



**UNIVERSIDAD
ANDRÉS BELLO**

UNIVERSIDAD ANDRÉS BELLO
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Ciencias Químicas

**ESTUDIO DE LA COMUNICACIÓN ELECTRÓNICA
ENTRE LOS FRAGMENTOS ORGANOMETÁLICOS
FERROCENILO Y *TRANS*-RuCl(dppe)₂**

Unidad de Investigación para optar al grado académico de
Licenciado en Química

Autor de la Unidad de Investigación
Daniela Andrea Gutiérrez Toledo

Director de Unidad de Investigación
Dr. Alexander Wladimir Trujillo Mandiola

Santiago de Chile, 2015



**UNIVERSIDAD
ANDRÉS BELLO**
UNIVERSIDAD ANDRÉS BELLO
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Ciencias Químicas

**ESTUDIO DE LA COMUNICACIÓN ELECTRÓNICA
ENTRE LOS FRAGMENTOS ORGANOMETÁLICOS
FERROCENILO Y *TRANS*-RuCl(dppe)₂**

Daniela Andrea Gutiérrez Toledo

Comisión Evaluadora:

Prof. Dra. Paola Jara Ulloa

Prof. Dr. Andrés Vega Carvallo

Prof. Dr. Alexander Trujillo Mandiola (Profesor Guía)



**UNIVERSIDAD
ANDRÉS BELLO**

ACTA DE CALIFICACIONES

NOTA DE ESCRITO DE UNIDAD DE INVESTIGACION

Con fecha 5 de Junio de 2015, se entregó el escrito de la Unidad de Investigación realizada por la alumna **DANIELA ANDREA GUTIÉRREZ TOLEDO**, RUT: 18.050.457-5 titulada “**Estudio de la comunicación electrónica entre los fragmentos organometálicos ferrocenilo y *trans*-RuCl(dppe)₂**”.

Las calificaciones obtenidas por la alumna en esta etapa son las siguientes:

Comisión Evaluadora	Nota
Prof. Dra. Paola Jara Ulloa	
Prof. Dr. Andrés Vega Carvallo	
Prof. Dr. Alexander Trujillo Mandiola. (Profesor Guía)	

Nota Final Escrito:

Doy fe de la veracidad de esta información,

Dra. Verónica Paredes García

Directora

Programa de Licenciatura en Química



**UNIVERSIDAD
ANDRÉS BELLO**

ACTA DE CALIFICACIONES

NOTA DE PRESENTACIÓN ORAL Y DEFENSA DE UNIDAD DE INVESTIGACION

Con fecha 5 de Junio de 2015, se realiza la presentación y defensa de la Unidad de Investigación del alumno **DANIELA ANDREA GUTIÉRREZ TOLEDO**, RUT: 18.050.457-5 titulada “**Estudio de la comunicación electrónica entre los fragmentos organometálicos ferrocenilo y *trans*-RuCl(dppe)₂**”.

Las calificaciones obtenidas por la alumna en esta etapa son las siguientes:

Comisión Evaluadora	Exposición Oral	Defensa
Prof. Dra. Paola Jara Ulloa		
Prof. Dr. Andrés Vega Carvallo		
Prof. Dr. Alexander Trujillo Mandiola.		

Nota Final Presentación y Defensa:

Doy fe de la veracidad de esta información,

Dra. Verónica Paredes García
Directora
Programa de Licenciatura en Química

*En memoria de los que no llegaron a ver este momento
Con todo mi amor a mi tío **Manuel Carreño Peña**, porque
si no fuera por ti quizás no estaría dando este gran paso en mi vida.
A mi abuelo **Ricardo Sánchez Aranguiz**, quien me acompañó
toda la infancia dándome los mejores recuerdos.*

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la colaboración de mucha gente, a la que quiero expresar todo mi agradecimiento:

En primer lugar al director de mi Unidad de Investigación el Dr. Alexander Trujillo Mandiola, gracias por su valiosa orientación, su apoyo y su gran confianza en mí, gracias por todas las horas que me ha dedicado durante el desarrollo de este trabajo, por su paciencia y ayuda infinita.

A la Dra. Paola Jara a quién admiro y respeto porque siempre me ha demostrado su interés y su buena disposición cuando lo he necesitado, por su apoyo en electroquímica y en las conclusiones para este trabajo, sin su ayuda este trabajo no hubiera sido completo.

Al Dr. Carlos Escobar, por su apoyo tanto hacia mi profesor Dr. Alexander Trujillo Mandiola y para conmigo.

A todos los profesores del departamento de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Andrés Bello por ser fundamentales en mi formación profesional entregándome las herramientas necesarias para ser una buena profesional.

A los amigos y compañeros de laboratorio Carolina Muñoz, Fernanda Ocayo, Cristian Soto, Franco Madrid, Ismael Salinas que han compartido conmigo rabias, tristezas, esperanzas y alegrías durante este período.

A mis incondicionales amigos de la vida Stefania Cuevas, Yesenia Campos, Esteban Díaz, Mauricio Droguett, Miguel Verdugo y Camila Mercado por apoyarme en cada momento difícil y alentarme a seguir adelante.

A mis familiares, que me han instado y brindado todo lo necesario para llegar hasta donde estoy, siendo el soporte necesario para lograr cada una de las metas propuestas.

A mis padres, Elizabeth Toledo Rojas y Luis Gutiérrez Cerda a quienes les debo la vida, agradecerles por el cariño y comprensión, por ser quienes han sabido formarme con buenos sentimientos, hábitos y valores los cuales me han ayudado a salir adelante buscando el mejor camino.

A mi mamita, Juana Rojas Yáñez por ser una mujer excepcional y admirable en todo sentido, quién ayudó en mi crianza y sobre todo por enseñarme el compromiso absoluto con lo que uno hace.

Al Proyecto FONDECYT N° 11121635, titulado Synthesis and Characterization of Organometallic Complexes Of Type Dendrimers Octupolars: New Non Lineal Optics Materials, a cargo del Dr. Alexander Trujillo M.

A todos, muchas gracias.

DIVULGACIÓN DE RESULTADOS Y FINANCIAMIENTO

Esta Unidad de Investigación ha sido presentada en el 31° Congreso Latinoamericano de Química, realizado los días 14 al 17 de octubre del 2014, en la ciudad de Lima, Perú. Posteriormente fue presentado en el XV Encuentro de Química Inorgánica, realizado los días 10 al 12 de Diciembre del 2014, en Catillo, Chile.

Financiado por FONDECYT bajo el proyecto N° 11121635, titulado Synthesis and Characterization of Organometallic Complexes Of Type Dendrimers Octupolars: New Non Lineal Optics Materials, a cargo del Dr. Alexander Trujillo Mandiola.

ABREVIATURAS Y SIGLAS

VC	Voltamperometría cíclica
D	Coeficiente de difusión (cm^2s^{-1})
E	Potencial (V)
E^{ox}	Potencial de oxidación
E^{red}	Potencial de reducción
i^{ox}	Corriente de oxidación
i^{red}	Corriente de reducción
ΔE	Diferencia de Potencial
Ag/AgCl	Electrodo de plata/cloruro de plata
Sat. KCl	Saturado en solución de KCl 1,0 M
IR	Infrarrojo
UV-vis	Ultravioleta-visible
^1H -RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Protones
^{31}P -RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Fosforo
δ	Desplazamiento químico
s	Singulete (espectro RMN)
sd	Seudo doblete (espectro RMN)
st	Seudo triplete (espectro RMN)
d	Doblete (espectro RMN)

dd	Doblete de dobletes (espectro RMN)
m	Múltiples (espectro RMN)
q	Cuarteto (espectro RMN)
Fc/Fc ⁺	Ferroceno II/Ferroceno III
Ru/Ru ⁺	Rutenio II/Rutenio III
Ph	Fenilo
Et ₃ N	Trietilamina
AgOtf	Trifluorometanosulfonato de plata
dppe	1,2-bis(difenilfosfina)etano
KBr	Bromuro de Potasio
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
CDCl ₃	Clorometano deuterado
Bu ₄ NPF ₆	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
DMSO	Dimetilsulfóxido
t.a	Temperatura Ambiente

RESUMEN

Los complejos Organometálicos que posean actividad redox y que contengan enlaces o puentes con carbonos π -conjugado son de gran interés en la actualidad, ya que, constituyen un poderoso acercamiento a la fabricación de materiales inteligentes. Particularmente, cuando se usan para modificar superficies conductoras, se obtienen sistemas útiles para el almacenaje o transferencia de información ^[1]. Estas propiedades permiten el diseño de nuevos modelos moleculares para evaluar si se produce la comunicación electrónica entre el fragmento organometálico ^[2].

Uno de los primeros intentos en la construcción de sistemas bi-metálicos con propiedades redox unidos a través de enlaces conjugados y que exhiban almacenamiento de carga reversible a nivel molecular, han sido los complejos del tipo metal-alquinil pertenecientes al grupo 8 ^[3-4] (Figura 1).

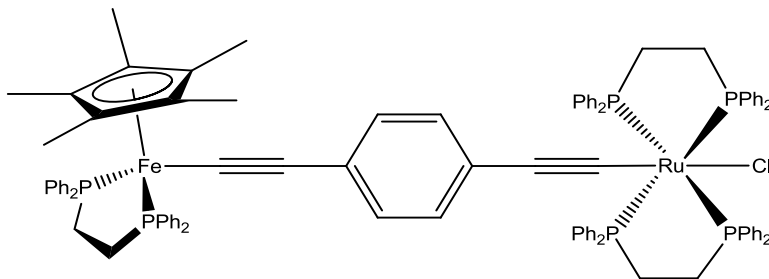


Figura 1. Complejo bi-metálico del tipo metal-alquinil.

La siguiente unidad de investigación se enmarca en el diseño y síntesis de nuevos compuestos Ferrocenil-alquinilrutenio y, asimismo, a modo de comparación, la síntesis de complejos Ferrocenil-alquinilnitro, con el fin de estudiar la comunicación electrónica entre los fragmentos organometálicos ferrocenilo, $\text{RuCl}(\text{dppe})_2$ y el grupo nitro a través de la conjugación cruzada dada por el puente arilpropenona. Las propiedades redox de todos los compuestos, fueron analizadas mediante el uso de la voltamperometría cíclica. Finalmente, se medirán sus propiedades ópticas a través de Uv-Visible.

ABSTRACT

Organometallic complexes having redox activity and containing links or bridges with π -conjugated carbon are of great current interest because, are a powerful approach to the manufacture of smart materials. Particularly when used to modify conductive surfaces, useful systems for storage or transfer of information ^[1] are obtained. These properties allow the design of new molecular models to evaluate whether the electronic communication between the organometallic fragment ^[2] occurs.

One of the first attempts to build bi-metal systems with redox properties connected to conjugated bonds exhibiting reversible charge storage at the molecular level, have been alkynyl metal-complex belonging to the 8-d transition metal group ^[3-4] (Figure 1).

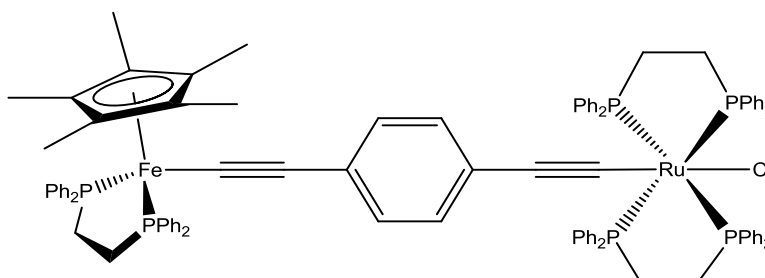


Figure 1. Bi-metal-alkynyl complex.

The following undergraduate thesis is framed by the design and synthesis of new ferrocenyl-alkynylruthenium compounds, likewise, for comparison, the synthesis of new ferrocenyl-alkynylnitro complex were obtained, in order to study the electronic communication between the following groups: i) ferrocenyl, ii) $\text{RuCl}(\text{dppe})_2$ organometallic fragments and iii) the nitro group, through cross-conjugation given by the arylpropenone bridge. The redox properties of all compounds were evaluated by cyclic voltammetry. Finally, its optical properties were also measured by UV-visible spectrum.

ÍNDICE

DIVULGACIÓN DE RESULTADOS Y FINANCIAMIENTO.	viii
ABREVIATURA DE SIGLAS.	x
RESUMEN.	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUCCIÓN.	1
1.1 Materiales Moleculares.	2
1.2 Ferroceno.	3
1.2.1 Historia del Ferroceno.	4
1.2.2 Propiedades electroquímicas del Ferroceno.	6
1.2.3 Aplicaciones.	7
1.3 Conjugación cruzada	8
1.4 Reacción de Sonogashira.	11
1.5 Reacción de obtención de viniliden	13
1.6 Voltamperometría cíclica	17
2. HIPÓTESIS.	18
3. OBJETIVOS.	19
3.1 Objetivo General.	19
3.2 Objetivo Específico.	20
4. PARTE EXPERIMENTAL.	21
4.1 Reactivos.	21
4.2 Materiales.	22
4.3 Técnicas Instrumentales.	23
4.4 Condiciones Generales de Reacción.	24
4.4.1 Espectroscopía infrarroja.	24
4.4.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.	24
4.4.3 Voltamperometría cíclica.	24
4.4.4 Espectroscopía Uv-Visible.	25

5.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	26
5.1	Síntesis de 1-[4'-etnilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona.	26
5.2	Síntesis de 3-[4'-etnilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona.	27
5.3	Síntesis de 1-(4((p-nitrofenil)etenil)fenil)-3-ferrocenil-2-propenona.	28
5.4	Síntesis de 3-(4((p-nitrofenil)-etnil)fenil)-1-ferrocenil-2-propenona.	29
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	30
6.1	Síntesis.	32
6.2	Caracterización espectroscópica.	42
6.3	Caracterización electroquímica	54
6.4	Espectroscopía Uv-visible.	57
7.	CONCLUSIONES.	58
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	61
9.	ANEXOS.	77

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Procedimientos que condujeron a la obtención del ferroceno de forma casual, a) Kealey y Pauson y b) Miller Tebboth y Tremaine.	3
Esquema 2. Acoplamiento cruzado de Sonogashira, catalizada por Paladio (0) y cocatalizada por sales de Cobre (I) .	9
Esquema 3. Reacción de Sonogashira, esquema general y mecanismo.	10
Esquema 4. Vías 1 y 2 propuestas para la formación de vinilidenos.	13
Esquema 5. Vía 3 propuesta para la formación de viniliden.	13
Esquema 6. Ruta sintética para los intermediarios 1-I y 2-I	30
Esquema 7. Ruta sintética para el compuesto (1) y (2)	31
Esquema 8. Ruta sintética para el compuestos (3) y (4)	32

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Complejo bi-metálico del tipo metal-alquínil.	xii
Figura 2. Primera estructura propuesta para el ferroceno.	4
Figura 3. Reacción de óxido-reducción para dicitlopentadienil-hierro(II) y [catión dicitlopentadienil-hierro(III)] (Fc/Fc ⁺)	5
Figura 4. Voltamperograma de Ferroceno en CH ₂ Cl ₂ /Bu ₄ NPF ₆	6
Figura 5. Compuestos que presentan conjugación cruzada.	8
Figura 6. Barrido de potencial para voltamperometría cíclica a 0.08 V/s.	14
Figura 7. Voltamperograma de una disolución 0.5 mM de [Fe(C ₅ H ₅) ₂] en disolvente acuoso. Área del electrodo = 2.54 mm ² . Velocidad de barrido= 100 mVs ⁻¹ .	15
Figura 8. Estructuras para los nuevos compuestos (1) y (2)	19
Figura 9. Estructuras para los nuevos compuestos (3) y (4)	20
Figura 10. Espectro IR para 1-(4'-etinilfenil)-3-ferrocenil-2-propenona , en pastilla de KBr.	33

- Figura 11.** Espectro IR de **1-[4'-etnilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona**, en pastilla de KBr. 34
- Figura 12.** Espectro IR de **3-[4'-etnilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona**, en pastilla de KBr. 34
- Figura 13.** Espectro IR de **1-(4((p-nitrofenil)etenil)fenil)-3-ferrocenil-2-propenona**, en pastilla de KBr. 35
- Figura 14.** Espectro IR de **3-(4((p-nitrofenil)-etnil)fenil)-1-ferrocenil-2-propenona**, en pastilla de KBr. 36
- Figura 15.** Espectro de ^1H -RMN para **1-[4'-etnilfenil-trans-cloro-1,2 bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona**, en CDCl_3 . 37
- Figura 16.** Espectro de ^1H -RMN para **3-[4'-etnilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona**, en CDCl_3 . 38
- Figura 17.** Espectro de ^{31}P -RMN para **1-[4'-etnilfenil-trans-cloro-1,2 bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona**, en CDCl_3 . 39
- Figura 18.** Espectro de ^{31}P -RMN para **3-[4'-etnilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona**, en CDCl_3 . 40

- Figura 19.** Espectro de ^1H -RMN para **1-(4((p-nitrofenil)etenil)fenil)-3-ferrocenil-2-propenona**, en CDCl_3 41
- Figura 20.** Espectro de ^1H -RMN para **3-(4((p-nitrofenil)etenil)fenil)-1-ferrocenil-2-propenona**, en CDCl_3 . 42
- Figura 21.** Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM del compuesto **(1)** con Bu_4NPF_6 como electrolito soporte en CH_2Cl_2 . Área del electrodo = 0.070686cm^2 . Velocidad de barrido = 100 mVs^{-1} . 43
- Figura 22.** Voltagrama cíclico de una disolución 0.1 mM de los compuestos **(1)**, **(3)**, **(4)** y **Fc**, con Bu_4NPF_6 en CH_2Cl_2 . Velocidad de barrido = 100 mVs^{-1} . 44
- Figura 23.** Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de los compuestos **(2)** y **2I** con Bu_4NPF_6 en CH_2Cl_2 . Velocidad de barrido = 100 mVs^{-1} . 45
- Figura 24.** Voltamperograma cíclico para el compuesto **(1)** mostrando el par redox de Fc/Fc^+ y para Ru/Ru^+ . Ventana de trabajo de 0 mV a 1800 mV. Velocidad de barrido = 100 mVs^{-1} . 46
- Figura 25.** Voltamperograma cíclico para el compuesto **(2)** mostrando el par redox de Fc/Fc^+ y para Ru/Ru^+ . Ventana de trabajo de 0 mV a 1800 mV. Velocidad de barrido = 100 mVs^{-1} . 47
- Figura 26.** Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de del compuesto **(1)** en CH_2Cl_2 , a diferentes velocidades de barrido. 48

Figura 27. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de del compuesto (3) en CH ₂ Cl ₂ , a diferentes velocidades de barrido.	49
Figura 28. Grafica del Log (i_p^{ox}) para el par redox de Fc /Fc ⁺ versus el Log (v) para los compuestos (1) y (3) .	51
Figura 29. Raíz de las velocidades de barrido ($v^{1/2}$) versus la corriente de pico (i_p) para el compuesto (1) .	53
Figura 30. Espectro UV-vis de una disolución $1,0 \times 10^{-5}$ de los compuestos (1) , (2) , (3) y (4) en CH ₂ Cl ₂ .	55
Figura 31. Espectro UV-Vis para la zona de transferencia de carga metal-ligando para el compuesto (1) en CH ₂ Cl ₂ y DMSO.	56
Figura 32. Espectro UV-Vis para la zona de transferencia de carga metal-ligando para el compuesto (3) en CH ₂ Cl ₂ y DMSO.	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Potenciales obtenidos para los compuestos Fc, (1), (2), 2-I, (3) y (4) en una ventana de trabajo de 0 mV a 1200 mV.	45
Tabla 2. Potenciales obtenidos para los voltamperogramas cíclicos de los compuestos (1) y (2) en una ventana de trabajo de 0 mV a 1800 mV.	47
Tabla 3. Datos de los barridos a diferentes velocidades, su raíz y la corriente de pico para el compuesto (1)	52
Tabla 4. Coeficiente de difusión para los compuestos sintetizados y Ferroceno libre	54
Tabla 5. Longitud de onda para las bandas asignadas de los compuestos (1), (2), 2I, (3) y (4).	56

ÍNDICE DE ANEXOS

- Figura 33.** Espectro IR de **1-[4'-etinilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona**, en pastilla de KBr. 62
- Figura 34.** Espectro IR de **3-[4'-etinilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona**, en pastilla de KBr. 62
- Figura 35.** Espectro IR de **1-(4((p-nitrofenil)etenil)fenil)-3-ferrocenil-2-propenona**, en pastilla de KBr. 63
- Figura 36.** Espectro IR de **3-(4((p-nitrofenil)-etinil)fenil)-1-ferrocenil-2-propenona**, en pastilla de KBr. 63
- Figura 37.** Espectro de ^1H -RMN para **1-[4'-etinilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona**, en CDCl_3 . 64
- Figura 38.** Espectro de ^1H -RMN para **3-[4'-etinilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona**, en CDCl_3 . 65
- Figura 39.** Espectro de ^{31}P -RMN para **1-[4'-etinilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona**, en CDCl_3 . 66

Figura 40. Espectro de ^{31}P -RMN para **3-[4'-etinilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona**, en CDCl_3 . 66

Figura 41. Espectro de ^1H -RMN para **1-(4((p-nitrofenil)etenil)fenil)-3-ferrocenil 2-propenona**, en CDCl_3 . 67

Figura 42. Espectro de ^1H -RMN para **3-(4((p-nitrofenil)-etinil)fenil)-1-ferrocenil 2-propenona**, en CDCl_3 . 67

Figura 43. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM del compuesto **(1)** con Bu_4NPF_6 en CH_2Cl_2 . Área del electrodo = 0.070686cm^2 . Velocidad de barrido = 100 mVs^{-1} . 68

Figura 44. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de los compuestos **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)** y **Fc** libre con Bu_4NPF_6 en CH_2Cl_2 . Destacando la señal del par redox Fc/Fc^+ . 68

Figura 45. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de los compuestos **(1)**, **(2)** y **2I** con Bu_4NPF_6 en CH_2Cl_2 . Velocidad de barrido = 100 mVs^{-1} . 69

Figura 46. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de los compuestos **(3)**, **(4)** y **Fc** libre, con Bu_4NPF_6 en CH_2Cl_2 . Destancando la señal del par redox Fc/Fc^+ . 69

Figura 47. Voltamperograma cíclico para el compuesto **(1)** mostrando el par redox de Fc/Fc^+ y para Ru/Ru^+ . Ventana de trabajo de 0 mV a 1800 mV. Velocidad de barrido= 100 mVs^{-1} . 70

Figura 48. Voltamperograma cíclico para el compuesto **(2)** mostrando el par redox de Fc/Fc⁺ y para Ru/Ru⁺. Ventana de trabajo de 0 mV a 1800 mV. Velocidad de barrido= 100 mVs⁻¹. 70

Figura 49. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de del compuesto **(1)** con Bu₄NPF₆ en CH₂Cl₂, a diferentes velocidades de barrido. 71

Figura 50. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de del compuesto **(2)** con Bu₄NPF₆ en CH₂Cl₂, a diferentes velocidades de barrido. 71

Figura 51. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de del compuesto **(3)** con Bu₄NPF₆ en CH₂Cl₂, a diferentes velocidades de barrido. 72

Figura 52. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de del compuesto **(4)** con Bu₄NPF₆ en CH₂Cl₂, a diferentes velocidades de barrido. 72

Figura 53. Raíz de las velocidades de barrido ($v^{1/2}$) versus la corriente de pico (i_p) para el compuesto **(1)**. 73

Figura 54. Raíz de las velocidades de barrido ($v^{1/2}$) versus la corriente de pico (i_p) para el compuesto **(2)**. 73

Figura 55. Raíz de las velocidades de barrido ($v^{1/2}$) versus la corriente de pico (i_p) para el compuesto **(3)**. 74

Figura 56. Raíz de las velocidades de barrido ($v^{1/2}$) versus la corriente de pico (i_p) para el compuesto (4) .	74
Figura 57. Espectro UV-vis de una disolución 0.01 mM de los compuestos (1) y (2) en CH_2Cl_2	75
Figura 58. Espectro UV-vis de una disolución 0.01 mM de los compuestos (3) y (4) en CH_2Cl_2	75
Figura 59. Espectro UV-vis de una disolución 0.01 mM del compuestos (1) en CH_2Cl_2	76
Figura 60. Espectro UV-vis de una disolución 0.01 mM del compuesto (2) en CH_2Cl_2	76
Figura 61. Espectro UV-vis de una disolución 0.01 mM del compuesto (3) en CH_2Cl_2	77
Figura 62. Espectro UV-vis de una disolución 0.01 mM del compuesto (4) en CH_2Cl_2 .	77

INTRODUCCIÓN

1.1. Materiales Moleculares

La química de los materiales ha tenido un rápido avance durante el siglo XX y el comienzo del XXI, esto se ve reflejado en la construcción de nuevos dispositivos electrónicos, con mayor capacidad de almacenamiento y velocidad de respuesta junto con la disminución del tamaño de dichos dispositivos ^[5] y ^[6].

El papel que pueden jugar los procesos redox, las propiedades magnéticas y la comunicación electrónica en los futuros dispositivos electrónicos moleculares es de gran importancia ya que permiten modelar la respuesta I-V (corriente – voltaje). Por este motivo, la presencia de grupos redox activos en dichos dispositivos se ve como la posibilidad de controlar propiedades a través de un electrodo o un campo magnético externo, abriendo una gran cantidad de oportunidades para la construcción de materiales moleculares con interesantes propiedades.

Dentro de la investigación de los materiales moleculares, una de las áreas más activas en los últimos años, es el estudio de las propiedades de complejos organometálicos, con el fin de dotar de sólidos cimientos a las posibles aplicaciones futuras de estos materiales. Las funciones que pueden desempeñar los centros metálicos y la interacción entre los centros metálicos y el fragmento orgánico en estos materiales, continua siendo objeto de estudio en diversos campos.

Por lo tanto, en este contexto los complejos organometálicos son una prometedora familia de compuestos con interesantes propiedades que hacen pensar que la química organometálica puede jugar un papel importante en el futuro de la ciencia de materiales y especialmente en la industria electrónica.

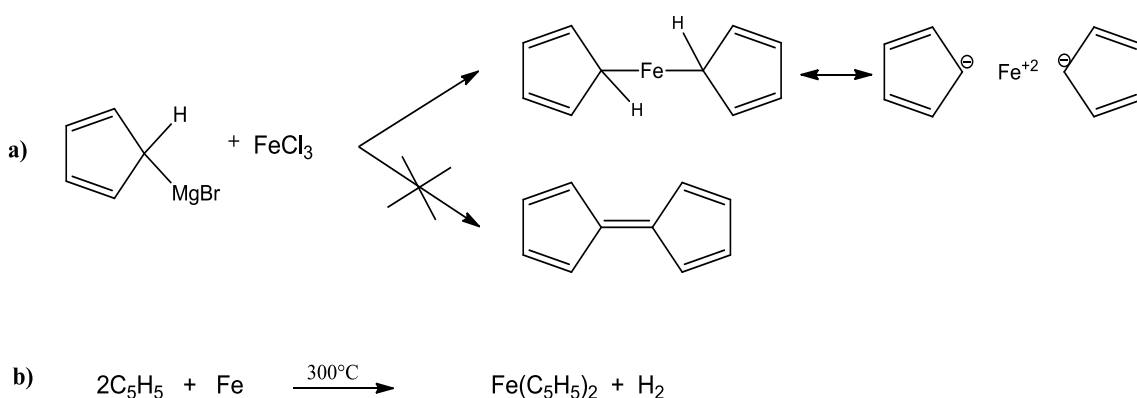
En los últimos 40 años ha resurgido un gran interés en el estudio de sistemas polimetálicos con grupos electroattractivos y particularmente en el análisis de las interacciones electrónicas entre los grupos redox. ^[5] y ^[7] Este interés se debe a varios motivos, entre ellos podemos destacar la posibilidad de modelar la interacción electrónica dentro de un sistema molecular. ^[6]

La siguiente unidad de investigación, contempla la síntesis de nuevos compuestos organometálicos que contienen a los fragmentos terminales ferrocenilo y rutenio, como así también al grupo nitro, como centros redox activos para así estudiar sus propiedades electroquímicas.

