



Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Polímeros de coordinación moldeables a escala macroscópica desde fases cristal-líquido columnares

Tesis presentada para optar por el título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires
en el área de Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Leonardo Rossi

Director de Tesis: Fabio Daniel Cukiernik
Consejero de estudios: Galo Juan de Ávila Arturo Soler Illia

Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2017

Fecha de Defensa:

Dedicado a la memoria de mi Padre

Pasan los años, quedan los **Tesistas...**

Polímeros de coordinación moldeables a escala macroscópica desde fases cristal-líquido columnares

RESUMEN

El concepto de **Cable Molecular** ha sido muy explorado tanto sintéticamente como teóricamente en los últimos lustros. Los polímeros de coordinación (centros metálicos conectados por ligandos puente apropiados) son potencialmente aptos para desempeñar esta función. Si bien se han sintetizado sistemas con alta movilidad de carga, en general su procesamiento resulta aún dificultoso. Una posible vía para remontar este inconveniente es el procesamiento desde una fase cristal líquido, orientable en escala macroscópica.

En el presente trabajo de Tesis Doctoral se sintetizaron polímeros de coordinación en base a **Carboxilatos Bimetálicos de Rodio y Rutenio**, interconectados por ligandos diversos, tales como Ligandos Nitrogenados Bidentados (Tetrazina, Fenazina y Bipiridina), Carboxilatos o Haluros. La elección de tales centros bimetalicos se basa en su conocida habilidad para generar fases Cristal Líquido y en la estructura electrónica que los compuestos de Rutenio presentan. Luego de caracterizarlos, se estudiaron sus propiedades Cristal Líquido, y se procesaron como fibras orientadas los complejos más promisorios. Finalmente, se midió la conductividad eléctrica de estas fibras.

PALABRAS CLAVE

Carboxilatos Bimetálicos, Polímeros de Coordinación, Cristales Líquidos Columnares, Conductividad, Fibras Orientadas

Macroscopically molded Coordination polymers casted from a Columnar Liquid Crystalline phases

ABSTRACT

The concept of **Molecular Wire** has been widely explored both sintetically and theoretically in the past lustra. Coordination polymers (metallic centres connected by suitable bridging ligands) are potentially able to fulfill this role. Although systems with high charge mobility have been synthesized, their processing still remains difficult. A possible way to overcome this inconvenience is processing from a liquid crystalline phase, macroscopically oriented.

In the present Doctoral Thesis work, coordination polymers based on **Rhodium and Ruthenium carboxylates** and Bidentate Nitrogenated Ligands (such as Tetrazine, Phenazine and Bipyridine) have been synthesized. The choice of these metallic centers lays in their known ability to generate Liquid Crystal phases and the electronic structure presented by Ruthenium compounds. After their characterization, their Liquid Crystal properties were studied, and the most promising complexes were processed as oriented fibers. Finally, the electrical conductivity of these fibers was measured.

KEYWORDS

Bimetallic Carboxylates, Coordination Polymers, Columnar Liquid Crystals, Conductivity, Oriented Fibers

ÍNDICE

1. Introducción.....	6
1.1) Breve historia del estudio de los Cristales Líquidos	6
1.2) Tipos de Cristales Líquidos	7
1.2.1) Formación de la Mesofase.....	7
1.2.2) Geometría de los Mesógenos	7
1.2.3) Estructura de la Mesofase	7
1.3) Metalomesógenos.....	9
1.4) Polímeros de coordinación mesogénicos	11
1.5) Modelo para la organización de mesofases Columnares	12
1.5.1) Nemática	12
1.5.2) Hexagonal	13
1.5.3) Rectangular	14
1.5.4) Oblicua	16
1.5.5) Modelo de Volúmenes Aditivos.....	16
1.6) Objetivo del presente trabajo de Tesis Doctoral	20
2. Polímeros de Coordinación basados en Carboxilatos Bimetálicos de Rodio(II,II)	23
2.1) Introducción	23
Complejos de la serie $Rh_2(B_3OCn)_4$	24
2.2) Síntesis.....	24
2.3) Caracterización	26
2.3.1) Análisis Elemental	26
2.3.2) 1H -RMN	26
2.3.3) IR	28
2.3.4) UV-VIS	29
Complejos de la series $Rh_2(B_3OCn)_4(L_{ax})_m$	30
Polímeros con Tetrazina	30
2.4) Síntesis.....	30

2.5)	Caracterización	31
2.5.1)	Análisis Elemental	31
2.5.2)	¹ H-RMN	32
2.5.3)	IR	34
2.5.4)	UV-VIS	35
2.6)	Propiedades Cristal Líquido.....	37
Polímeros con Fenazina		41
2.7)	Síntesis.....	41
2.8)	Caracterización.....	42
2.8.1)	Análisis Elemental	42
2.8.2)	¹ H-RMN	42
2.8.3)	IR	44
2.8.4)	UV-VIS	45
2.8.5)	Titulación Espectrofotométrica	45
2.9)	Propiedades Cristal Líquido.....	51
Polímeros con 4,4 - Bipiridina (4,4 Bpy).....		57
2.10)	Síntesis.....	57
2.11)	Caracterización	57
2.11.1)	Análisis Elemental	57
2.11.2)	¹ H-RMN.....	58
2.11.3)	IR.....	59
2.11.4)	UV-VIS.....	60
2.11.5)	Titulación Espectrofotométrica.....	61
2.12)	Propiedades Cristal Líquido	65
2.13)	Discusión de los resultados	68
2.14)	Conclusiones	70
2.15)	Apéndice – Fases y Datos Estructurales	72
3.	Polímeros de Coordinación basados en Carboxilatos Bimetálicos de Rutenio(II,II)	75
3.1)	Introducción	75

Complejos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4$	77
3.2) Síntesis.....	77
3.3) Caracterización.....	79
3.3.1) Análisis Elemental	79
3.3.2) ^1H -RMN	79
3.3.3) UV-VIS	80
3.3.4) IR	80
3.3.5) TGA.....	82
3.4) Propiedades Cristal Líquido.....	83
Complejos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4(\text{Tz})_m$	88
3.5) Síntesis.....	88
3.6) Caracterización.....	89
3.6.1) Análisis Elemental	89
3.6.2) UV-VIS	89
3.6.3) IR	90
3.6.4) ^1H -RMN	91
3.7) Propiedades Cristal Líquido.....	106
3.8) Discusión de los resultados	113
3.8.1) Complejos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4$	113
3.8.2) Complejos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Tz}$	116
3.9) Conclusiones.....	121
3.10) Apéndice – Fases y Datos Estructurales	122
4. Polímeros de Coordinación basados en Carboxilatos Bimetálicos de Rutenio(II,III) y Ioduro	125
4.1) Introducción	125
Complejos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{I}$	128
4.2) Síntesis.....	128
4.3) Caracterización.....	129
4.3.1) Análisis Elemental	129
4.3.2) UV-VIS	129

4.3.3)	IR	130
4.3.4)	^1H -RMN	131
4.4)	Propiedades Cristal Líquido.....	138
4.5)	Discusión de los resultados	142
4.6)	Conclusiones.....	145
4.7)	Apéndice – Fases y Datos Estructurales.....	146
5.	Polímeros de Coordinación basados en Pentacarboxilatos de Rutenio(II,III)	148
5.1)	Introducción	148
	Complejos de la serie $\text{Ru}_2(\text{BmOCn})_5$	149
5.2)	Síntesis.....	149
5.2.1)	$\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_5$ y $\text{Ru}_2(\text{B2OC2})_5$	149
5.2.2)	$\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_5$ y $\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_5$	150
5.2.3)	$\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_5$	150
5.3)	Caracterización	151
5.3.1)	Análisis Elemental	151
5.3.2)	UV-VIS	152
5.3.3)	IR	152
5.3.4)	^1H -RMN	154
5.4)	Estructura Cristalina del complejo $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_5$	160
5.4.1)	IR	161
5.4.2)	Análisis Estructural.....	162
5.5)	Magnetismo	164
5.6)	Propiedades Cristal Líquido.....	167
5.7)	Discusión de los resultados	170
5.8)	Conclusiones.....	172
5.9)	Apéndice – Fases y Datos Estructurales.....	173
6.	Extrusión de Fibras de Carboxilatos Bimetálicos: Caracterización y Conductividad.....	175
6.1)	Conductividad Eléctrica.....	175
6.1.1)	Introducción.....	175

6.1.2)	Polímeros Conductores.....	176
6.1.3)	Cables Moleculares.....	177
6.2)	Extrusión de Fibras.....	178
6.2.1)	Introducción.....	178
6.2.2)	Microextrusora.....	179
6.2.3)	Medidas de DRX.....	181
6.3)	Medidas de Conductividad.....	188
6.3.1)	Bulk.....	188
6.3.2)	Fibras.....	189
6.4)	Discusión de los resultados.....	192
6.4.1)	Orientación.....	192
6.4.2)	Conductividad.....	193
6.4.3)	Conclusiones y Perspectivas.....	194
7.	Epílogo: Conclusiones Generales.....	197
	INSTRUMENTAL UTILIZADO.....	198
	AGRADECIMIENTOS.....	200

1. Introducción

1.1) Breve historia del estudio de los Cristales Líquidos

Usualmente pensamos en los estados de la materia condensada en forma maniquea: Sólido o Líquido. Sin embargo como tantas cosas en la Naturaleza, entre ese blanco y negro extremo hay una amplia gama de grises: Cristales muy blandos, líquidos poco fluidos, fluidos no Newtonianos, etc. Si bien el apelativo de **Cristal Líquido** parece un oxímoron, a lo largo de este Capítulo se revelará que tiene perfecto sentido: resulta de la combinación entre el Orden a nivel molecular (de mediano o corto alcance en vez de muy largo) de un Cristal y la posibilidad de Fluir (en capas, columnas, etc. que deslizan entre sí) de un Líquido.

Los primeros reportes de sustancias con este comportamiento son de fines del siglo XIX, gracias al trabajo del Botánico y Bioquímico Friedrich Reinitzer. Imposibilitado de definir el comportamiento de una muestra de Benzoato de Colesterilo, que parecía tener dos puntos de fusión, le envió una muestra al físico Otto Lehman. Armado con el primer microscopio con polarizadores y una platina calentable, hacia 1890 Lehman llegó a la conclusión de que se trataba de un “cristal que fluía” al que llamó **Cristal Líquido**.

Hacia 1910 se conocían unos 20 compuestos que presentaban características similares (dos puntos de fusión, viscosidad, figuras de interferencia) pero el término Cristal Líquido resultaba aún controversial. El químico alemán Daniel Vorlander fue quien comenzó un trabajo de síntesis y estudio sistemático de las propiedades de este tipo de compuestos. Además fue el primero en comprobar la relación entre estructura molecular y estructura de la fase Cristal Líquido: en un sencillo experimento, sintetizó los tres isómeros (Orto, Meta y Para) del Azoxianisol y mostró que únicamente el Para-Azoxianisol exhibe una fase Cristal Líquido.

Fue entonces que alrededor de mediados del siglo XX que se entendió a las Fases Cristal Líquido como una fase *intermedia* entre los extremos, y de ahí los nombres de **Mesofase**; y por extensión **Mesógenos** a los compuestos que exhiben este comportamiento. Desafortunadamente, los Cristales Líquidos permanecieron como una rareza hasta principios de la década de 1960, cuando su interés en aplicaciones (Electro-ópticas en su mayoría) provocó un auge en la investigación.

1.2) Tipos de Cristales Líquidos

Se pueden clasificar a estos compuestos según diversos criterios:

1.2.1) Formación de la Mesofase

Según la manera en que se origina la mesofase, se pueden clasificar en **Liotrópicos** si es necesaria la presencia de un solvente o **Termotrópicos** si la fase se desarrolla al calentar o enfriar la muestra. En el primer caso, la aparición también puede depender en la concentración y/o temperatura de la muestra. En cuanto a las fases termotrópicas, si la fase Cristal Líquido se desarrolla sólo al enfriar (debido a la histéresis del material) son además Monotrópicas, si por el contrario son termodinámicamente estables y aparecen tanto al calentar como enfriar se denominan Enantiotrópicas. Un compuesto que exhibe tanto comportamiento Liotrópico como Termotrópico, recibe el nombre de **Anfotrópico**.

1.2.2) Geometría de los Mesógenos

Los cristales Líquidos pueden clasificarse también según la geometría molecular de los mesógenos que lo conforman. En general es requisito cierta anisotropía geométrica, es decir una dimensión muy distinta de las otras dos, como puede ser en el caso de un disco ancho pero muy chato, o un cilindro de radio mucho más pequeño que su altura:

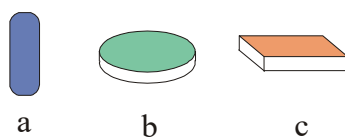


Figura 1.1 Geometrías típicas de mesógenos.

La figura 1.1 presenta las geometrías moleculares características para Mesógenos: un cilindro alargado en el caso de **Calamíticos** (llamados *Rod-like* en inglés, indicado como **a** en la Figura 1.1); **Discóticos** para moléculas de simetría radial pero de longitud reducida en el eje perpendicular al plano del disco (**b**), o **Sanídicas** (*Brick-like*, **c** en la Figura 1.1) en el caso de ser un paralelepípedo con tres dimensiones muy distintas entre sí.

1.2.3) Estructura de la Mesofase

Según sea el tipo de ordenamiento de las moléculas²³, se agrupan en:

Nemática si las moléculas poseen únicamente orden orientacional, de mediano alcance, disponiéndose aproximadamente paralelas según el eje molecular más largo. En general son las fases CL más desordenadas.

Esméctica si las moléculas se ordenan en capas paralelas con orden posicional de mediano alcance. Hay varias fases Esmécticas, designadas con letras, indicativas de distintos grados de ordenamiento en la capa y orientación de las moléculas respecto de la normal al plano que las contiene. Por ejemplo las dos fases más comunes tienen moléculas paralelas a la normal (Sméctica A) o con ángulo (Sméctica C).

