectro IR del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

Banda (cm^{-1})	Asignación
3074,32 (d)	v C-H de 2,2'-bpy
2923,88 (d)	v N=C-H de 2,2'-bpy
1605,63 (m)	v C=C de 2,2'-bpy
1445,55 (m)	v C=C de O-Ph ₃
1028,95 (d)	v C-H de O-Ph ₃
769,54(f) y 727,11 (d)	Monosustitución de O-Ph ₃
529,42 (d)	v O-Ph ₃



1/cm

Figura 7. Espectro IR del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

Para la vibración $3074,32\text{cm}^{-1}$ se debe al enlace C=C-H en la piridina. El ligando libre aparece a una frecuencia de vibración de 3082cm^{-1} , confirmando que la vibración de los enlaces en los anillos de la bipyridina disminuye debido a las transiciones de transferencia de carga M-L.

En la frecuencia de $2923,88\text{cm}^{-1}$ se atribuye al enlace N=C-H (2979cm^{-1}). La disminución en la frecuencia de vibración se debe a que el rutenio retrozona densidad electrónica al anillo de la bipyridina mediante el nitrógeno, generando la debilidad en el enlace C-H, esto explica la disminución en la frecuencia de vibración.

La vibración $1605,63\text{cm}^{-1}$ se aprecia una banda de intensidad media, la cual corresponde a la vibración de conjugación en los anillos de la bipyridina. En otro punto, los pequeños picos que apenas sobresalen es posible que se deban a otras vibraciones C=N (1590cm^{-1}).

La frecuencia $1445,55\text{cm}^{-1}$ se asigna a la vibración de tensión sobre el plano (movimiento en forma de tijera) del enlace C=C en los anillos aromáticos de la trifenilfosfita.

La banda $1028,95\text{cm}^{-1}$ corresponde a una vibración de flexión fuera del plano para el enlace C-H en los anillos aromáticos de la trifenilfosfita.

En frecuencias menores como $769,54\text{cm}^{-1}$ y $727,11\text{cm}^{-1}$, se aprecian vibraciones fuertes y media, atribuido a la monosustitución de los anillos aromáticos de las fosfitas, puesto que la sustitución o polisustitución del benceno es reconocible a una longitud de onda de 900 a 690cm^{-1} , vibraciones C-H fuera del plano con una intensidad fuerte debido al acoplamiento entre los átomos de hidrógeno adyacentes, tanto que es posible asignar la posición del sustituyente sobre el anillo aromático.

La vibración a $529,42\text{cm}^{-1}$ se observa una banda correspondiendo al estiramiento fuera del plano en el enlace P-O-C de las trifenilfosfitas. Al aparecer una sola banda indica que las trifenilfosfitas se encuentran en posición trans, ya que si estuviera en posición cis aparecerían dos bandas.

7.7 Espectro infrarrojo del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

La figura 8 muestra el espectro IR del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$, donde se aprecian las diferentes vibraciones en los anillos aromáticos de la 4-ampy como también en las $[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$. Las frecuencias de vibración presentan desplazamientos mostrando así la interacción del ligando con el metal.

Tabla IV Asignación de las vibraciones en el espectro IR del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

Banda (cm^{-1})	Asignación
3330,84 y 3208,37 (f)	v N-H de 4-ampy
2972,11(d)	v N=C-H de 4-ampy
1635,53 y 1577,67 (f)	v C=C y C=N de 4-ampy
1522,70. 1489,91 y 1475,45(m)	v C=C y C-H de OPh_3
1345,26 (m)	v C-N de 4-ampy
1283,54 y 1207,36 (f)	v C-N de 4-ampy
1053,07 (m) y 1020,28 (f)	v C-H de OPh_3
529,43 (m)	v P-O-C

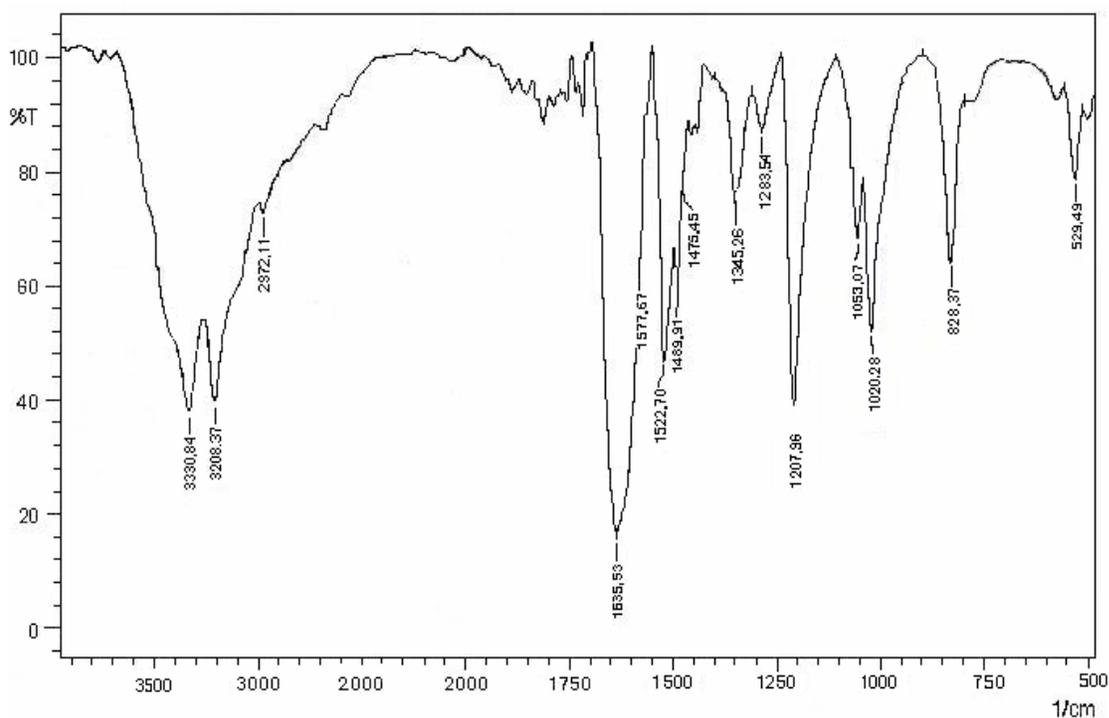


Figura 8. Espectro IR del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

En las frecuencias 3380,84 y 3208,37 cm^{-1} se aprecian dos bandas fuertes asignadas a la vibración de estiramiento N-H de la amina en la 4-aminopiridina.

La vibración 2972,11 cm^{-1} corresponde al enlace N=C-H en la piridina. Para la vibración 1635,53 cm^{-1} la banda es ancha y fuerte, a su vez se desprende otra banda a 1577,67 cm^{-1} asignadas a los enlaces C=C y C=N en la piridina.

A 1522,70, 1489,91 y 1475,45 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de tensión C=C y C-H en los anillos aromáticos de las trifenilfosfitas.

Las bandas 1345,26, 1283,54 y 1207,36 cm^{-1} son vibraciones de los enlaces C-N de la piridina.

Las vibraciones 1053,07 y 1020,28 cm^{-1} se asigna a la flexión fuera del plano correspondiente al enlace C-H de los anillos aromáticos de las trifenilfosfitas.

A 828,37 cm^{-1} se aprecia una banda atribuida al movimiento de meneo en la amina de la piridina.

Para vibración 529,43 cm^{-1} se observa una banda asignada al estiramiento fuera del plano del enlace C-H en en las trifenilfosfitas. Al aparecer una banda indica que las trifenilfosfinas se encuentran en posición trans una con respecto a la otra, ya que si se hubiera presentado dos bandas, las trifenilfosfitas estarían en posición cis.