1.2. Ferroceno

1.2.1. Historia del Ferroceno

El descubrimiento del compuesto diciclopentadienilhierro a principios de los años cincuenta, marcó el inicio de una revolución en el campo de la química organometálica. Dos grupos de investigación independientes sintetizan el mismo producto por casualidad mientras estaban trabajando en otros campos de la química. El primero de ellos (*Kealey y Pauson*, Diciembre de 1951),^[8] tratando de obtener fulvaleno a partir del bromuro de ciclopentadienilmagnesio y de tricloruro de hierro, obtuvieron unos cristales de color naranja cuyo análisis elemental consistía en $C_{10}H_{10}Fe$ (Esquema 1). Al mismo tiempo, (*Miller Tebboth y Tremaine*, Enero 1952)^[9] trabajando en la síntesis de aminas obtienen el mismo compuesto por reacción directa de ciclopentadieno con hierro, en presencia de óxidos de aluminio, potasio o molibdeno a $300^{\circ}C$. Ambos grupos coincidían en que el producto obtenido era estable al aire, sublimable, con un punto de fusión de $173^{\circ}C$, muy soluble en disolventes orgánicos e insolubles en agua.



Esquema 1. Procedimientos que condujeron a la obtención del ferroceno de forma casual, **a)** Kealey y Pauson y **b)** Miller Tebboth y Tremaine.

La primera estructura propuesta para este compuesto consistía en dos anillos de ciclopentadienilo planos unidos a un átomo central de hierro destacando el carácter covalente (Figura 2). Había algunos hechos que no podían ser explicados considerando dos enlaces sigma en el compuesto $C_{10}H_{10}Fe$, por ejemplo las propiedades térmicas y químicas. Además el enlace sigma entre el fragmento metálico y el orgánico deberá ser relativamente inestable y la volatilidad observada no podrá ser consecuencia de una interacción iónica.

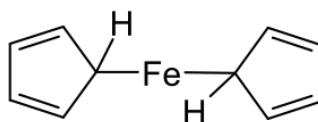


Figura 2. Primera estructura propuesta para el ferroceno.

En la Universidad de *Harvard*, *Wilkinson*, *Woodward*, utilizaron métodos químicos, físicos y espectroscópicos para determinar la estructura correcta del diciticlopentadienil-hierro, mientras que independientemente *Fischer* y *Pfab* utilizaban cristalografía de rayos-X sobre monocristal. *Wilkinson* advirtió que los diez Átomos de carbono debían contribuir del mismo modo al enlace con el hierro y en base a ello formula una estructura con dos anillos ciclopentadienilo paralelos y el Átomo de hierro en el centro de ambos como si fuera un “sandwich”. De este modo, el enlace parecía muy fuerte debido al solapamiento entre los orbitales *d* del metal, y los electrones π de los orbitales *p* del ciclopentadienilo. Para corroborar su hipótesis, se realizaron medidas de infrarrojo, ultravioleta, susceptibilidad magnética y medidas del momento dipolar, llegando a la conclusión de que existía un único tipo de enlace C-H, que el compuesto era diamagnético, sin electrones desapareados, y que el momento dipolar efectivo era cero. Esta información indicaba que la estructura tipo sándwich debía ser correcta. Unos meses más tarde los estudios cristalográficos de *Fischer* corroboraron la estructura propuesta. El descubrimiento y reconocimiento de este nuevo tipo de enlace entre fragmentos orgánicos insaturados y metales, marcó un hito en la química organometálica.

1.2.2. Propiedades electroquímicas del Ferroceno

Las razones de elegir el ferroceno para nuestros compuestos organometálicos, es porque se puede oxidar fácilmente para dar ferricinio [catión dicitlopentadienil-hierro(III)] de color rojo-sangre en disoluciones concentradas (Fc/Fc^+).

En la Figura 3 se esquematiza este proceso. La oxidación del ferroceno se puede conseguir de muchos modos: electroquímicamente, fotoquímicamente o por agentes oxidantes. La solubilidad del ferricinio depende del contraión utilizado siendo en cualquier caso mucho más insoluble que el ferroceno.

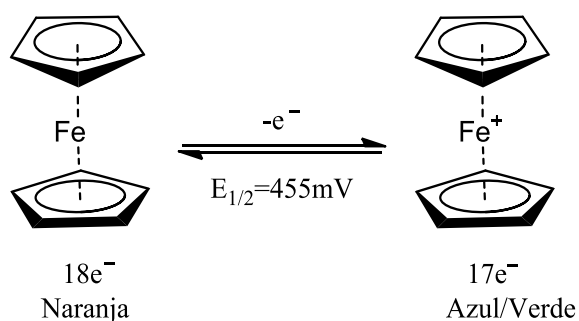


Figura 3. Reacción de óxido-reducción para dicitlopentadienil-hierro(II) y [catión dicitlopentadienil-hierro(III)] (Fc/Fc^+)

El voltamperograma del ferroceno muestra una única señal de oxidación en el barrido directo acompañada de la correspondiente señal de reducción en el barrido inverso, como se muestra en la Figura 4. La simetría de la señal obtenida, la independencia de los valores del potencial formal respecto de la velocidad de barrido y los valores de la relación de pico de la corriente de reducción y oxidación (i_p^{red}/i_p^{ox}) cercanos a la unidad, confirman la existencia de un proceso redox reversible. Sin embargo, la separación entre picos es mayor que el valor ideal de 60 mV característico de un proceso redox monoelectrónico completamente reversible. Este hecho puede atribuirse a diferentes factores: la

compensación incompleta de la resistencia de la disolución, la presencia del potencial de unión líquida y a un proceso de transferencia electrónico ligeramente lento.

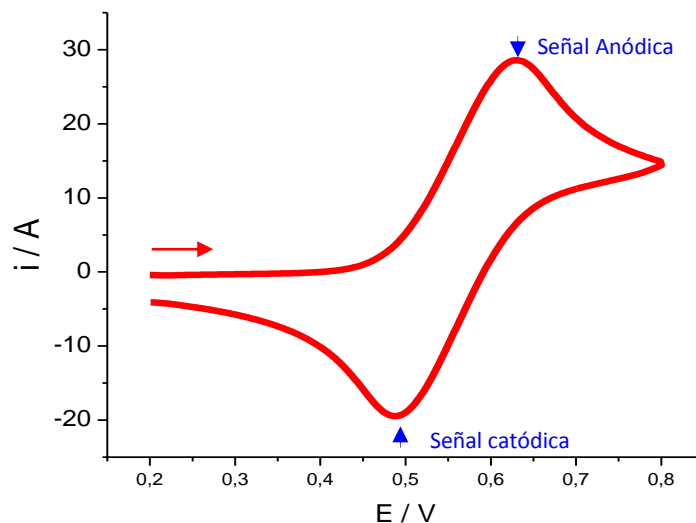


Figura 4. Voltamograma de Ferroceno en CH_2Cl_2/Bu_4NPF_6

Las sales de ferricinio son muy utilizadas como agentes oxidantes suaves de un electrón y el par redox ferroceno/ferricinio se utiliza como un estándar secundario en muchos estudios electroquímicos. Esta actividad redox ha desencadenado en la incorporación de ferroceno en muchos sistemas para que actúe como interruptor o receptor molecular. En algunos sistemas la conjugación puede afectar el potencial redox del ferroceno ofreciendo así la posibilidad de su aplicación en el campo de los sensores químicos y la electrónica molecular.

1.2.3. Aplicaciones

Sin duda alguna la importancia del ferroceno y sus derivados reside en la gran cantidad de aplicaciones que poseen. La estabilidad, sus propiedades físicas y químicas le otorgan unas características especiales que hacen muy factible su utilización en muchas áreas de la química. Las aplicaciones más importantes del ferroceno, son su utilización en el campo de la medicina, catálisis, síntesis asimétrica, el estudio de las propiedades de óptica no lineal, su utilización en el campo de los dendrímeros y por último lo que veremos en esta unidad de investigación, la interacción entre metales.

1.3. Conjugación cruzada

Un compuesto con conjugación cruzada puede ser definido como aquel que posee en su estructura tres grupos insaturados, de los cuales, dos de ellos no se conjugan entre sí, aunque están conjugados con un tercer centro insaturado. La palabra "conjugado" se utiliza para denotar un sistema de alternancia de enlaces simples y dobles. Por consiguiente, los dos centros por separado se conjugan con el tercero que a su vez están separados por dos enlaces sencillos "esenciales". Cada centro insaturado posee electrones $2n P\pi$, donde n es un número entero. En consecuencia, el par de electrones libres en un orbital $P\pi$ de un átomo de nitrógeno u oxígeno unido individualmente, es un centro isoelectrónico insaturado con el grupo vinil. Los compuestos **i** y **ii** que se muestran en la figura 5 pueden ser considerados como conjugación cruzada. ^[10]

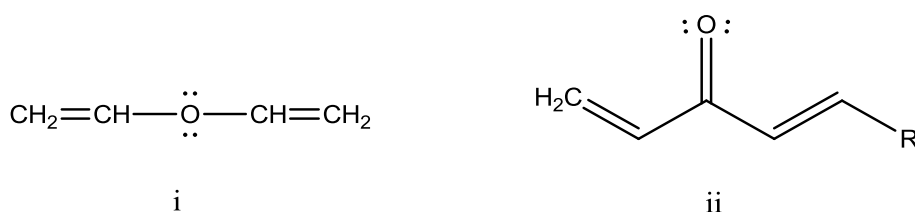
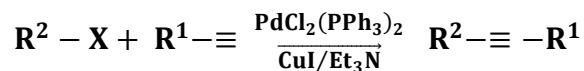


Figura 5. Compuestos que presentan conjugación cruzada.

1.4 Reacción de Sonogashira

La reacción de Sonogashira, es una reacción de acoplamiento cruzado entre un alquino terminal y un halogenuro de arilo o vinilo catalizada por Paladio (0) y cocatalizada por sales de Cobre (I), para formar un enlace C_(sp²) - C_(sp). Esta reacción, es la más conocida y usada para sintetizar fenilacetilenos (arilalquinos) y eninos conjugados.

Se describió, por primera vez en 1975,^[11] por el grupo de Kenkichi Sonogashira, de la Universidad de Osaka (Japón), como una variación del acoplamiento de Castro-Stephens, que ampliaba la versatilidad de la reacción y eliminaba los inconvenientes en la preparación del acetiluro de cobre (Esquema 2).



R¹ = aril, heteroaril

R² = aril, heteroaril, vinil

X = haluro, triflato

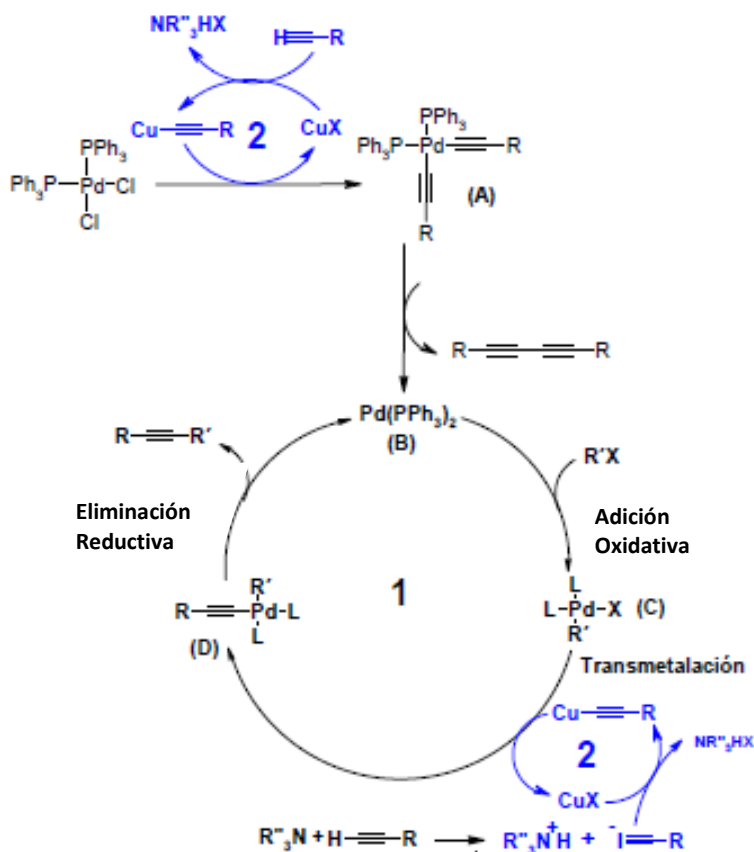
Esquema 2. Acoplamiento cruzado de Sonogashira, catalizada por Paladio (0) y cocatalizada por sales de Cobre (I)

La reacción de Sonogashira es muy versátil y se puede aplicar a un gran número de electrófilos siendo los derivados de vinilo más reactivos que los de arilo. El orden de reactividad del grupo saliente (X) está influenciado por la energía de disociación del enlace R-X (I⁻ > Otf⁻ > Br⁻ > Cl⁻), ya que el tipo de halógeno afecta la adición oxidativa del Pd⁰.

Así el enlace Ph-Cl tiene una energía de disociación de 96 kcal mol^{-1} comparados con las 81 kcal mol^{-1} para el PhBr y 65 kcal mol^{-1} para el PhI,^[12] siendo la reacción más favorable cuando RX se encuentra desactivado por grupos electroattractores.

La reacción de Sonogashira está basada en un proceso de transmetalación Cu/Pd en presencia de aminas, y presenta dos ciclos catalíticos denominados 1 y 2.

La especie de paladio catalíticamente activa (B), se genera por eliminación reductora del complejo de Pd (II) A, que se crea a partir de un precatalizador o precursor de Pd (II) (ciclo 2) y un acetiluro de cobre. El ciclo se completa con la secuencia: adición oxidante (para generar C), transmetalación (genera D) y eliminación reductora para dar el producto de reacción ciclo 1 (Esquema 3).

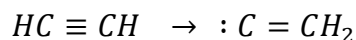


Esquema 3. Reacción de Sonogashira, esquema general y mecanismo.

La reacción de Sonogashira se lleva a cabo usualmente en disolventes orgánicos empleando una base en cantidad estequiométrica, cuya naturaleza tiene un papel crítico en la reacción ^[13], ya que permite atrapar el HX producido en la misma. Normalmente la velocidad de la reacción disminuye en el siguiente orden $\text{Bu}^n\text{NH}_2 > \text{Et}_3\text{N} > \text{Pr}^i_2\text{NH} > \text{Et}_2\text{NH} > \text{K}_2\text{CO}_3$.

1.4. Reacción de obtención de viniliden

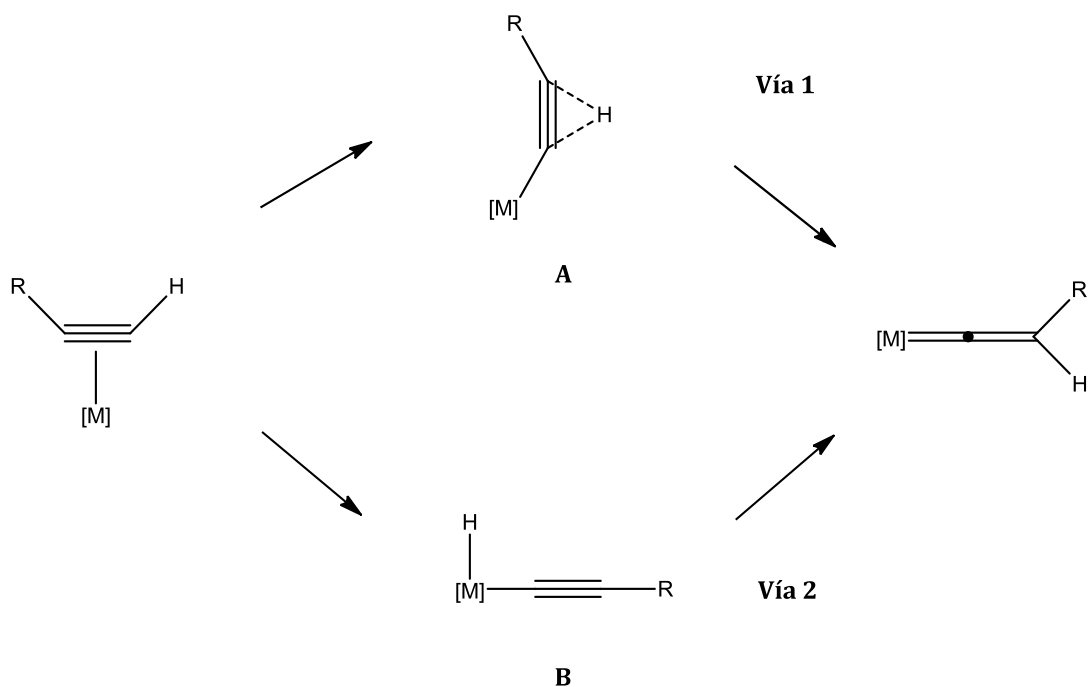
El viniliden, :C=CH_2 , es tautómero de alta energía del acetileno, $\text{HC}\equiv\text{CH}$, al que está relacionado con una migración 1,2-Hidrógeno.



El viniliden puede estabilizarse cuando se coordina con un metal de transición. ^[14-15] Aunque se conocen varios métodos para generar estos ligandos, lo más conveniente es usar fragmentos metálicos ricos en electrones para facilitar la conversión de alquinos terminales a sus formas isoméricas de viniliden.

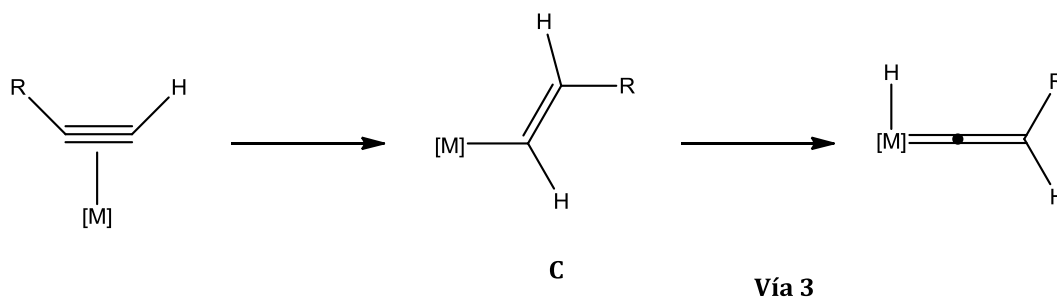
Existen tres vías por las cuales los compuestos metálicos pueden facilitar la conversión de alquinos en vinilidenos ^[16]. Un requisito fundamental para todos los mecanismos es la formación inicial de un alquino η^2 -coordinado. La siguiente etapa de la reacción depende de la naturaleza del ligando y el complejo metálico empleado.

En el caso de la vía 1, el ligando de viniliden está formado por la migración 1,2-hidrógeno a través del triple enlace, $\text{C}\equiv\text{C}$, de la especie **A**. Por otro lado la formación del ligando viniliden mediante la vía 2, se da a través del intermedio **B**, en el que se produce la adición-oxidativa del enlace C-H al centro metálico para dar un complejo de hidruro alquinilo: un 1,3-hidruro siendo resultado de la migración en la formación del viniliden. En general, la vía 2 se observa en el caso de muchos complejos metálicos ricos en electrones. De hecho, por la variación sutil de ligandos dentro de la esfera de coordinación de los complejos metálicos es posible alternar entre las dos vías propuestas. (Esquema 4).



Esquema 4. Vías 1 y 2 propuestas para la formación de vinilidenos.

La última vía para la obtención de ligandos de viniliden, es la vía 3, esta implica la intermediación de un ligando metal aquenilo que se puede obtener a través de la inserción de un alquino en un enlace hidruro de metal. ^[17] y ^[18] (Esquema 5).



Esquema 5. Vía 3 propuesta para la formación de viniliden.

1.6. Voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica es el método más difundido y quizás el más directo de todos los métodos electroquímicos utilizados.^[19] La voltamperometría cíclica consiste en la aplicación de un barrido de potencial a la celda electroquímica en condiciones estacionarias, es decir, aquellas en las que sin agitación se varía el potencial aplicado desde un valor inicial (E_i) hasta un vértice de potencial (E_v) seguido de un barrido inverso hasta llegar a un potencial final (E_f), el cual es normalmente idéntico al inicial (ver Figura 6). La corriente resultante (I) es monitoreada en función del potencial aplicado (E) para dar la curva i - E , la cual se denomina voltamperograma cíclico.

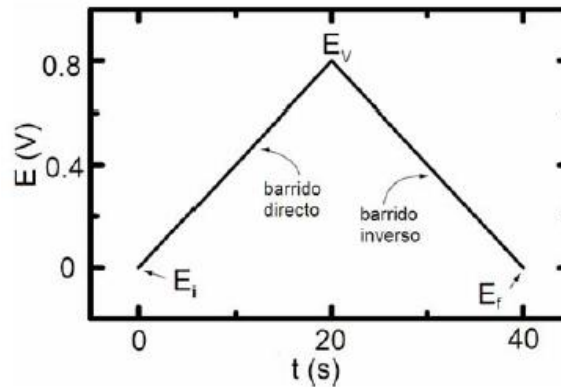


Figura 6. Barrido de potencial para voltamperometría cíclica a 80 mV/s.

Los procesos voltamperométricos en disolución están normalmente regidos por la difusión de las partículas hacia el electrodo. Éstos deben ser claramente diferenciados de los procesos debidos a fenómenos superficiales ocurridos sobre el electrodo. La Figura 7 muestra un voltamperograma cíclico para el $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, en disolvente acuoso. En este caso, tanto las formas reducida como oxidada son solubles en agua. El valor del potencial inicial es 200 mV, en el que no tiene lugar ningún proceso electroquímico y no existe otro tipo de corriente al comenzar el ciclo.

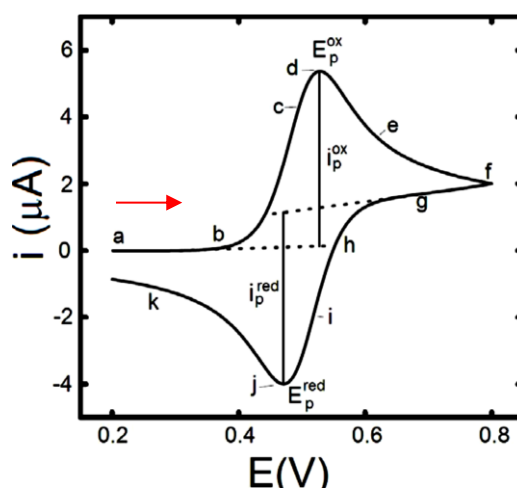
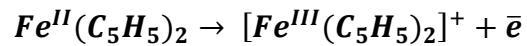
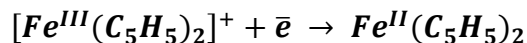


Figura 7. Voltamperograma de una disolución 0.5 mM de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ en disolvente acuoso. Área del electrodo = 2.54 mm². Velocidad de barrido= 100 mVs⁻¹.

El barrido inicial se realiza hacia potenciales positivos, de manera que el compuesto presente en disolución sea oxidado:



La corriente de oxidación se incrementa rápidamente en el barrido anódico (b hasta d), hasta que la concentración de $Fe^{II}(C_5H_5)_2$ en la superficie del electrodo es significativamente menor. Este hecho da lugar a la aparición de un máximo de corriente en E_p^{ox} (pico de oxidación). Posteriormente, se produce una disminución (d hasta g), ya que el proceso pasa a estar controlado por la velocidad de difusión del ferroceno desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo. Al invertir la dirección del barrido, la corriente de oxidación todavía fluye, y al llegar al potencial necesario, la especie formada en la oxidación $[Fe^{III}(C_5H_5)_2]^+$, es reducida de nuevo con lo que se observan corrientes debidas a la reducción.



De nuevo, la corriente se incrementa rápidamente (i hasta k) para dar un valor máximo de E_p^{red} (pico de reducción). A medida que transcurre la reducción, la concentración de $[Fe^{III}(C_5H_5)_2]^+$ se agota en la superficie del electrodo, y nuevamente se observa una disminución de intensidad de corriente, debida al control difusivo del proceso (j hasta k).

Para los procesos reversibles (el equilibrio se establece en la escala de tiempos del experimento), el potencial formal de reducción E_0' tiene un valor aproximado al del valor medio de los dos potenciales de pico:

$$E_0' = \frac{E_p^{ox} + E_p^{red}}{2} \approx E_{1/2}$$

La separación entre los picos de potencial (E_p^{ox} y E_p^{red}) está relacionada con el número de electrones (n) transferidos en la reacción electrónica ^[19]:

$$\Delta E_p = E_p^{ox} - E_p^{red} \cong \frac{0,059}{n}$$

La transferencia de electrones lenta (irreversibilidad) o la resistencia no compensada (caída óhmica), provocan que ΔE_p (diferencia de pico de potencial) aumente. Los valores de i_p^{red} (pico de corriente de reducción) e i_p^{ox} (pico de corriente de oxidación) deberían ser idénticos para un par reversible. La irreversibilidad química, en la que una reacción química es acoplada al proceso electroquímico, causa desviaciones de la unidad respecto a la relación i_p^{red} / i_p^{ox} , lo que puede servir como valiosa información a la hora de caracterizar un proceso electroquímico. Cuanto más irreversible se presenta un sistema, mayor es esta desviación, llegando a desaparecer el pico inverso en el proceso para los casos totalmente irreversibles. ^[19]

2. HIPÓTESIS

El entendimiento de las propiedades electrónicas de las nuevas ferrocenil-alquinilrutenio y ferrocenil-alquinilnitro permitirá obtener nuevos materiales con usos específicos. Por lo tanto, la hipótesis que satisface al presente proyecto es:

- Teniendo en cuenta que los fragmentos organometálicos, $Cp^*Fe(dppe)$ y $Ru(dppe)_2$, presentan buena comunicación electrónica cuando están conectados por un puente π -conjugado, es de esperar que la conjugación cruzada también permita dicha comunicación entre los fragmentos terminales electroactivos ferrocenilo, $RuCl(dppe)_2$ y el grupo nitro.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nuevos complejos Ferrocenil-alquinilrutenio y Ferrocenil-alquinilnitro, con el fin de estudiar sus propiedades electrónicas y ópticas, mediante voltamperometría cíclica y espectroscopía de Uv-visible, respectivamente.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nuevos complejos Ferrocenil-RuCl (dppe)₂ del tipo Fc-CH=CH-CO-C₆H₄-C≡C-[Ru] **(1)** y Fc-CO-CH=CH-C₆H₄-C≡C-[Ru] **(2)**; [Ru]: trans-(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)₂RuCl.