Columnar, si las moléculas se agrupan formando columnas con orden posicional de mediano alcance a lo largo de un eje. Estas columnas pueden exhibir ordenamientos en las otras dos dimensiones, formando fases Columnares Hexagonales (Col_h) o Rectangulares(Col_r).

Combinando las dos descripciones de geometría molecular y estructura de la fase, se puede encontrar una amplia variedad de Fases Cristal Líquido, de las cuales algunas se esquematizan en la Figura 1.2.

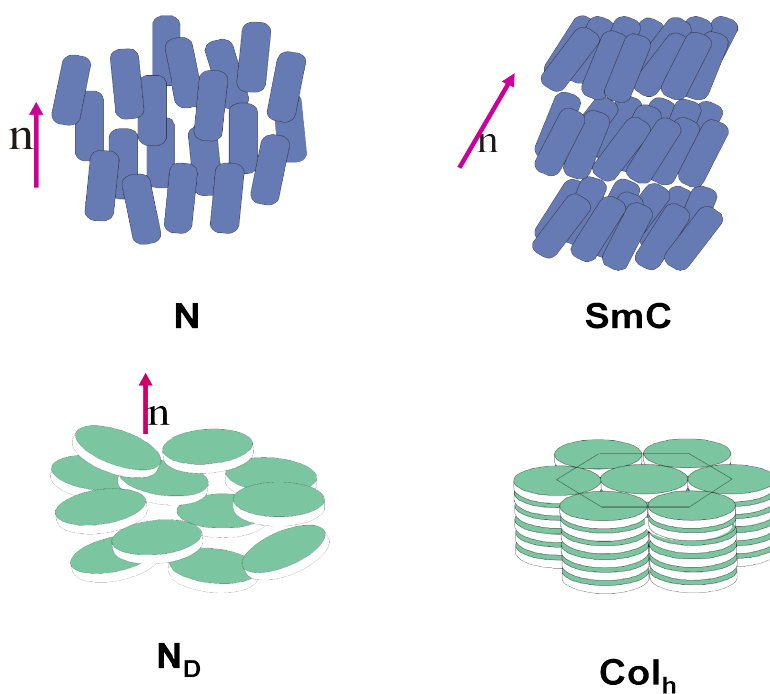


Figura 1.2. Modelos de Organización para distintos tipos de Mesofases según la geometría del Mesógeno.

En general, la mesofase exhibida depende de la geometría del mesógeno, pero es posible encontrar dos fases Cristal Líquido diferentes a distintas temperaturas para un mismo mesógeno (polimorfismo). En el presente trabajo de tesis, nos centraremos principalmente en complejos metálicos de geometría discótica, que exhiben fases Columnares Termotrópicas.

1.3) Metalomesógenos

Los primeros Cristales Líquidos estudiados fueron compuestos orgánicos, derivados del Colesterol, Mielina, Bifenilos, etc. En el caso en que un Complejo Metálico exhiba fases Cristal Líquido, tenemos entonces un subgrupo específico de mesógenos llamado **Metalomesógenos**. En general estos materiales contienen metales de la serie **f** o **d**, y podrían presentar las propiedades de los mesógenos orgánicos (fluidez, procesabilidad, orden de mediano alcance) junto con las propiedades aportadas por los átomos metálicos (magnetismo, conducción eléctrica, etc).

En particular, los Carboxilatos metálicos fueron los primeros Metalomesógenos en ser estudiados, alrededor de 1910: Vorlander¹³ estudió las sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos y encontró mesofases laminares. Las siguientes décadas del siglo XX pasaron sin grandes avances en el área de metalomesógenos, más allá de reportes de fases Cristal Líquido en alcanatoatos, en particular el Estearato de Cobre¹⁴. Hacia mediados de la década de 1980, luego de reinvestigar ese complejo y asignarle una Fase Col_h¹², el grupo de Giroud-Godquin sintetizó análogos de Rodio y Rutenio¹⁵. En la mayoría de estos complejos se encontraron fases Col_h, similares a la del Estereato de Cobre.

A nivel molecular, esos complejos exhiben una estructura particular, llamada “lantern” o “paddlewheel” (esquematisada en la Figura 1.3) donde cuatro ligandos monoaniónicos (carboxilatos en este caso, pero pueden ser amidinatos, etc) coordinan simultáneamente a dos átomos metálicos, que pueden tener incluso distinto estado de oxidación y/o un enlace metal - metal. Esta estructura de **Carboxilato Bimetálico** se nota $M_2(O_2CR)_4^{n+}$, con valores de $n = 0, 1$ o 2 .

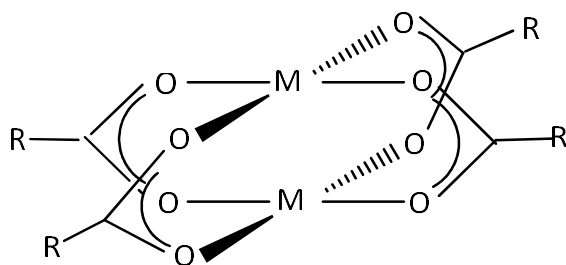


Figura 1.3 Estructura típica de un complejo “Paddlewheel”.

La presencia de la estructura Paddlewheel depende de la identidad del Metal (**M** en la Figura 1.3): por ejemplo, no se encuentra en los carboxilatos de metales alcalinos. Además, las posiciones axiales de los átomos metálicos están disponibles para formar otro enlace de coordinación: si las mismas están ocupadas por moléculas de solvente (abreviadas **sv**) se obtienen unidades discretas (llamadas Bisaductos) de fórmula $M_2(O_2CR)_4(sv)_2$. En el caso que estén ocupadas por ligandos bifílicos, capaces de coordinar simultáneamente a dos átomos metálicos distintos, se obtienen polímeros de coordinación, como se describirá en la sección siguiente. En ausencia de una especie distinta que coordine, un complejo neutro (abreviado $M_2(O_2CR)_4$) da lugar a una estructura supramolecular llamada

pseudopolimérica donde estas posiciones axiales están coordinadas por el átomo de oxígeno de un carboxilato de otra molécula, como se puede ver en la Figura 1.4. En el caso de que el complejo esté cargado, se puede formar un polímero, como se verá en la siguiente sección.

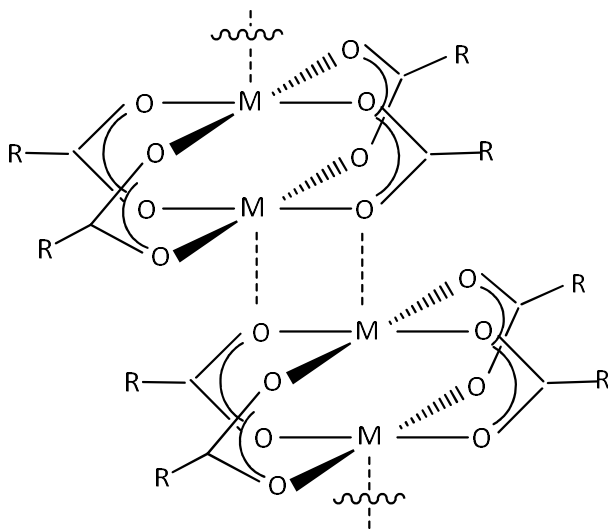


Figura 1.4. Estructura pseudopolimérica para un carboxilato de tipo "Paddlewheel".

Ahora bien, para que uno de estos **Carboxilatos Bimetálicos** exhiba una fase Cristal Líquido, hay ciertos requerimientos. En una visión simplificada para una mesógeno discótico cualquiera²¹ una fuerza "ordenadora" desde los **cores** impone orden en la estructura supramolecular, mientras que sustituyentes voluminosos (generalmente cadenas carbonadas suficientemente "largas") en la periferia del compuesto impiden una interacción efectiva y ocupan el espacio intermolecular. Se puede ver en la Figura 1.4 que en los Carboxilatos de tipo Paddlewheel la fuerza entre cores proviene del enlace de coordinación axial, mientras que la identidad del sustituyente **R** es crucial para la aparición de la mesofase.

Por ejemplo, los complejos con acetato, propionato y butirato de Rutenio (II,II) son sólidos cristalinos a temperatura ambiente^{22,24}. Si bien ofrecen información estructural importante (distancias interatómicas, ángulos, espectro UV-Vis, etc) no exhiben fases Cristal Líquido, debido a que prima la fuerza ordenadora del *core* metálico. Sin embargo para el Hexanoato de $Ru_2(II,II)$, aparece una fase Columnar Hexagonal por encima de 158°C. A medida que crece la longitud de la cadena lateral del ácido carboxílico, disminuye la temperatura de transición²² (T_{trans}) a la fase Col_h para esta familia de complejos. Ésto muestra la competencia entre la fuerza "ordenadora" del centro metálico y el "desorden" causado por las cadenas carbonadas.

1.4) Polímeros de coordinación mesogénicos

Un polímero de coordinación consiste esencialmente en centros metálicos unidos entre sí por enlaces de coordinación, a lo largo de uno o más ejes cartesianos. Generalmente, un complejo metálico con alguna propiedad interesante (magnetismo, espectro de absorción, etc) es “puenteado” por un ligando para formar encadenamientos. La elección de metal y ligando abre la puerta a una variedad de geometrías y propiedades, que potencialmente ofrecen aplicaciones en conducción eléctrica, luminiscencia, filtros, sensores, etc. Por ejemplo, con la geometría del ligando apropiada y un Diagrama de Orbitales con un HOMO semilleno para el metal, se podría potencialmente sintetizar un conductor eléctrico a lo largo del eje de polimerización, que exhiba una estructura de banda semillena.

Como se mencionó en la sección anterior, en el caso de que el complejo sea un carboxilato bimetálico, las posiciones axiales de los átomos metálicos quedan libres para coordinar un ligando “puente” axial. De esta forma se podría sintetizar un polímero unidimensional (llamados de tipo **MMX**¹⁸) de fórmula **M₂(O₂CR)₄L_{ax}**: Según la carga del fragmento M₂(O₂CR)₄ⁿ⁺ este ligando axial (L_{ax}), puede ser aniónico o neutro.

Sin embargo, tomar un metalomesógeno y polimerizarlo no es garantía de que el producto obtenido exhiba fases Cristal Líquido. En principio, al polimerizar aumenta la fuerza ordenadora del Core, pero también se introduce un espacio entre las unidades de repetición M₂(O₂CR)₄ⁿ⁺ (los monómeros). Este espacio no puede quedar “vacío” en una fase condensada, por lo que **en general se da una de dos posibilidades**: 1) Los encadenamientos poliméricos se interpenetran quedando a 90° entre sí ocupando el mayor volumen posible^{16,17} o 2) ese espacio es “llenado” por ejemplo con cadenas carbonadas largas, y los encadenamientos se disponen paralelos entre sí (con algún grado de interpenetración lateral). En general, el primer caso se ve para cadenas carbonadas (**R**) cortas y se obtienen fases cristalinas. Por otra parte, para ligandos voluminosos (caso 2) se obtienen mesofases columnares: el requisito no es únicamente utilizar cadenas carbonadas largas, si no que es necesario llenar eficientemente ese espacio (volumen) intermolecular generado.

Si bien ya había reportados ejemplos de polímeros de coordinación que exhibían fases Cristal Líquido, éstas eran exclusivamente nemáticas o esmécticas. El grupo de Giroud-Godquin²⁵ fue el primero en reportar polímeros con fases Columnares, basados en carboxilatos bimetálicos de Rodio y Rutenio, tanto con ligandos aniónicos como neutros^{7,8}, trabajo luego continuado en nuestro Grupo. La característica que distingue a estos complejos es el uso de ligandos ecuatoriales voluminosos, para ocupar eficientemente el espacio entre centros metálicos, en su mayoría derivados del ácido benzoico.

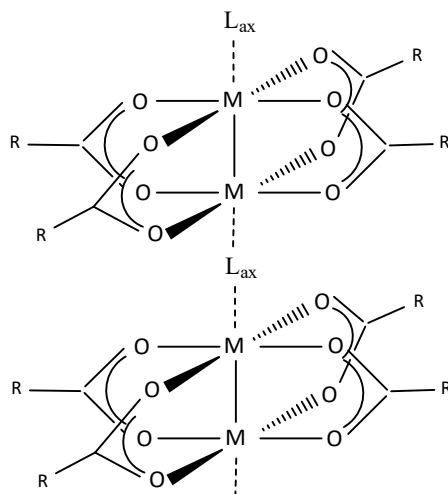


Figura 1.5. Estructura para el polímero de un carboxilato de tipo “Paddlewheel” con unión metal - metal.

1.5) Modelo para la organización de mesofases Columnares

Como se mencionó en secciones anteriores, el enfoque de esta tesis es Carboxilatos Bimetálicos (poliméricos o no) que sean mesógenos discóticos y presenten mesofases Columnares. Es pertinente entonces revisar las distintas estructuras de cada tipo de mesofase Columnar y cómo obtener información útil sobre ellas.

1.5.1) Nemática

Esta fase se abrevia Col_N y corresponde a moléculas discóticas apiladas en columnas como se esquematiza en la Figura 1.6. Las columnas se encuentran aproximadamente paralelas entre sí, pero sin orden posicional de largo alcance. Es similar a una fase nemática para mesógenos calamíticos, con las columnas aproximadamente orientadas paralelas entre sí y un orden posicional de corto alcance¹¹.

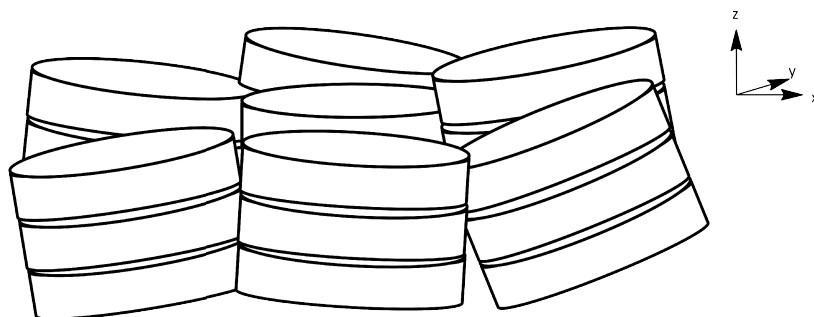


Figura 1.6. Esquema de la estructura de una fase Col_n .