7.8 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear ⁵²

La Resonancia Magnética Nuclear es una espectroscopia de absorción cuyo fundamento es la absorción de energía (radiofrecuencias) por un núcleo magnéticamente activo, que está orientado en el seno de un campo magnético, y que por efecto de esa energía cambia su orientación. Entre los núcleos más frecuentes en los compuestos orgánicos son magnéticamente activos el protón (^1H), carbono (^{13}C), nitrógeno (^{15}N), fósforo (^{31}P) y flúor (^{19}F).

Esta técnica ⁵¹ es la herramienta analítica que proporciona mayor información estructural y estereoquímica en un tiempo asequible. En la cual, es empleada tanto en el campo de la química como la biología, medicina, entre otras.

A través de la realización de experimentos de RMN de ¹H y ¹³C, tanto en sus modalidades monodimensional o bidimensional se obtiene suficiente información estructural para la confirmación de una determinada estructura así como para la identificación y determinación estructural de un determinado compuesto orgánico, derivado de fuentes sintéticas o de fuentes naturales.

La espectroscopia infrarroja brinda información tan importante como el RMN, acerca de ligandos que se encuentran en los compuestos de coordinación ⁵².

En la figura 9 se aprecian los diversos ligandos, empleados en este estudio y su respectiva numeración para una mejor identificación.

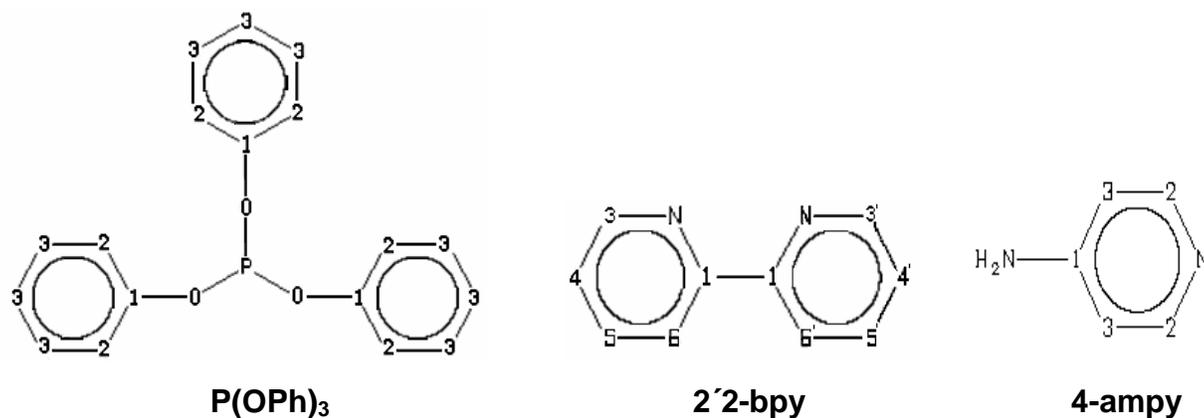


Figura 9. Ligandos empleados y su respectiva numeración.

7.8.1 Espectro RMN ¹H del complejo RuCl₂(2,2'-bpy)[P(OPh)₃]₂

En la figura 10 se aprecian las diferentes señales y sus valores en partes por millón, a su vez en la tabla V se observan los valores correspondientes a cada señal y la descripción de la misma.

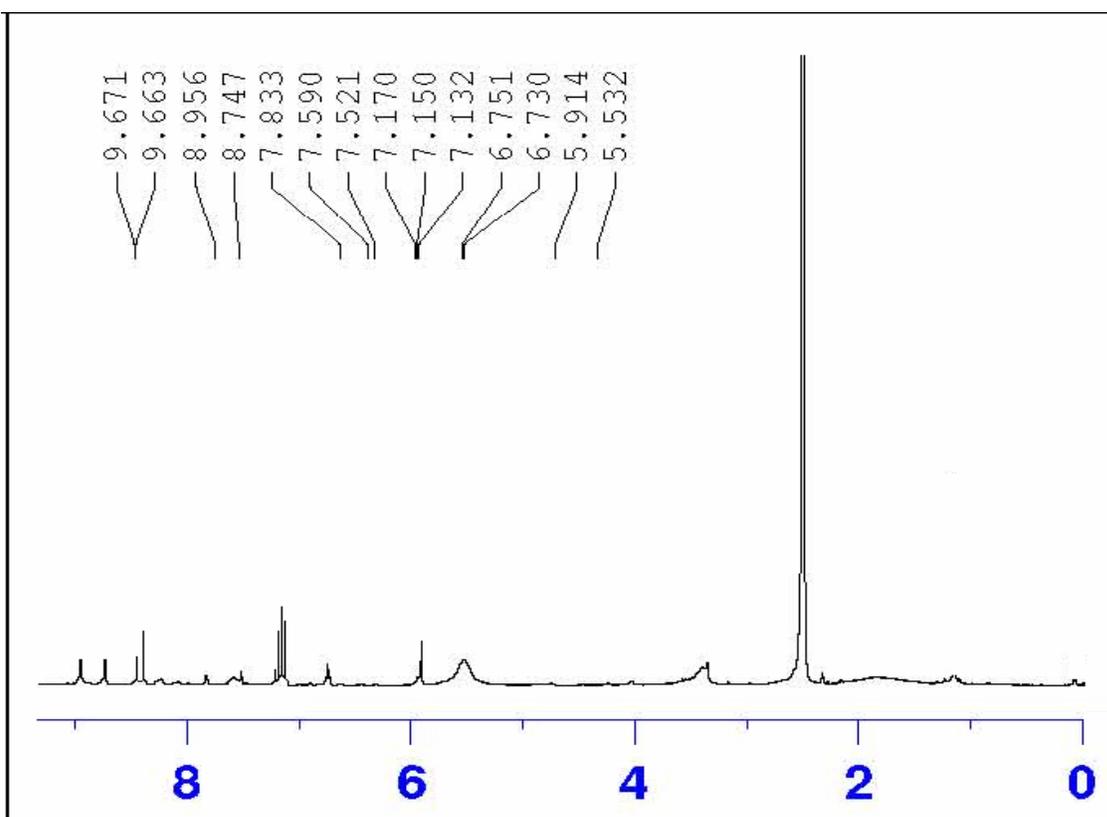


Figura 10. Espectro RMN ^1H del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

Tabla V. Asignación de las señales del espectro RMN ^1H del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$.

Posición	RMN ^1H 400 MHz, DMSO
C1 y C1' de 2,2'-bpy	-
C3 y C3' de 2,2'-bpy	d 8,74
C4 y C4' de 2,2'-bpy	t 6,75
C5 y C5' de 2,2'-bpy	t 6,73
C6 y C6' de 2,2'-bpy	d 9,67
C1, C2 y C3 de $\text{P}(\text{Ph})_3$	7,17

El espectro de RMN ^1H del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$, mostrado en la figura 10, presenta 5 señales para las cuales se asignaron los siguientes valores:

En 6,75 ppm y 6,73 ppm se aprecia dos tripletes correspondiente a dos hidrógenos, asignados a los hidrógenos ubicados en las posiciones 4 y 4' y 5 y 5' de la 2,2'-bipiridina.

En 7,17 ppm se ve un multiplete los cuales corresponden a 30 hidrógenos identificados en las trifenilfosfitas.

En 8,74 ppm se identifica un doblete consistente con dos hidrógenos, asignados a 3 y 3' de la 2,2'-bipiridina.

En 9,67 ppm hay un doblete que se asigna a los hidrógenos 6 y 6' de la 2,2'-bipiridina.

En los siguientes espectros, se aprecian mejor las señales ampliadas en un rango de 0 a 5 ppm y respectivamente de 5 a 10 ppm.

7.8.2 Espectro RMN ³¹P del complejo RuCl₂(2,2'-bpy)[P(OPh)₃]₂

El espectro RMNB ³¹P para el complejo RuCl₂(2,2'-bpy)[P(OPh)₃]₂, muestra un doblete a 3,48 y 3,40 ppm, lo cual indica que los ligandos trifenilfosfitas presentan igual ambiente químico, de esta forma señala que se encuentran en posición trans una de la otra.