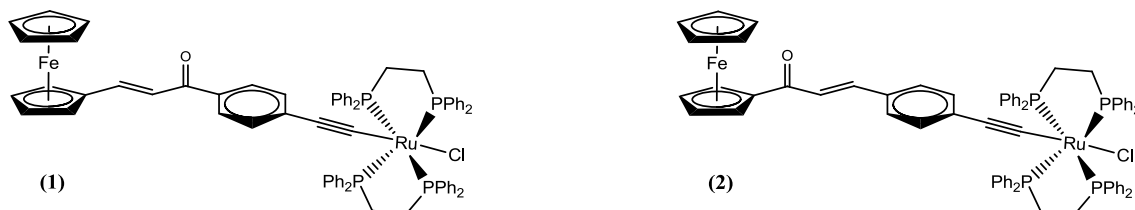


Figura 8. Estructuras para los nuevos compuestos **(1)** y **(2)**

- Sintetizar nuevos complejos Ferrocenil-NO₂ del tipo
Fc-CH=CH-CO-C₆H₄-C≡C-C₆H₄-NO₂ **(3)** y
Fc-CO-CH=CH-C₆H₄-C≡C-C₆H₄-NO₂ **(4)**

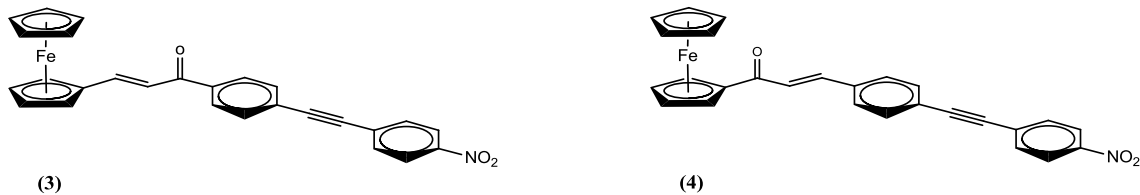


Figura 9. Estructuras para los nuevos compuestos **(1)** y **(2)**

- Caracterizar todas las estructuras obtenidas mediante espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear de ¹H y para los compuestos **(1)** y **(2)** resonancia magnética nuclear ³¹P.
- Estudiar la comunicación electrónica entre los fragmentos terminales mediante voltamperometría cíclica.
- Evaluar el comportamiento electroquímico, mediante voltamperometría cíclica.
- Estudiar las propiedades ópticas mediante espectroscopía de Uv-visible.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos

- Yoduro de cobre (I), CuI, 98%, MM: 190,45 g/mol, Merck
- Cloruro de bis(trifenilfosfina)-paladio (II), Pd₂Cl₂(PPh₃)₂, 99.9%, MM:701,90 g/mol, Merck
- Trietilamina, Et₃N, 99%, MM: 101,19 g/mol, Merck
- Diclorometano, CH₂Cl₂, 99,8%, MM:84,93 g/mol, J.T.Baker
- Cloroformo deuterado, CDCl₃, 99,8%, MM:120,39 g/mol, Aldrich
- Ferroceno, (C₅H₅)₂Fe, 98%, MM: 186,04 g/mol, Aldrich
- Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio, Bu₄NPF₆, 98%, MM: 387,44 g/mol, Aldrich
- 1-Iodo-4-nitrobenceno, C₆H₄INO₂, 98%, MM: 249.01 g/mol, Aldrich
- Bromuro de potasio anhidro, KBr, 98 %,MM:119.01 g/mol
- *Trans*-dicloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio, MM:970,54 g/mol ^[20]
- 1-(4'-etnilfenil)-3-ferrocenil-2-propenona, MM: 340,20 g/mol ^[21]
- 3-(4'-etnilfenil)-1-ferrocenil-2-propenona, MM: 340,20 g/mol ^[21]

4.2. Materiales

- Pesa sales
- Espátula
- Tubo Schlenck
- Cánula
- Placa calefactora
- Línea de vacío
- Agitador magnético
- Soporte universal
- Columna cromatográfica
- Columna flash Celite
- Vasos precipitados de 100 mL
- Matraces Erlenmeyer
- Balón de fondo redondo

4.3. Técnicas Instrumentales.

- FT-IR spectrometer 0,5 Spectrum Two Perkin Elmer



- RMN Bruker 400 Ultrashield, Avance 400



- Potenciostato Electrochemical Analyzer, CHI 620E



- Espectrofotómetro Uv-visible Analytik Jena Specord s600



4.4. Condiciones Generales de Reacción.

4.4.1. Espectroscopía infrarroja

Se utilizó un espectrofotómetro FT-IR spectrometer 0,5 Spectrum Two Perkin-Elmer, en pastillas de KBr con los distintos compuestos sintetizados.

4.4.2. Espectroscopía de Resonancia magnética nuclear

Los espectros de ^1H -RMN y ^{31}P -RMN (400 MHz) de los compuestos correspondientes, se realizaron en el espectrómetro RMN Bruker 400 Ultrashield, Avance 400. Para esta medición se prepararon soluciones con 10 mg en 0,7mL de cloroformo deuterado de cada compuesto en estudio.

4.4.3. Voltamperometría cíclica

Las mediciones se realizaron en un Potencióstato, CHI620E, Electrochemical Analyzer, con soluciones de concentración $1,0 \times 10^{-3}$ M en diclorometano (CH_2Cl_2) para cada compuesto sintetizado, usando un sistema de 3 electrodos: como electrodo auxiliar un alambre de platino, Pt, un electrodo de referencia de Ag/AgCl (saturado en solución de KCl 1,0 M), y el electrodo de trabajo de carbono vítreo (CGE *Carbon Glassy Electrode*). Usando como electrolito soporte una solución 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio, Bu_4NPF_6 , en diclorometano y medidos a diferentes velocidades de barrido en un rango de $0,075$ a $1,5 \text{ Vs}^{-1}$ para todos los compuestos.

4.4.4. Espectroscopía de Uv-Visible

Todas las mediciones fueron realizadas usando una concentración $1,0 \times 10^{-5}$ M de cada uno de los compuestos obtenidos, utilizando como disolvente diclorometano, en un espectrofotómetro UV-Vis Analytik Jena Specord s600.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

5.1. Síntesis de 1-[4'-etinilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona (1)



MM: 1274,319 g/mol

En un tubo Schlenck se hizo reaccionar 318,7 mg del complejo pentacoordinado *Trans*-[RuCl(dppe)₂]⁺Ot⁻ (0,2939 mmol, MM: 1084,2 g/mol) con 100 mg del compuesto precursor **1-Fc** (0,2939 mmol, MM: 340,2 g/mol, en 15 mL CH₂Cl₂ seco, bajo atmósfera inerte. La mezcla fue agitada durante toda la noche para dar el intermediario **1-I**, el cual no fue aislado. Pasado el tiempo de reacción, la mezcla fue concentrada y nuevamente disuelta en 15 mL de CH₂Cl₂, la desprotonación de este intermediario se realiza mediante 0,2 mL de Et₃N (1,176x10⁻³mmol, MM: 101,19g/mol, ρ: 0,726 g/ml). La mezcla fue agitada durante 3 horas para dar el compuesto objetivo **(1)**. La solución fue concentrada a sequedad y purificada a través de cromatografía en sílica gel, usando como solvente una mezcla de acetato de etilo/ hexano 3:10. La fracción que contenía al compuesto de interés fue concentrada en rotavapor dando un sólido cristalino color naranja. 90,1 mg (rendimiento: 24,06%). IR (KBr) cm⁻¹: 2060 (-C≡C-), 1651 (C=O), 1591 (-C=C-). ¹H-RMN: δH ppm (400 MHz, CDCl₃): 2,6 (sa, 8H, PCH₂), 4,12 (s, 5H, C₅H₅); 4,41 (s, 2H, C₅H₄); 4,56 (s, 2H, C₅H₄), 6,53 (d, 2H, C₆H₄), 6,86 (t, 10H, C₆H₅), 6,97 (t, 10H, C₆H₅), 7,11 (d, 1H, 15 Hz, =CH), 7,24 (sd, 10H, C₆H₅), 7,34 (sd, sd, 10H, C₆H₅), 7,62 (d, 1H, 15 Hz, =CH), 7,69 (d, 2H, C₆H₄). ³¹P-RMN (121 MHz, CDCl₃): 49,31 (s, 4P, PPh₂). Uv-vis: λ [nm]; (log ξ): 447 (4,33), 327 (4,31), 226 (4,76).

5.2. Síntesis de 3-[4'-etinilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona (**2**)



MM: 1274,319 g/mol

En un tubo Schlenck se hizo reaccionar 318,7 mg del complejo pentacoordinado *Trans*-[RuCl(dppe)₂]⁺Otf⁻ (0,2939 mmol) con 100 mg del compuesto precursor **2-Fc** (0,2939 mmol) en 15 mL CH₂Cl₂ seco, bajo atmósfera inerte. La mezcla fue agitada durante toda la noche para dar el intermediario **2-I**, el cual no fue aislado. Pasado el tiempo de reacción, la mezcla fue concentrada y nuevamente disuelta en 15 mL de CH₂Cl₂, la desprotonación de este intermediario se realiza mediante 0,2 mL de Et₃N (1,176x10⁻³mmol). La mezcla fue agitada durante 3 horas para dar el compuesto objetivo (**2**). La solución fue concentrada a sequedad y purificada a través de cromatografía en sílica gel, usando como solvente una mezcla de acetato de etilo/ hexano 3:10. La fracción que contenía al compuesto de interés fue concentrada en rotavapor dando un sólido cristalino color naranja. 22,57 mg (rendimiento: 14,04%). IR (KBr) cm⁻¹: 2061 (-C≡C-), 1652 (C=O), 1580 (-C=C-). ¹H-RMN: δH ppm (400 MHz, CDCl₃): 2,63 (sa, 8H, PCH₂), 4,16 (s, 5H, C₅H₅); 4,51 (s, 2H, C₅H₄); 4,86 (s, 2H, C₅H₄), 6,56 (d, 2H, C₆H₄), 6,93 (st, 20H, C₆H₅), 7,19 (sd, 20H, C₆H₅), 7,33 (d, 3H, C₆H₄ y =CH), 7,71 (d, 1H, J= 15 Hz, =CH). ³¹P-RMN (121 MHz, CDCl₃): 48,29 (s, 4P, PPh₂). Uv-vis: λ [nm]; (log ξ): 454 (4,18), 398 (4,22), 226 (4,79).

5.3. Síntesis de 1-(4((p-nitrofenil)etenil)fenil)-3-ferrocenil-2-propenona (3)

C₂₇H₁₉N₃OFe

MM: 461,290 g/mol

En un tubo Schlenck se mezclaron 5,50 mg CuI (0,029 mmol, 10%; MM: 190 g/mol), 10,3 mg Pd(Cl)₂(PPh₃)₂ (0,015 mmol, 5%; MM: 702 g/mol) , 10 mL Et₃N, 20 mL THF, 100 mg de **1-Fc** y 73,2 mg 1-londo-4-nitrobenceno (2,94 mmol, MM: 395,05 g/mol) , en atmósfera inerte. La mezcla fue agitada durante toda la noche a temperatura ambiente. Pasado el tiempo de reacción, la mezcla fue concentrada a sequedad, redisuelta en CH₂Cl₂ y luego filtrada a través de una columna flash de Celite[®]. La solución fue concentrada y purificada a través de cromatografía en sílica gel usando como solvente una mezcla de acetato de etilo/ hexano 3:10. La fracción que contenía al compuesto de interés fue concentrada en rota vapor dando un sólido lila. 68,3 mg (rendimiento: 50,4%). IR (KBr) cm⁻¹: 2216 (-C≡C-), 1653 (C=O), 1603 (-C=C-), 1582 (-C=C-). ¹H-RMN: δH ppm (400 MHz, CDCl₃): 4,13 (s, 5H, C₅H₅); 4,45 (s, 2H, C₅H₄); 4,54 (s, 2H, C₅H₄), 7,05 (d, 1H, J= 15,3 Hz, =CH), 7,62 (d, 1H, J= 15,0 Hz, =CH), 7,65 (sd, 3H, C₆H₄), 7,91 (t, 3H, C₆H₄), 8,2 (d, 2H, C₆H₄). Uv-vis: λ [nm]; (log ξ): 519 (3,72), 344 (4,73).

5.4. Síntesis de 3-(4((p-nitrofenil)-etnil)fenil)-1-ferrocenil-2-propenona (4)



MM: 461,290 g/mol

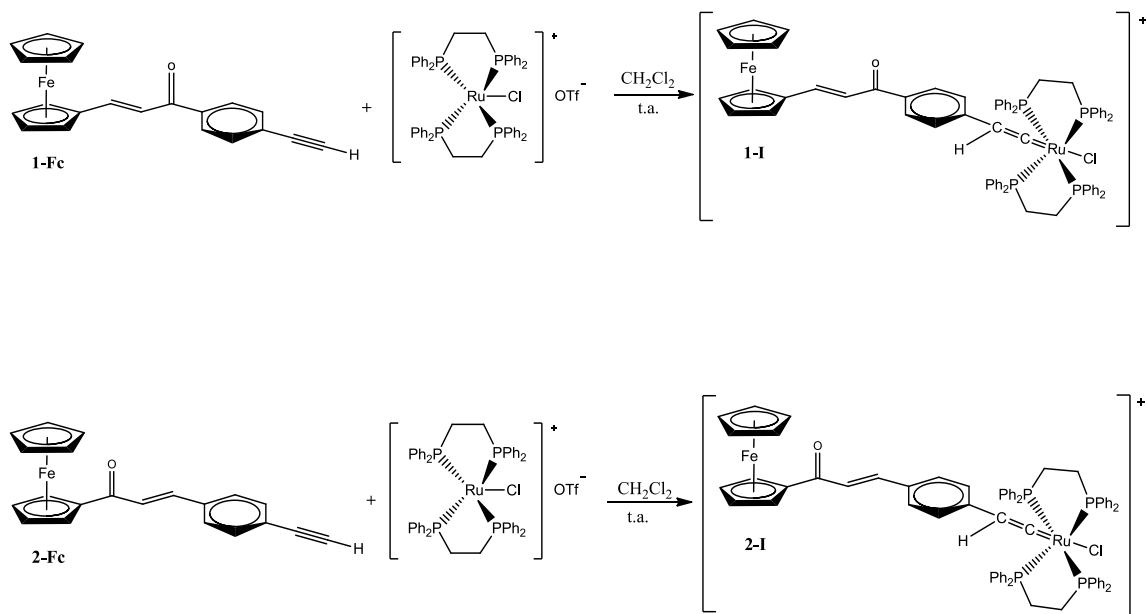
En un tubo Schlenck se mezclaron 5,50 mg CuI (0,029 mmol, 10%; MM: 190 g/mol), 10,3 mg Pd(Cl)₂(PPh₃)₂ (0,015 mmol, 5%; MM: 702 g/mol) , 10 mL Et₃N, 20 mL THF, 100 mg de **1-Fc** y 73,2 mg 1-londo-4-nitrobenceno (2,94 mmol, MM: 395,05 g/mol), en atmósfera inerte. La mezcla fue agitada durante toda la noche a temperatura ambiente. Pasado el tiempo de reacción, la mezcla fue concentrada a sequedad, redisuelta en CH₂Cl₂ y luego filtrada a través de una columna flash de Celite[®]. La solución fue concentrada y purificada a través de cromatografía en sílica gel usando como solvente una mezcla de acetato de etilo/ hexano 3:10. La fracción que contenía al compuesto de interés fue concentrada en rota vapor dando un sólido rosa. 42,01 mg (rendimiento: 30,98%). IR (KBr) cm⁻¹: 2216 (-C≡C-), 1652 (C=O), 1596(-C=C-). ¹H-RMN: δH ppm (400 MHz, CDCl₃): 4,14 (st, 5H, C₅H₅); 4,57 (sd, 2H, C₅H₄); 4,87 (sd, 2H, C₅H₄), 7,07 (d, 1H, J= 15,6 Hz, =CH), 7,50 (dd, 2H, C₆H₄), 7,69 (d, 1H, J= 15,42 Hz, =CH), 7,90 (q, 6H, C₆H₄). Uv-vis: λ [nm]; (log ξ): 505 (3,28), 377 (3,58), 302 (4,25).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.1 Síntesis.

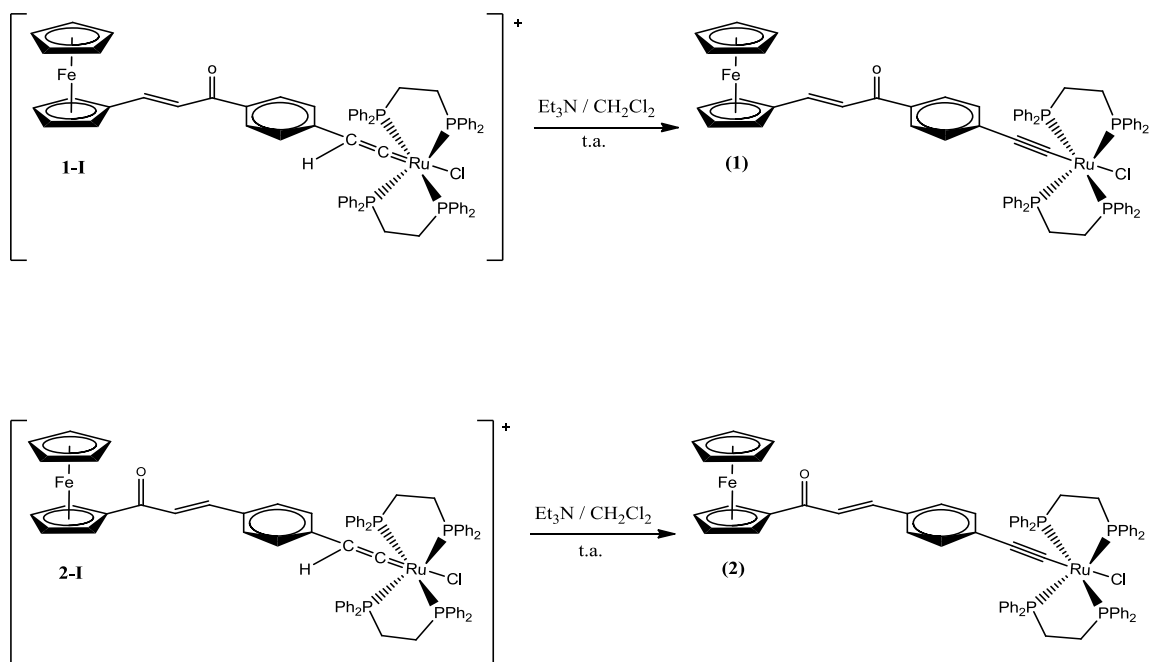
La obtención de los nuevos compuestos **(1)**, **(2)**, **(3)** y **(4)**, se llevó a cabo mediante dos rutas sintéticas diferentes.

En una primera etapa para la obtención de **(1)** y **(2)**, se hizo reaccionar el complejo precursor pentacoordinado $Trans-[RuCl(dppe)_2]^+ OTf^-$ obtenido de acuerdo a una metodología descrita en la literatura ^[20], con los nuevos compuestos **1-Fc** y **2-Fc** sintetizados previamente en nuestro laboratorio ^[21], dando los intermediarios **1-I** y **2-I**, respectivamente los cuales no fueron aislados. (Esquema 6)



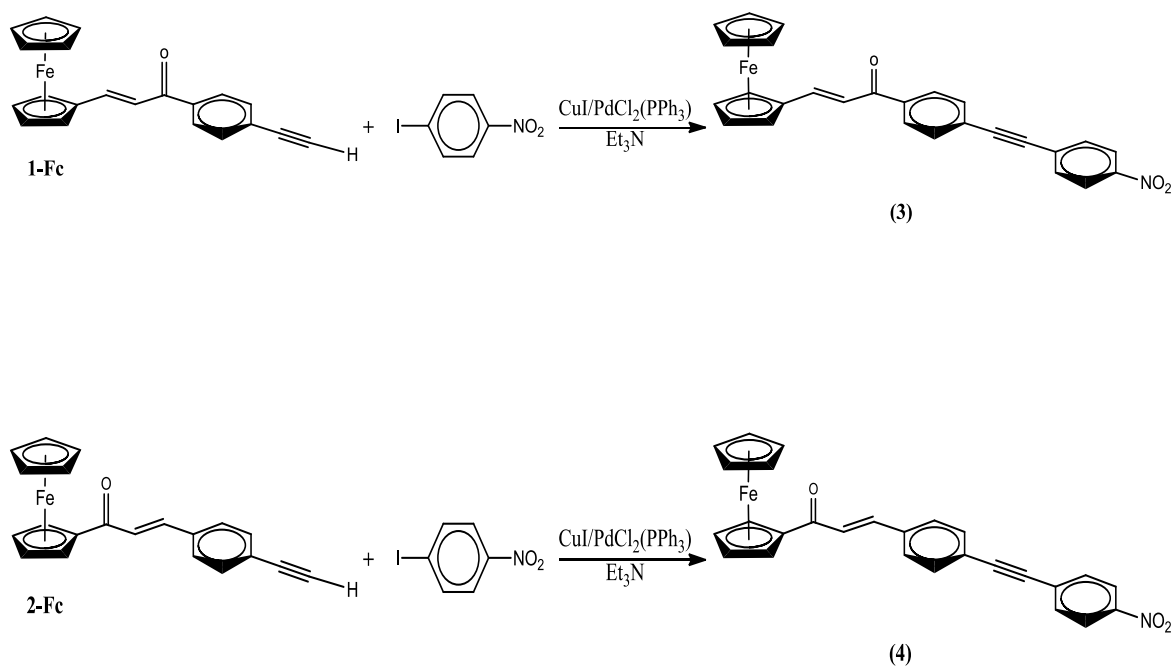
Esquema 6. Ruta sintética para los compuestos intermediarios **1-I** y **2-I**

Posteriormente, la desprotonación de estos intermediarios mediante trietilamina, dio paso a la obtención de los compuestos objetivos (Esquema 7)



Esquema 7. Ruta sintética para el compuesto (1) y (2)

Por otro lado, para la obtención de los compuestos **(3)** y **(4)** se hizo uso de la reacción de acoplamiento carbono-carbono de Sonogashira entre los precursores **1-Fc** y **2-Fc** con el compuesto comercial p-iodonitrobenceno (ver Esquema 8).



Esquema 8. Ruta sintética para el compuestos **(3)** y **(4)**

6.2 Caracterización Espectroscópica.

En el espectro infrarrojo para los compuesto **(1)** y **(2)**, se observa una desaparición de la banda, a 3200cm^{-1} , la cual corresponde a la vibraciones *stretching* -C-H , del fragmento etinil ($\text{C}\equiv\text{C-H}$) pertenecientes a los compuestos de partida **1Fc** y **2Fc** (Figura 10). Asimismo, se observa un aumento en la intensidad de la banda de vibraciones *stretching* $\text{-C}\equiv\text{C-}$ a 2060cm^{-1} indicativo de la asimetría que se produce cuando se da la unión C-Ru en los compuestos **(1)** y **(2)**. A aproximadamente 1650cm^{-1} se observa la banda que pertenece a la vibración *stretching* del grupo carbonilo. Además en el rango de 1580cm^{-1} y 1590cm^{-1} una banda correspondiente a las vibraciones -C=C- , tanto de la unidad 2-propenona, como de los grupos arenos. (Figuras 11 y 12).

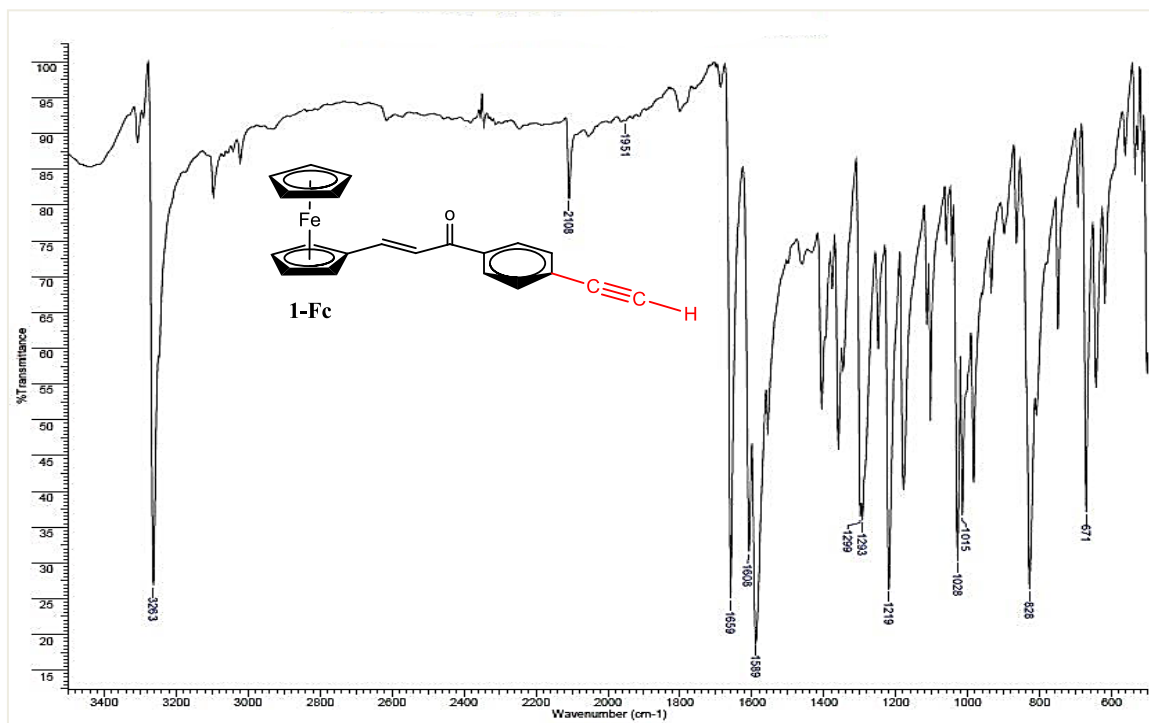


Figura 10. Espectro IR para 1-(4'-etinilfenil)-3-ferrocenil-2-propenona, en pastilla de KBr.

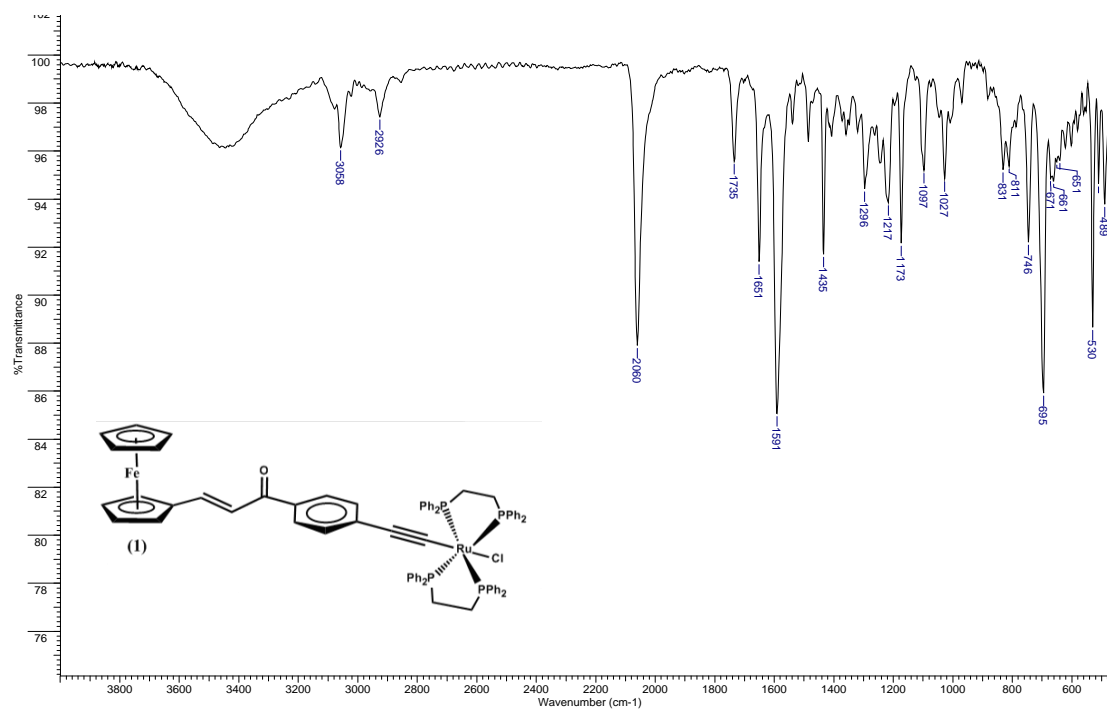


Figura 11. Espectro IR de 1-[4'-etilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona , en pastilla de KBr.