1.5.2) Hexagonal

En esta fase, abreviada Col_h, las moléculas se apilan para dar columnas que luego se agrupan con una simetría Hexagonal como se representa en la Figura 1.7. El orden posicional de las columnas es de largo alcance (plano XY) mientras que dentro de cada columna las moléculas pueden estar más o menos desordenadas (eje Z).



Figura 1.7. Esquema de la estructura de una fase Col_h.

Por Difracción de Rayos X, se pueden determinar las distancias entre planos para distintos valores de los Índices de Miller **h** y **k**, a su vez vinculadas al parámetro de Red **a** (el lado de la celda unidad) como se representa en la Figura 1.8:

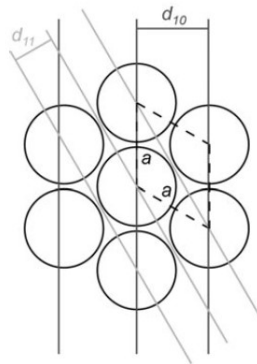


Figura 1.8. Celda unidad de la fase Col_h y los planos 01 y 11 (visto según el eje Z).

En el caso de esta fase, cualquier valor es válido para **h** y **k**, de acuerdo a la ecuación 1.1¹¹:

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{4}{3} * \frac{h^2 + k^2 + h * k}{a^2}$$

Ecuación 1.1. . Relación entre distancias interplanares e Índices de Miller para una fase Columnar Hexagonal.

El valor del parámetro **a** puede despejarse directamente de la ecuación 1.1, utilizando el valor de d_{10} (el primer pico del difractograma). Por otra parte, la superficie de la celda unidad **S** es un parámetro estructural importante como se verá en la sección 1.7.5, y puede calcularse de acuerdo a la Ecuación 1.2:

$$S = \frac{\sqrt{3}}{2} * a^2$$

Ecuación 1.2. Relación entre S y a para una fase Col_h.

En un difractograma típico, se pueden ver picos con una relación característica (1:√3:√4:√7:√9:√12:√13) para la progresión de los valores de 2θ . Generalmente, los primeros tres órdenes de difracción son suficientes para identificar inequívocamente esta fase, lo cual es útil ya que la intensidad de los picos disminuye al alejarse de la zona de ángulos bajos ($1^\circ < 2\theta < 10^\circ$) del difractograma. En el caso de moléculas discóticas con cadenas laterales alifáticas (como las que se estudiarán en esta tesis) en la región de ángulos altos del difractograma suele aparecer una señal ancha, correspondiente a la distancia característica de los grupos metilenos de dichas cadenas.

Por último, la distancia de repetición intracolumnar **h** (apilamiento de los mesógenos dentro de una columna) es un parámetro importante, pero no siempre puede encontrarse evidencia directa en los difractogramas.

1.5.3) Rectangular

En general, en las fases de tipo Columnar Rectangular (Col_r) la sección transversal de la columna es elíptica: hay un cierto ángulo (*Tilt*) entre el eje de la molécula y el eje director de la columna. La celda unidad corresponde a un rectángulo de lados **a** y **b**, y el ángulo debe ser estrictamente 90°. Hay tres tipos de fases Col_r, de acuerdo a la simetría exhibida en el plano XY, que corresponden a los grupos espaciales P2₁/a, P2/a, y C2/m. La Figura 1.9 esquematiza cada una de estas fases.

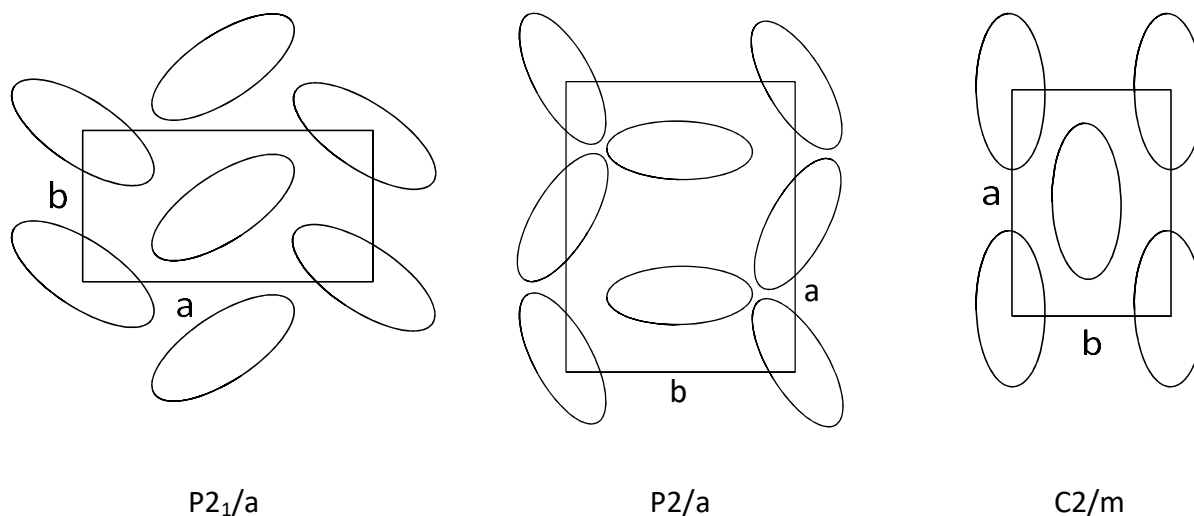


Figura 1.9. Esquema de la estructura de las posibles fases Col, vistas según el eje Z.

Para cualquiera de estas Fases Rectangulares, el espaciamiento entre planos está dado por la ecuación 1.3:

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$$

Ecuación 1.3. Relación entre distancias interplanares e Índices de Miller para una fase Columnar Rectangular.

En este caso, el valor de **S** corresponde a un rectángulo de lados **a** y **b**, pero que contiene 2 columnas (o 4 en el caso de la fase P2/a). Los valores de estos parámetros pueden despejarse también de la ecuación 1.3. Además cada uno de estos tipos de fase tiene requerimientos específicos¹¹ para los índices de Miller admitidos, como se resume en la Tabla 1.1.

Grupo Espacial	Condiciones de Reflexión	
P ₂₁ /a	h0	h = par
	0k	k = par
	hk	prohibidas
P2/a	0k	k = par
	hk	prohibidas
C2/m	hk	h + k = par

Tabla 1.1. Condiciones de reflexión para las distintas fases Col.

Debido a estas restricciones, en general los difractogramas exhiben pocos picos.

1.5.4) Oblicua

La fase Columnar Oblicua (Col_{ob}) es similar a la Rectangular de tipo $P2_1/a$, pero el ángulo de la Celda Unidad (γ) es distinto de 90° , como se esquematiza en la Figura 1.10.

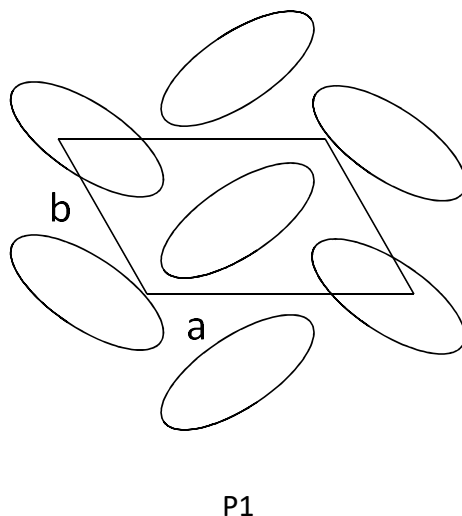


Figura 1.10. Esquema de la estructura de una fase Col_{ob} visto según el eje Z.

Si bien la ecuación 1.3 es válida para esta fase también, no hay restricciones para los índices de Miller¹¹, por lo que en general se ven varios picos en los difractogramas correspondientes.

1.5.5) Modelo de Volúmenes Aditivos

Frecuentemente es necesario interpretar sistemáticamente los parámetros estructurales que se obtienen por la técnica de DRX para una serie homóloga de complejos. Para esto hemos utilizado el modelo originalmente propuesto por Guillon y Skoulios⁹ para un mesógeno discótico (en ese caso una ftalocianina, pero aplicable a otros mesógenos discóticos) que relaciona la superficie de la Celda Unidad (**S**) con el número de Átomos de Carbono (**n**) en las cadenas laterales del ligando ecuatorial, para obtener información sobre **h**, la distancia de repetición intracolumnar. El punto de partida es un sencillo argumento geométrico: el Volumen (**V**) de una unidad repetitiva de una columna centrada en un nodo de la red hexagonal, tiene que ser igual a la Superficie (**S**) por la altura (**h**) de dicha unidad. En este caso la sección de la columna coincide con superficie de la Celda Unidad de una fase Columnar Hexagonal. Además, el volumen tiene que ser igual al número de Mesógenos (**p**) contenidos en esa

unidad, por el volumen de un Mesógeno (V_0). La ecuación 1.1 resume este argumento en forma matemática:

$$V = S * h = p * V_0$$

Ecuación 1.4

Como en este trabajo de tesis solo se estudiarán las Mesofases de complejos discóticos con cadenas alifáticas, podemos calcular el volumen de un Complejo como una sumatoria de componentes: un volumen fijo o del **Core** (V_{core}), más una parte variable debida al número de cadenas carbonadas **m**, con **n** átomos de carbono, multiplicada por 4 (el número de ligandos ecuatoriales presentes es un carboxilato bimetalico*):

$$V_0 = V_{core} + 4 * m * (n * V_{CH_2} + \Delta V_{CH_3})$$

Ecuación 1.5

En esta ecuación, **m** queda fijo para una serie homóloga de carboxilatos. El parámetro V_{CH_2} es el volumen de un metileno, y ΔV_{CH_3} una corrección por el volumen extra ocupado por el metilo terminal de la cadena (y ambos dependen de la temperatura). Combinando las ecuaciones 1.4 y 1.5 resulta:

$$S * h = p * [V_{core} + 4 * m * (n * V_{CH_2} + \Delta V_{CH_3})]$$

Ecuación 1.6

Esta ecuación se puede reordenar, para poner **S** en función de **n**:

$$S = \frac{p}{h} * [V_{core} + 4 * m * (n * V_{CH_2} + \Delta V_{CH_3})]$$

$$S = \frac{p}{h} * (V_{core} + 4 * m * \Delta V_{CH_3}) + \frac{p}{h} * 4 * m * n * V_{CH_2}$$

$$S = \frac{p}{h} * (V_{core} + 4 * m * \Delta V_{CH_3}) + \frac{p * 4 * m * V_{CH_2}}{h} * n$$

Ecuación 1.7

Para valores de temperatura y de **m** fijos, el primer término de la ecuación 1.7 es una constante, mientras que el segundo crece linealmente con **n**. A lo largo de toda esta tesis, **m** tiene un valor de 3, y el valor de V_{CH_2} (en $\text{\AA}^3$) puede calcularse utilizando la siguiente fórmula^{9,26} para una dada temperatura (en °C):

*En el caso que el ligando axial también sea una carboxilato, la ecuación lleva un 5 en vez de un 4. Esto será importante para el Capítulo 5 de esta tesis.

$$V_{CH_2} = 25,922 + 2,076 * 10^{-2} * T$$

Ecuación 1.8

Este valor resulta 26,4 Å³ a 25°C y 27,9 Å³ a 100°C. Idealmente, los datos de **S** para distintos complejos deben estar medidos a la misma temperatura (En caso de no ser así se puede utilizar un promedio entre los valores de V_{CH_2} para las distintas temperaturas).

A modo de ejemplo, veremos la aplicación de este modelo para una serie ya reportada previamente de Carboxilatos de Rutenio, de fórmula $Ru_2(B3OCn)_4Cl$: la Tabla 1.2 resume los valores de **a**, **S** y **n** para la serie de carboxilatos de Rutenio con ligandos de la serie del Ácido 3,4,5 –trialcoxibenzoico ya reportada por nuestro grupo⁸.

Complejo	n	a (Å)	S (Å ²)
$Ru_2(B3OC10)_4Cl$	10	27,6	662
$Ru_2(B3OC14)_4Cl$	14	32,0	887
$Ru_2(B3OC18)_4Cl$	18	35,7	1104

Tabla 1.2 Datos adaptados de la referencia n°20.

Al graficar la superficie de la celda unidad de cada miembro de una serie homóloga vs. el valor de **n** en las cadenas laterales de ese complejo, si la dependencia es efectivamente **lineal** se pueden ajustar los datos con una recta como se muestra en el ejemplo de la figura 1.11:

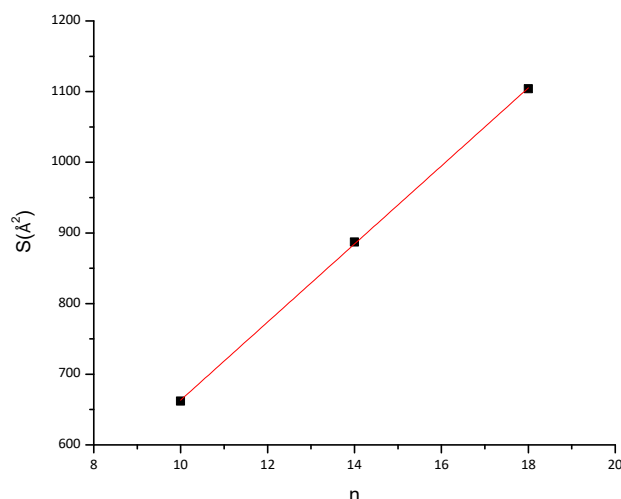


Figura 1.11. Gráfico de S vs n para una familia de Carboxilatos de Rutenio con Cloruro Axial. Adaptado de la referencia n°8.