Confrontando esto con la presencia de la banda 529,42 cm⁻¹ en el espectro IR del complejo, lo cual corresponde al enlace P-C indicando que las fosfinas están en posición trans.

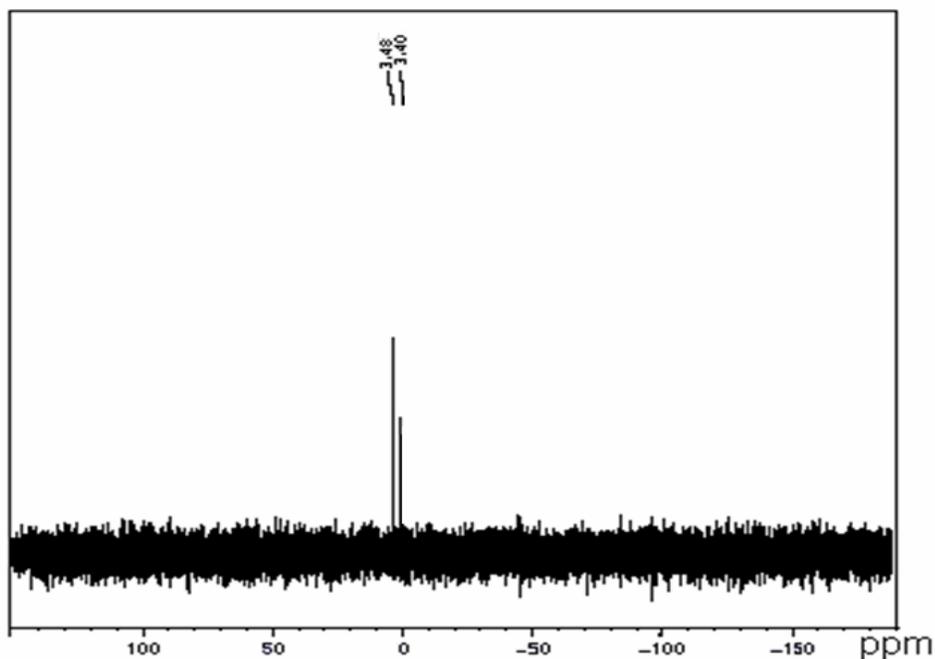


Figura 11. Espectro RMN ^{31}P del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

Las trifenilfosfitas se encuentran en posición trans una respecto a la otra y la 2,2 bipiridina es un ligando didentado, solo es posible que ocupe la posición cis y el cloro es un ligando monodentado. De tal manera que la geometría del nuevo complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ es octahedrica, como se indica en la figura 12 gran parte de los complejos de rutenio (II) manifiestan esta geometría, reportándose los complejos como $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{MPh}_3)_2]$, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{MPh}_3)_3]$ ¹⁷.

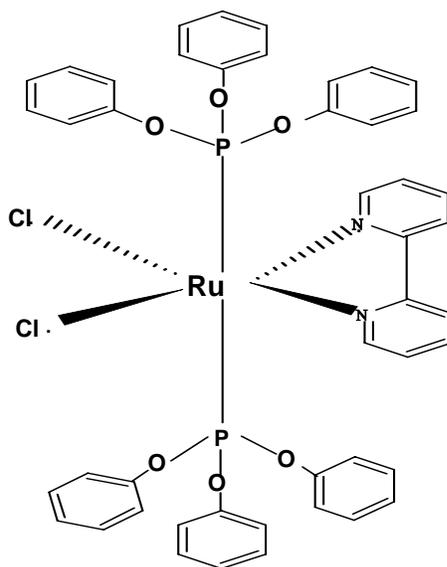


Figura 12. Estructura de $\text{Cis-}[(2,2'\text{bipiridina})\text{dicloro}] \text{bis}(\text{trifenilfosfita})\text{rutenio(II)}$

En el análisis de RMN para ^{13}C , las señales no se apreciaron debido al solapamiento de las señales a pesar que se dejaron en el equipo, un tiempo de adquisición mucho más alto que una hora, Esto puede presentarse porque no se tenía una alta cantidad de compuesto en el momento de este análisis, o la solubilidad en el DMSO no era lo suficientemente alta, ya que para ^{13}C se requiere de soluciones muy concentradas, y/o a que lo muestra no se encuentra muy pura.

Este análisis solo fue posible realizarlo después de 5 meses de sintetizado el complejo, en el transcurso de este tiempo se manipulo en varias ocasiones la muestra en otro tipo de análisis, es probable que en esas manipulaciones de la muestra, esta se contaminara.

7.8.3 Determinación del Número de Protones del Espectro RMN ^1H del complejo Cis-dicloro(2,2'-bipiridina)]bis(trifenilfosfita)rutenio(II)

Σ Área: 16,92

N° de protones del complejo = 38

Para la señal de 8.74 ppm con un área de 0,81

$$0,81 * \frac{38 \text{ protones}}{16,92} = 1,81 \quad \text{Aprox. 2 H}$$

De igual forma se procedió para cada una de las señales.

7.8.4 Espectro RMN ^1H del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

En la Figura 11 se aprecian las diferentes señales y sus valores, a su vez en la tabla VII se observan los valores correspondientes a cada señal y la respectiva explicación.

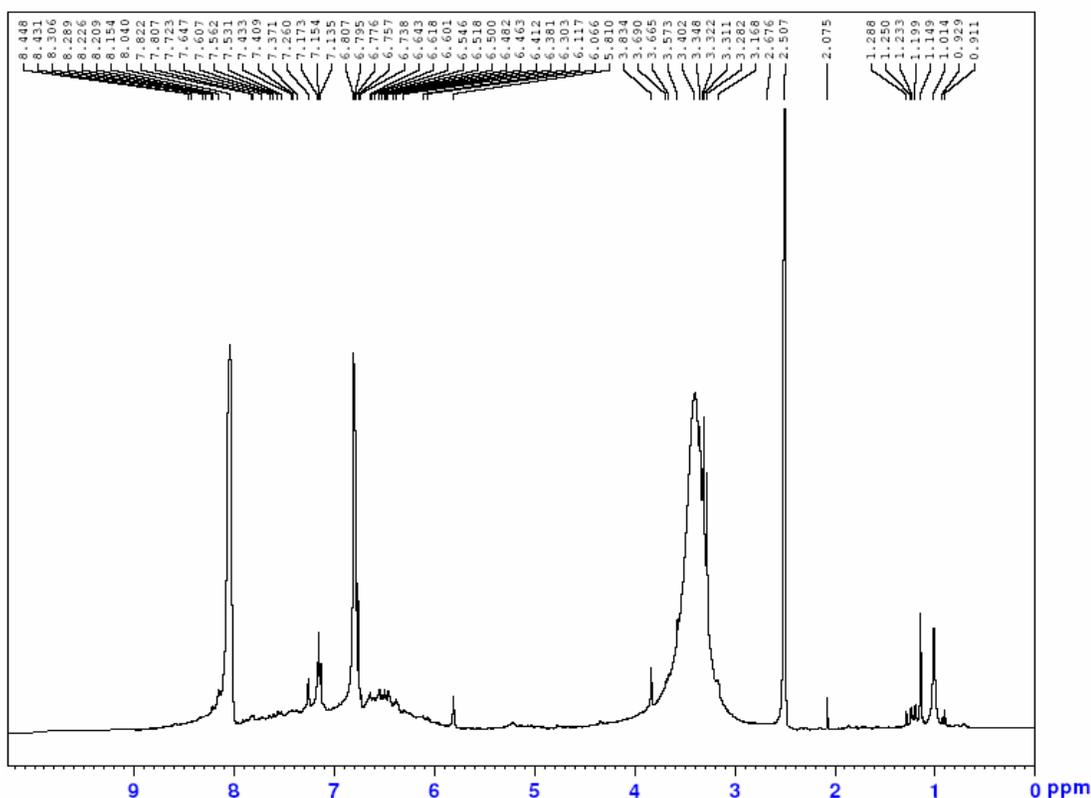


Figura 13 Espectro RMN ^1H del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

El espectro de RMN ^1H del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$, mostrado en la figura 13, presenta 6 señales para las cuales se asignaron los siguientes valores:

En 6,546 ppm correspondiente a dos hidrógenos, del nitrógeno del grupo amina

En 8,045 pm un doblete los cuales corresponden a dos hidrógenos identificados en 2 de la 4- aminopiridina

En 6,807 ppm se identifica un doblete consistente con dos hidrógenos, asignados a 3 de la 4- aminopiridina.