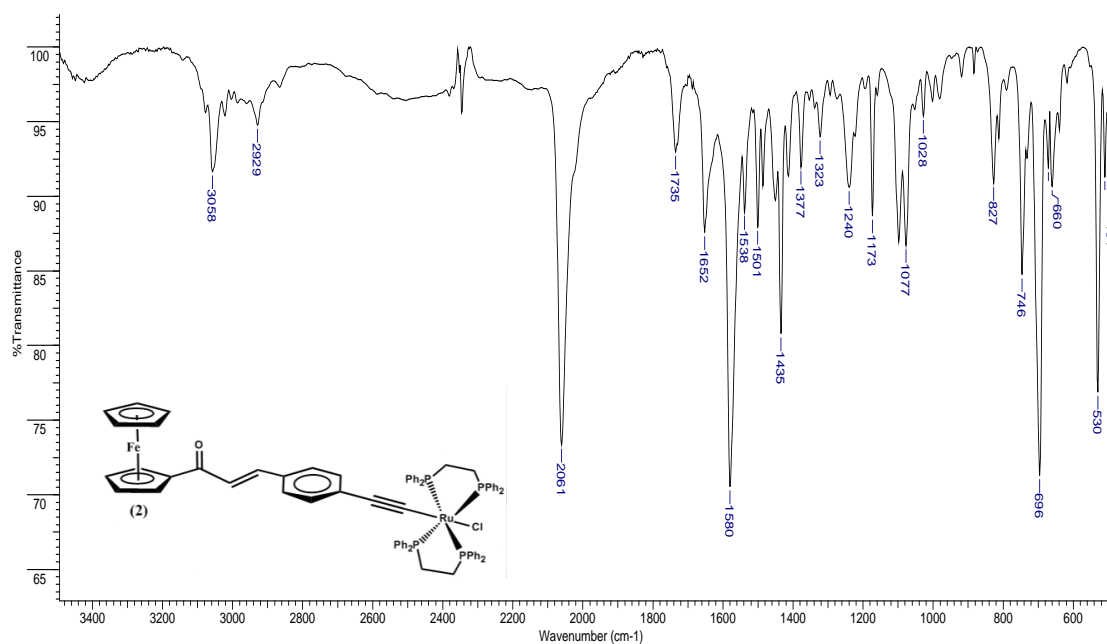


Figura 12. Espectro IR de 3-[4'-etilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona , en pastilla de KBr.

En los espectros infrarrojos para los compuestos **(3)** y **(4)** se pueden observar la desaparición de la banda, corresponde a la vibraciones *stretching* -C-H, del compuesto de partida, al igual que en sus análogos **(1)** y **(2)**. Asimismo se observa una disminución en la intensidad de la banda de vibraciones *stretching* -C≡C- a 2216cm^{-1} indicativo de la simetría que se produce en el fragmento cuando se da la unión -C≡C-. Además, a $1652\text{-}1653\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, se observa la banda que pertenece a la vibración *stretching* del grupo carbonilo. Así mismo, para el compuesto **(3)** se observa en el rango de $1603\text{-}1582\text{ cm}^{-1}$ dos bandas correspondientes a las vibraciones -C=C-, tanto de la unidad 2-propenona, como de los grupos arenos, sin embargo para el compuesto **(4)** solo se observa una banda a 1596 cm^{-1} para estas vibraciones. (Figuras 13 y 14).

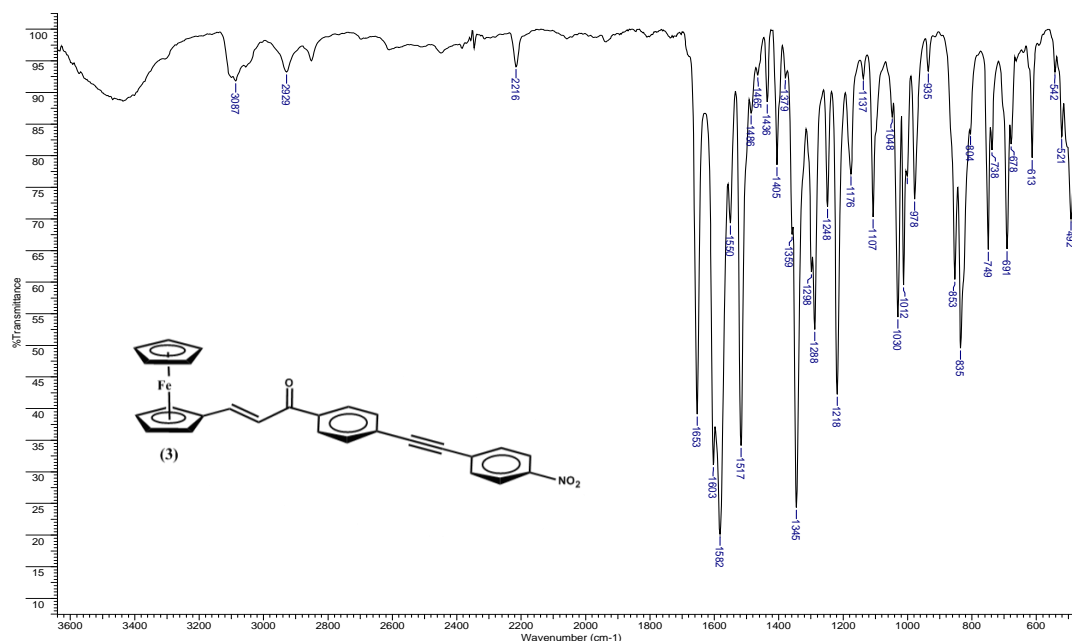


Figura 13. Espectro IR de 1-(4((p-nitrofenil)etenil)fenil)-3-ferrocenil-2-propenona, en pastilla de KBr.

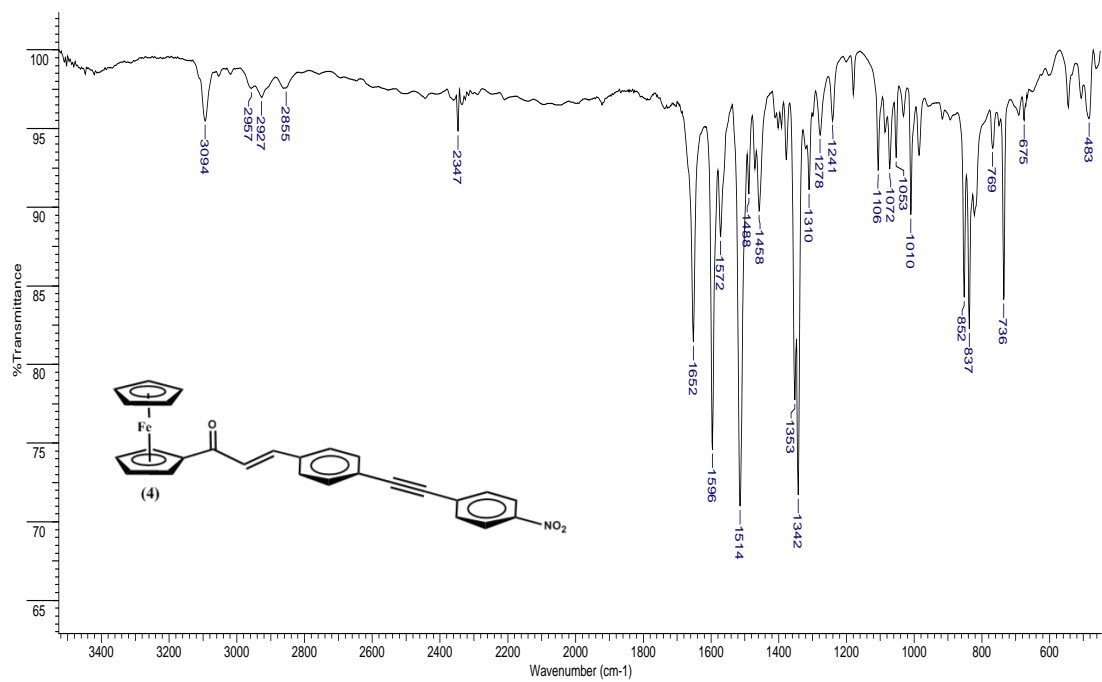


Figura 14. Espectro IR de 3-(4((p-nitrofenil)-etnil)fenil)-1-ferrocenil-2-propenona, en pastilla de KBr.

Para las espectroscopías de ^1H -RMN y ^{31}P -RMN se observan las señales esperadas para estos tipos de compuestos.

La espectroscopía de ^1H -RMN de los compuestos **(1)** y **(2)** muestra tres zonas de señales características: a aproximadamente 2,6 ppm se observa un singlete ancho correspondiente a los 8 hidrógenos para etano del complejo de Rutenio. En una segunda zona en un rango de 4,12 a 4,16 ppm se observa un singlete correspondiente a los protones de anillo C_5H_5 y en un rango de 4,41 - 4,51 y 4,56 - 4,86 ppm dos singletes correspondientes a los protones del anillo C_5H_4 . Para la última zona, a más bajo campo se observan las señales para los protones de las fosfinas (en un rango de 6,86 - 7,34 ppm), los dobles enlaces (en un rango de 7,11 - 7,71 ppm) y los grupos arenos (en un rango de 6,53 - 7,69 ppm). (Figura 15 y 16).

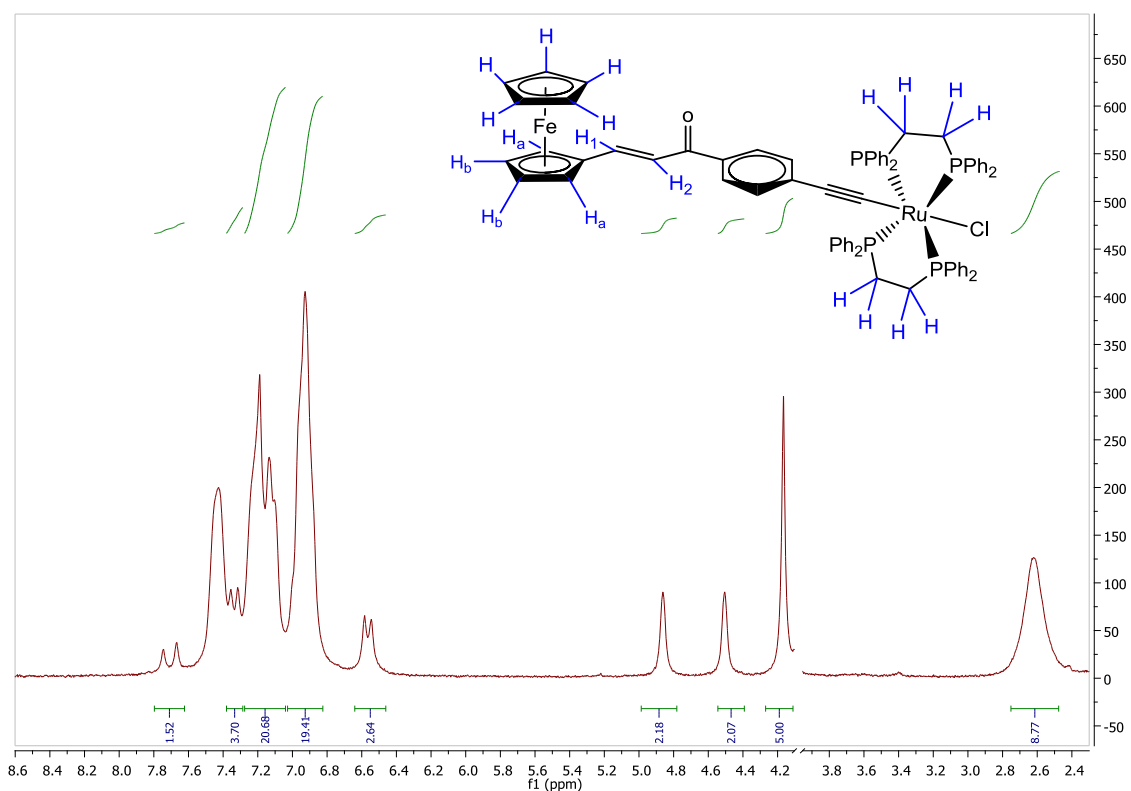


Figura 15. Espectro de ^1H -RMN para 1-[4'-etnilfenil-trans-cloro-1,2 bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona, en CDCl_3 .

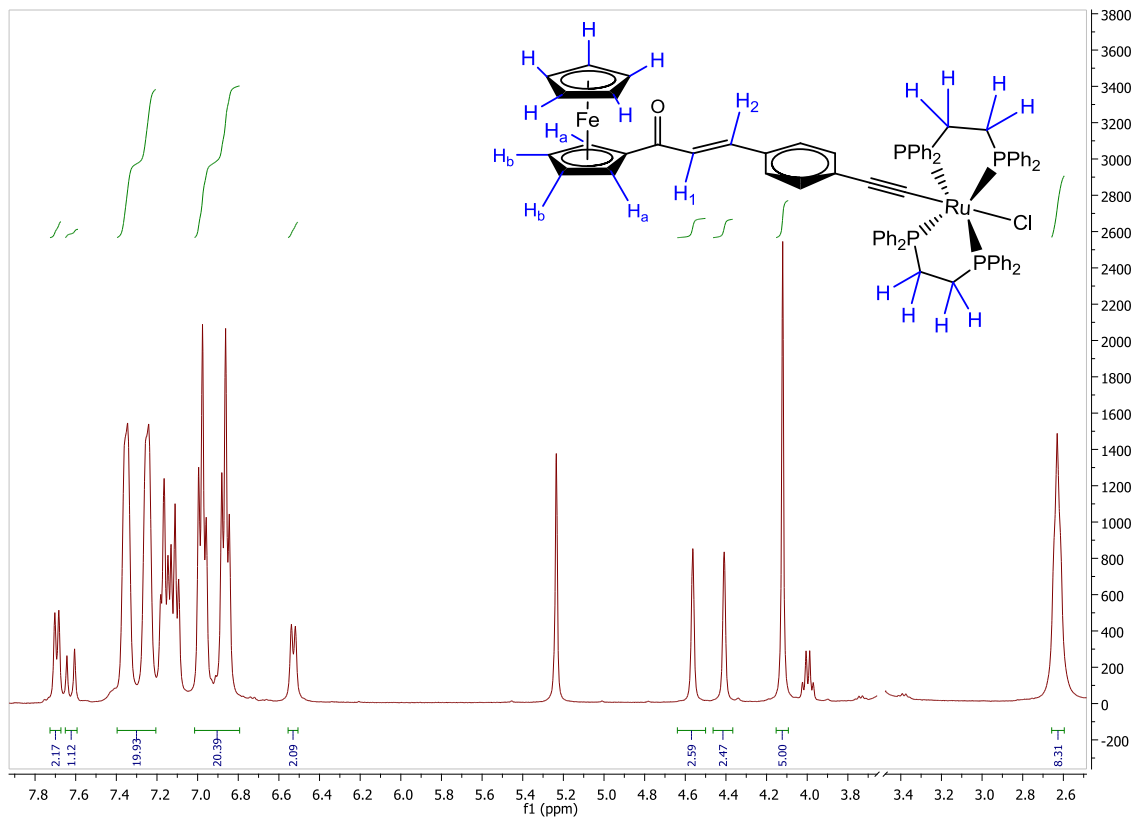


Figura 16. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ para 3-[4'-etnilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona, en CDCl_3 .

Por otro lado dada la presencia de fosfinas, en los compuestos **(1)** y **(2)** se realizó el análisis de ^{31}P -RMN (Figura 17 y 18). Los espectros muestran la señal del fósforo de las fosfinas en 48 y 49 ppm respectivamente. Esta única señal muestra la coordinación de las fosfinas al rutenio indicando que presenta una configuración de tipo *trans*, así como, la simetría de la molécula en torno al fósforo.

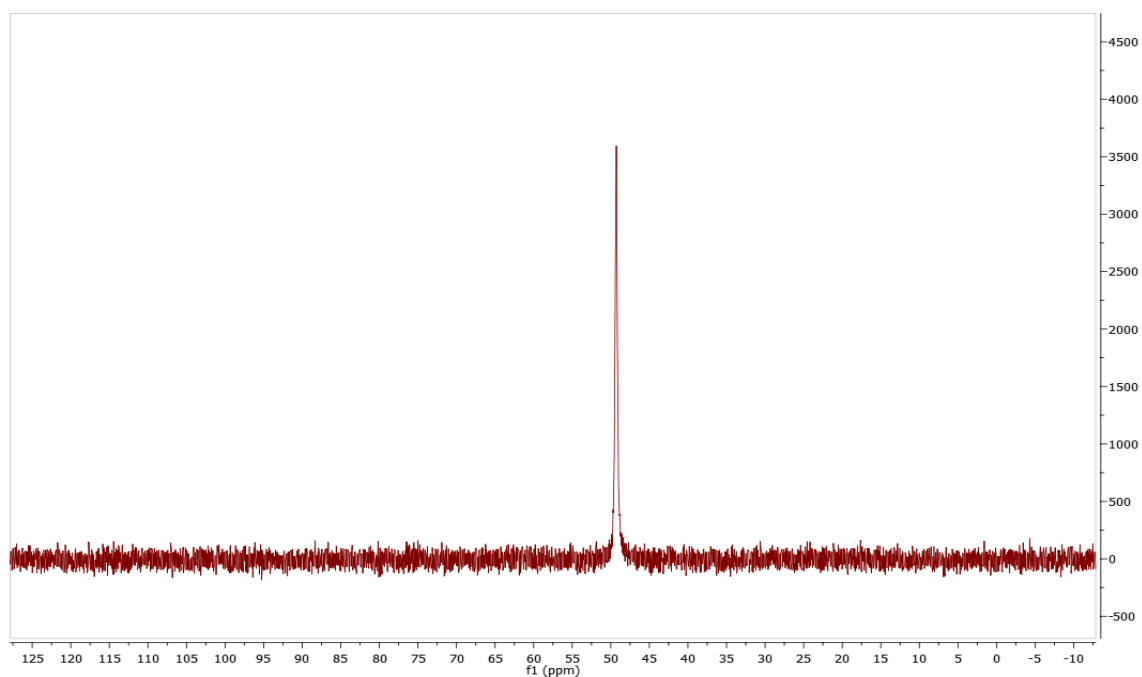


Figura 17. Espectro de ^{31}P -RMN para 1-[4'-etilfenil-*trans*-cloro-1,2 bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona, en CDCl_3 .

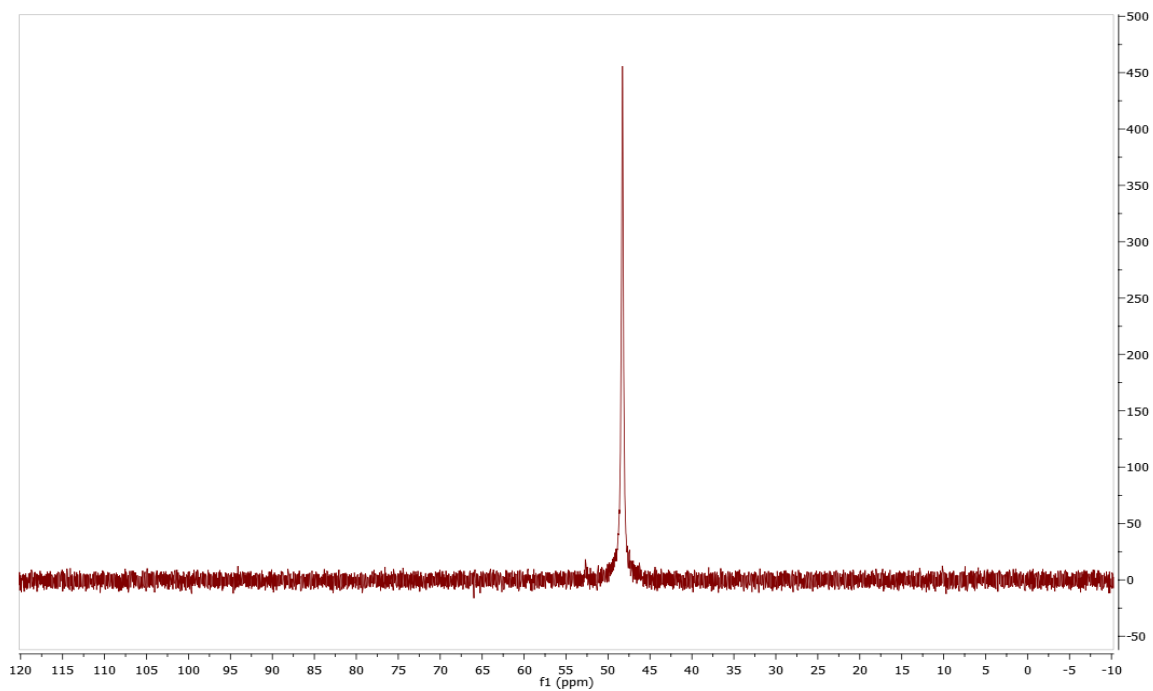


Figura 18. Espectro de ^{31}P -RMN para 3-[4'-etilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona, en CDCl_3 .

La espectroscopía de ^1H -RMN del compuesto **(3)** muestra dos zonas de señales: a 4,13 ppm un singulete correspondiente a los protones de anillo C_5H_5 y a 4,45 y a 4,54 ppm y dos singuletes correspondientes a los protones del anillo C_5H_4 . A más bajo campo se observa una segunda zona donde se encuentran las señales para los protones tanto del doble enlace como los grupos arenos (7,05 y 8,20 ppm). (Figura 19).

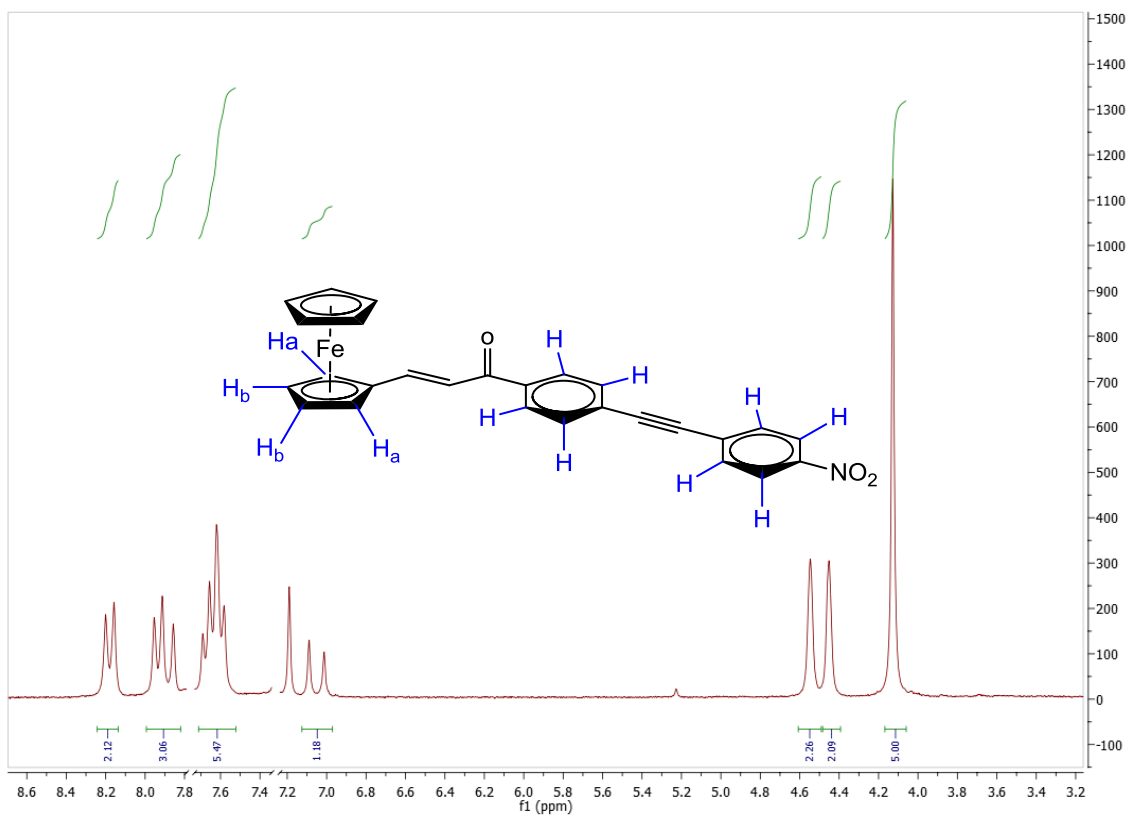


Figura 19. Espectro de ^1H -RMN para 1-(4((p-nitrofenil)etenil)fenil)-3-ferrocenil-2-propenona, en CDCl_3 .

Por último la espectroscopía de ^1H -RMN del compuesto **(4)** muestra dos zonas de señales: a 4,14 ppm un pseudo triplete correspondiente a los protones de anillo C_5H_5 y a 4,57 y a 4,87 ppm y dos seudos dobletes correspondientes a los protones del anillo C_5H_4 . Esto es indicativo de la rotación restringida de los dos anillos ciclopentadienilo del fragmento ferrocenilo en la molécula. Por otro lado, a más bajo campo se observan las señales para los protones tanto del doble enlace (7,07 y 7,69 ppm) y los grupos arenos (7,50 y 7,90 ppm). (Figura 20).

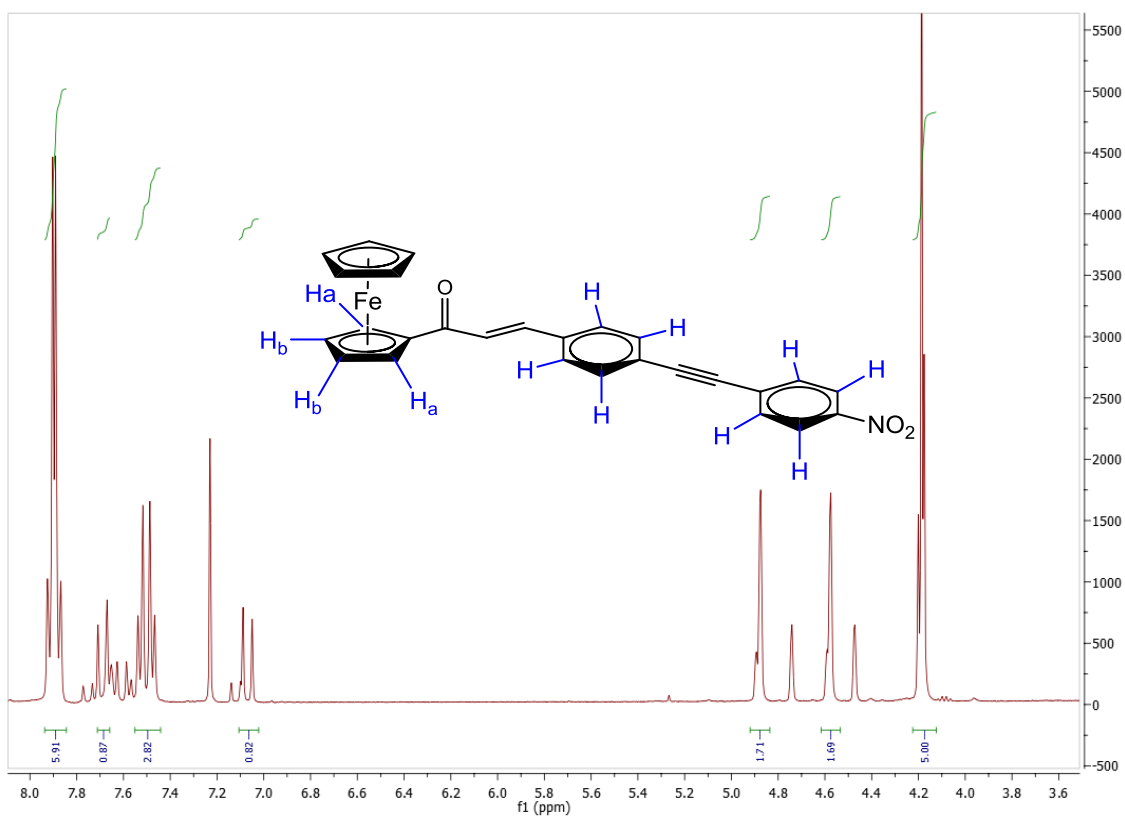


Figura 20. Espectro de ^1H -RMN para 3-(4((p-nitrofenil)-etnil)fenil)-1-ferrocenil-2-propenona, en CDCl_3 .