De esta regresión se pueden derivar los parámetros de la Tabla 1.3, utilizando la Ecuación 1.7. Se puede despejar un valor de p/h , que provee información sobre cómo se ordenan las moléculas dentro de cada columna de la Mesofase:

Parámetro	Valor
Pendiente	53,1
Ordenada	139,4
h / p (Å)	5,9
R^2	0,99

Tabla 1.3. Parámetros obtenidos para la regresión de la Figura 1.11. Gráfico de S vs n para una familia de Carboxilatos de Rutenio con Cloruro Axial. Adaptado de la referencia n°8.

Este modelo es sencillo, fácil de aplicar y ya ha sido utilizado con éxito para analizar las estructuras de Carboxilatos Bimetalicos^{16,19,20}, por lo que será utilizado a lo largo de la presente tesis para analizar las fases Cristal Líquido que puedan presentar los complejos sintetizados. En el caso de la fases de tipo Col_r, dada la particularidad de tener dos columnas por celda unidad, se puede aplicar el mismo modelo dividiendo S por 2, para obtener el parámetro S' .

Por otra parte, hay que tener en cuenta que este modelo hace dos suposiciones:

- 1) Los volúmenes de los complejos, metilenos, superficies de columna, etc. son aditivos
- 2) Todo el espacio de la columna está efectivamente ocupado

El primer argumento es razonable dentro de las aproximaciones hechas para calcular superficies, volúmenes, etc. El segundo es más controversial: por ejemplo en el caso de un polímero de coordinación con un conector axial muy largo (asumiendo que exhibe una fase Cristal Líquido Columnar) es posible que las cadenas carbonadas ocupen parcialmente el espacio entre centros metálicos.

1.6) Objetivo del presente trabajo de Tesis Doctoral

Como objetivo general de esta tesis, se propone desarrollar **cables moleculares**¹⁻⁴ basados en polímeros de coordinación, es decir complejos que exhiban buena conductividad electrónica para ser utilizados como potenciales bloques de construcción en dispositivos micro o nanoscópicos. Para ésto, deberían cumplirse con los siguientes objetivos parciales:

1. Sintetizar polímeros de coordinación unidimensionales basados en carboxilatos bimetalicos, de fórmula general $M_2(O_2CR)_4L_{ax}$

Empezaremos por los polímeros de $Rh_2(II,II)$, dada su facilidad de síntesis, para poner a punto las técnicas de síntesis, caracterización, y estudio de propiedades Cristal Líquido. Luego nos concentraremos en centros $Ru_2(II,II)$ y $Ru_2(II,III)$; ⁵ dada su estructura electrónica interesante. En base a resultados preliminares sobre deslocalización electrónica, comenzaremos por la combinación $Ru_2(II,II)$ /Tetrazina⁶. En todos los casos se utilizarán carboxilatos ecuatoriales voluminosos(derivados del ácido 3,4,5 – Trihidroxibenzoico), para garantizar el carácter Cristal Líquido Columnar de tales materiales.

2. Estudiar el carácter Cristal Líquido de estos compuestos

Para ésto se utilizará la batería de técnicas usuales: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Óptica con Luz Polarizada (MOLP) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

3. Elaborar muestras, tanto de los complejos de partida como de sus polímeros de coordinación, orientadas a escala macroscópica por extrusión de fibras desde la fase Cristal líquido Columnar (CLC).

Una vez determinadas la secuencia de fases para todos los complejos, se utilizará una microextrusora (construida por nuestro grupo) para obtener fibras en la fase Cristal Líquido que estén orientadas a lo largo del eje de extrusión.

4. Medir la conductividad eléctrica a lo largo del eje del polímero

Finalmente, se medirá la conductividad de las fibras que exhiban algún grado de orientación.

REFERENCIAS

1. Schwab, P.F.H.; Levin, M. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1863.
2. Launay, J.P; Coudret, C. en “Electron Transfer in Chemistry“, Balzani, V. (Ed.); Wiley – VCH, Weinheim, Alemania, **2001**; Vol. 5, p.3.
3. Ratner, M. A.; B., D.; Kemp, M.; Mujica, V.; Roitberg, A. E.; Yaliraki, S. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1998**, 852, 22.
4. DeCola, L.; Belser, P. en “Electron Transfer in Chemistry“, Balzani, V. (Ed.); Wiley – VCH, Weinheim, Alemania, **2001**; Vol. 5, p.97.
5. Norman, J.G.; Renzoni, G.E.; Case, D.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5256.
6. Castro, M. A.; Roitberg, A. E.; Cukiernik, F. D. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 2609-2616.
7. Rusjan, M. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, **2003**.
8. Chaia, Z. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, **2002**.
9. Weber, P.; Guillon, D.; Skoulios, A. *Liq. Cryst.*, **1991**, 9, No. 3, 369-382.
10. Dunmur, D.; Sluckin, T. “Science, Soap, and Flat-Screen TV’s: A history of Liquid Crystals”. Oxford University Press, Londres, Reino Unido, **2011**.
11. Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Scalia, G.; Tosoni, M.; Giesselmann, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4832 – 4887.
12. Giroud-Godquin, A.M.; Marchon, J.C.; Skoulios, A. *J. Phys. Lett. (Orsay, Fr.)*, **1984**, L 681, 45.
13. Vorlander, D. *Ber. Dtsh. Chem. Ges.* 43, **1910**, 3120.
14. Lawrence, A.S.C. *Trans. Faraday Soc.* 34, **1938**, 660.
15. Giroud-Godquin, A.M. *Coord. Chem. Rev.* 178–180 , **1998**, 1485–1499
16. Cukiernik, F.D.; Chaia, Z.; Giroud-Godquin, A.M.; Guillon, D.; Maldivi, P. *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 83-91.
17. Bino, A.; Cotton, F.A.; Felthouse, T.R. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2599.
18. Cotton, F.A., Murillo, C.A., *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3rd Ed. Springer, Nueva York, USA, **2005**.
19. Rusjan, M.; Donnio, B; Guillon, D; Cukiernik, F.D. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1564-1575.
20. Chaia, Z.; Rusjan, M; Castro, M.A.; Cukiernik, F.D. *J. Mater. Chem*, **2009**, 19, 4981–4991.

21. Collard, D.M.; Lillya, P. J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111, 1829-1830.
22. Bonnet, L.; Cukiernik, F.D.; Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.M.; Marchon, J.C.; Chem. Mater. **1994**, 6, 31-38.
23. Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G.W.; Spiess, H.W.; Vill, V. (eds). "Handbook of Liquid Crystals", Wiley – VCH, Weinheim, Alemania, **1998**; Vol. 1.
24. The Cambridge Structural Database. Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S.C. Acta Cryst., **2016**, B72, 171-179.
25. Cukiernik, F.D.; Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.M.; Guillon, D. Liq. Cryst., **1991**, vol. 9, 6, 903-906
26. Guillon, D. J. Phys. Fran. **1986**, 47, 133-138
27. Baro, A.; Steinke, N.; Scalia, G.; Tosoni, M.

2. Polímeros de Coordinación basados en Carboxilatos Bimetálicos de Rodio(II,II)

2.1) Introducción

Los compuestos de Rodio exhiben una amplia variedad de aplicaciones en diversos campos: medicamentos antitumorales¹⁶, catalizadores¹², agentes fototerapéuticos¹⁷, etc⁵. En particular los complejos bimetálicos de Rodio con estructura de tipo **paddlewheel** son útiles como *building blocks* en Química Supramolecular, por ejemplo en la formación de MOFS, por su facilidad para coordinar una amplia variedad de ligandos axiales y ecuatoriales. Estos complejos poseen un enlace simple entre los metales, de aproximadamente 2,35 – 2,45 Å, y son muy estables en fase sólida^{1,5}.

De esta enorme variedad de compuestos, los carboxilatos de fórmula general $Rh_2(O_2CR)_4$ son interesantes desde el punto de vista de conectividad y estabilidad: han sido estudiados ampliamente por varios Grupos (Incluido el nuestro), exhiben fases Cristal Líquido Columnares (Hexagonales en su mayoría) y forman polímeros de coordinación. Ésto hace que sean buenos candidatos para empezar una exploración sobre posibles cables moleculares, extendiendo luego lo aprendido a sistemas más complejos como los carboxilatos equivalentes de $Ru_2(II,II)$; inestables frente al O_2 atmosférico.

En este capítulo se describe entonces la síntesis de carboxilatos bimetálicos de $Rh_2(II,II)$ y sus polímeros con ligandos nitrogenados como ligandos axiales, además de la caracterización y estudio de propiedades Cristal Líquido de cada uno de estos polímeros.

Primero se sintetizaron los ligandos ecuatoriales a utilizar en toda esta tesis: los ácidos 3,4,5-trialcoxibenzoicos, cuyas cadenas laterales alcoxi tienen igual número de átomos de carbono (10, 14 o 18). Estos ligandos promueven la formación de fases Cristal Líquido mediante el “llenado eficiente del espacio intermolecular” (especialmente en el caso de polímeros de coordinación como se vio anteriormente⁴) y se abrevian “B3OCn”, que indica la cantidad de cadenas (**3**) y el número de átomos de carbono (**n**). Utilizando estos ligandos se sintetizaron los complejos bimetálicos de Rodio, de fórmula general $Rh_2(B3OCn)_4$, según la técnica desarrollada en el grupo y previamente reportada^{2,4}. Finalmente, se obtuvieron polímeros y bisaductos con fórmula general $Rh_2(B3OCn)_4(L_{ax})_m$ donde **m** es “1” (polímeros) o “2” (bisaductos) utilizando distintos ligandos axiales nitrogenados: Tetrazina, Fenazina, y 4,4-Bipiridina. Los resultados obtenidos se presentan en este capítulo en progresión cronológica: primero la síntesis y caracterización de ligandos y complejos de $Rh_2(II,II)$, seguida de la síntesis, caracterización y estudio de propiedades Cristal Líquido de cada familia de polímeros.

Complejos de la serie $Rh_2(B_3OCn)_4$

2.2) Síntesis

Como se mencionó en la sección anterior, el primer paso para obtener polímeros de coordinación basados en carboxilatos bimetálicos consistió en sintetizar ligandos que sean ácidos carboxílicos **voluminosos**: compuestos de la serie de Ácidos 3,4,5-trialcoxibenzoicos. Esta síntesis ya ha sido reportada y puesta a punto^{2,4} y consiste en una Eterificación de Williamson: en un balón de tres bocas con columna de refrigeración y burbujeador, se colocaron aproximadamente 16 milimoles (3g) de 3,4,5-Trihidroxibenzoato de metilo (Galato de metilo comercial, Sigma-Aldrich, 98%), 11 gramos de K_2CO_3 seco y 65 milimoles de Bromuro de alquilo de longitud de cadena apropiada(Sigma-Aldrich). Se agregaron 40 mL de Butanona y buzo magnético. El sistema se cerró y se purgó con Argón por 10 minutos antes de llevar a Reflujo. La reacción se siguió por CCD, y se cortó luego de 24 – 36 horas. Del crudo de reacción se obtuvo una mezcla de productos de sustitución (una a tres cadenas) que se purificó por columna de sílica gel: el compuesto trisustituido se pudo eluir utilizando Ciclohexano con 3 a 5% de Éter etílico, quedando retenidos en la siembra los compuestos con grupos fenol sin sustituir. Las fracciones recogidas se controlaron por Cromatografía en capa delgada (CCD), se juntaron y se llevaron a seco en rotavap. Se obtuvo un aceite (solidificó rápidamente en heladera) que tiene el ligando de interés esterificado con Metanol. Para remover el grupo protector se saponificó con 2 moles de NaOH o KOH por mol de compuesto, en 50 mL de Metanol a reflujo y controlando por CCD. En general, se completó la reacción luego de tres horas, por lo que se dejó enfriar el sistema y se trasvasó a una ampolla de decantación. Se agregó HCl 6M para neutralizar el hidróxido remanente hasta verificar pH ácido, y se extrajo con Diclorometano(25 mL). El ácido carboxílico neutro se extrae de la fase orgánica(es importante extraer rápido una vez agregado el HCl, para minimizar la posibilidad de re-esterificación). Se repitió el lavado de la fase acuosa varias veces hasta que disminuyó la señal al *plaquear* en sílica y revelar con luz UV (debido a la presencia del anillo aromático). Este extracto se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró y se llevó a seco en Rotavap para obtener el producto final. Esta técnica se resume en la figura 2.1, y se encuentra con mayor detalle en la tesis de Marcia Rusjan². Se obtuvieron rendimientos aceptables (entre 30 y 75%) para los ácidos con cadenas de 10, 14 y 18 átomos de carbono; se utilizó el compuesto comercial para la cadena de 2 átomos de carbono (ácido 3,4,5 Trietoxibenzoico, Sigma, 99%).

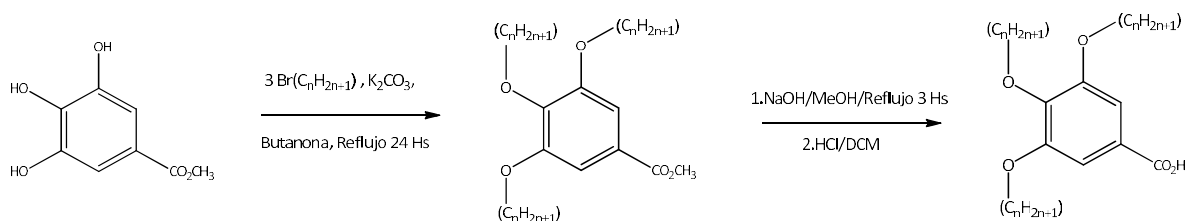


Figura 2.1. Esquema abreviado de síntesis abreviado para los ligandos utilizados en la presente tesis, $n = 10, 14$ o 18 .