En 7,173. 7,154 y 7,135 ppm se ven 3 multipletes los cuales corresponden a 30 hidrógenos identificados en las trifenilfosfitas.

Tabla VI. Asignación de las señales del espectro RMN ^1H y ^{13}C del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

Posición	RMN ^1H 400 MHz, DMSO	RMN ^{13}C 400 MHz, DMSO
C1 de 4-ampy	6,546 de NH_2	160.106
C2 de 4-ampy	8,045	109,289
C3 de 4-ampy	6,807	109,226
C1, de $\text{P}[\text{O}(\text{Ph}_3)]$	7,173	140,731
C2 de $\text{P}[\text{O}(\text{Ph}_3)]$	7,154	129,819
C3 de $\text{P}[\text{O}(\text{Ph}_3)]$	7,135	119,218

7.8.5 Espectro RMN ^{13}C del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

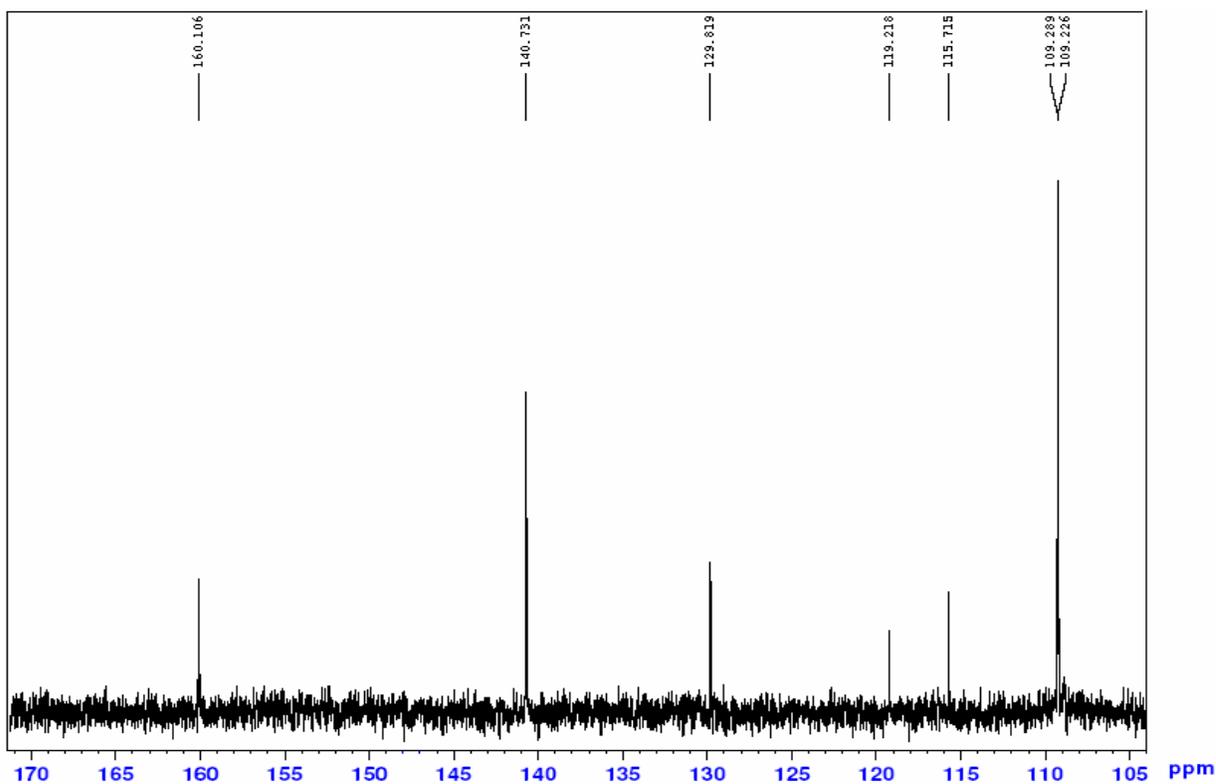


Figura 14. Espectro RMN ^{13}C del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

Para los carbonos, inicialmente se aprecia la señal a 160,106 ppm, lo cual corresponde a unos de los carbonos asignados a la posición 2 de la 4-aminopiridina.

Para los carbonos 2 y 3 de la 4-ampy, aparecen señales en 109,289 ppm y 109,226 ppm lo cual corresponden a los carbonos de las posiciones 3.

La señal que aparece a 140,731 ppm, corresponde a seis carbonos y son asignados a los carbonos 1 de las trifenilfosfitas.

En 129,819 ppm, se observa una señal lo cual corresponde a 12 carbonos asignados a los carbonos 2 de las trifenilfosfitas.

En 119,218 ppm la señal observada corresponde a 18 carbonos asignados a los carbonos 3 de las trifenilfosfitas

7.8.6 Espectro RMN ^{31}P $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

El espectro de RMN ^{31}P del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ puede observarse en la figura 13. Se aprecia un doblete a 3,489 y 3,477 ppm. Siendo el mismo caso que en el complejo anterior, es decir, presentan el mismo ambiente químico y señal en el espectro infrarrojo a $529,43\text{ cm}^{-1}$ lo cual se pudo deducir que las fosfinas se encuentran en posición tras una con otra. Para los ligandos 4-aminopiridinas y cloros ubicados en las posiciones Cis.

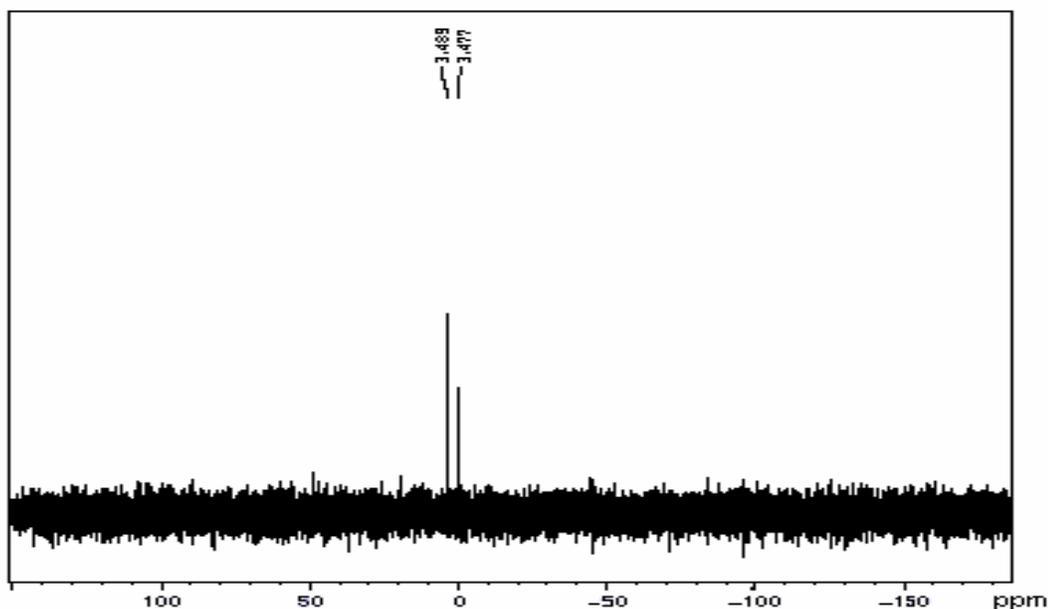


Figura 15. Espectro RMN ^{31}P para el complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