6.3 Caracterización electroquímica: Voltamperometría cíclica.

El estudio electroquímico de todos los compuestos se realizó mediante voltamperometría cíclica. El barrido inicial fue realizado hacia potenciales positivos, de manera que el compuesto presente en disolución sea oxidado (Figura 21).

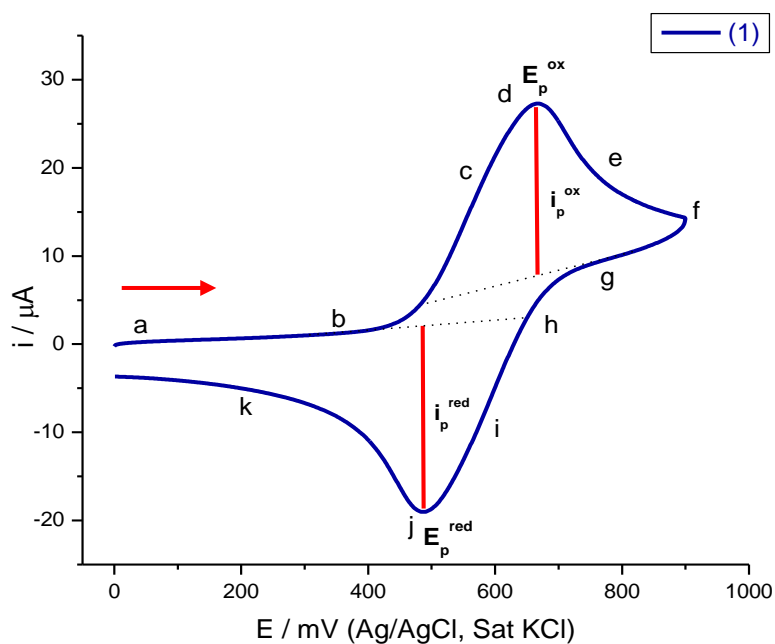


Figura 21. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM del compuesto **(1)** con Bu_4NPF_6 como electrolito soporte en CH_2Cl_2 . Área del electrodo = 0.070686cm^2 . Velocidad de barrido = 100 mVs^{-1} .

Los voltamperogramas de los compuestos **(1)**, **(3)** y **(4)** exhiben una señal perteneciente al par redox de ferroceno/ferricinio (Fc/Fc^+). En todos los casos esta señal presenta un desplazamiento hacia potenciales mayores (desplazamiento anódico) con respecto al ferroceno libre, indicando que es más difícil conseguir la oxidación (Tabla 1). El desplazamiento a potenciales mayores se da principalmente en los compuestos **(3)** y **(4)** esto se debe a la polarización de la carga desde el fragmento electrodonador ferroceno hacia el fragmento electroattractor que corresponde al grupo nitro, generándose una diferencia de densidad electrónica entorno al átomo de hierro, lo que se traduce en una mayor dificultad para producir su oxidación (Figura 22).

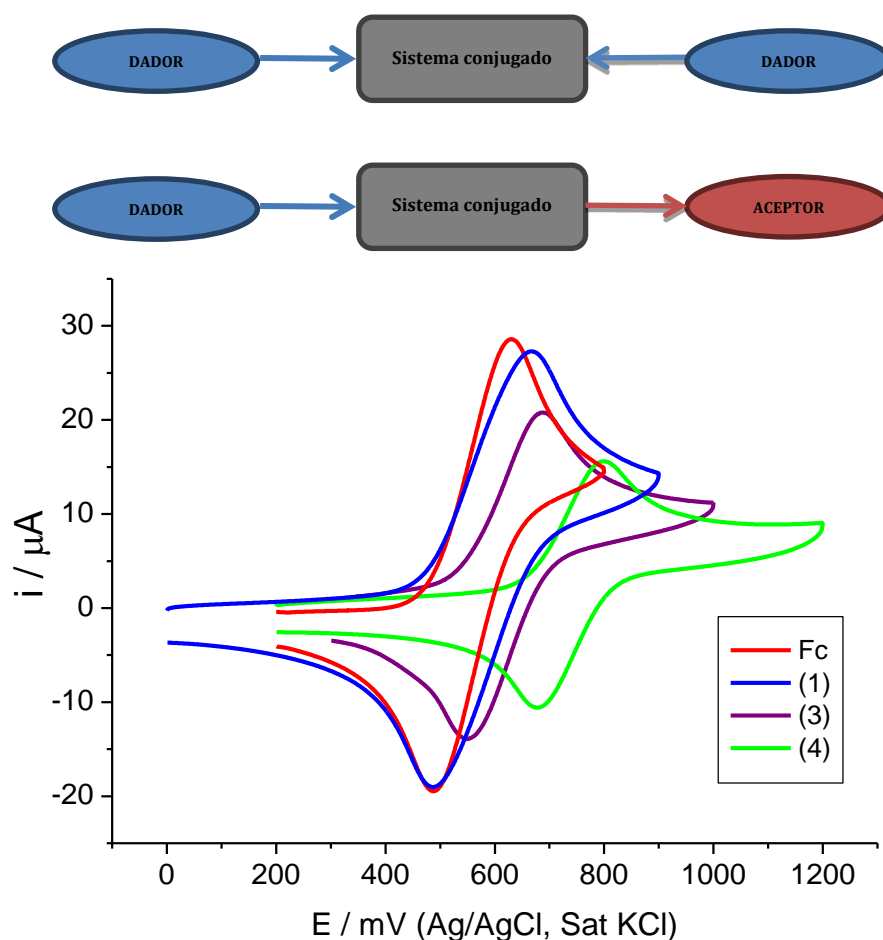


Figura 22. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de los compuestos **(1)**, **(3)**, **(4)** y **Fc**, con Bu_4NPF_6 en CH_2Cl_2 . Velocidad de barrido= 100 mVs^{-1} .

Asimismo, el voltamperograma para el compuesto **(2)** da cuenta que este no fue completamente desprotonado, ya que, muestra 2 señales para el par redox de Fc/Fc⁺ (Figura 23). La señal de 600 mV que se desplaza a potenciales más negativos (desplazamiento catódico), corresponde al compuesto **(2)** en el cual se produce una estabilización de la carga positiva a lo largo de la cadena conjugada, es por eso que se facilita su oxidación. La segunda señal de 820 mV que presenta un desplazamiento anódico corresponde al intermediario catiónico **2-I**.

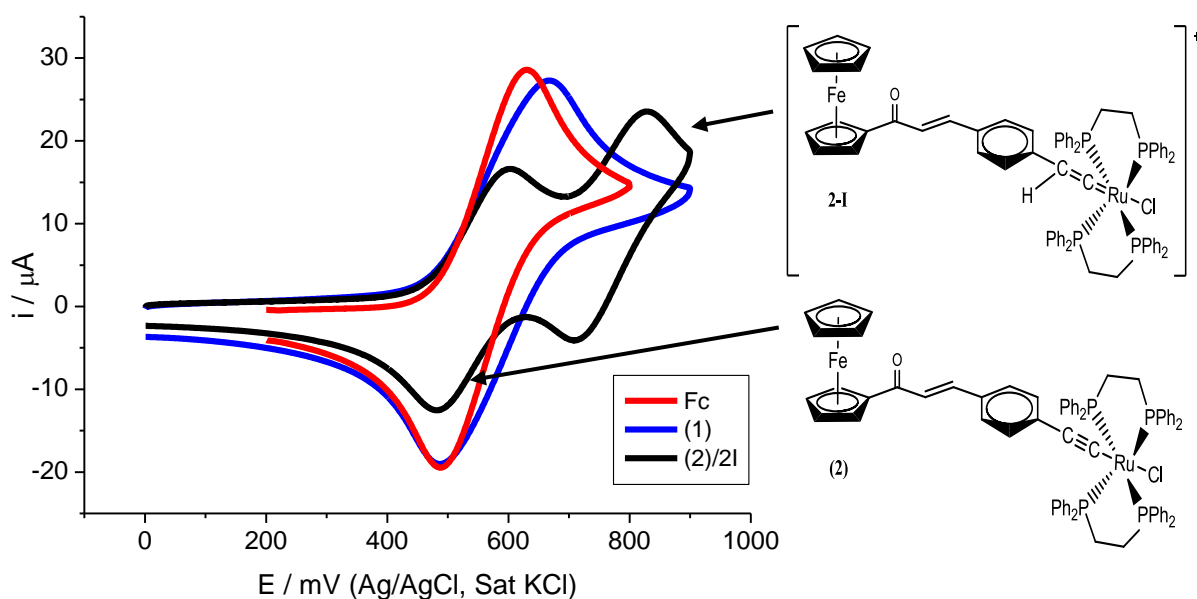


Figura 23. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de los compuestos **(1)**, **(2)** y **2-I** con Bu_4NPF_6 en CH_2Cl_2 . Velocidad de barrido= 100 mVs^{-1} .

Compuesto	E_p^{ox} [mV/s]	E_p^{red} [mV/s]	ΔE_p [mV/s]
Fc	630	487	143
(1)	668	487	181
(2)	603	481	122
(2I)	821	708	113
(3)	688	549	139
(4)	799	677	122

Tabla 1. Potenciales obtenidos para los compuestos **Fc**, **(1)**, **(2)**, **2-I**, **(3)** y **(4)** en una ventana de trabajo de 0 mV a 1200 mV.

Las Figuras 24 y 25 muestran los voltamperogramas para los compuestos **(1)** y **(2)** en la ventana de trabajo en un rango de 0 a 1800 mV. Estos exhiben dos señales con desplazamiento anódico, como ya se ha mostrado en los voltamperogramas anteriores, la señal a potenciales menores pertenece a la oxidación del FeII/FeIII e inesperadamente y contradictorio a los datos encontrados en la literatura ^[23], se puede observar a potenciales más anódicos, una señal que pertenece a la oxidación del par redox de RuII/RuIII.

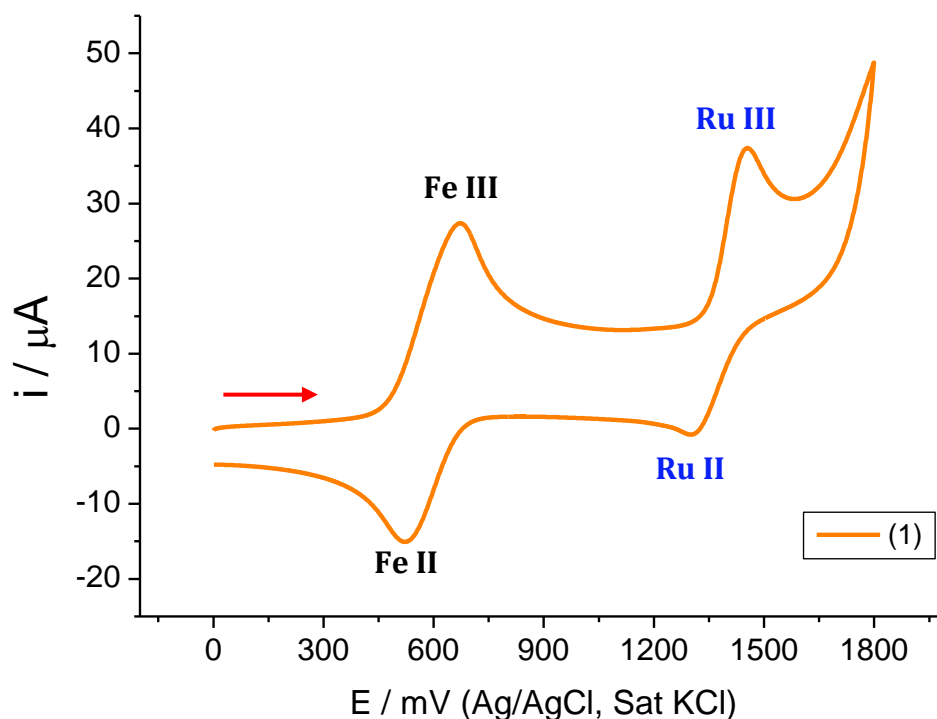


Figura 24. Voltamperograma cíclico para el compuesto **(1)** mostrando el par redox de Fe/Fe^+ y para Ru/Ru^+ . Ventana de trabajo de 0 mV a 1800 mV. Velocidad de barrido= 100 mVs^{-1} .

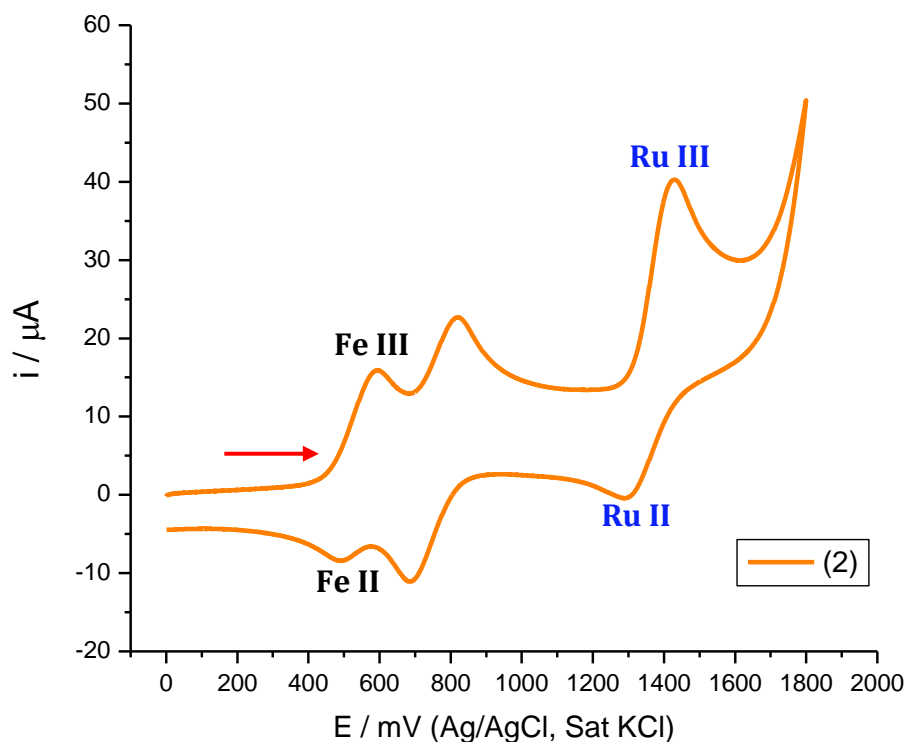


Figura 25. Voltamperograma cíclico para el compuesto **(2)** y **2I** mostrando el par redox de Fc/Fc^+ y para Ru/Ru^+ . Ventana de trabajo de 0 mV a 1800 mV. Velocidad de barrido= 100 mVs^{-1} .

Además, podemos ver que la señal del par redox RuII/RuIII para el compuesto **(1)** presenta un desplazamiento más anódico con respecto al compuesto **(2)**, esto es atribuible a la presencia del grupo carbonilo en la 2-propenona que está más cercano al fragmento $\text{RuCl}(\text{dppe})_2$ de **(2)**, quitándole así mayor densidad electrónica (Tabla 2).

Compuesto	$E_p^{\text{ox}}_{\text{Fe}}$ [mV]	$E_p^{\text{red}}_{\text{Fc}}$ [mV]	$E_p^{\text{ox}}_{\text{Ru}}$ [mV]	$E_p^{\text{red}}_{\text{Ru}}$ [mV]
(1)	668	487	1453	1303
(2)	603	481	1429	1290

Tabla 2. Potenciales obtenidos para los voltamperogramas cíclicos de los compuestos **(1)** y **(2)** en una ventana de trabajo de 0 mV a 1800 mV.

Para los voltamperogramas obtenidos de los cuatro nuevos compuestos, y a objeto de ver el comportamiento de las respuestas voltamperométricas, se realizaron medidas en las que se fue cambiando la velocidad de barrido del potencial. En todas las medidas, los Voltamperogramas obtenidos muestran las mismas señales, cambiando, como es esperado, la intensidad de los diferentes picos. A continuación y a modo representativo se recoge la experiencia registrada para el compuesto **(1)** y **(3)** (Figura 26 y 27).

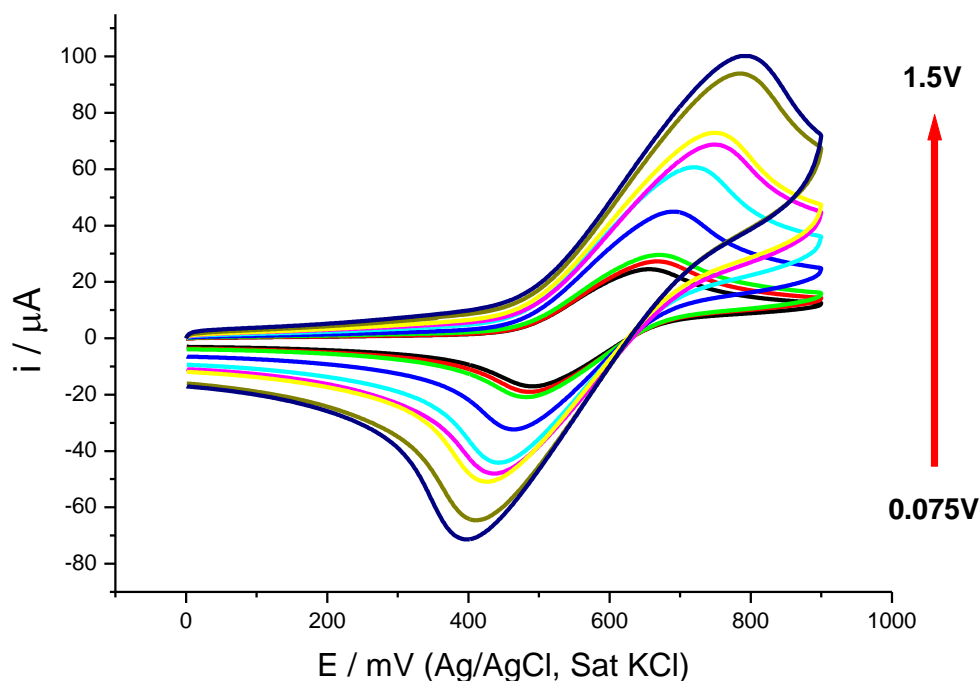


Figura 26. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de del compuesto **(1)** en CH_2Cl_2 , a diferentes velocidades de barrido.

Para el compuesto **(1)** se registra un señal anódica con un potencial de pico, $E_p^{\text{ox}} = 668 \text{ mV}$, a una velocidad de 100 mV/s , esta señal manifiesta un comportamiento aparentemente reversible, ya que se aprecia el correspondiente pico en el barrido anódico ($E_p^{\text{red}} = 487 \text{ mV}$).

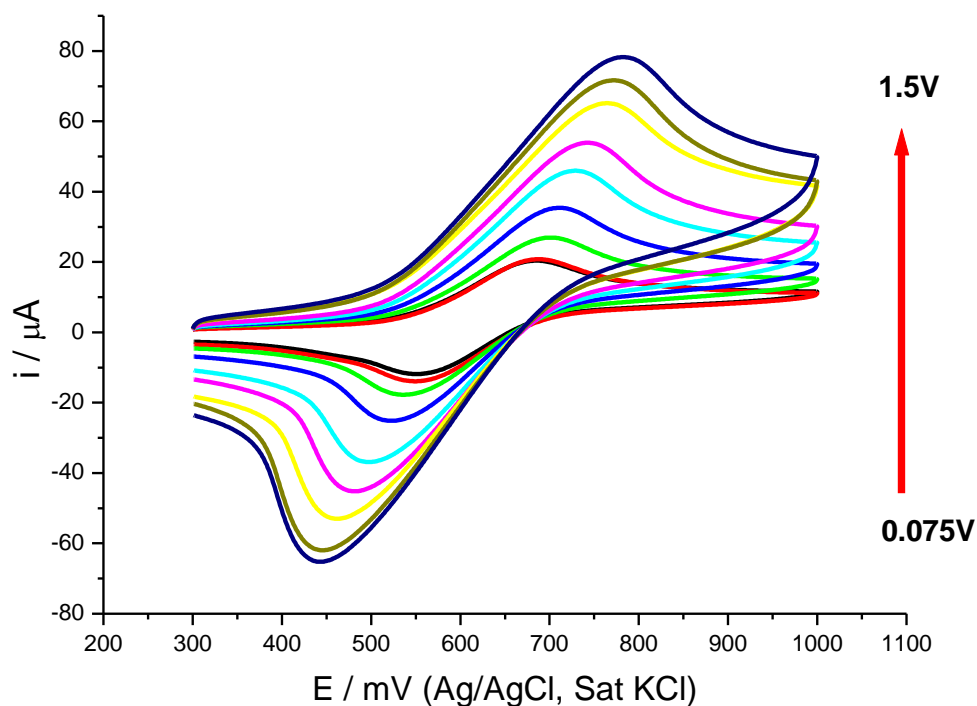


Figura 27. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de del compuesto **(3)** en CH_2Cl_2 , a diferentes velocidades de barrido.

Para el compuesto **(3)** se registra un señal con un potencial de pico, $E_p^{\text{ox}} = 688$ mV, a una velocidad de 100 mV/s, esta señal manifiesta un comportamiento aparentemente reversible, ya que se aprecia el correspondiente pico en el barrido anódico ($E_p^{\text{red}} = 549$ mV).

La diferencia de potenciales de pico anódico y catódico, ΔE_p , para las señales aparentemente reversibles excede por mucho el valor teórico de 60 mV para un proceso monoelectrónico y más aún, esta diferencia se incrementa considerablemente con el aumento de las velocidades de barrido. Este resultado nos hace descartar la aparente reversibilidad de dichas señales ya que en realidad la transferencia electrónica involucrada obedecería a un proceso cuasi-reversible.

Por otro lado, a través de la ecuación de Randles-Sevcik, se realizó la identificación del tipo de proceso involucrado en nuestros sistemas.

El proceso de transporte de partículas puede estar gobernado por adsorción o por difusión. Para el caso de difusión, rige la ecuación:

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot v^{1/2}$$

Dónde:

i_p : corriente de pico (A)	D : es el coeficiente de difusión (cm^2s^{-1})
n : n° de electrones intercambiados	C : es la concentración (mol cm^{-3})
A : es el área del electrodo (cm^2)	V : es la velocidad de barrido (V s^{-1})

Aplicando logaritmo a la ecuación obtenemos:

$$\text{Log}(i_p) = \text{Log}(k) + \frac{1}{2} \cdot \text{Log}(v)$$

$$\frac{\partial \text{Log}(i_p^{ox})}{\partial \text{Log}(v)} = 0,5$$

Por lo tanto, para procesos anódicos controlados por difusión, se espera, que la pendiente de la gráfica $\text{Log}(i_p)$ versus $\text{Log}(v)$ sea igual a 0,5.

Tal como se espera, la figura 28 muestra para los compuestos **(1)** y **(3)**, que el logaritmo de la intensidad de corriente anódica versus el logaritmo de la velocidad de barrido, da un valor de pendiente aproximadamente de 0,5. Indicando que, los compuestos **(1)** y **(3)** están controlados por difusión.

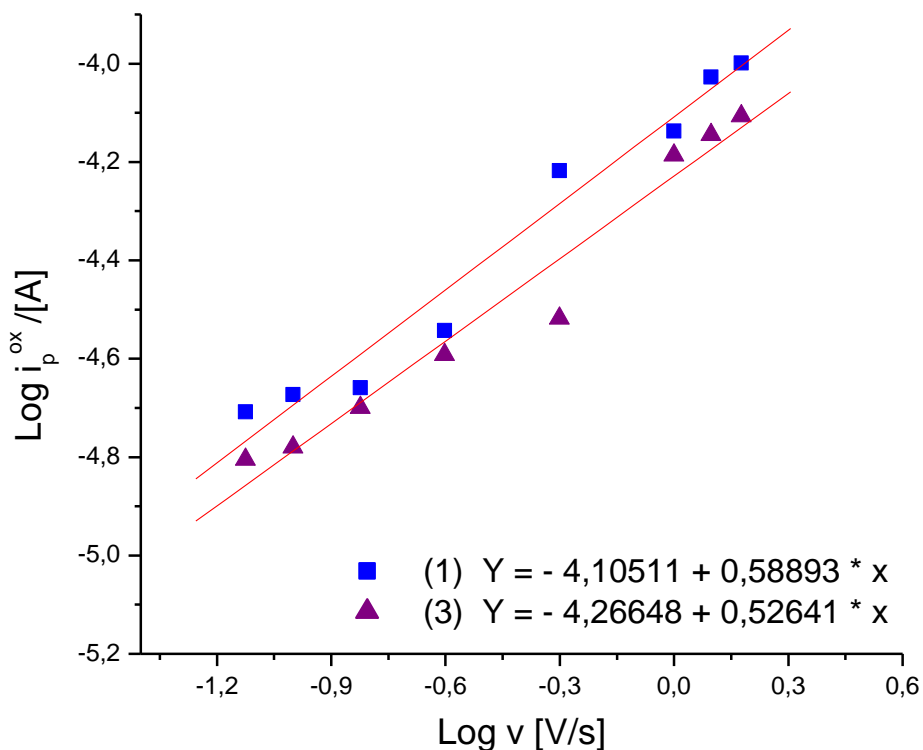


Figura 28. Grafica del $\text{Log } (i_p^{\text{ox}})$ para el par redox de Fc / Fc^+ versus el $\text{Log } (v)$ para los compuestos **(1)** y **(3)**.

De la ecuación de Randles-Sevcik, también se puede determinar el coeficiente de difusión, para todos los compuestos. Este representa la facilidad con que cada soluto en particular se mueve en un disolvente determinado.

Despejando el coeficiente de difusión en la ecuación, debemos determinar la pendiente de la raíz de las velocidades de barrido ($v^{1/2}$) versus la corriente de pico (i_p) (Figura 29).

Compuesto (1)		
$v [V \cdot s^{-1}]$	$v^{1/2}$	$i_p^{ox} [A]$
0,075	0,27386	$1,754 \times 10^{-5}$
0,100	0,31623	$1,929 \times 10^{-5}$
0,150	0,38730	$2,020 \times 10^{-5}$
0,250	0,5000	$2,963 \times 10^{-5}$
0,500	0,70711	$3,647 \times 10^{-5}$
0,750	0,86603	$3,708 \times 10^{-5}$
1,000	1,00000	$3,900 \times 10^{-5}$
1,250	1,11803	$4,189 \times 10^{-5}$
1,500	1,22474	$4,349 \times 10^{-5}$

Tabla 3. Datos de los barridos a diferentes velocidades, su raíz y la corriente de pico para el compuesto (1)

La intensidad de corriente en el pico, conocido como i_p , es proporcional a la velocidad de barrido.