Verificada la pureza e identidad de los ácidos carboxílicos (mediante Análisis elemental, RMN- ^1H , IR), se sintetizaron los complejos bimetálicos de Rodio. La técnica descrita en la tesis de Marcia Rusjan², utiliza el ácido alcoxibenzoico fundido como solvente, y Tetraacetato de dirodio comercial (Sigma-Aldrich): En un tubo de Schlenk con burbujeador, 0,09 milimoles (40 mg) de $\text{Rh}_2(\text{AcO})_4$ y 0,72 milimoles (8 veces) del correspondiente ligando se dejaron con agitación en atmósfera de Argón por 24 horas a 120°C (esta temperatura favorece la eliminación del ácido acético formado, si bien los ligandos utilizados tienen temperaturas de fusión en el rango entre 50°C y 90°C). Es fundamental mantener la temperatura por debajo de 130°C para evitar la descomposición reductiva del núcleo de $\text{Rh}_2(\text{II,II})$ y consecuente formación de un espejo metálico sobre el tubo.

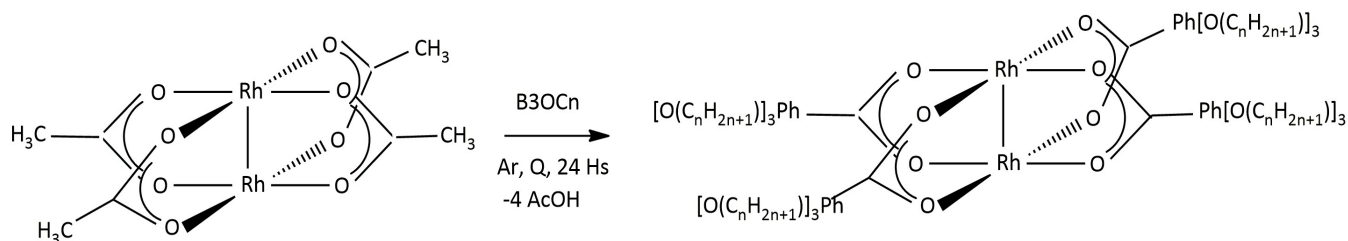


Figura 2.2. Esquema abreviado de síntesis para los complejos $\text{Rh}_2(\text{B3OCn})_4$.

La purificación consistió en extraer el crudo de reacción con Heptano caliente, filtrar para eliminar restos de $\text{Rh}_2(\text{AcO})_4$, y llevar a seco en rotavap. Se obtuvo una mezcla de ligando y complejo, que se recrystalizó de una solución de Diclorometano con 5 – 10 % de Metanol tibio: al coordinar las posiciones axiales del centro bimetálico de $\text{Rh}_2(\text{II,II})$ con Metanol, precipitan los bisaductos de fórmula $\text{Rh}_2(\text{B3OCn})_4(\text{MeOH})_2$, mientras que el ligando permanece disuelto en la solución tibia. Se decantó el sobrenadante que contiene restos de ambos ácidos (alcoxibenzoico y acético). Este proceso se repitió hasta ausencia de ligando libre en la solución verificado por espectroscopía IR, ya que los ácidos libres exhiben una señal intensa alrededor de 1683cm^{-1} . Los productos se caracterizaron por IR, RMN- ^1H y Análisis Elemental, con rendimientos que oscilan entre 50 y 70 %. Estos complejos ya habían sido

reportados⁴, y constituyeron el precursor necesario para obtener polímeros con diversos Ligandos Axiales.

2.3) Caracterización

2.3.1) Análisis Elemental

Se analizó el porcentaje de Carbono e Hidrógeno de los complejos para verificar su identidad. Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Complejo	Rendimiento	A.E. %Obtenido (%Calculado)
$\text{Rh}_2(\text{B3OC2})_4$	47%	C: 50,0(50,5) H: 5,3(5,9)
$\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4$	50%	C: 68,8(69,3) H: 10,6(10,2)
$\text{Rh}_2(\text{B3OC14})_4$	70%	C: 72,1(72,7) H: 11,3(11,1)
$\text{Rh}_2(\text{B3OC18})_4$	52%	C: 73,5(74,9) H: 11,5(11,7)

Tabla 2.1. Rendimiento y Análisis Elemental para distintos complejos de la serie $\text{Rh}_2(\text{B3OCn})_4$

2.3.2) ^1H -RMN

La técnica de Resonancia Magnética Nuclear proporciona información sobre la formación del complejo ya que las señales para ligando coordinado son distintas que para el ácido libre. Este corrimiento es más evidente para los núcleos más cercanos al centro bimetalico. También se puede verificar la pureza, utilizando las integraciones relativas y ausencia de señales para ligando libre. En la figura 2.2 se presentan los espectros correspondientes al ligando B3OC10 y el complejo $\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4$:

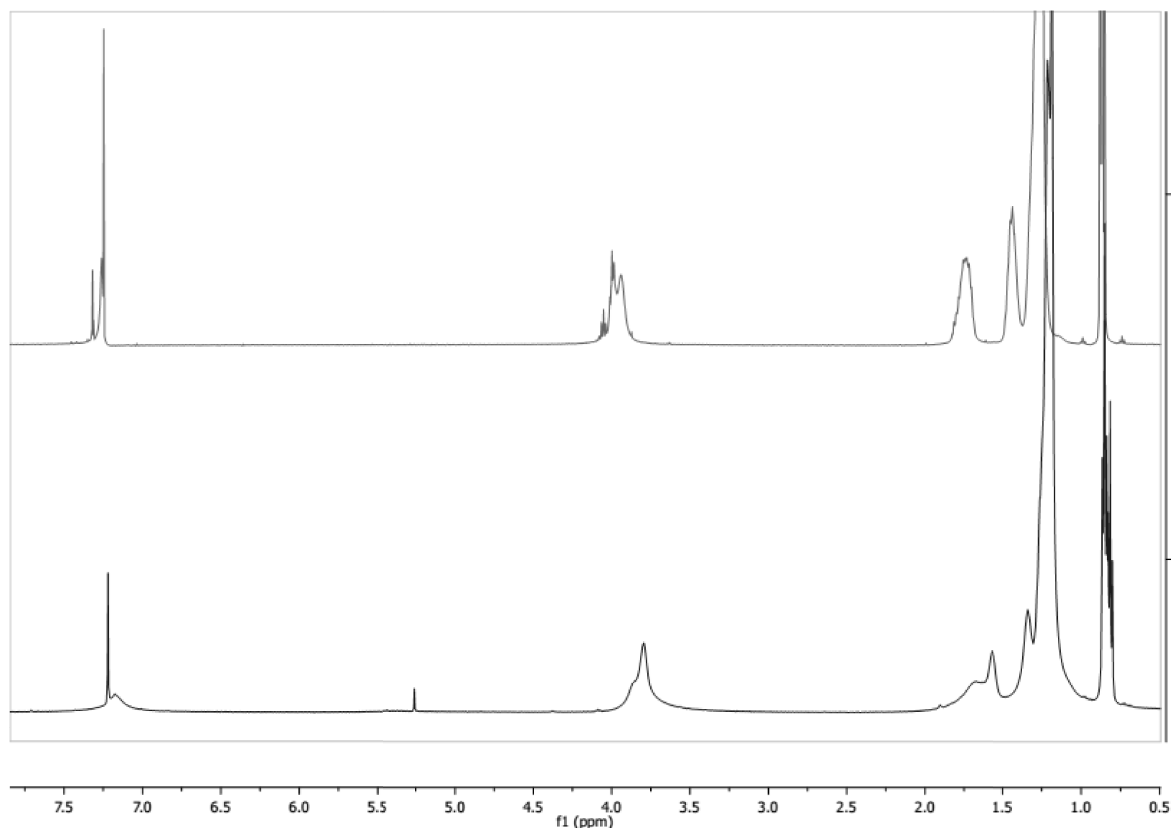


Figura 2.3. Comparación de los espectros de RMN protónicos para B3OC10 (ligando libre, arriba) y el complejo $Rh_2(B3OC10)_4$ (abajo).

El espectro obtenido para el ligando libre tiene picos más agudos, y se puede ver la señal para los protones aromáticos en 7,31 ppm aproximadamente (a la izquierda del pico residual del solvente). En el caso del complejo, este pico aparece ensanchado en 7,20 ppm (a la derecha del pico del solvente). El efecto de la coordinación al núcleo bimetalico para los hidrógenos más cercanos (Aromáticos, metilenos α y β) es un corrimiento a campo más alto (o menores ppm). La ausencia de señales del ligando libre (Aromáticos o metilenos α al grupo éter, más notoriamente) o ácido acético (singulete agudo en 2 ppm) indica la pureza del compuesto. Por otra parte, se ven señales anchas para el complejo debido a la enorme cantidad de núcleos con δ similares, esto se atribuye a dos factores: a la formación de oligómeros en solución (coordinación de las posiciones axiales de los átomos de Rh con O de la función éter de un vecino) y la distinción entre las cadenas en posiciones 3/5 (**meta**) y 4 (**para**) del anillo que tienen entornos ligeramente distintos al coordinar.

Espectros similares (más allá de las integraciones) se obtuvieron para el resto de los miembros de esta serie homóloga. En la Tabla 2.2 se comparan las señales para un ligando libre de la serie B3OCnH y el respectivo complejo:

Asignación	B3OCnH		Rh ₂ (B3OCn) ₄	
	Integración	δ(ppm)	Integración	δ(ppm)
H aromáticos	2	7,31	8	7,20
CH ₂ α al grupo éter	6	4,03	24	3,83
CH ₂ β al grupo éter	6	1,79	24	1,70
CH ₂ γ al grupo éter	6	1,48	24	1,39
resto de CH ₂	6(n-4)	1,26	24(n-4)	1,25-1,34
CH ₃	9	0,88	36	0,89

Tabla 2.2. Comparación de las señales para el ligando libre B3OCn(δ_L) y el complejo Rh₂(B3OCn)₄(δ_C) correspondiente.

2.3.3) IR

Los espectros para ligando carboxílico y complejo son muy parecidos, con algunas diferencias notables, las bandas más significativas se resumen en Tabla 2.3.

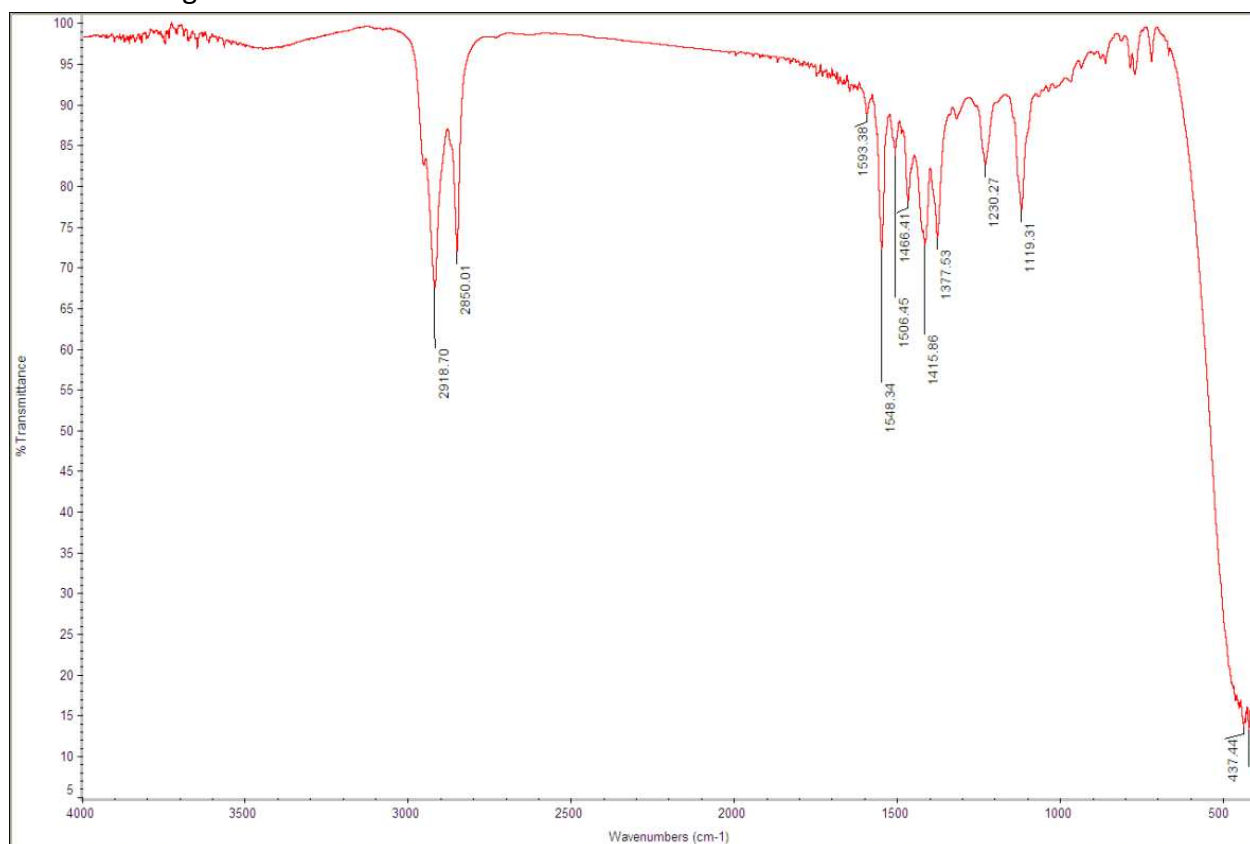


Figura 2.4. Espectro IR para Rh₂(B3OC14)₄ en film de Diclorometano.

Ligando(cm^{-1})	Complejo(cm^{-1})	Asignación
3450	(-)	$\nu(\text{OH})$
2955, 2920,	2955, 2920,	$\nu(\text{CH}_3, \text{as}), \nu(\text{CH}_2, \text{as})$
2855	2855	$\nu(\text{CH}_2, \text{s})$
1683	(-)	$\nu(\text{C}=\text{O})$
(-)	1558, 1409	$\nu(\text{CO}_2, \text{as}), \nu(\text{CO}_2, \text{s})$

Tabla 2.3. Comparación de las frecuencias para ligando libre y complejos de la serie $\text{Rh}_2(\text{B3OCn})_4$ (asignaciones hechas en base a la referencia n°15).