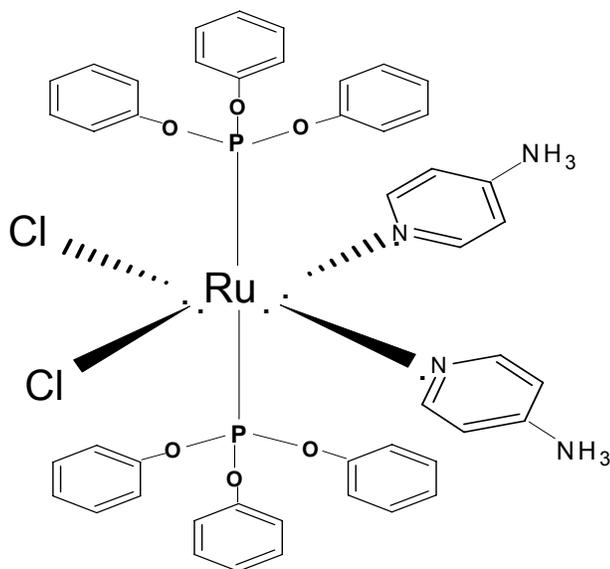


Figura 16 Estructura de Cis[(4-aminopiridina)dicloro]trans (trifenilfosfita)rutenio(II)

7.9 Espectroscopia Electrónica

La radiación en la región ultravioleta y visible del espectro requiere suficiente energía para promover electrones de baja a altas energías en los orbitales, especialmente en compuestos con enlaces π . La separación de energía en estos orbitales es determinada por el número de bandas dobles en conjugación en el sistema π y por la naturaleza de los sustituyentes. Por lo tanto La frecuencia de radiación absorbida puede estar correlacionada con la estructura del sistema de un compuesto insaturado

Transiciones de transferencia de carga ⁵³: La proximidad entre el átomo central, los ligandos y el enlace químico entre ellos, existe la posibilidad de nuevas transiciones que implican la transferencia de un electrón del ligando al átomo central o viceversa. Se puede subdividir en dos tipos: “oxidación metálica” y “reducción metálica” de acuerdo al electrón desplazado del metal hacia los ligandos o de manera contraria.

Bandas de transferencia de carga Ligando \rightarrow Metal: Ocurren en complejos entre un catión en alto estado de oxidación y un ligando oxidable. Cuanto más oxidante es el catión (aceptor de e^-) y reductor el ligando (dador de e^-) menor será la energía

necesaria para la excitación correspondiente (I_{\max} aparece a I más largas) Ej: Fe(III)-SCN rojo, ClFe^{2+} amarillo (Cl^- menos reductor).

Bandas de transferencia de carga Metal \rightarrow Ligando: Ocurren entre metales en estados de oxidación bajos y ligandos con enlaces no saturados (aceptores)Ej. Fe(II)-o-fenentrolina; Fe(II)dipiridilo, etc.

7.9.1 Análisis de espectroscopia electrónica para el Complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

La figura 17 muestra el espectro electrónico del complejo y del solvente DMSO.

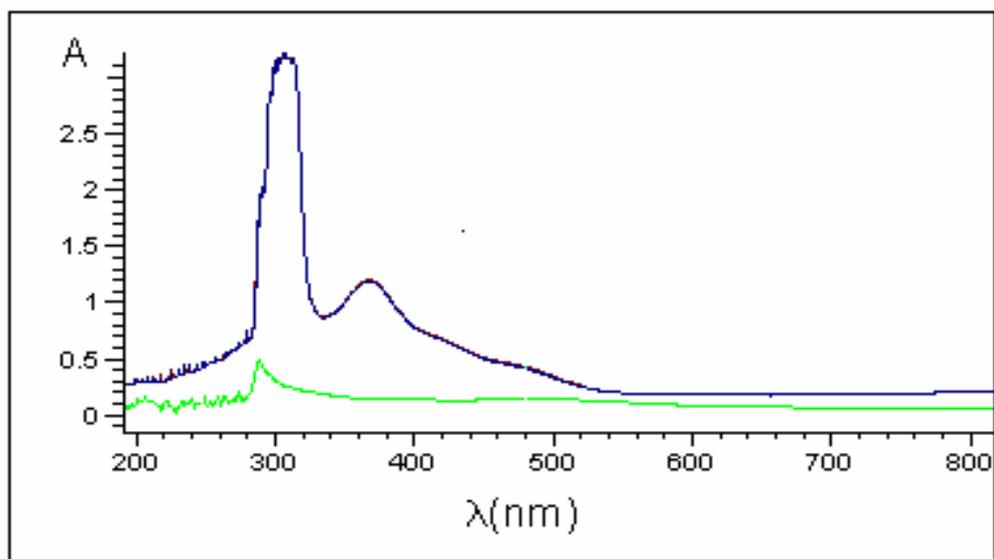


Figura 17. Espectro electrónico del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ y del solvente DMSO.

Las bandas del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$, se compararon con la escala de colores, arrojando los siguientes resultados

En 304 nm ocurre una transición intraligando $\pi-\pi^*$, la cual corresponde a la 2,2'-bpy. Esta banda proviene de las transiciones entre los orbitales π dentro del ligando. En las bandas 364 nm, 440 nm y 520 nm se aprecia que al aumentar la longitud de onda la banda se hace mas débil, debido a que se pierde fuerza de enlace entre el metal y los ligandos. Es por ello que no se definen bien las bandas.

A continuación se presenta en la tabla VIII la escala de colores como referencia a los cambios de color ocurridos en las reacciones de síntesis como a las longitudes de onda presentadas en los espectros.

Tabla VII. Escala de Colores

Rango (nm)	Color leído por el U.V	Color Observado
400-450	Violeta	Amarillo
450-490	Azul	Naranja
490-550	Verde	Rojo
550-580	Amarillo	Violeta
580-650	Naranja	Azul
650-700	Rojo	verde

7.9.2 Análisis de espectroscopia electrónica para el Complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

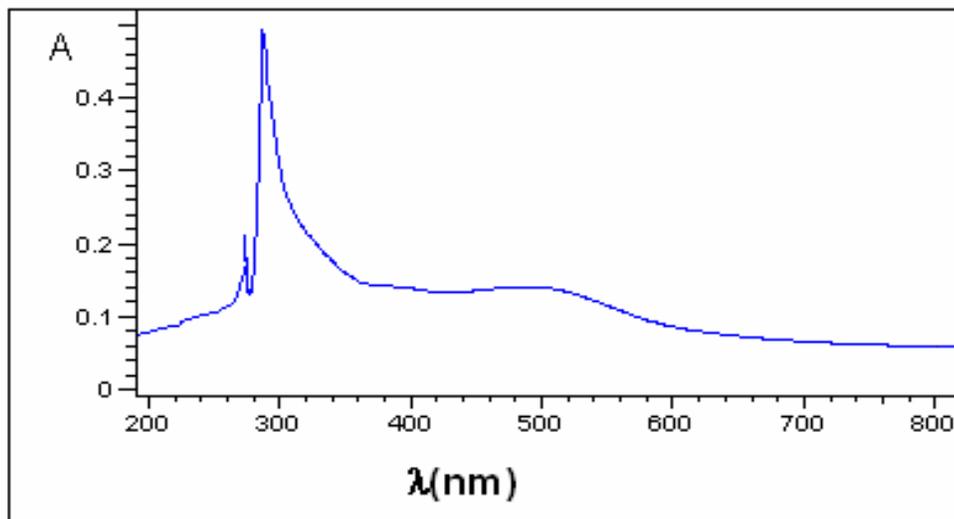


Figura 18. Espectro electrónico del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ en DMSO.

La figura 18 muestra el espectro electrónico del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$, presentando dos bandas, la primera a 290 nm y la segunda a 484 nm.

De acuerdo a la síntesis, el complejo formado inicialmente era de color rojo, al adicionarle el ligando 4-ampy, cambió al color verde-azul, realizando un desplazamiento batocrómico hacia una mayor longitud de onda.