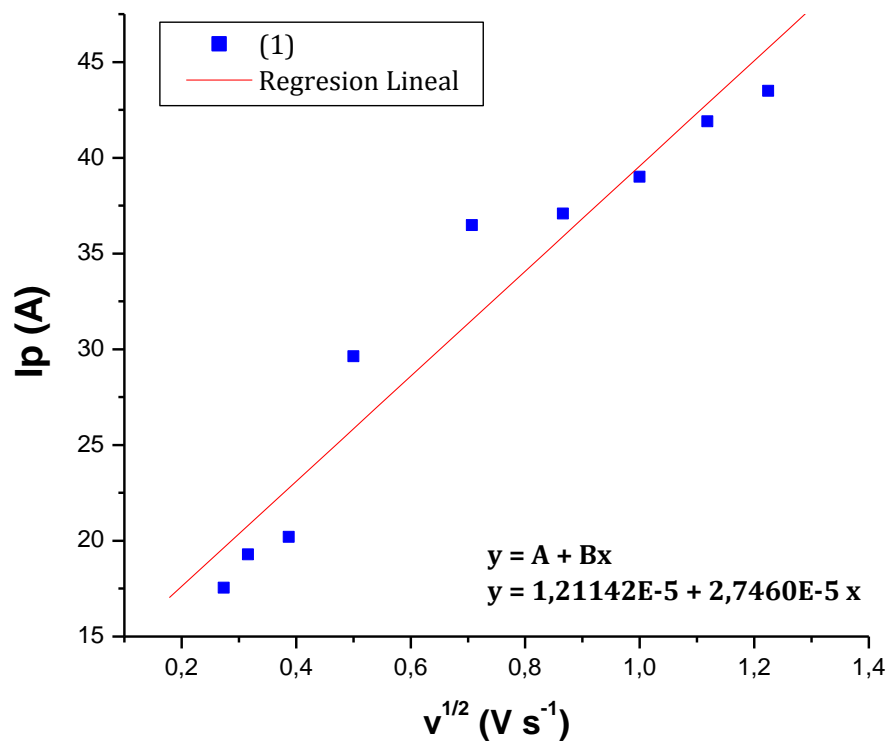


Figura 29. Raíz de las velocidades de barrido ($v^{1/2}$) versus la corriente de pico (i_p) para el compuesto **(1)**.

$$D = \left(\frac{\text{pendiente}}{C \times 2,69 \times 10^5 \times A} \right)^2 = \left(\frac{2,74604 \times 10^{-5}}{1,000612 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \times 2,69 \times 10^5 \times 0,070686 \text{ cm}^2} \right)^2$$

$$D = 2,0831 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Encontrando que todos los valores para el coeficiente de difusión son diferentes, es decir que la facilidad con la que cada compuestos se mueve en un disolvente determinado es diferente dependiendo de la naturaleza de la partícula (tamaño y forma del soluto) que se difunde y del solvente donde se difunde (viscosidad del solvente), siendo independiente de las concentraciones (ver tabla 4).

Compuesto	Concentración mol/cm ³	D cm ³ /s
Fc	1,00x10 ⁻⁶	5,03x10 ⁻⁵
(1)	1,00x10 ⁻⁶	2,08x10 ⁻⁶
(2)	1,00x10 ⁻⁶	3,05x10 ⁻⁷
(3)	1,05x10 ⁻⁶	2,76x10 ⁻⁶
(4)	1,01x10 ⁻⁶	2,12x10 ⁻⁶

Tabla 4. Coeficiente de difusión para los compuestos sintetizados y Ferroceno libre.

6.4 Espectroscopia Uv-visible.

La espectroscopía de Uv-vis de todos los compuestos muestran una banda de más alta energía en el rango de 260-320 nm, asignadas a transiciones $\pi-\pi^*$ intraligando del puente conjugado y los anillos aromaticos, asimismo se observan bandas de absorción de más baja energía entre los 400-600 nm, las cuales son atribuidas a una transferencia de carga metal-ligando del tipo $d-\pi^*$ (Figura 30).

El cambio en la longitud de onda de la banda de menor energía fue analizado mediante análisis solvatocrómico en diclorometano y dimetilsulfóxido con un representante de cada familia de compuesto, **(1)** y **(3)** (Figura 31 y 32). Los espectros de Uv-Vis muestran un desplazamiento batocrómico de la transferencia de carga metal-ligando de 54 nm para **(1)** y 8 nm para **(3)**. Este comportamiento es usualmente asociado con un aumento en el momento dipolar en estado excitado, y por lo tanto capacidad potencial para presentar ONL [24], [25], [26], [27] y [28].

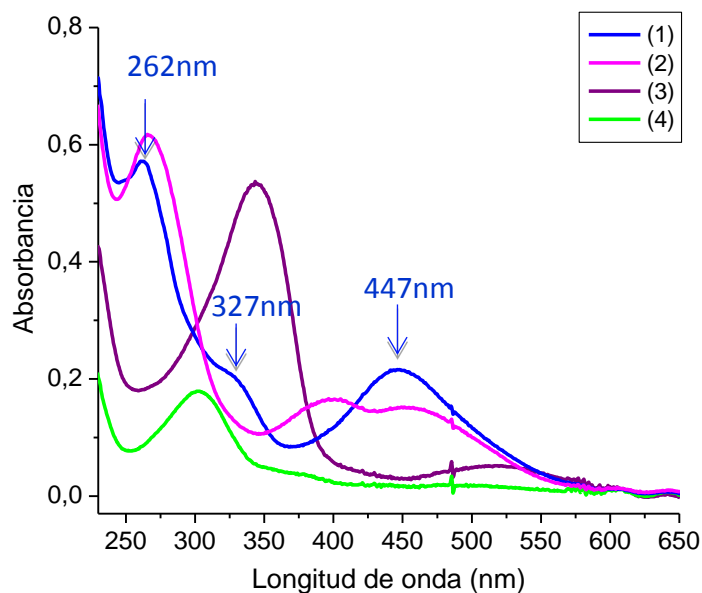


Figura 30. Espectro UV-vis de una disolución $1,0 \times 10^{-5}$ de los compuestos **(1)**, **(2)**, **(3)** y **(4)** en CH_2Cl_2 .

Complejo	Transición $\pi-\pi^*$ (nm)	Transición metal-ligando (nm)
(1)	262	447
(2)	266	454
2I	-	398
(3)	344	519
(4)	302	505

Tabla 5. Longitud de onda para las bandas asignadas de los compuestos (1), (2), 2I, (3) y (4).

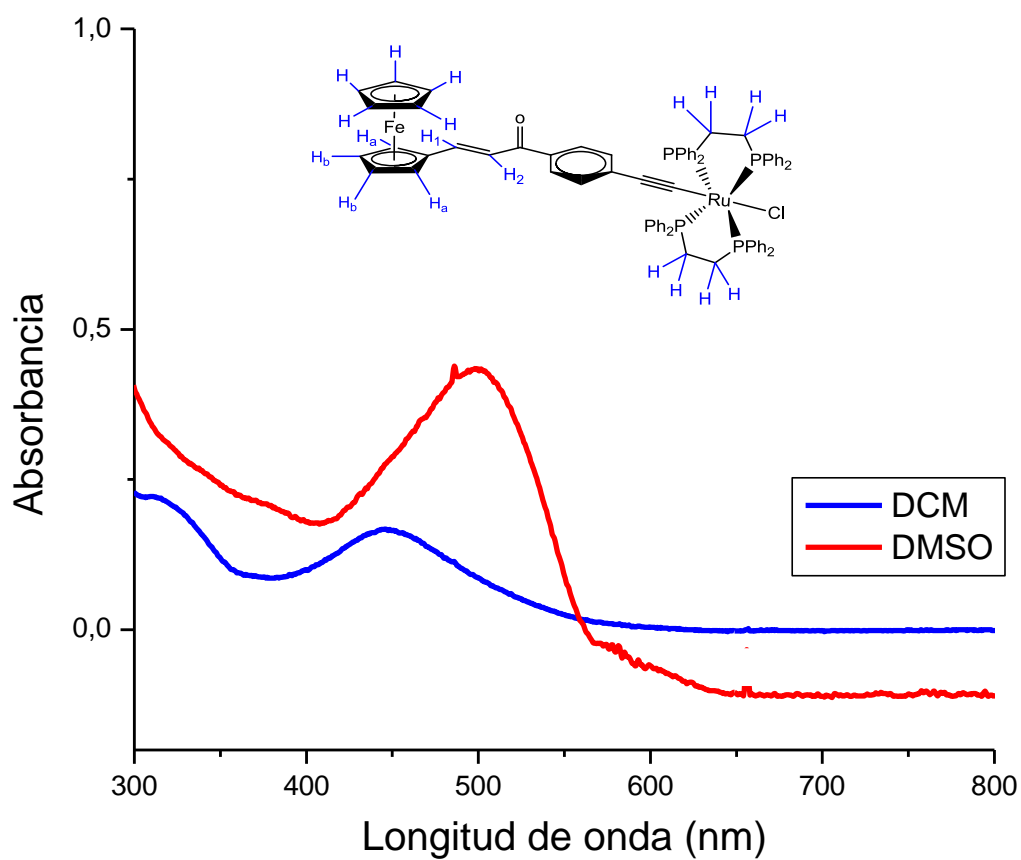


Figura 31. Espectro UV-Vis para la zona de transferencia de carga metal-ligando para el compuesto (1) en CH₂Cl₂ y DMSO.

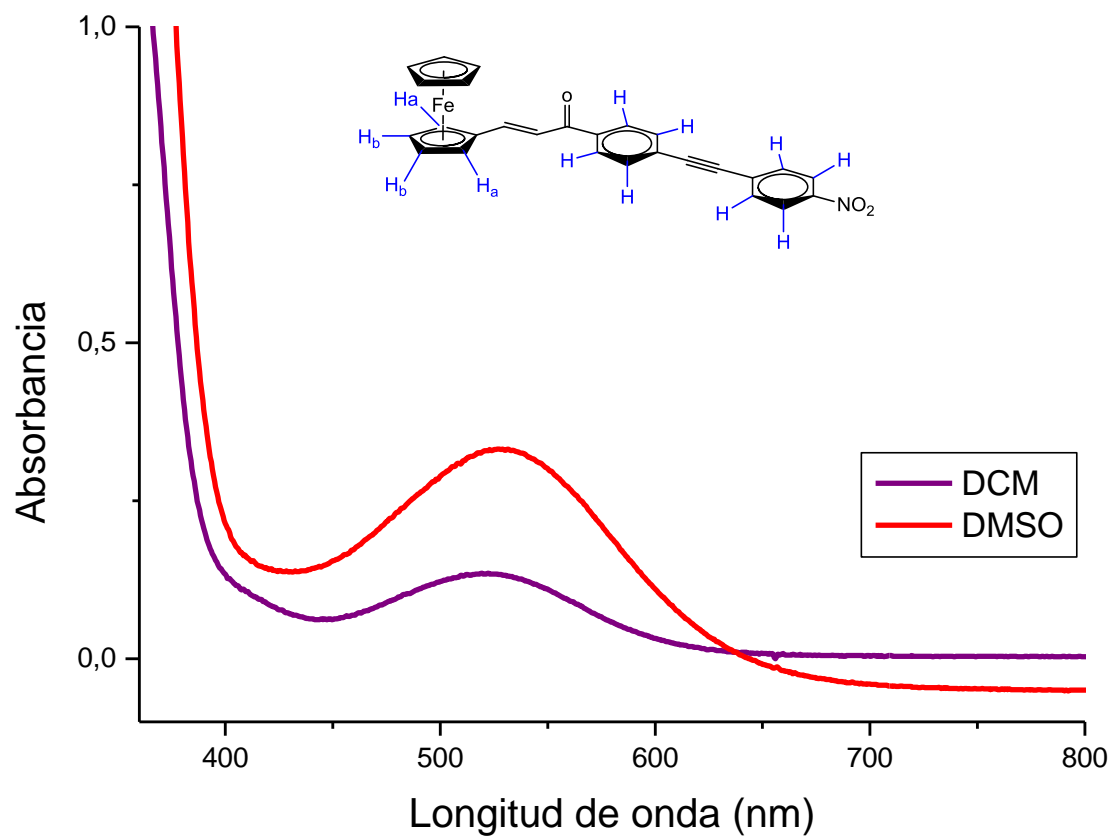


Figura 32. Espectro UV-Vis para la zona de transferencia de carga metal-ligando para el compuesto (**3**) en CH_2Cl_2 y DMSO.

7. CONCLUSIONES

- Se logró la síntesis de los nuevos compuestos Ferrocenil-alquinilrutenio **(1)** y **(2)** y a modo comparativo la síntesis de los nuevos compuestos Ferrocenil-alquinilnitro **(3)** y **(4)**.
- Se logró, además determinar mediante Voltamperometría cíclica que el fragmento $\text{RuCl}(\text{dppe})_2$ de los compuestos **(1)** y **(2)** favorece la oxidación del Ferroceno a través de la conjugación cruzada.
- Así mismo para los compuestos **(3)** y **(4)** se determinó que la oxidación del ferroceno se ve desfavorecida en presencia del grupo NO_2 .
- Por lo tanto se concluye que existe comunicación electrónica entre los fragmentos terminales a través de la conjugación cruzada dada por el puente arilpropenona.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] J. Lindsey, D. F. Bocian. *Acc of Chem Research*. **2011**. 44, 638 - 650
- [2] C. Lebreton, D. Touchard, L. Le Pichon, A. Daridor, L. Toupet, P.H. Dixneuf, *Inorg. Chem*. **1998**. 272, 188 - 196
- [3] K. Costuas, S. Rigaut; *Dalton Trans*. **2011**. 40, 5643 - 5658
- [4] M. Fox, J. Harris, S. Heider, V. Pérez-Gregorio, M. Zakrzewska, J. Farmer, D. Yufit, J. Howard, P.Low; *J. Organometallic Chem*. **2009**. 694, 2350 - 2358
- [5] S, Higgins, R. Nichols, S. Martin, P. Cea, H. van der Zant, M. Richter, P. Low; *Organometallics* **2011**. 30, 7 - 12
- [6] P. J. Low; *Dalton Trans*. **2005**. 2821 - 2824
- [7] P. Day, N. S. Hush, R. J. H. Clark; *Phil. Trans. R. Soc. A*. **2008**. 366, 5 - 14
- [8] T. J. Kealy, P. L Pauson; *Nature* **1951**. 168, 1039 - 1040
- [9] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine; *J. Chem. Soc*. **1952**. 632 - 635
- [10] N. F. Phelan, M. Orchin; *J. Chem. Educ*. **1968**. 45, 633 - 637
- [11] K.T. Sonogashira, N. Hagihara; *Tetrahedron Lett*. **1975**. 16, 4467 - 4470

- [12] S. H. P. Mee, V. Lee, J. E. Baldwin; *Chem. Eur. J.* **2005**. 11, 3294 - 3308
- [13] I. N. Houpis, W. B. Choi, P. J. Reider, A. Molina, H. Churchill, J. Lynch, R. P. Volante; *Tetrahedron Lett.* **1994**. 35, 9355 - 9358
- [14] M. I. Bruce; *Chem. Rev.* **1991**. 91, 197 - 257.
- [15] C. Bruneau, P. H. Dixneuf, metal vinilidenos y Allenylidenes en Catálisis, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**. 313 - 332
- [16] Y. Wakatsuki; *J. Organomet. Chem.* **2004**. 689, 4092 - 4109 .
- [17] M. Oliván, E. Clot, O. Eisenstein, K. G. Caulton; *Organometallics*, **1998**. 17, 3091 - 3100
- [18] J. Zhu, Z. Lin, theoretical Asepts de metal de vinilideno y Allenylidene Complejos, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**. 129 - 157.
- [19] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: Wiley Interscience Publications, **2000**.
- [20] S. Rigaut, J. Perruchon, L. Le Pichon, D. Touchard, P.H. Dixneuf; *J. Organometallic Chem.* **2003**. 670, 37 - 44
- [21] M. Verdugo, Tesis Licenciatura en Química, Universidad Andrés Bello, **2013**.
- [22] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods Fundamentals and applications*, Department of Chemistry and Biochemistry University of Texas at Austin. **2001**

- [23] M. Younus, N. J. Long, P. R. Raithby, J. Lewis, N. A. Page, A. J.P. White, D. J. Williams, M. C.B. Colbert, A. J. Hodge, M. S. Khan, D. G. Parker; *J Organometallic Chem.* **1999**. 578, 198 - 209
- [24] M. Fuentealba, M. T. Garland, D. Carrillo, C. Manzur, J.-R. Hamon, J.-Y Saillard; *Dalton Trans.* **2008**. 28, 77 – 86.
- [25] A. Trujillo, M. Fuentealba, C. Manzur, D. Carrillo, I. Ledoux-Rak, J.-R. Hamon, J.-Y. Saillard; *Inorg. Chem.* **2010**. 49, 2750 – 2764
- [26] H. Houjou; T. Motoyama, K. Araki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 533 - 538.
- [27] B. J. Bosnich, *Am. Chem. Soc.* **1968**. 90, 627 - 632
- [28] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*; 2nd ed., Elsevier: New York, **1984**.

9. ANEXOS

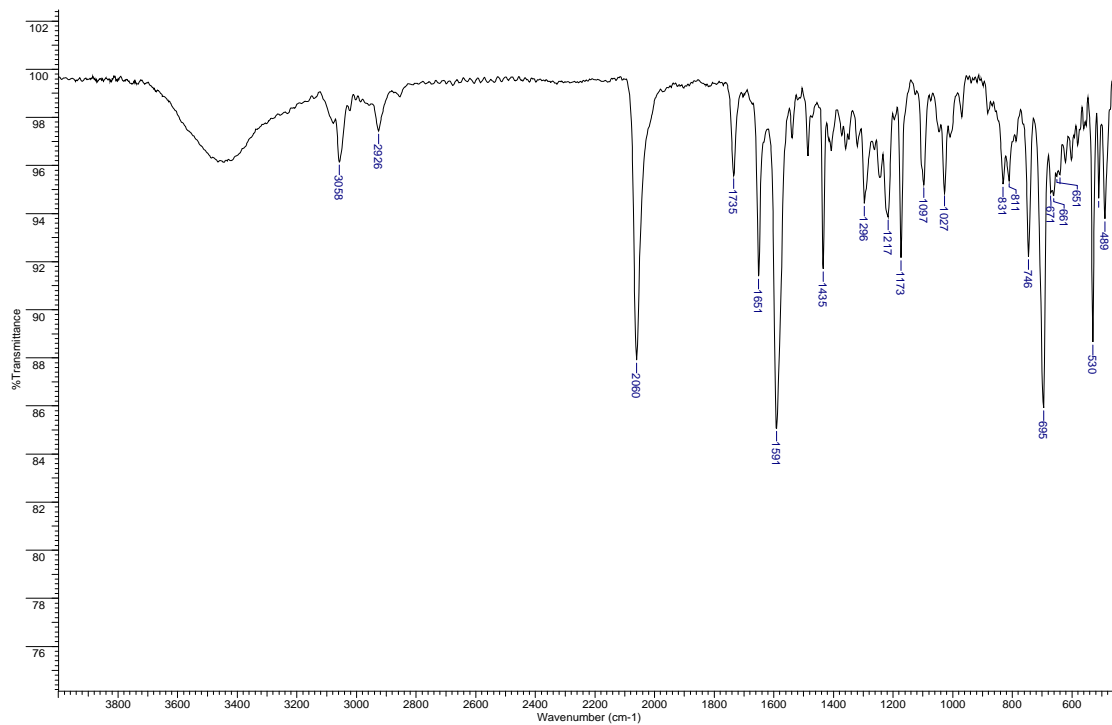


Figura 33. Espectro IR de 1-[4'-etilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona , en pastilla de KBr.

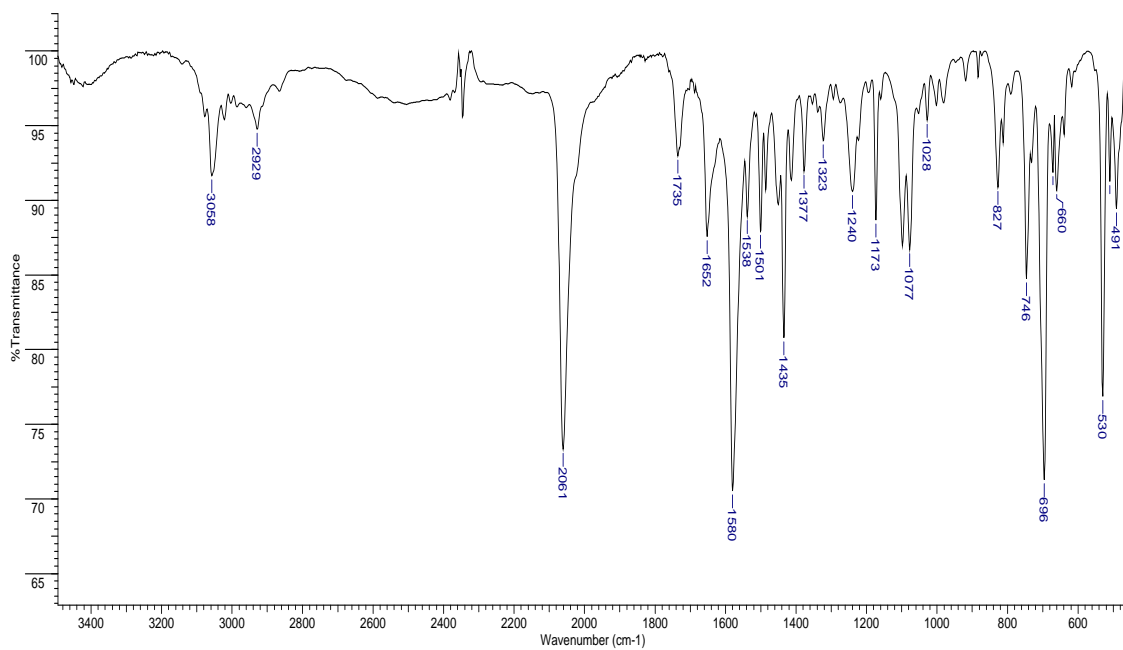


Figura 34. Espectro IR de 3-[4'-etilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona , en pastilla de KBr.

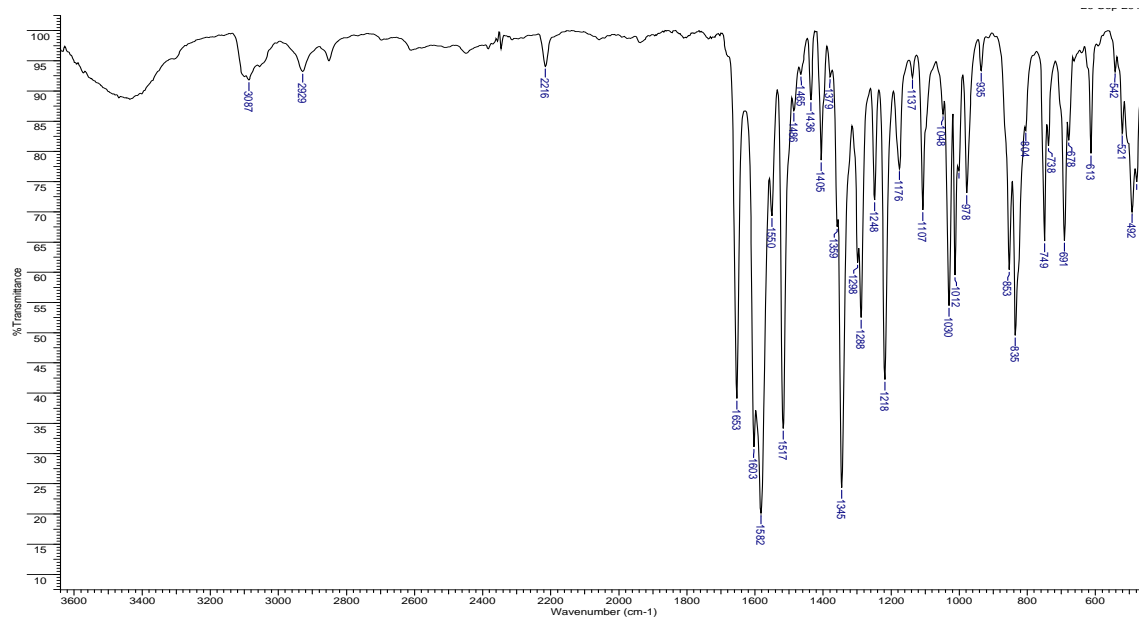


Figura 35. Espectro IR de 1-(4((p-nitrofenil)etenil)fenil)-3-ferrocenil-2-propenona, en pastilla de KBr.

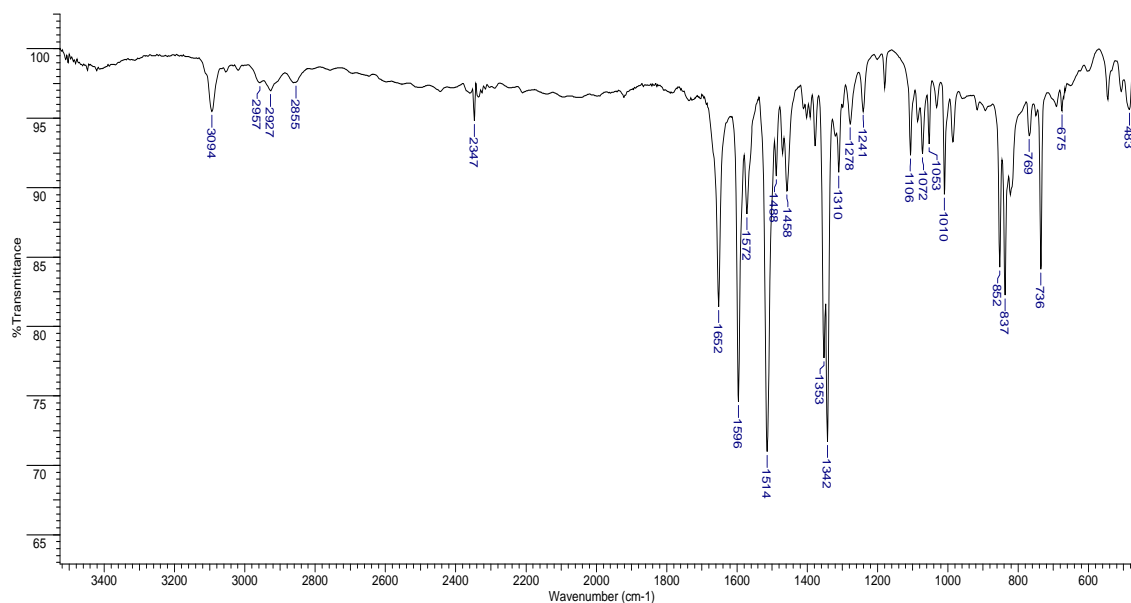


Figura 36. Espectro IR de 3-(4((p-nitrofenil)etenil)fenil)-1-ferrocenil-2-propenona, en pastilla de KBr.