La presencia de las bandas correspondientes a los estiramientos de metilos, metilenos, y carboxilato indica la presencia del ligando en el complejo, con un pequeño corrimiento compatible con la coordinación. La ausencia de una señal intensa del carboxilo en 1683cm^{-1} indica que no hay ligando sin coordinar (y fue utilizada como diagnostico para la recrystalización como se mencionó antes). Por otra parte en 1588 cm^{-1} encontramos la banda que corresponde al estiramiento del carboxilato que garantiza que el núcleo bimetalico permanece intacto. En resumen, con esta técnica se puede verificar la formación y relativa pureza del complejo.

2.3.4) UV-VIS

El espectro UV-Visible de los complejos dinucleares de Rodio varía sustancialmente con la identidad de los ligandos axiales como se verá más adelante. En ausencia de estos, exhiben dos bandas¹ en el espectro visible, en 664nm (llamada “Banda I”) y en 421nm (“Banda II”), asignadas a transiciones $\pi^*(\text{Rh-Rh}) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh-Rh})$ y a $\pi^*(\text{Rh-Rh}) \rightarrow \sigma^*\text{Rh}-(\text{Rh-O})$ respectivamente. Esta “Banda II” es fuertemente influenciada por el ligando axial, por lo que resultará útil para estudios sobre la coordinación de ligandos nitrogenados. Por otra parte en la región de 200 a 350 nm se encuentra la absorción debida a los anillos aromáticos. Esto valores coinciden con los reportados^{1,2}.

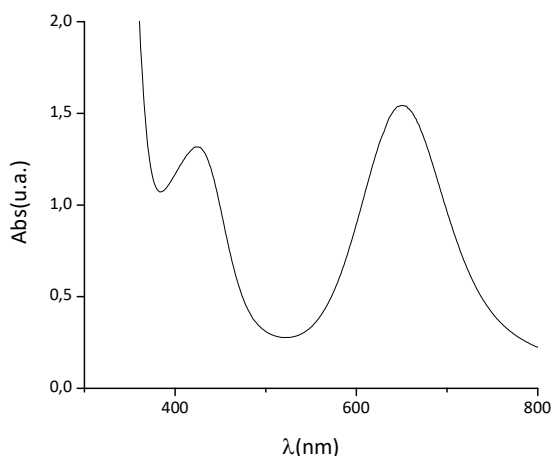


Figura 2.5. Espectro característico para un complejo de la serie $\text{Rh}_2(\text{B3OCn})_4$ en Diclorometano. Concentración aproximadamente 1 mM .

Complejos de la series $Rh_2(B3OCn)_4(L_{ax})_m$

A partir de los carboxilatos de $Rh_2(II,II)$ obtenidos, se buscó sintetizar polímeros de coordinación lineales con distintos ligandos axiales: Tetrazina(Tz), Fenazina(Phz) o 4,4'-Bipiridina(Bpy). Estos ligandos son bidentados, coordinan vía nitrógeno, y presentan aromaticidad. Son ampliamente utilizados en el campo de química de coordinación e ingeniería cristalina, con varias estructuras cristalinas resueltas disponibles en la base de datos de la IUCr¹⁴ (sin embargo, hay pocos ejemplos de complejos bimetalícos con estos ligandos axiales). Se caracterizaron los productos por IR, UV-Vis, RMN y Análisis Elemental. Posteriormente se estudiaron sus propiedades Cristal Líquido mediante DSC, DRX/SAXS y MOLP.

Polímeros con Tetrazina

2.4) Síntesis

La Tetrazina utilizada en esta tesis fue sintetizada previamente según la técnica reportada⁶ por la Dra. María Ana Castro durante su trabajo de Tesis Doctoral, por lo que se utilizó directamente sin ningún paso de purificación. La técnica de síntesis utilizada para los polímeros de Carboxilatos Bimetálicos fue puesta a punto por ella también y ya reportada⁸ (pero solo sintetizó un miembro de la serie homóloga): A una solución de 0,01 milimol de complejo $Rh_2(B3OCn)_4$ (30 – 40 mg según la longitud de cadena) en 10 mL de Diclorometano se agregó gota a gota y con agitación una solución de 0,02 milimoles (2 mg aproximadamente) de Tetrazina en el mismo solvente. Ensayos con estequiometrías menores dieron por resultado productos con deficiencia de ligando axial, mientras que estequiometrías Tz: Rh_2 mayores que 2 a 1 resultaron en un bisaducto de fórmula $Rh_2(B3OCn)_4(Tz)_2$:

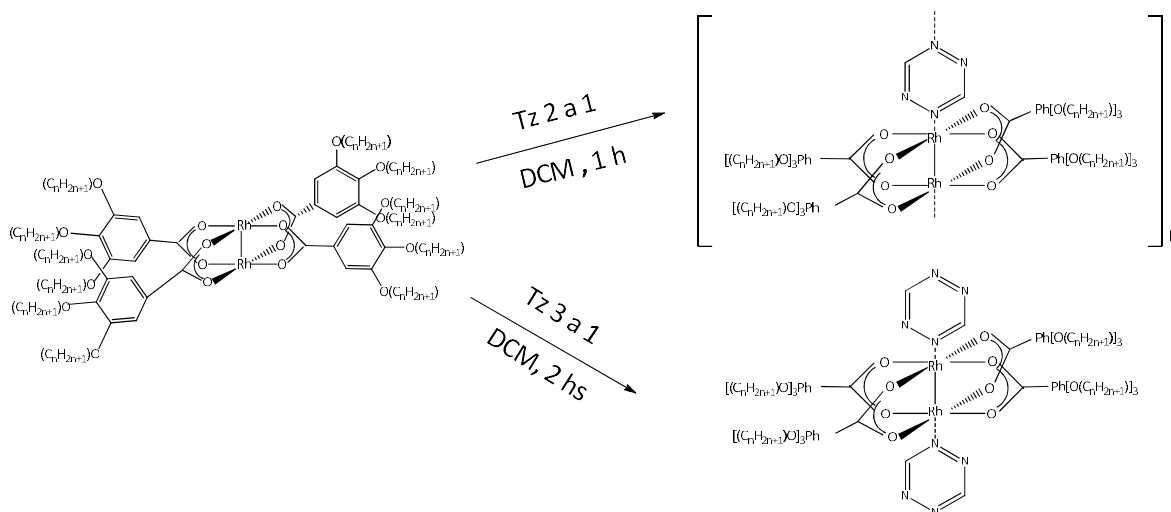


Figura 2.6. Esquema abreviado de síntesis para los complejos de $Rh_2(B3OCn)_4$ y Tetrazina.

Los carboxilatos de $Rh_2(II,II)$ sin ligando axial dieron soluciones de color celeste-verdes al disolverlos en diclorometano, que cambiaron rápidamente a azul oscuro con el agregado de Tetrazina. Para los polímeros se dejó el balón una hora con agitación y se eliminó el exceso de ligando axial bajo vacío en el rotavap (ver Figura 2.7), debido a la volatilidad de la Tetrazina. Para eliminar los restos ocluidos de ligando axial, el sólido se redisolvió en diclorometano, y se evaporó a seco esta solución. Este proceso se repitió hasta ausencia de Tetrazina condensada en el Rotavap. Se obtuvieron entonces compuestos de color azul oscuro, que son sólidos muy pastosos para $n = 10$ y 14 , y un poco menos para $n = 18$. Se preparó también en cantidad importante un bisaducto de fórmula $Rh_2(B30C14)_4(Tz)_2$, que resultó pulverulento y brillante. Todos los polímeros son solubles en Diclorometano y Cloroformo a T_{amb} , y en Ciclohexano o Heptano tibio.



Figura 2.7. Tetrazina depositada en las paredes del refrigerante del Rotavap.

2.5) Caracterización

2.5.1) Análisis Elemental

Se analizó el porcentaje de Carbono, Nitrógeno e Hidrógeno de los complejos para verificar su identidad (los resultados se resumen en la Tabla 2.4). Todos estos complejos se obtuvieron con rendimientos superiores al 80%.

Complejo	A.E. %Obtenido (%Calculado)
$\text{Rh}_2(\text{B3OC2})_4\text{Tz}$	C: 50,1(49,8) H: 5,6(5,4) N: 4,2(4,3)
$\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4\text{Tz}$	C: 67,8(68,0) H: 10,2(10,0) N: 1,9(2,1)
$\text{Rh}_2(\text{B3OC14})_4\text{Tz}$	C: 70,2(71,6) H: 11,1(10,8) N: 1,7(1,7)
$\text{Rh}_2(\text{B3OC18})_4\text{Tz}$	C: 72,3(73,9) H: 11,6(11,5) N: 1,3(1,4)
$\text{Rh}_2(\text{B3OC14})_4(\text{Tz})_2$	C: 69,2(70,6) H: 10,8(10,6) N: 2,8(3,3)

Tabla 2.4. Análisis elemental para distintos complejos de la serie $\text{Rh}(\text{B3OCn})_4(\text{Tz})_m$.

2.5.2) ^1H -RMN

Con el objetivo de verificar la coordinación de la Tetrazina al centro de $\text{Rh}_2(\text{II,II})$ y la integridad de dicha entidad binuclear, se analizaron los complejos por RMN protónico (por otra parte, ^{13}C no aporta información interesante en principio). La tetrazina libre, por su simetría, presenta solamente un pico agudo en 10,4 ppm. A continuación, en la figura 2.5 se muestra un espectro ^1H -RMN para el polímero de fórmula $\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4\text{Tz}$:

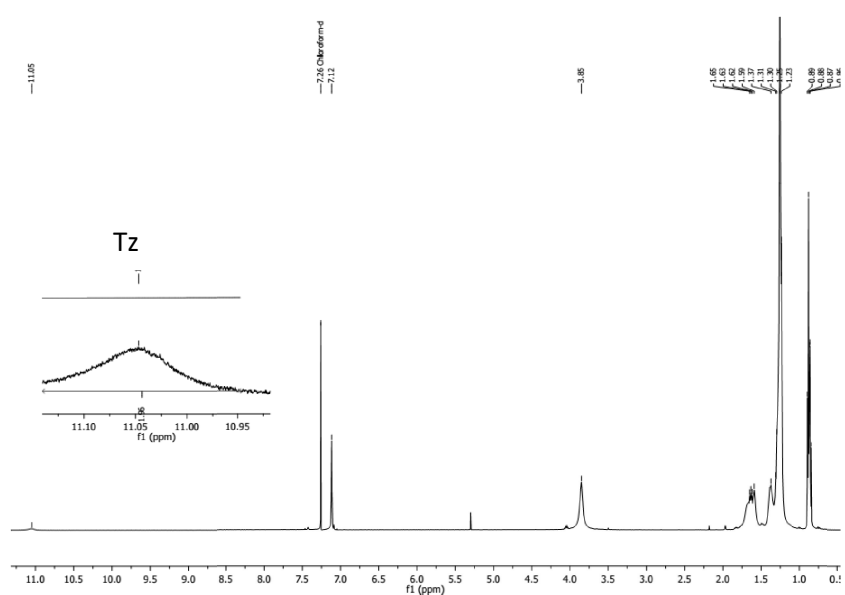


Figura 2.8. Espectro RMN protónico para $\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4\text{Tz}$, mostrando un detalle de la señal de Tz coordinada.

Las señales obtenidas son prácticamente idénticas a las de los complejos de partida, excepto por la presencia del pico de Tetrazina coordinada: un único pico ancho, alrededor de 11,03 ppm, evidencia directa de la coordinación al núcleo metálico con una notable desprotección ($\Delta\delta = 0,6$ ppm). El ancho de este pico podría implicar un tiempo de relajación rápido para los dos protones, que son equivalentes. Otra posible explicación es que esté formado por varias señales cercanas, cuyas

contribuciones corresponden a unidades de Tz en distintas posiciones dentro de un encadenamiento polimérico (Esto es razonable dado que se espera una distribución de longitudes de encadenamiento, como en cualquier polímero). Debido a la poca resolución de las señales, la proporción esperada (4 a 1) entre las integraciones de los picos aromáticos del ligando axial y ecuatorial no es exacta. Sin embargo, la Tz coordinada en un bisaducto (de fórmula $\text{Rh}_2(\text{B3OC14})_4(\text{Tz})_2$) muestra un pico más fino como se muestra en la figura siguiente:

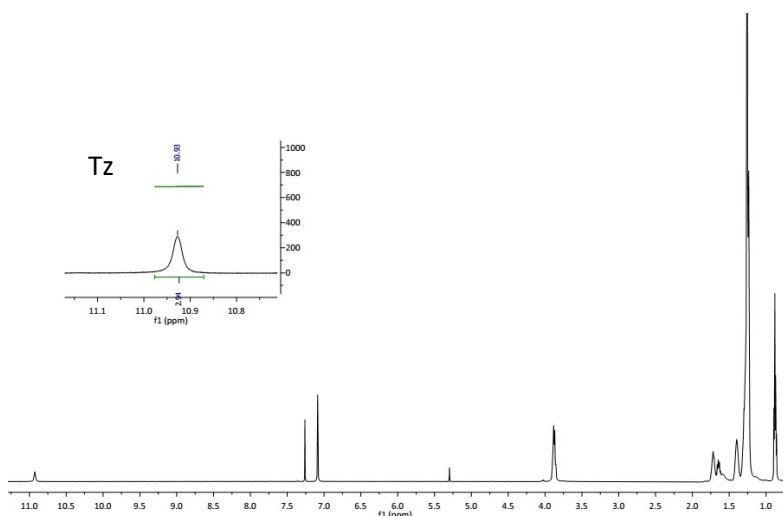


Figura 2.9. Espectro RMN protónico para $\text{Rh}_2(\text{B3OC14})_4(\text{Tz})_2$.