Comparado con la escala de colores y sus respectivas longitudes de onda, fue posible saber el tipo de transición. Ver Tabla VII .

La banda de 290 nm es bien definida, indicando una transición intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$, la cual corresponde a la 4-aminopiridina. Esta banda proviene de las transiciones entre los orbitales π dentro del ligando.

La banda observada a 484 nm no es bien definida debido a la pérdida de fuerza de enlace $\text{M} \rightarrow \text{L}$ ocasionada por los ligandos fosfita, reflejado en el color del compuesto obtenido. Esta transición es de $\text{T.C.M} \rightarrow \text{L}$.

Otra forma de conocer el tipo de transición fue con la concentración, la absorptividad molar y la fuerza del oscilador, dando como resultado para la longitud de onda de 480nm, una fuerza de oscilador de $7,532 \times 10^{-8}$.

8. Estudios térmicos de los complejos

Los análisis de TGA/DSC son de gran importancia en la elucidación estructural como también del mecanismo en otro tipo de reacciones como de hidrogenación, formilación y otras, ya que pueden explicar la actividad y selectividad del catalizador.

El DSC ⁵⁴ es una técnica que mide la cantidad de calor que debe ser suministrado para que una muestra y una sustancia de referencia lleguen al equilibrio al llegar a la misma temperatura, al tiempo que esta varía linealmente. Este registro calórico es una medida

de la cantidad de calor o energía liberada o absorbida en una determinada transición y proporciona por lo tanto medidas calorimétricas directamente.

El DSC ⁵⁵ también se puede interpretar como una técnica en la cual la diferencia entre la muestra y el material de referencia se grafica como una función de la temperatura de la muestra o del tiempo. La temperatura de la muestra y de referencia se incrementa de una manera lineal y por lo tanto la diferencia de temperatura puede ser cero o cerca de cero, excepto durante un cambio de fase en la muestra o de una reacción química.

Este análisis se interesa en la velocidad y temperatura en la cual los materiales presentan transiciones físicas y químicas a medida que se calienta o se enfría, así como los cambios de energía y peso involucrados en dichas transiciones ⁵⁶.

El cambio de temperatura de la muestra puede ser causado por cambios de fase como: ebullición, fusión, evaporación, descomposición o cambios en la estructura cristalina o debido a otros fenómenos como deshidratación, reducción u oxidación etc.

El TGA, es una técnica en la cual la masa que se pierde de la muestra es medida como una función del tiempo o la temperatura. Esta pérdida de masa se debe al ligando que se desprende del metal, es por ello que disminuye la masa total.

La masa de la muestra versus la temperatura revela, la información con relación a la formación de compuestos intermedios la estabilidad térmica de compuestos iniciales o intermedios y la descomposición de los residuos.

Las técnicas DSC Y TGA se complementan ya que el DSC mide la entalpía de una determinada transición de fase y el TGA determina mediante el cambio de masa si la transición presentada ha sido por cambio o no de masa.

8.1 Análisis TGA del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

En la figura 19, se observa que el complejo ha sufrido descomposiciones en las cuales hay pérdida de masa.

Inicialmente a 3,42% que ocurre entre 63,2°C y 182,6°C con un mínimo en 110°C y pérdida de masa del 3,42%.

La segunda se presenta entre 182,6 y 314,5°C con un mínimo en 95,3°C con disminución del 2,10% de masa.

La tercera pérdida es de 10,24%, sucede entre 314,5°C y 472,0°C y un mínimo de 87°C.

La cuarta pérdida es de 20,74%, ocurre entre 472°C y 965,2°C, con un mínimo a 68°C. Después de llegar a los 1000°C, se obtiene una masa residual del 63,46%; correspondiente a la estructura mostrada en la figura 19.

Las pérdidas iniciales son debido a que parte del solvente pudo quedar en la red cristalina del complejo apareciendo en la curva como pérdida de masa.

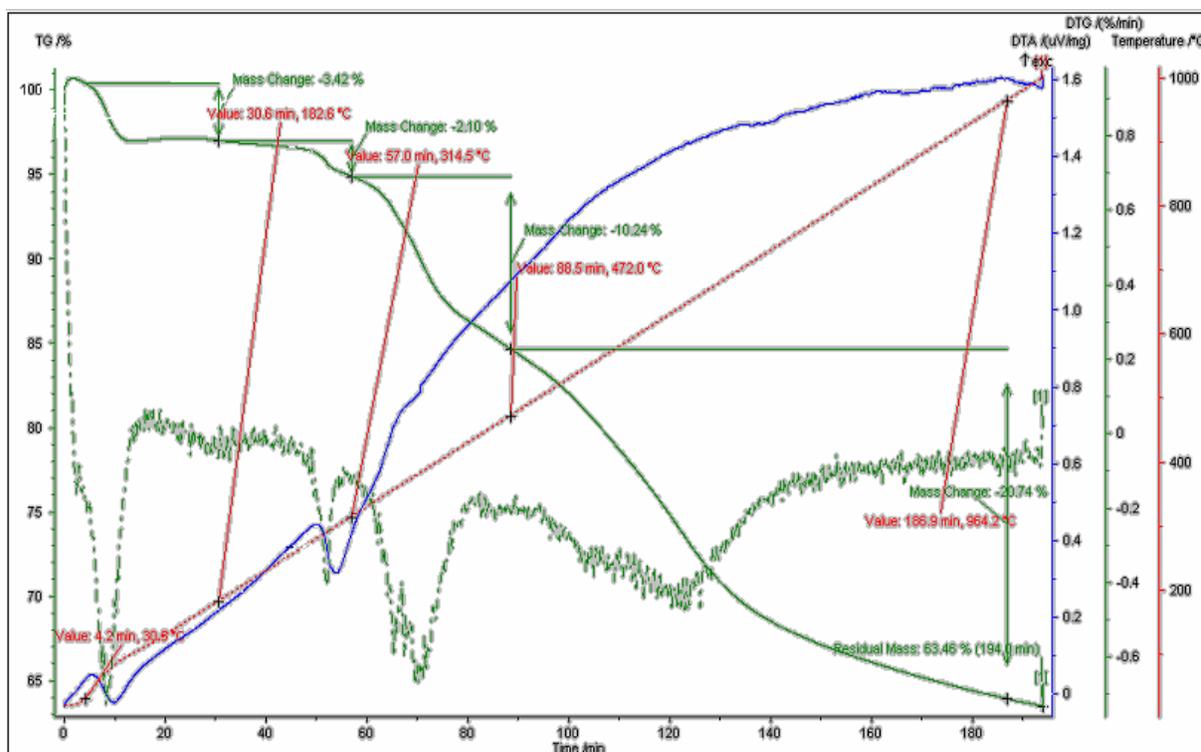


Figura 19. Caracterización de la curva TGA/ DSC $\text{RuCl}_2(2,2'\text{ bpy}) [\text{P}(\text{OPh})_3]$

8.2 Análisis DSC del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})_2[\text{P(OPh)}_3]_2$

Los complejos de Rutenio (II) con grupos donadores de carga como bipyridinas, muestran en las curvas temperaturas máximas de liberación de calor. Para este complejo se observa que sufre dos transiciones de fase de tipo exotérmico, en las temperaturas de 65°C y 74,2°C.

La principal característica es que presenta dos hombros, el primero, a temperatura de 65°C con un hombro alrededor de 63,8°C y el segundo, se presenta a 74,2°C con un hombro a 71,2°C.

Estas transiciones pueden deberse a la disociación de ligandos o procesos de oxidoreducción debido al medio de reacción antes mencionado. Ver figura 19

8.3 Análisis TGA del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P(OPh)}_3]_2$

El análisis de TGA se tomó a una velocidad de calentamiento de 5 grados por minuto, con una temperatura inicial de 0 grados hasta los 1000 °C. El medio de reacción empleado fue el aire.

El análisis de TGA está complementado con el DSC ya que el equipo empleado viene acoplado para ambos análisis.