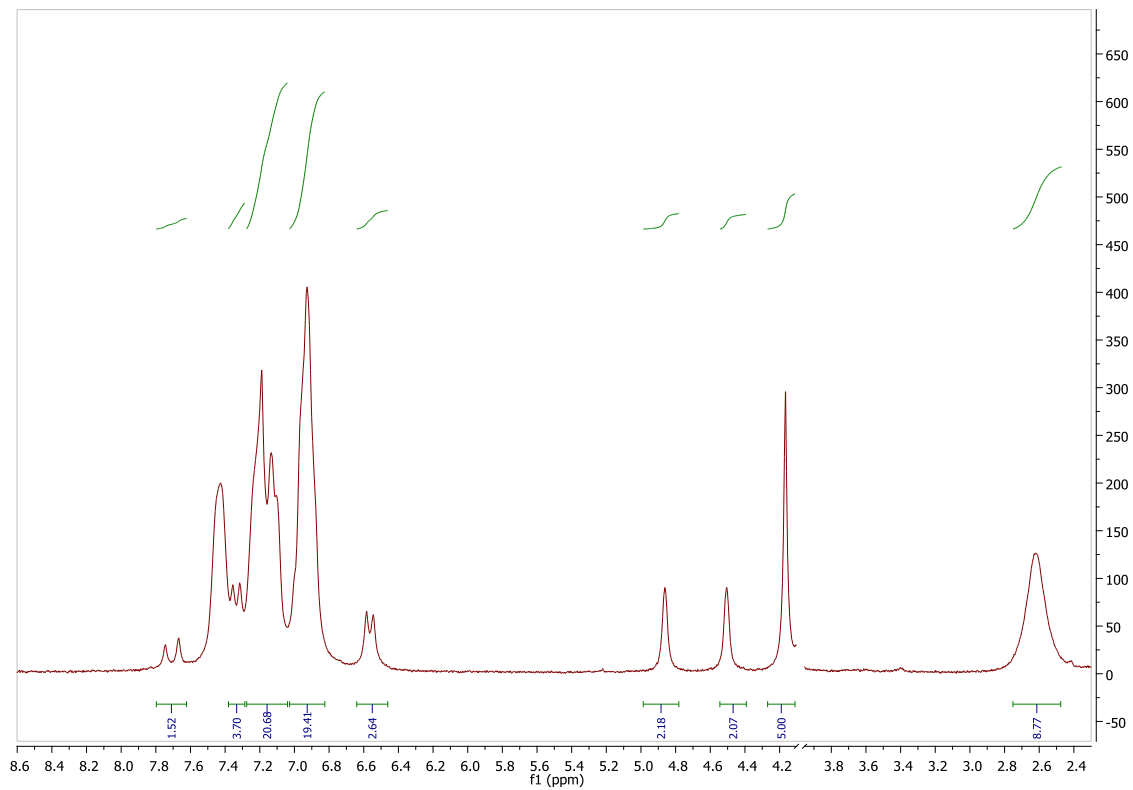


Figura 37. Espectro de ¹H-RMN para 1-[4'-etilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona, en CDCl₃.

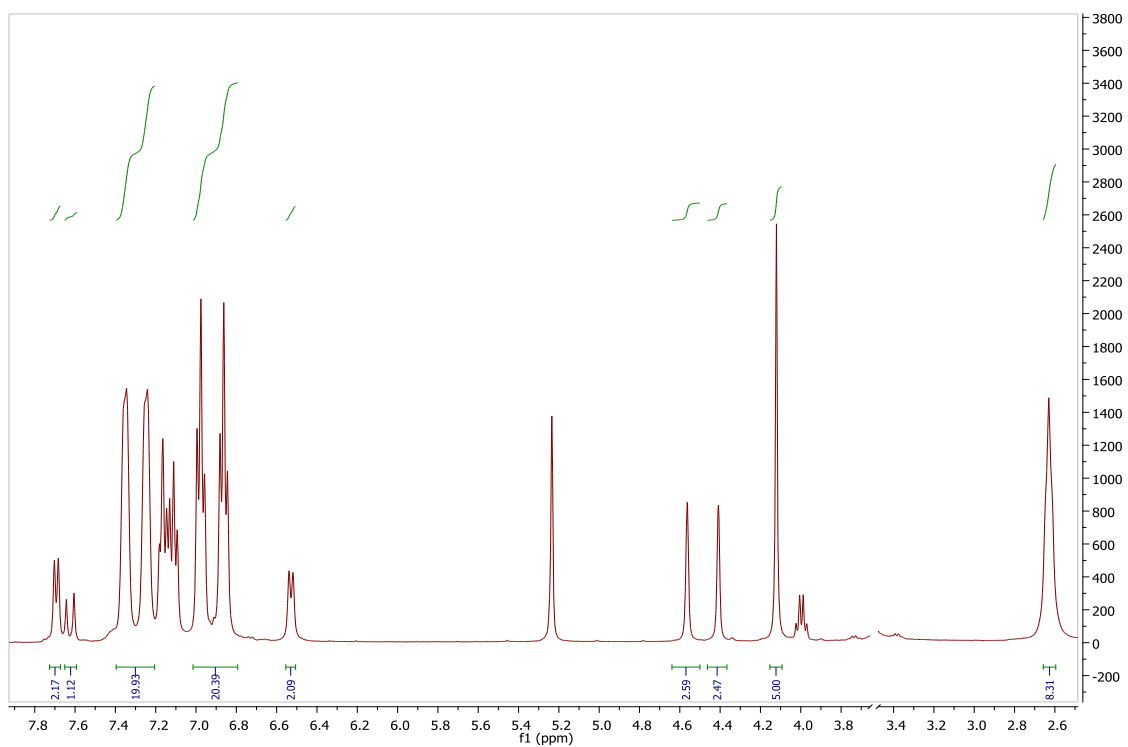


Figura 38. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ para 3-[4'-etnilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona, en CDCl_3 .

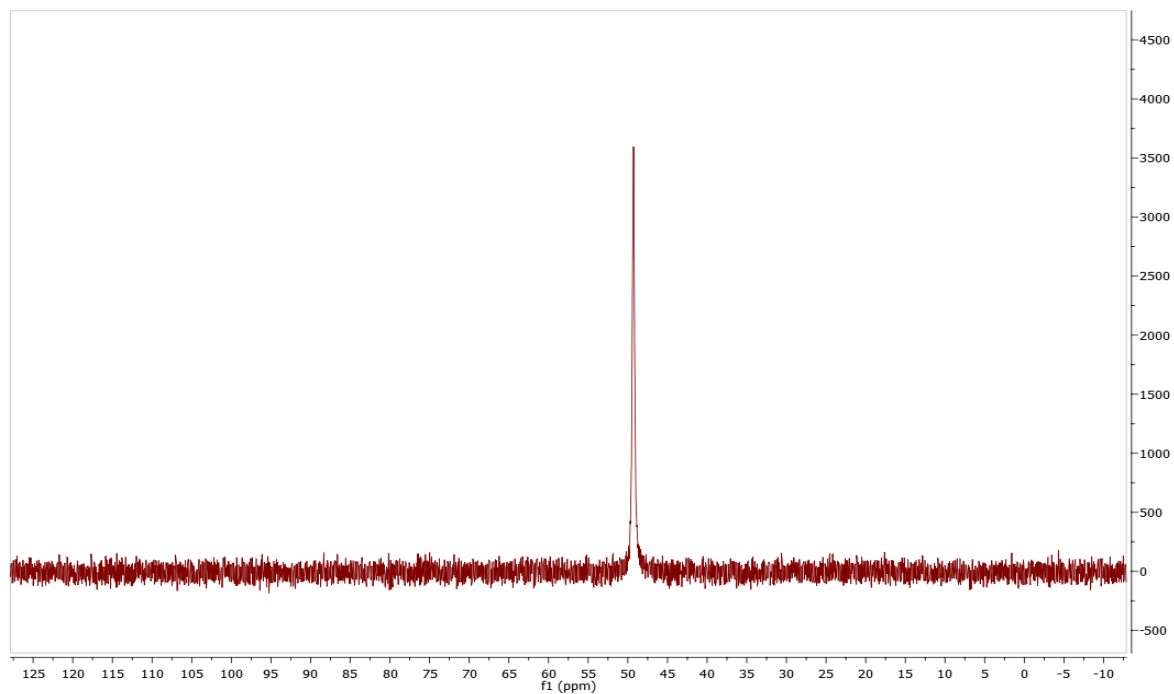


Figura 39. Espectro de ^{31}P -RMN para 1-[4'-etilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona, en CDCl_3 .

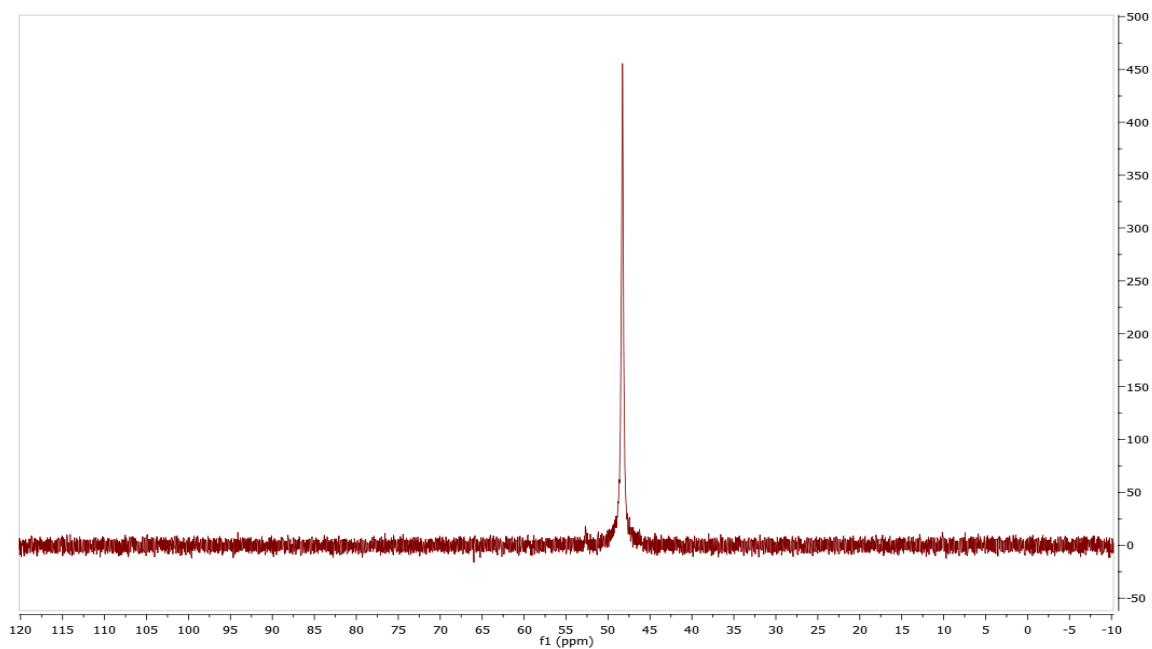


Figura 40. Espectro de ^{31}P -RMN para 3-[4'-etilfenil-trans-cloro-1,2-bis(difenilfosfina)etanoRutenio]-1-ferrocenil-2-propenona, en CDCl_3 .

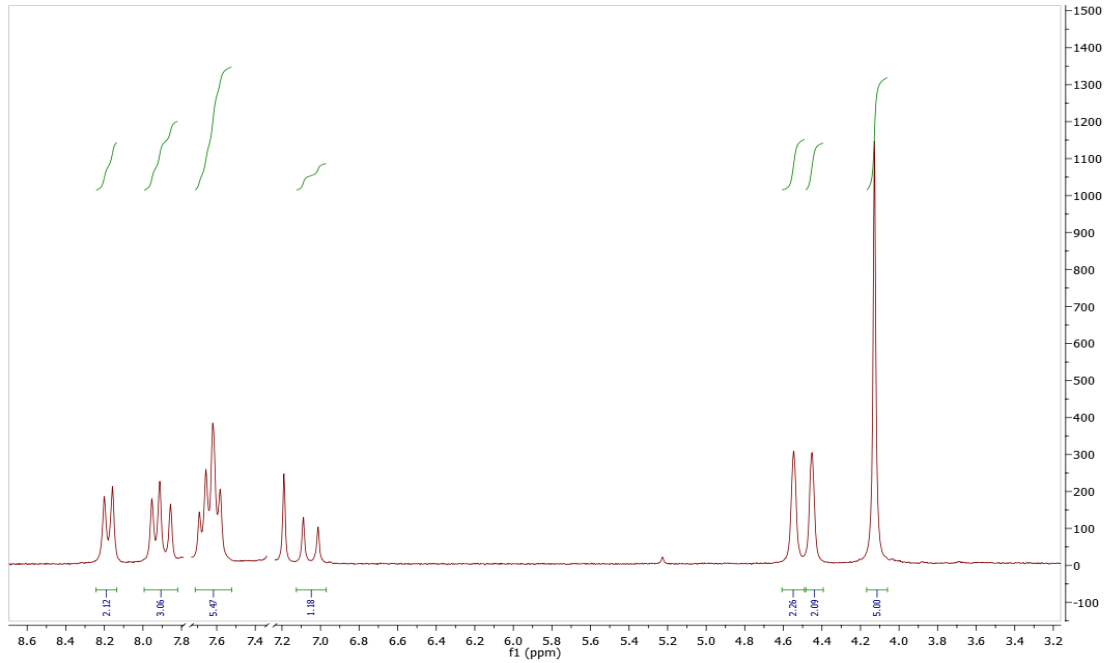


Figura 41. Espectro de ¹H-RMN para 1-(4((p-nitrofenil)etenil)fenil)-3-ferrocenil-2-propenona, en CDCl₃.

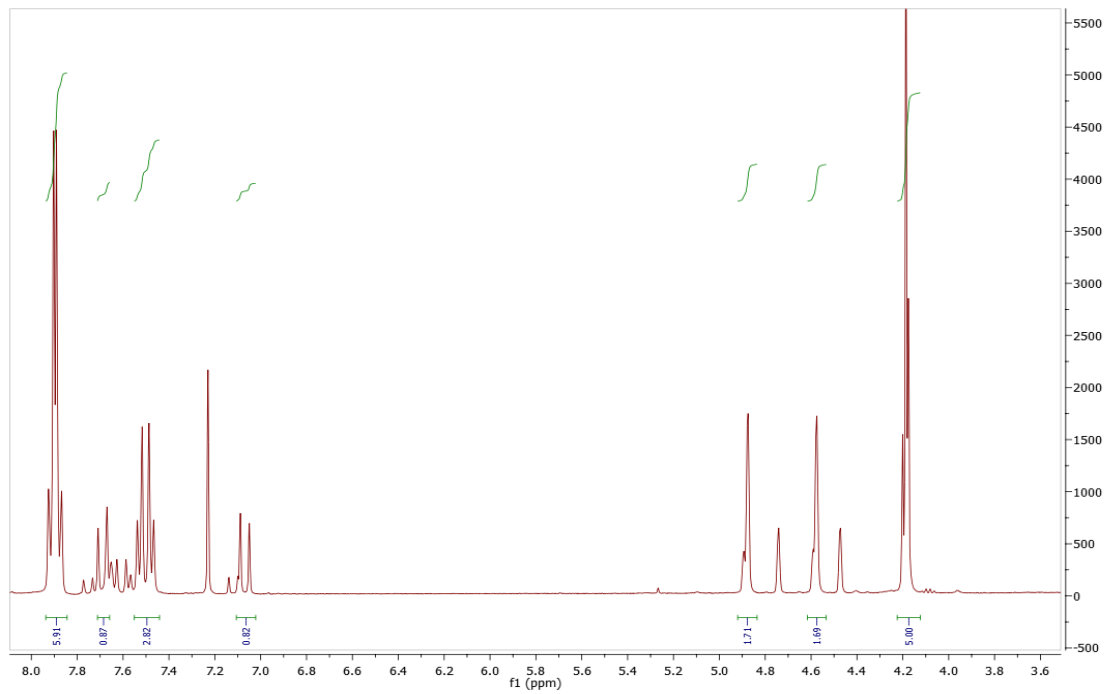


Figura 42. Espectro de ¹H-RMN para 3-(4((p-nitrofenil)-etenil)fenil)-1-ferrocenil-2-propenona, en CDCl₃.

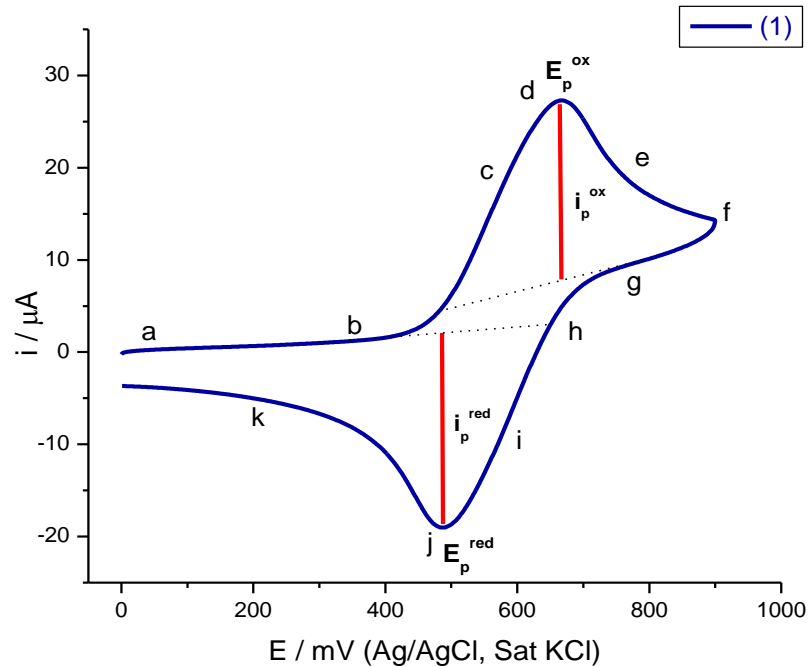


Figura 43. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM del compuesto **(1)** con Bu_4NPF_6 en CH_2Cl_2 . Área del electrodo = 0.070686cm^2 . Velocidad de barrido = 100 mVs^{-1} .

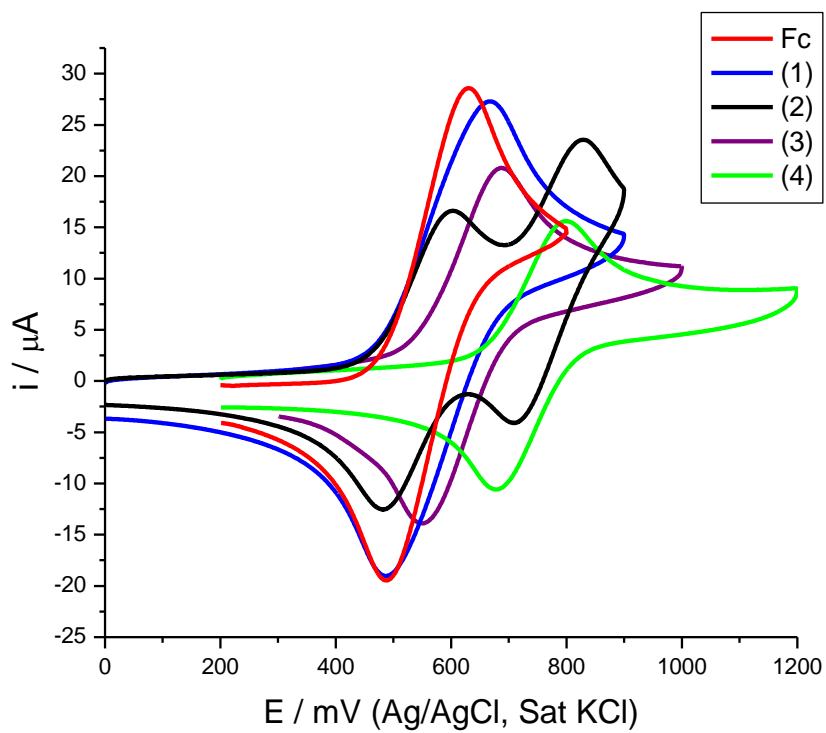


Figura 44. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de los compuestos **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)** y **Fc** libre con Bu_4NPF_6 en CH_2Cl_2 . Destacando la señal del par redox Fc/Fc^+ .

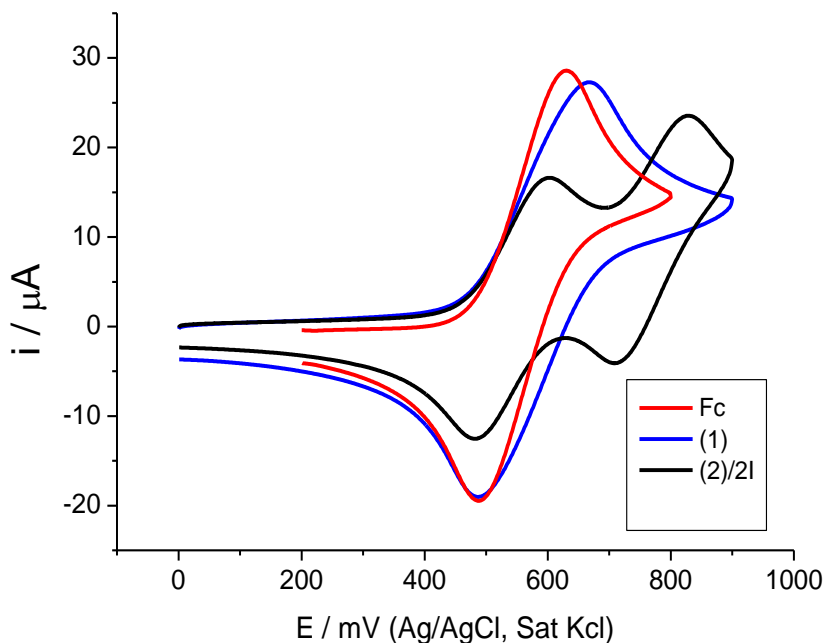


Figura 45. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de los compuestos **(1)**, **(2)** y **2I** con Bu_4NPF_6 en CH_2Cl_2 . Velocidad de barrido = 100 mVs^{-1} .

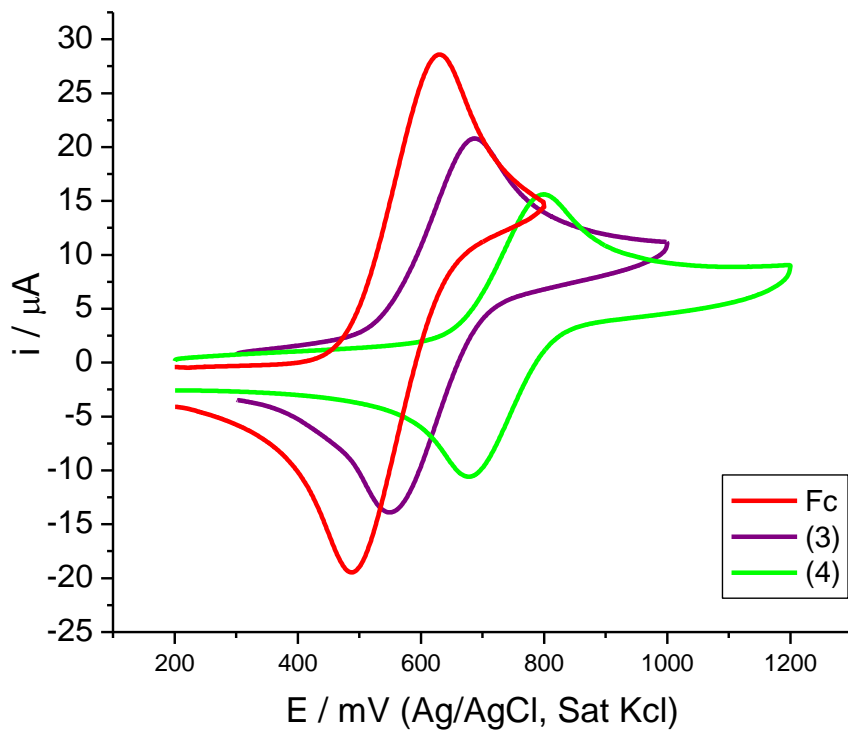


Figura 46. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de los compuestos **(3)**, **(4)** y **Fc** libre, con Bu_4NPF_6 en CH_2Cl_2 . Destacando la señal del par redox Fc/Fc^+

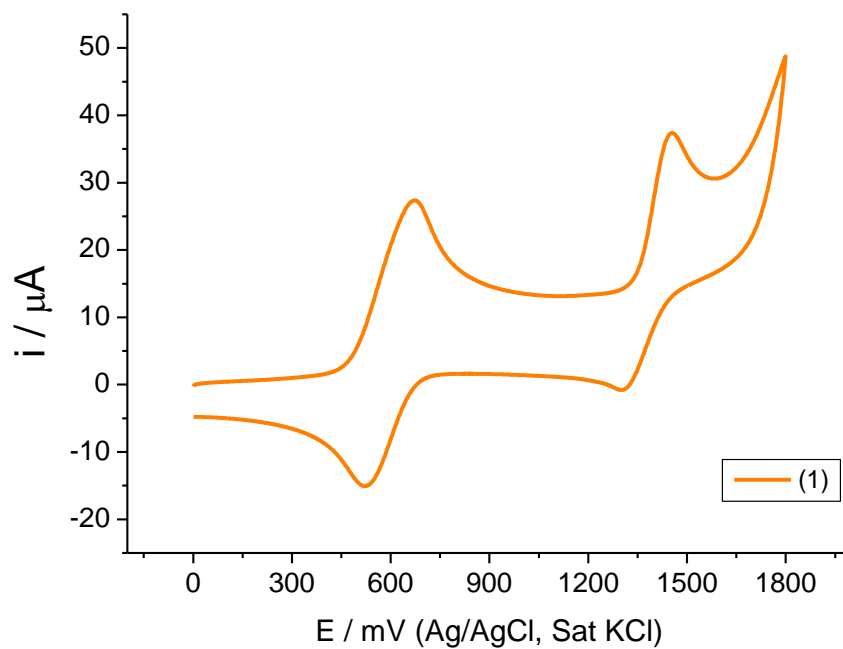


Figura 47. Voltamperograma cíclico para el compuesto **(1)** mostrando el par redox de Fc/Fc^+ y para Ru/Ru^+ . Ventana de trabajo de 0 mV a 1800 mV. Velocidad de barrido= 100 mVs^{-1} .

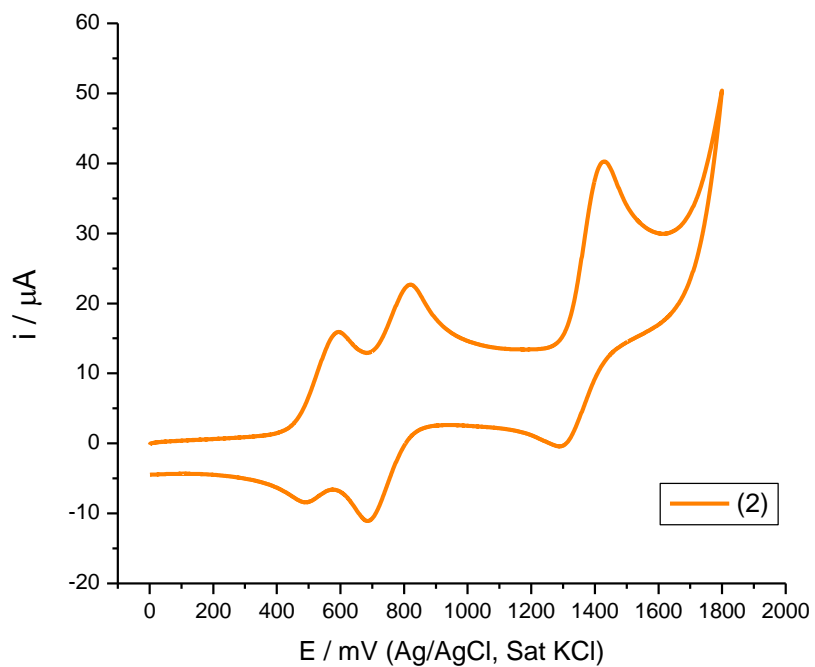


Figura 48. Voltamperograma cíclico para el compuesto **(2)** mostrando el par redox de Fc/Fc^+ y para Ru/Ru^+ . Ventana de trabajo de 0 mV a 1800 mV. Velocidad de barrido= 100 mVs^{-1} .