Este pico aparece en 10,9 ppm y es más agudo, al igual que el resto de las señales, en comparación con el respectivo polímero. Esto aporta evidencia sobre lo propuesto antes: la ausencia de una sola especie mayoritaria en solución se manifiesta en picos anchos para los polímeros. En la siguiente tabla se resumen las señales más importantes para el complejo de $\text{Rh}_2(\text{II,II})$ utilizado como precursor, Polímero de Tz y bisaducto de Tz:

Asignación	$\text{Rh}_2(\text{B3OCn})_4$		$\text{Rh}_2(\text{B3OCn})_4\text{Tz}$		$\text{Rh}_2(\text{B3OCn})_4(\text{Tz})_2$	
	δ (ppm)	Integración	δ (ppm)	Integración	δ (ppm)	Integración
H aromáticos	7,20	8	7,20	8	7,20	8
CH_2 α al grupo éter	3,83	24	3,83	24	3,83	24
CH_2 β al grupo éter	1,70	24	1,70	24	1,70	24
H del L_{ax}	(-)	(-)	11,03	2	10,90	4

Tabla 2.5. Resumen de las señales de RMN mas importantes para los complejos de Rodio y Tetrazina.

2.5.3) IR

Los espectros IR para todos los compuestos de esta serie homóloga no difieren significativamente de los complejos de partida, presentando las bandas típicas para cadenas carbonadas largas y el núcleo bimetálico, como se esperaba. Las bandas propias de la Tetrazina (alrededor de 1200 y 1400 cm^{-1})¹¹ son muy débiles y quedan ocultas, sin embargo alrededor de 1700 cm^{-1} aparece un pico ancho, posiblemente por la coordinación al núcleo bimetálico. Este podría pertenecer a un estiramiento del anillo aromático de la Tetrazina, pero únicamente monocoordinada, ya que por simetría una molécula conectando dos núcleos de $\text{Rh}_2(\text{II,II})$ no debería presentar señal en IR. Este estiramiento podría pertenecer entonces al “capping” del polímero, es decir las moléculas terminales del encadenamiento. A favor de esta asignación, se pudo ver que es una señal poco intensa para todos los compuestos de la serie, pero más intensa para el análogo de cadena corta $\text{Rh}_2(\text{B3OC2})_4\text{Tz}$ como se ve en la siguiente figura:

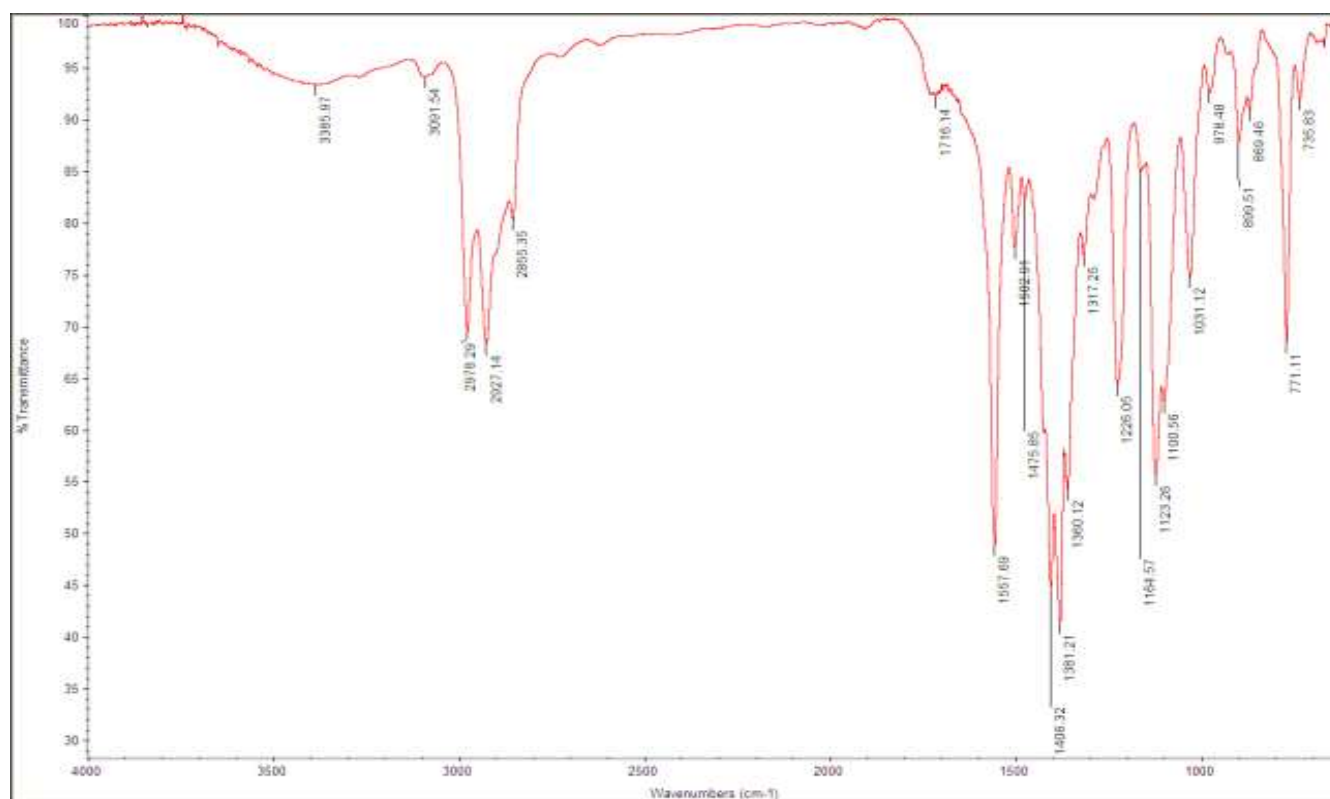


Figura 2.10. Espectro IR para $\text{Rh}_2(\text{B3OC2})_4\text{Tz}$.

La siguiente tabla resume las bandas más importantes, que son similares a lo anteriormente reportado para polímeros con Pirazina⁴:

Polímero (cm ⁻¹)	Complejo (cm ⁻¹)	Asignación
1700	(-)	ν (Anillo de Tz)
2959, 2920,	2955, 2920,	ν (CH ₃ ,as), ν (CH ₂ ,as)
2850	2855	ν (CH ₂ ,s)
1200	(-)	ν (B _{2U} del anillo de Tz)
1475, 1409	1458, 1409	ν (CO ₂ ,as), ν (CO ₂ ,s)

Tabla 2.6. Comparación de los picos más importantes para los espectros infrarrojos.

2.5.4) UV-VIS

La Tz libre presenta bandas en el UV y el visible muy intensas en Diclorometano:

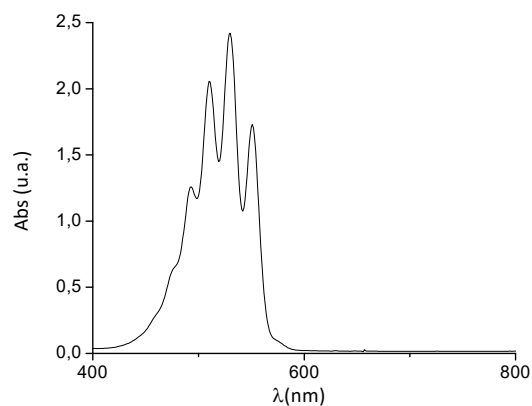


Figura 2.11. Espectro para Tz libre en DCM. Picos en 491,509, 531, y 552 nm, concentración aproximadamente 1 milimolar.

Por otra parte, los polímeros sintetizados presentan una sola banda en torno a 550 nm:

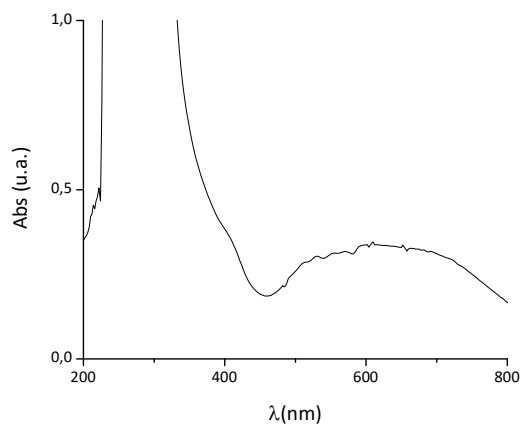


Figura 2.12. Espectro para Rh₂(B3OC18)₄Tz en DCM.

Se ve un corrimiento de la banda original en 660nm (Figura 2.5) hacia el azul mientras que la banda en 440nm aparece menos intensa. La nueva banda corresponde a una MLCT desde el núcleo bimetálico hacia la Tetrazina⁸. En la región del UV, aparecen entremezcladas las señales para los anillos aromáticos de los carboxilatos y ligando axia. En el caso del bisaducto, el espectro es muy similar, como puede comprobarse en la Figura 2.13.

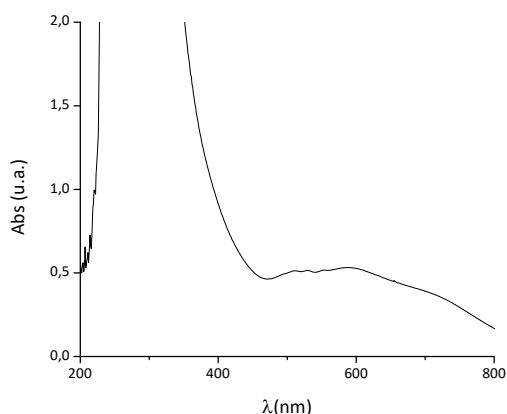


Figura 2.13. Espectro para $Rh_2(B30C14)_4(Tz)_2$ en Diclorometano.

Los espectros UV-Vis registrados coinciden con el reportado anteriormente por nuestro grupo para el polímero $Rh_2(B30C10)_4Tz$, ya sintetizado en nuestro grupo. Este complejo se estudió mediante una titulación espectrofotométrica⁸, el siguiente es el mecanismo propuesto para la polimerización:

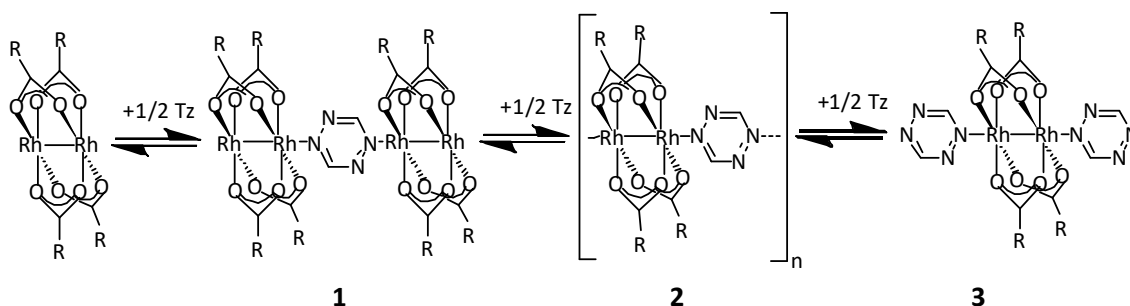


Figura 2.14. Mecanismo para la polimerización de un carboxilato de Rodio (II,II) con un tetrazina.

El primer paso (indicado con un **1** en la Figura 2.14) consiste en la formación de un “dímero de dímeros”, luego oligómeros/polímero (**2**), y finalmente el bisaducto (**3**). Mediante el método de Job, la constante de equilibrio para el primer paso (K_{dd}) se estimó en 2×10^9 .

2.6) Propiedades Cristal Líquido

Cada compuesto se analizó por DSC, MOLP, Difracción de Rayos X de polvo y/o SAXS para determinar la presencia de fases Cristal Líquido, su estructura y parámetros. Los datos estructurales y secuencia de fases se encuentran resumidos al final del capítulo, junto con otros compuestos estudiados, en la Tabla 2.25. Las medidas de SAXS se realizaron en el INIFTA en colaboración con el Dr. Cristián Huck – Iriart.

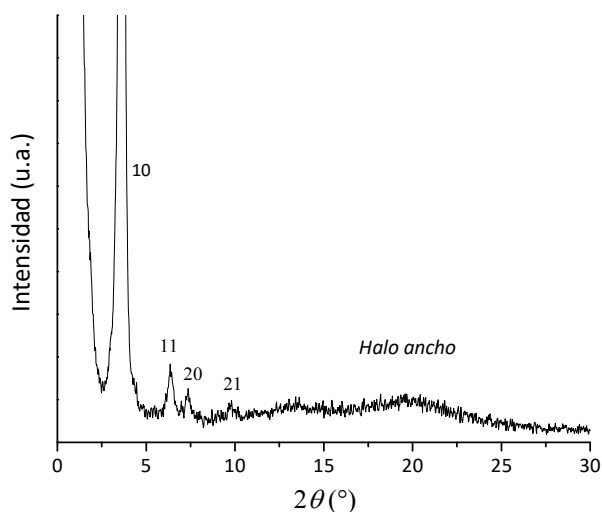


Figura 2.16. Difractograma para $Rh_2(B3OC10)_4Tz$ a T_{amb} .

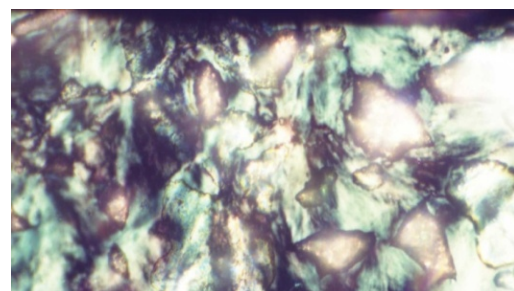


Figura 2.15 Fotografía MOLP a T_{amb} .

Este compuesto es pastoso a T_{amb} , y no presenta ninguna transición por DSC desde $-40^{\circ}C$ hasta $150^{\circ}C$. Por MOLP se ve birrefringencia a T_{amb} (ver Figura 2.13). El difractograma presenta cuatro picos que corresponden a una progresión $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}$ y un halo ancho a $2\theta = 20^{\circ}$ (aproximadamente $4,6 \text{ \AA}$), que indica típicamente las cadenas carbonadas laterales “desordenadas”. En base a esto se concluye que este compuesto presenta carácter Cristal Líquido con fase Columnar Hexagonal (ColH) en el rango de temperaturas estudiado. Además, parece haber un pequeño pico alrededor de $2\theta = 14^{\circ}$, que podría corresponder a la distancia de repetición intracolumnar (En este caso, $h = 6,4 \text{ \AA}$ aproximadamente).