Las curvas TGA del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P(OPh)}_3]_2$, indican que ocurren descomposiciones, en las cuales se presentan pérdidas de masa con disociación de los ligandos, sufriendo cinco transiciones de fase de tipo exotérmico.

En la primera transición de fase el complejo tiene una pérdida de masa del 4,73%, ocurriendo entre 99°C y 136,2°C. En este punto no pudo ser caracterizado, lo que permite decir que el complejo hexacoordinado sufre algún tipo de transformación ya sea por el medio de reacción o por el solvente en que se cristalizó la muestra.

La segunda transición de fase es de 2,07%, ocurriendo entre 224,9°C y 209.7°C observándose la disociación del ligando cloro.

La tercera y cuarta transición de fase es de 31,01% y 2,88% dada entre 405,4°C y 224,9°C; 552,3°C y 405,4°C. El compuesto disocia una molécula de fosfita y otra de cloro.

En la última transición de fase, se disocia el ligando 4-aminopiridina con pérdida de masa del 8,82% ocurriendo entre 631,1°C y 452,3°C.

Como residuo se obtuvo 41,90% a 1000°C indicando que solo ha quedado del complejo Ru-P con un porcentaje de error de 0,4%. Ver figura 20.

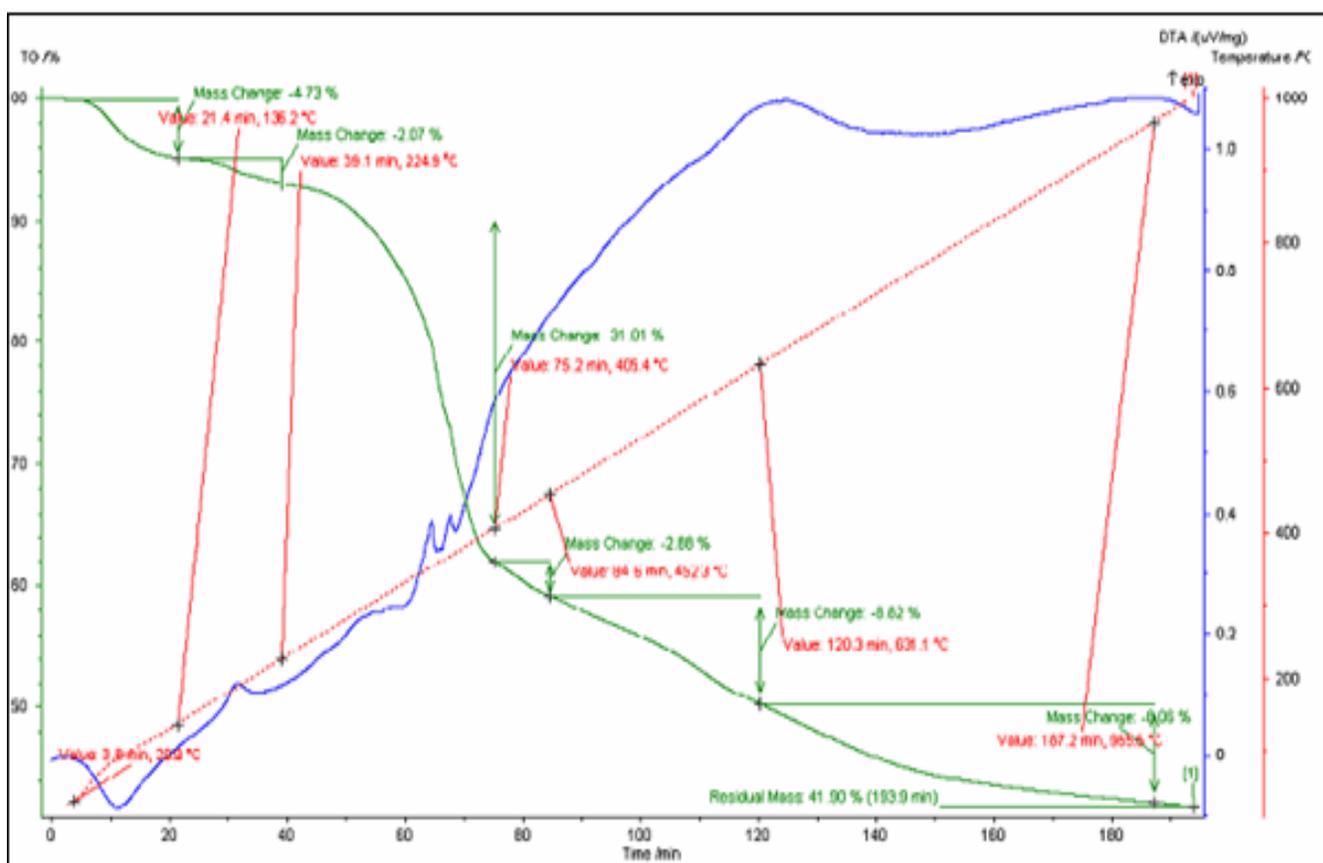


Figura 20. Caracterización de las curvas TGA /DSC del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]$

8.4 Análisis DSC del complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P(OPh)}_3]_2$

En las curvas de DSC se registra la entrada de una diferencia de calor a una muestra expresada en términos de velocidad de calentamiento (mJ/s) versus temperatura. Los procesos más importantes se pueden detectar mediante un DSC.

Las curvas DSC realizadas para los complejos de Rutenio (II) con ligandos piridínicos p-sustituídos, o sea, compuestos atrectores de carga, muestran Δt máximos, es decir, temperaturas de máxima absorción de calor observándose que para el complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P(OPh)}_3]_2$, la curva DSC es básicamente endotérmica. Ver figura 18

Los estudios térmicos DSC indican que el complejo sufre varios tipos de transiciones de fase de tipo endotérmico y con el análisis de TGA se determinó que son debido a la pérdida de masa, siendo correspondientes con la disociación de los ligandos.

En la fase inicial surge evaporación del solvente que se encuentra encapsulado en el complejo.

El primero se presenta a $50,2^\circ\text{C}$ con un hombro a $50,5^\circ\text{C}$ y un máximo de 52°C .

El segundo a $58,2^\circ\text{C}$ con un hombro a $62,5^\circ\text{C}$ y un máximo de $64,9^\circ\text{C}$.

El tercero a $62,5^\circ\text{C}$ con un hombro a $64,1^\circ\text{C}$ y un máximo de $66,1^\circ\text{C}$.

Por último a $94,3^\circ\text{C}$ con un hombro a $96,9^\circ\text{C}$ y un máximo a $98,8^\circ\text{C}$.

Estos hombros observados en las curvas DSC explican el proceso de disociación de ligandos que sufre el complejo. Inicialmente se disocia un cloro, luego una fosfita posteriormente otro cloro, para finalizar con 4-aminopiridina.

9. CONCLUSIONES

Se sintetizó los nuevos complejos $\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ y $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$.

Los espectros infrarrojos para ambos complejos, mostraron una sola banda para el enlace P-C, indicando que las fosfinas se encuentran en posición trans.

Con los análisis de RMN para el complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{ bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$, se predijo la estructura llamada Cis-[(2,2' bipyridinadicloro)] bis(trifenilfosfita)rutenio(II). El análisis de ^{13}C para el compuesto $\text{RuCl}_2(2,2'\text{ bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$, se realizó, pero debido a factores tales como: la baja concentración de la solución preparada o la posibilidad que la muestra se encontrara impura, no fué posible apreciar las señales en el espectro. Sin embargo a pesar de no apreciarse estas señales, con los resultados obtenidos del ^1H y ^{31}P se pudo determinar la estructura del complejo. De igual forma para el complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ fue nombrado Cis[(4-aminopiridina)dicloro]trans (trifenilfosfita)rutenio(II)

En los espectros IR y RMN del complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{ bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$, se aprecia la interacción de los ligandos con el rutenio, esto se debe a los diversos desplazamientos químicos y de frecuencias manifestados en ambos análisis; siendo consistente con los espectros electrónicos del complejo los cuales muestran bandas de transferencia de carga metal-ligando debido a la retrodonación densidad de carga de los electrones, en los orbitales π del metal a los orbitales π^* vacíos de los ligandos bipyridina y trifenilfosfita.