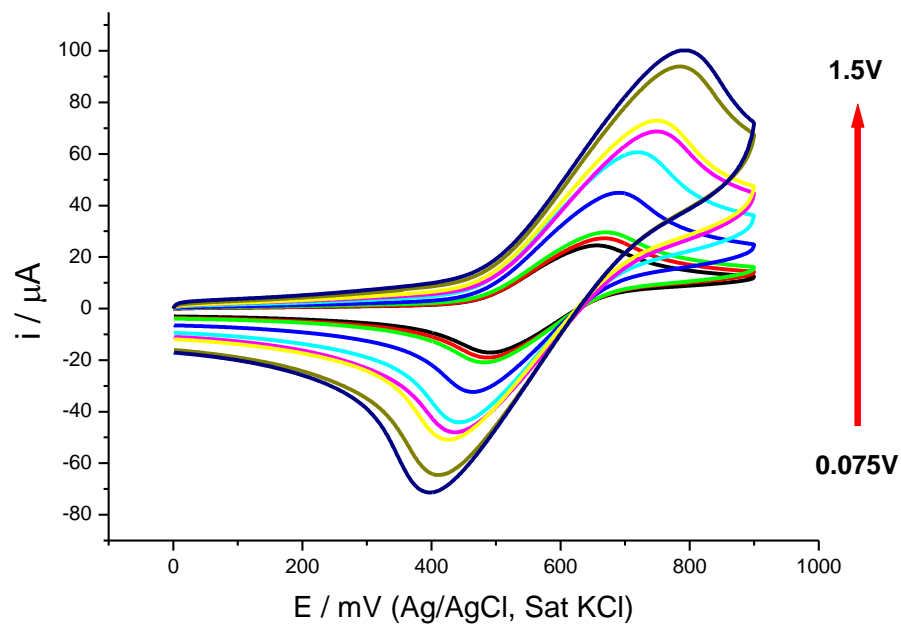


Figura 49. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de del compuesto (1) con Bu_4NPF_6 en CH_2Cl_2 , a diferentes velocidades de barrido.

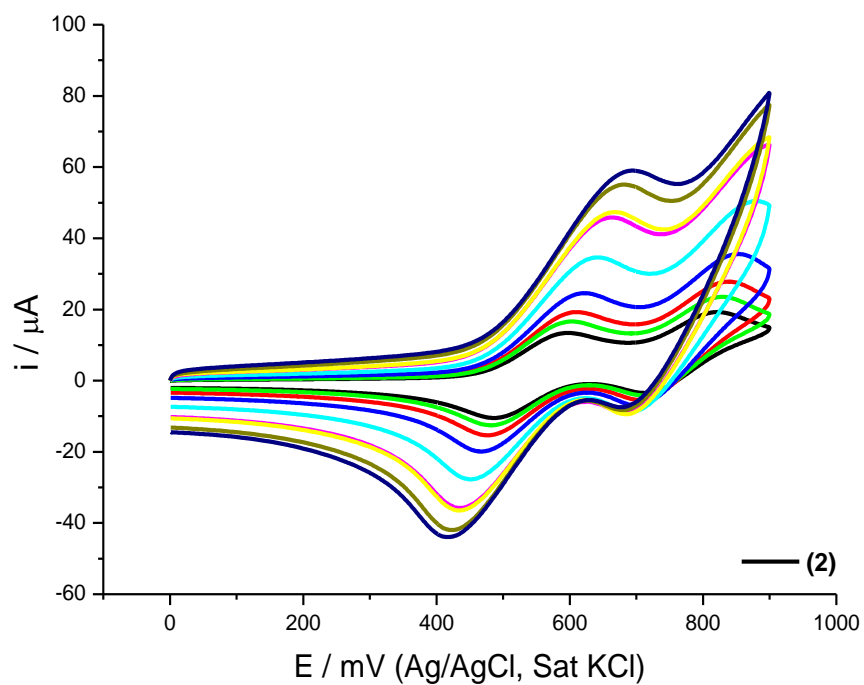


Figura 50. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de del compuesto (2) con Bu_4NPF_6 en CH_2Cl_2 , a diferentes velocidades de barrido.

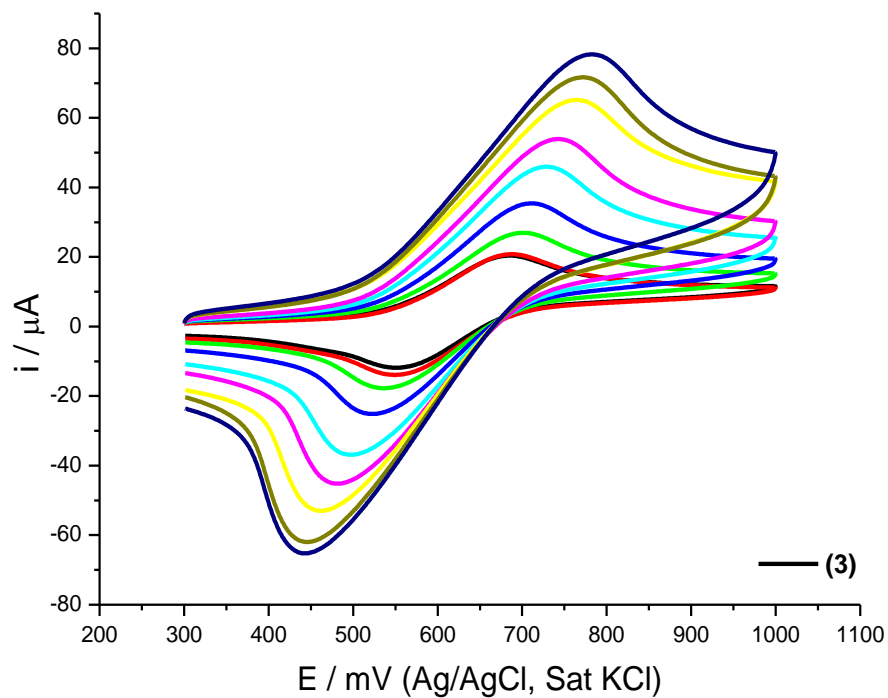


Figura 51. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de del compuesto **(3)** con Bu_4NPF_6 en CH_2Cl_2 , a diferentes velocidades de barrido.

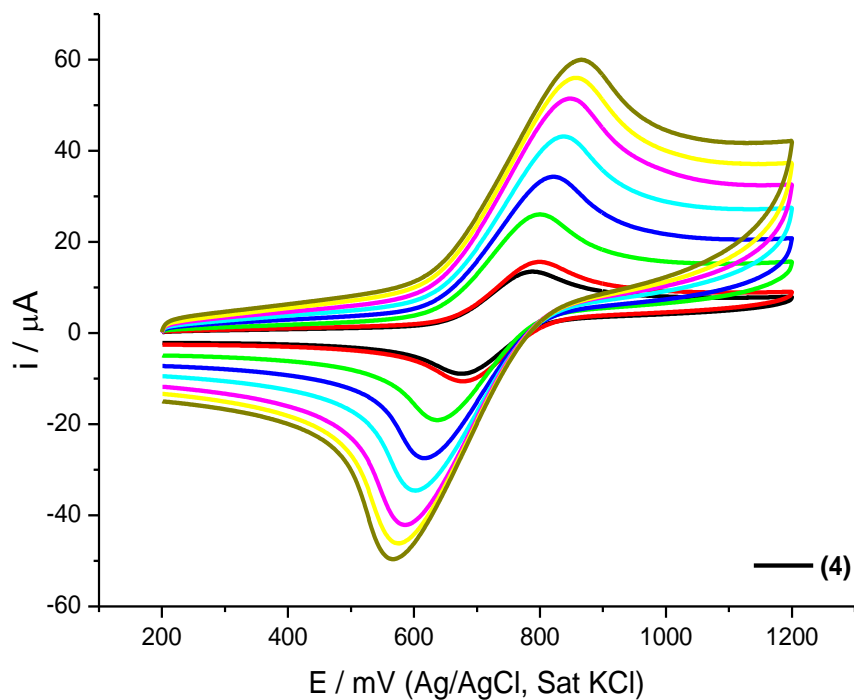


Figura 52. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mM de del compuesto **(4)** con Bu_4NPF_6 en CH_2Cl_2 , a diferentes velocidades de barrido.

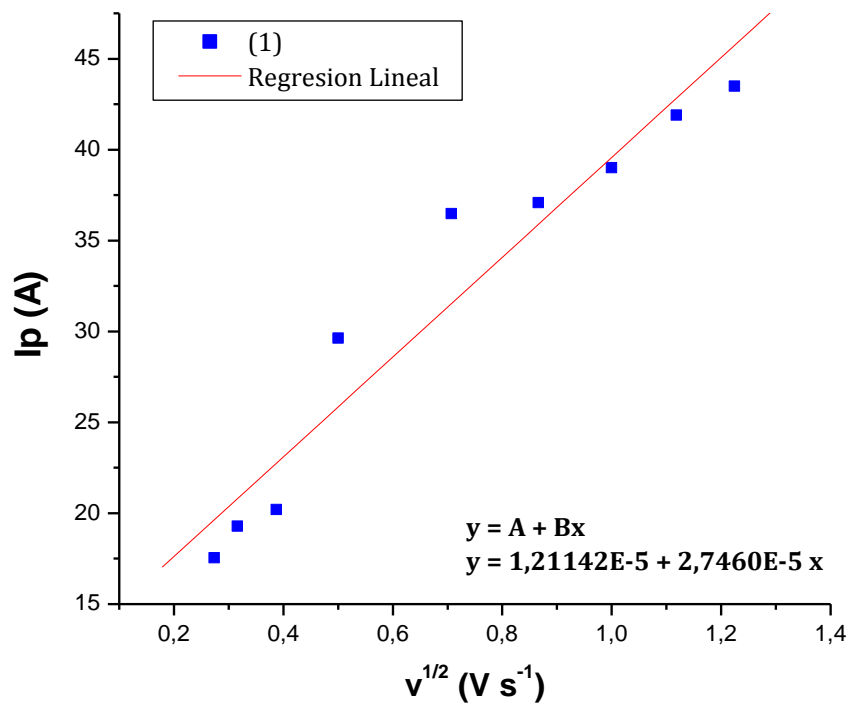


Figura 53. Raíz de las velocidades de barrido ($v^{1/2}$) versus la corriente de pico (i_p) para el compuesto (1).

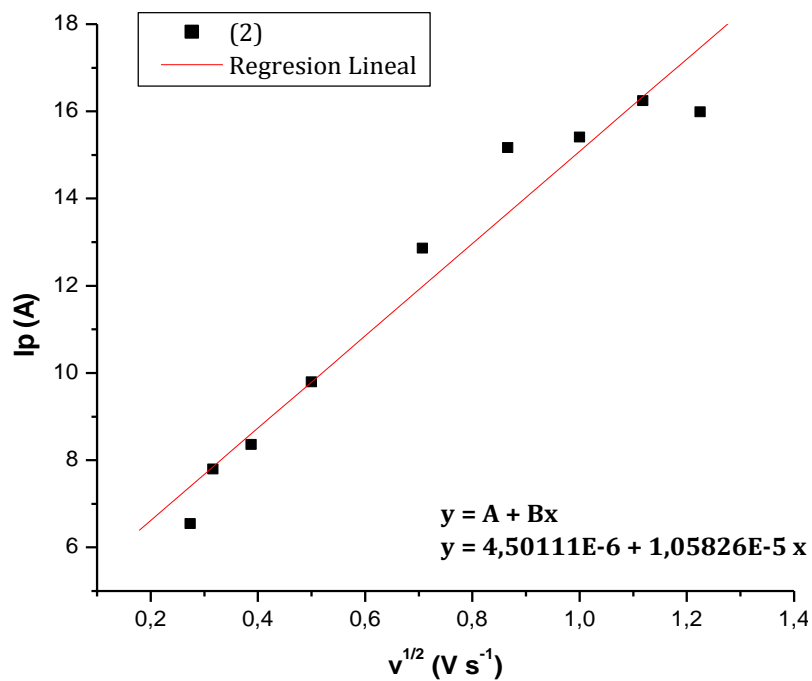


Figura 54. Raíz de las velocidades de barrido ($v^{1/2}$) versus la corriente de pico (i_p) para el compuesto (2).

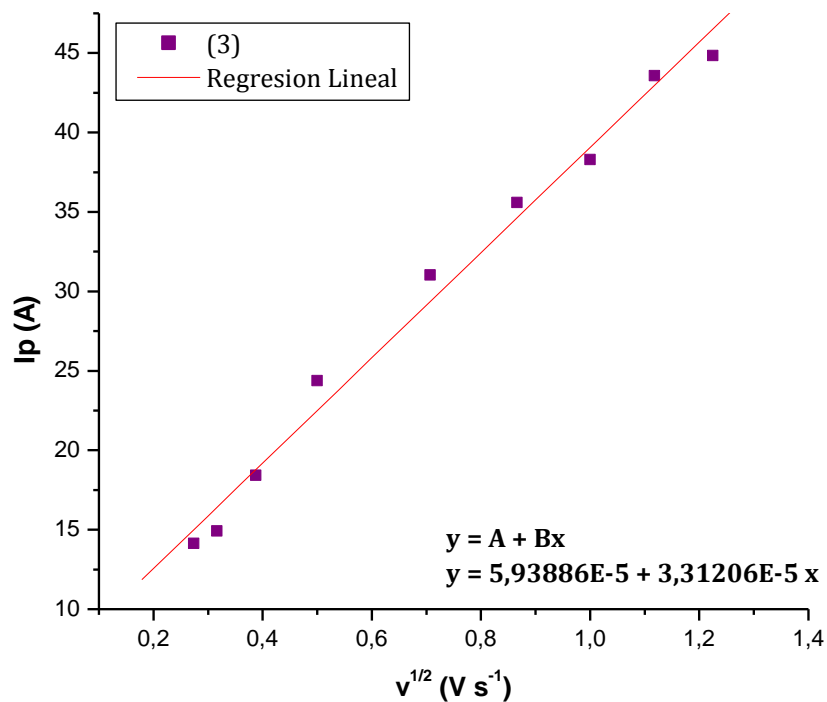


Figura 55. Raíz de las velocidades de barrido ($v^{1/2}$) versus la corriente de pico (i_p) para el compuesto **(3)**.

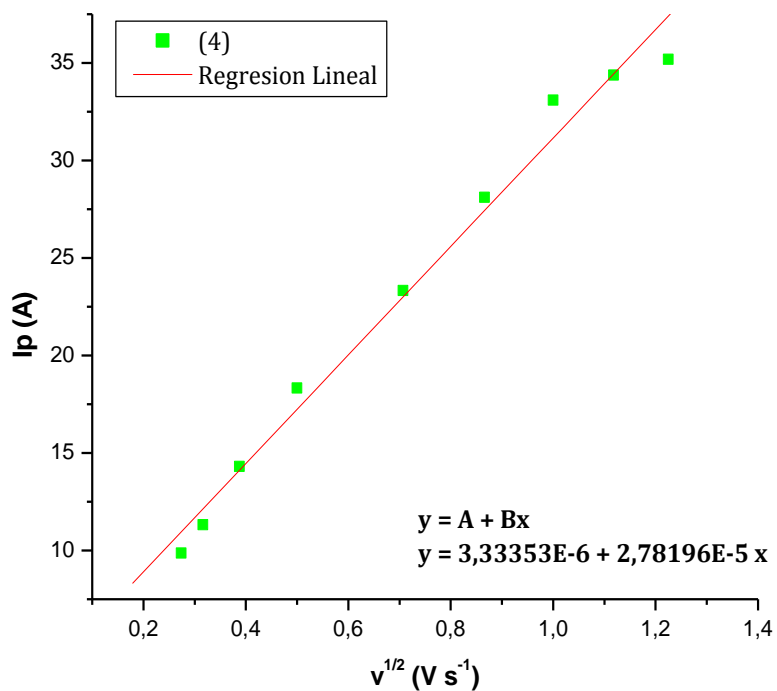


Figura 56. Raíz de las velocidades de barrido ($v^{1/2}$) versus la corriente de pico (i_p) para el compuesto **(4)**.

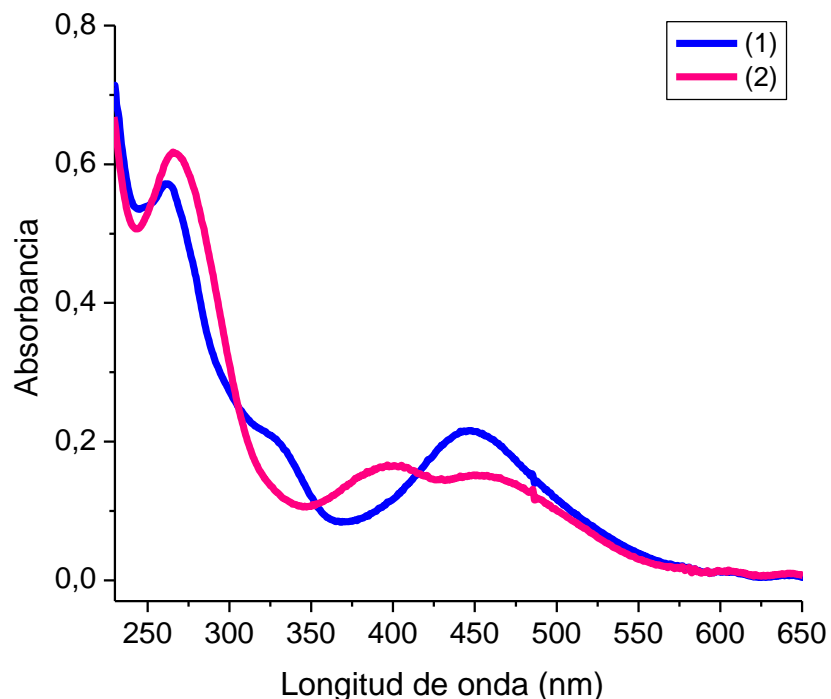


Figura 57. Espectro UV-vis de una disolución 0.01 mM de los compuestos **(1)** y **(2)** en CH₂Cl₂

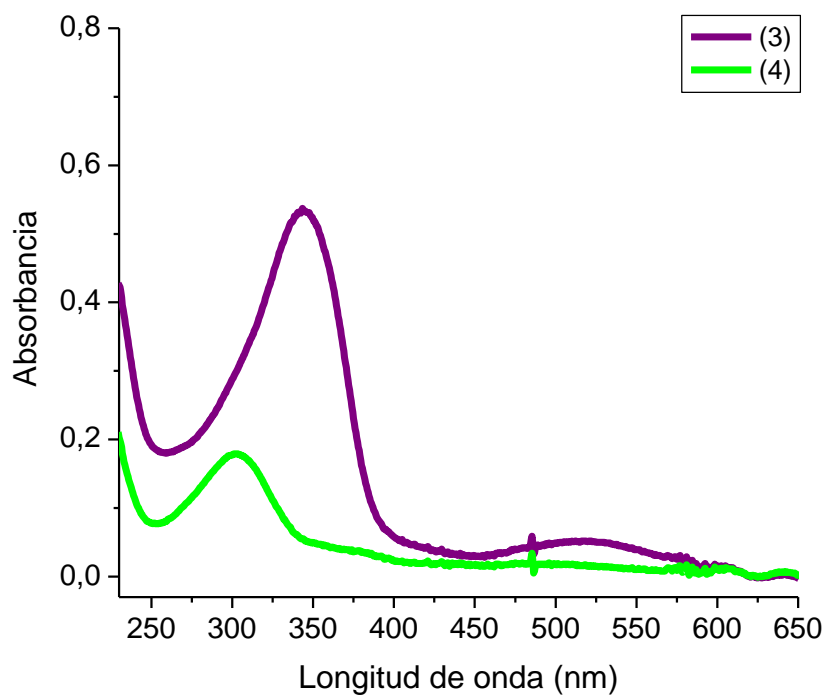


Figura 58. Espectro UV-vis de una disolución 0.01 mM de los compuestos **(3)** y **(4)** en CH₂Cl₂

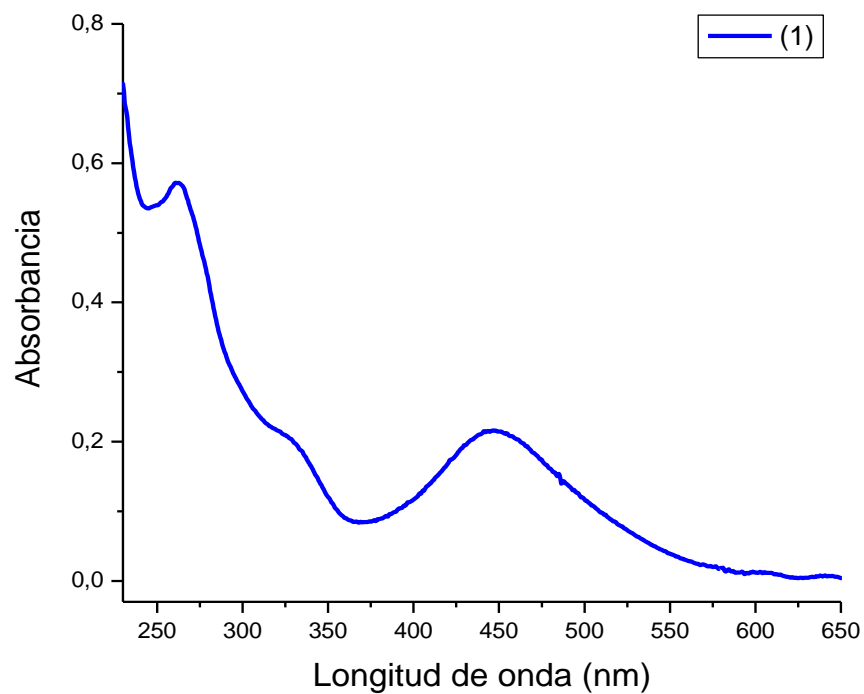


Figura 59. Espectro UV-vis de una disolución 0.01 mM del compuestos **(1)** en CH_2Cl_2

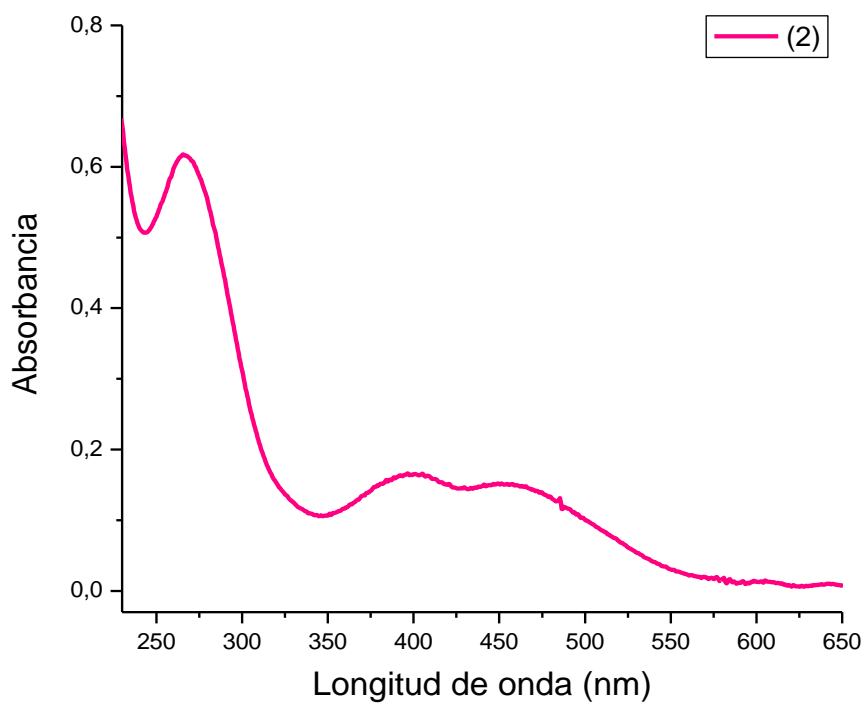


Figura 60. Espectro UV-vis de una disolución 0.01 mM del compuesto **(2)** en CH_2Cl_2

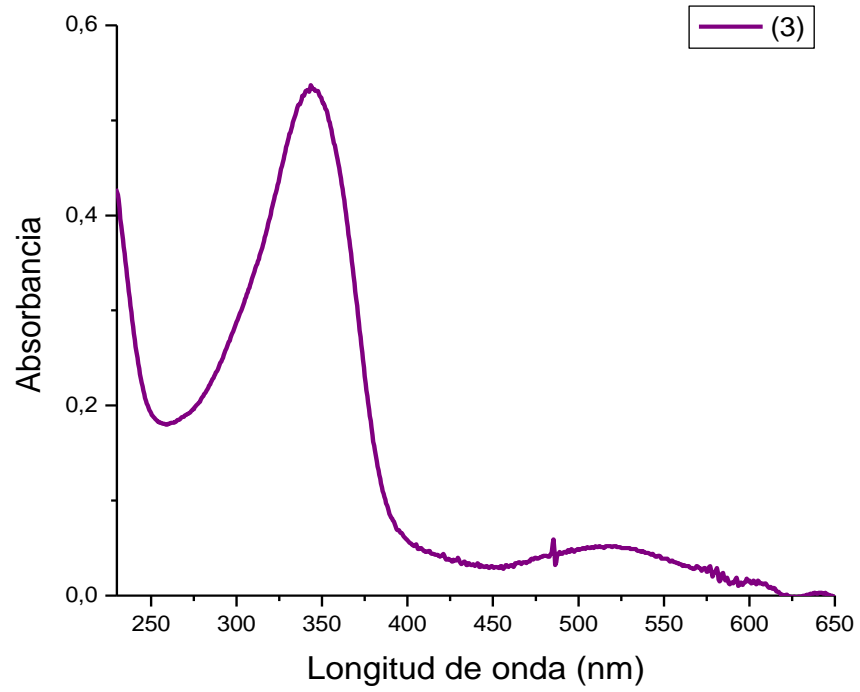


Figura 61. Espectro UV-vis de una disolución 0.01 mM del compuesto (3) en CH₂Cl₂

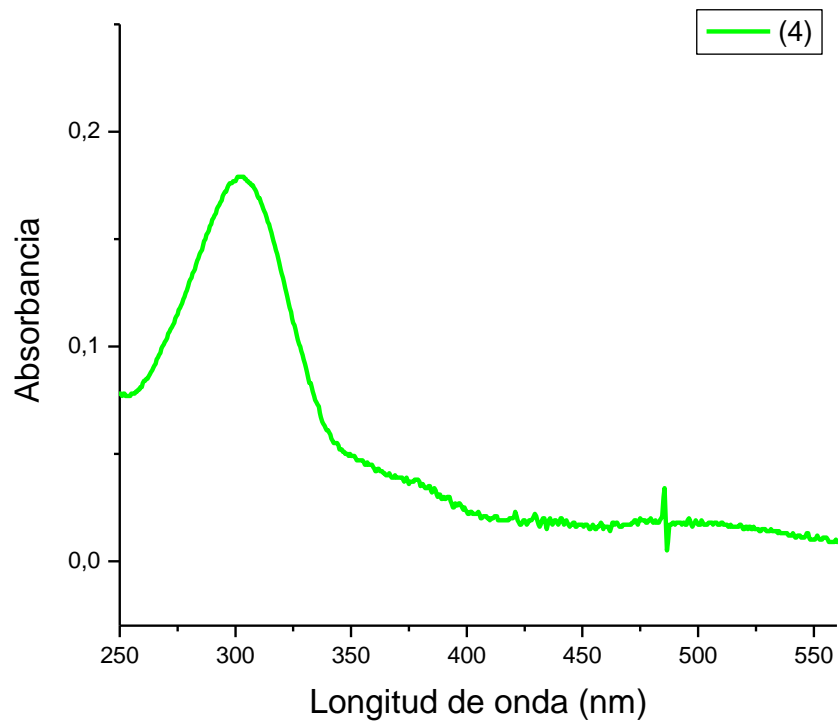


Figura 62. Espectro UV-vis de una disolución 0.01 mM del compuesto (4) en CH₂Cl₂