En el análisis termogravimétrico (TGA), para el complejo $\text{RuCl}_2(2,2'\text{ bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$, se presentaron 3 fenómenos térmicos, esto se debe a la pérdida de masas por la disociación de los ligandos. En el complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$, se manifiesta de igual forma disociación de ligandos presentados en 4 fenómenos térmicos. Las otras

disociaciones se deben al solvente que se encuentra encapsulado en la red cristalina del complejo.

Los estudios térmicos (DSC) del complejo $\text{RuCl}_2(2,2' \text{ bpy})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$, indican que sufre un fenómeno térmico de tipo exotérmico consistente con la disociación de ligandos y a procesos de oxidación-reducción manifestados en el TGA. El complejo $\text{RuCl}_2(4\text{-ampy})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ sufre 3 fenómenos térmicos de tipo endotérmico lo cual explican el proceso de disociación de ligandos en el complejo

10. PROYECCIONES

Los compuestos sintetizados de rutenio (II), pueden ser empleados en posteriores trabajos de investigación, como en estudios catalíticos donde se analice tanto la actividad como la selectividad de los catalizadores.

Los catalizadores de rutenio tienen gran aplicación a nivel industrial, es por ello que con estos compuestos nuevos, se pretende realizar estudio con compuestos olefinicos como (ciclooctadieno, limoneno, eugenol, entre otros).

11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. descargas.cervantesvirtual.com/servlet/SirveObras/79104064007461384100080/011768_2.pdf
2. omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_5.htm
3. Homogeneous Transitions-Metal. Catalysis-a.gente
Art Christopher Master. London New York Chapman and Hall **1981**
4. Merck Index tenth Edition, **1983**, 8164,
5. Jardine, F.H. Prpg. Inorg.Chem. **1984**, 31, 266,
6. Stephenson, T.A and Wilkinson G. J. Inorg Nuclear Chem., 1996, 28, 945.
7. James, B. R. Inorg.Chem. Acta Rev. **1970**, 1, 73.
8. O'Connor G., Gilbert.J.D. y Wilkinson G. ; J.Chem. Soc, (A), 1968, 84.
10. Brothers P.V.; Prog. Inorg. Chem. **1981**, 28, 1.
10. Hallman P.S.; Mc Garney B, Wilkinson G.; J. Chem. Soc. (A) **1968**, 31,43
11. Wilkinson G.; J. Inorg Nuclear Chem. **1973**, 35, 367.
12. Ford, P.C; Rudd, F. P ; Gaunder, R. y Taube, H. JH. Chem. Soc. **1968**, 90, 1187.
13. Chatt, J. homogeneous Catalysis With Metal Phosphines Complexes, Csp I, New York, Plenum Press, **1983**
14. Boaz W N, Ponasik A J, Jr and Large E S. Tetrahedron Letters **2006**, 47, 4033-4035
15. Frediani P, Pistolesi V, Frediani M, Rosi, L. Inorganica Chemical Acta. **2005**,369, 917-925
16. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. 3thEdition.Robert H Crabtree. 2001.91,94
17. Stepheson T, J. Wilkinson., *J. Inorg. Chem.* **1965**, 28, 945.
18. Bolaños, H. Toma. *J. Chem. Soc. A.*, **1967**. 1536.
19. Kogami, K.. Bull, *Chem. Soc. Jpn.* **1968**, 41, 2508.

20. Bolaños, A.; Cuenú, F.; Nicolau, E.; Sinisterra, R. 2da Reunión Anual de la sociedad Brasileira de Química **1998**. CT-1.
21. Streck, R. *J. Mol. Cat.* **1998**, 46, 305.
22. Hesse, K.. *Eur Rubber J.* **1987**, 37.
23. Bruce alberts et. Al., *Molecular Biology of the usa.* 2007.
24. Pelczar J. Michad. *Elementos de Microbiologia.* 1984. 235-237.
- 25 es.wikipedia.org/wiki/Rutenio.
26. www.vanderkrogt.net/elements/images/witzke/RutheniumBear_Creek_Alaska.JPG
23. W. Keim, *Angrew Chem. Int. Engl.*, **1990** . 29. 235.
24. D. Dieder, *Topics in Corrent Chemistry*, **1985** .148. 1.
25. Grupo de investigacion de complexos Universidad Federal de Minas Gerais. *Projecto síntesis e aplicacões de complexos de coordenação em catálise e electrocatalise*, **1995**. 35.
26. Droguett E. Sergio, *Elementos de Catálisis Heterogénea* 1983. 35.
27. J.C. Bayón, in Oro, L.A., Sola, E. *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, Zaragoza, **2000**, 81.
28. P. Suomalainen, H. K. Reinius, H. Rihimäki, R.H. Laitinen, S. Jäskeläinen, M. Haukkaa, J.T. Pursiainen, T. A. Pakkanen, A.O.I. Krause, *J. Mol. Catal. A . Chem*, **2001**. 169. 67.
29. omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_5htm
30. mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/ap-quimgral-1/wilkinson/01c.htm
31. G. Wilkinson, Stone F.G. and Ebel E.W. *Comprehensive Organometalic Chemistry, Vol 4. Chapters 32.1 – 32.9*, Pergamon Press, Oxford, 1982.
32. Taube, H. et.al. *J. Am. Inorg Chem.* **1971**, 10 (11), 2395.
33. Bhattacharya S.; Chakravarty, *J.In*, **1994**, *J. Inorg. Chem*, 2671.
35. Brock W.H,Et, *Polyhedron* **1983**, 2,1.
36. Seddon. A.E, Seddon, K.R. *The Chemistry of Ruthebiun Elsevier, Amsterdam*, **1994**.

37. Tata Venkata L., Bangarole Sethuram, *Transition Met Chem.* **1992**, 17, 29.
38. Sanchez-Delgado; Rosales M., *Trends, Inorg.Chem.* **1993**, 3, 479.
39. D.Sutton, Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición, **1971**, 12
40. Abel, W., Bennet, A., Wilkinson G. *J. Inorg. Chem.* **1959**, 3179.
41. Stephenson, T.A.; Wilkinson G., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 845.
42. Lewis, J.; Mabbs, E., Wlaton, A., *J. Chem. Soc.* **1963**, 1366.
43. Stephenson T. A.; Wilkinson G., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 945-946.
44. Jardine, F.H., *Progress. Inorg. Chem.* **1984**, 31, 3265.
45. Nieuwenhuis H.; Stufkens D., Oskan, A., *J.Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3212
46. Joó F., Benyei, A. *J. Organometallics. Chem*, **1989**, 363, 19.
47. Grosselin J. M., et.al., *Organometallics*, **1991**, 19, 2126.
48. Frediadi, P.; Bianchi, M.; Salvini, A.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, 498, 187.
49. Frediadi, P; Bianchi, M.; Salvini, A.; Guarducci, L. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 476, 7
50. Documents%20and%20Settings/Visitante/Escritorio/ru%20anticancer.htm
51. investigacion.us.es/servgen/ver_articulo.php?idart=15
52. uma.es/scai/servicios/rmn/rmn.html
53. R.H Cabtree, *The Organometallic Chemistry of Transition Metals*, John Wiley & Sons, New York, **1998**
54. uniovi.es/QFAnalitica/trans/AnalisisInstrum/TEMA%205.ppt
55. Willard Hobart. *Métodos instrumentales de Análisis*, México, Iberoamericana, **1991**.
56. Wedlant W., Armstrong, R.D., *Electrochemistry*, The Chemical Society, H.R. Trisk London, **1986**, capítulo 3.
57. Urrea Juan Carlos *Síntesis y espectroscopia de compuestos de coordinación diclorobis trisfenilfosfina rutenio (II) con ligandos N heterociclos de la familia de piridinas.* **1995**