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs} (\text{\AA})$	$d_{cal} (\text{\AA})$
10	3,6	24,2	24,2
11	6,3	13,9	14,0
20	7,3	12,0	12,1
21	9,7	9,1	9,2

Tabla 2.7 Indexación de picos y distancias correspondientes para $Rh_2(B3OC10)_4Tz$ a T_{amb} .

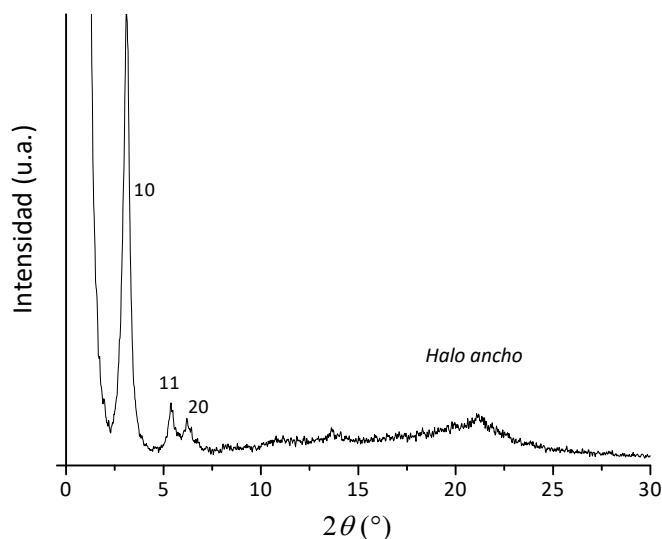


Figura 2.18. Difractograma para $Rh_2(B3OC14)_4Tz$ a T_{amb} .



Figura 2.17 Fotografía MOLP a T_{amb} .

Este compuesto es pastoso a T_{amb} , y no muestra ninguna transición por DSC desde $-40^{\circ}C$ hasta $200^{\circ}C$. Por MOLP se ve birrefringencia a T_{amb} (ver Figura 2.16) sin presentar una textura característica. El difractograma presenta tres picos que corresponden a una progresión 1: $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$ y para $2\theta = 21^{\circ}$ (aproximadamente $4,5 \text{ \AA}$), un halo ancho. Además, parece haber un pequeño pico alrededor de $2\theta = 14^{\circ}$, que podría corresponder a la distancia de repetición intracolumnar (En este caso, $h = 6,4 \text{ \AA}$ aproximadamente) que es coincidente con lo visto para $Rh_2(B3OC10)_4Tz$. Por todo esto se concluye que este polímero presenta carácter Cristal Líquido con fase Columnar Hexagonal a T_{amb} .

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs} (\text{\AA})$	$d_{cal} (\text{\AA})$
10	3,1	28,3	28,3
11	5,4	16,3	16,3
20	6,2	14,1	14,1

Tabla 2.8 Indexación de picos y distancias correspondientes $Rh_2(B3OC14)_4Tz$ a T_{amb}

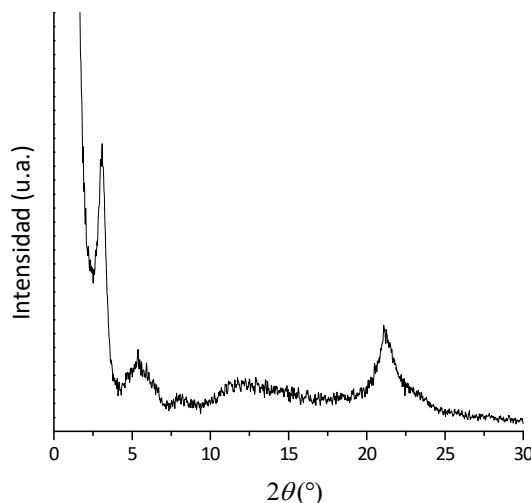


Figura 2.19. Difractograma para $Rh_2(B3OC18)_4Tz$ a T_{amb} .

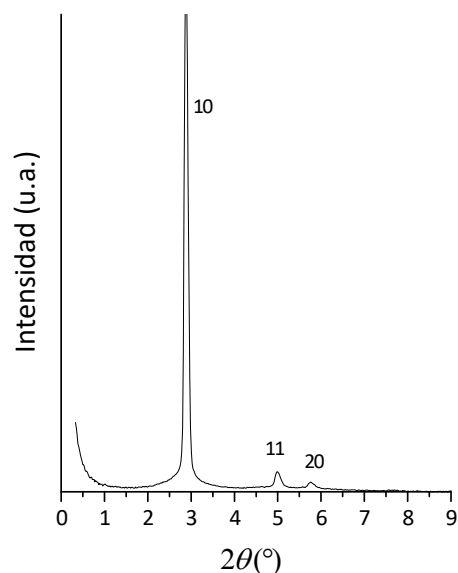


Figura 2.20. SAXS para $Rh_2(B3OC18)_4Tz$ a 79°C.

Este compuesto es pulverulento a T_{amb} y por DSC presenta solamente una transición a 59°C entre T_{amb} y 200°C. El difractograma a T_{amb} presenta picos poco definidos (Figura 2.19). Se analizó entonces por SAXS, 20°C por encima de la T_{trans} vista por DSC. El difractograma SAXS que se obtiene es compatible con una fase Columnar Hexagonal, exhibiendo los tres primeros ordenes de difracción (marcados en la figura 2.20). La misma muestra luego del tratamiento térmico, por WAXS a T_{amb} , exhibe incluso el 4to orden de difracción de una fase ColH. Por lo tanto se concluye que este compuesto retiene la fase ColH luego de calentar y enfriar. Esto se pudo comprobar por MOLP: a T_{amb} la muestra exhibe algunos puntos brillantes, la birrefringencia aumenta al calentar por encima de 60°C, y se obtuvo la imagen brillante en la Figura 2.21 luego de calentar hasta 79°C y enfriar lentamente. Por todo esto, se concluye que este compuesto es Cristalino a T_{amb} con un paso a fase ColH a 59°C.

hk	2θ(°)	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)
10	2,8	31,3	31,3
11	5,0	17,7	18,6
20	5,7	15,4	15,6
21	7,6	11,6	11,8

Tabla 2.9. Indexación de picos y distancias correspondientes para $Rh_2(B3OC18)_4Tz$ a 79°C.

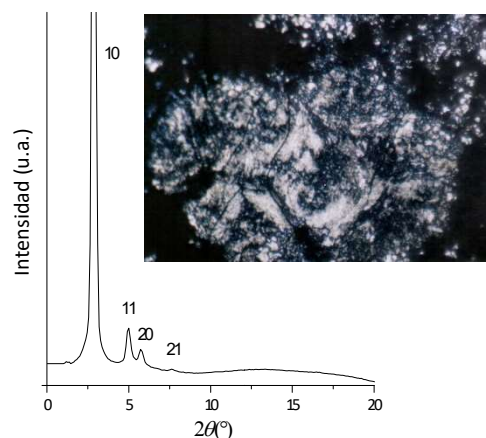


Figura 2.21 WAXS para $Rh_2(B3OC18)_4Tz$ a 79°C y fotografía MOLP luego de enfriar desde esa temperatura.

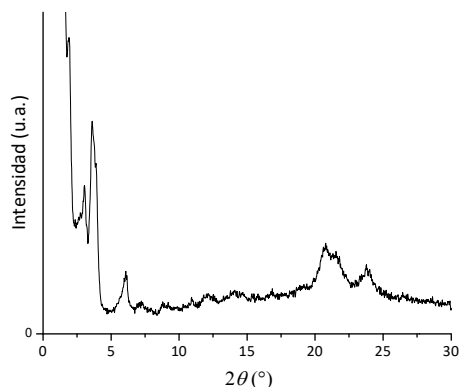


Figura 2.22. Difractograma para $Rh_2(B3OC14)_4(Tz)_2$ a T_{amb} .

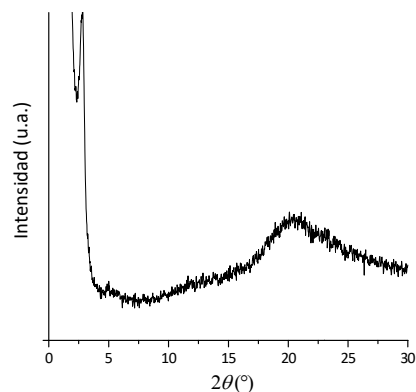


Figura 2.23. Difractograma para $Rh_2(B3OC14)_4(Tz)_2$ a T_{amb} luego de calentar hasta 50°C.

Este compuesto no es pastoso ni birrefringente a T_{amb} . El difractograma a T_{amb} muestra varios picos agudos, indicativo del probable carácter cristalino de este complejo. Exhibe una transición de fase por DSC a 45°C, y otra 60°C (paso a isotrópico). El difractograma de la derecha corresponde a una muestra calentada hasta 50°C por treinta minutos, luego enfriada hasta T_{amb} . Se ve un cambio de fase: exhibe dos picos, aproximadamente a $2\theta = 2,5^\circ$ y 5° , compatibles con una fase Columnar Rectangular (del tipo P2/a), y el halo ancho en $2\theta = 20^\circ$. Sin embargo, no aparece birrefringencia en MOLP, aun después de calentar por media hora a 50°C (volviéndose la muestra más fluida) y enfriar lentamente. En conclusión este compuesto no parece tener Fase Cristal líquido de tipo Columnar Hexagonal, podría tratarse de una fase de tipo Columnar Rectangular, aunque es llamativa la falta de birrefringencia.

Polímeros con Fenazina

2.7) Síntesis

La técnica de síntesis es similar a la que se utilizó para los polímeros de Tetrazina: a una solución de 0,01 milimoles del complejo de Rodio en 10 mL de Diclorometano se agregó gota a gota y con agitación una solución de 0,02 milimoles (aproximadamente 3,6 mg) de Fenazina. Se dejó con agitación al menos una hora y se llevó a seco en rotavap. Finalmente se eliminó el exceso de Phz lavando el sólido obtenido con Metanol. Se obtuvieron Polímeros de color azul de fórmula $Rh_2(B3OCn)_4Phz$ que son pastosos a T_{amb} para $n = 10$ y 14 . Utilizando la misma técnica pero 0,04 milimoles de Phz, se obtuvieron Bisaductos de color rojo oscuro de fórmula $Rh_2(B3OCn)_4(Phz)_2$. Todos los compuestos son solubles en Diclorometano y Cloroformo a T_{amb} , y en Ciclohexano o Heptano tibio.

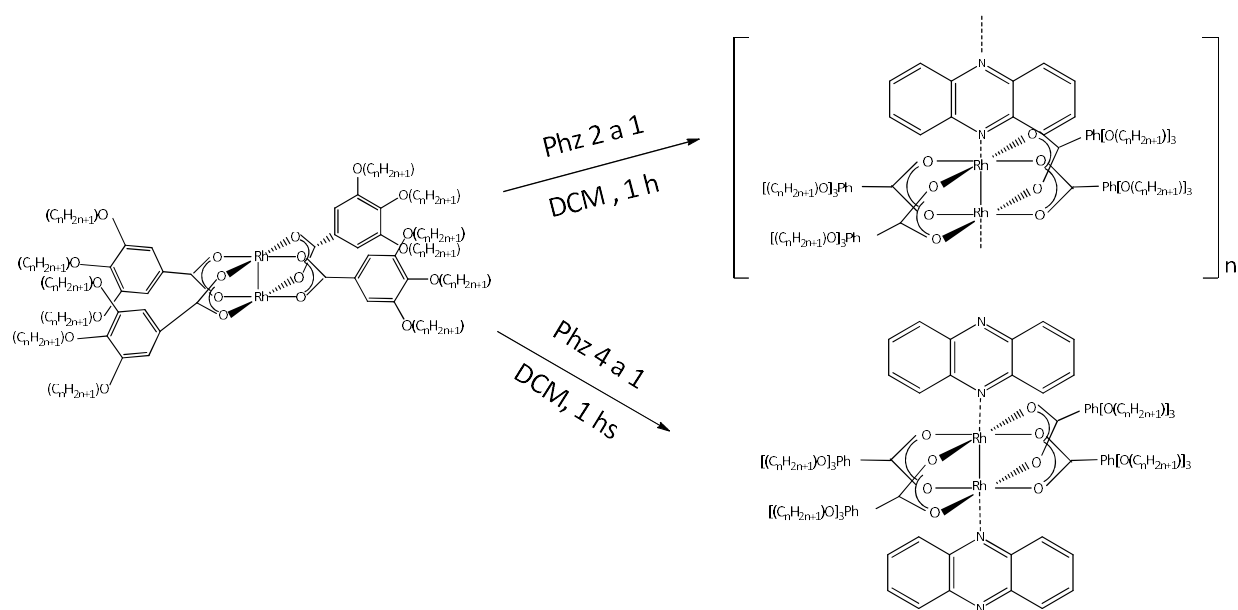


Figura 2.24. Esquema abreviado de síntesis para los complejos de $Rh_2(B3OCn)_4$ y Fenazina.

2.8) Caracterización

2.8.1) Análisis Elemental

Todos estos complejos se obtuvieron con un rendimiento mayor al 90%. En la siguiente tabla se resumen los valores obtenidos por Análisis Elemental.

Complejo	A.E. %Obtenido (%Calculado)
$\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4\text{Phz}$	C: 69,3(70,0) H: 9,8(9,8) N: 0,9(1,0)
$\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4(\text{Phz})_2$	C: 70,1(70,6) H: 9,6(9,5) N: 2,0(1,9)
$\text{Rh}_2(\text{B3OC14})_4\text{Phz}$	C: 73,2(73,0) H: 10,9(10,7) N: 0,6(0,8)
$\text{Rh}_2(\text{B3OC14})_4(\text{Phz})_2$	C: 73,0(73,4) H: 10,9(10,6) N: 1,3 (1,5)
$\text{Rh}_2(\text{B3OC18})_4\text{Phz}$	C: 74,1(75,1) H: 11,3(11,1) N: 1,0 (0,7)

Tabla 2.10. Análisis Elemental para distintos polímeros y bisaductos de la serie $\text{Rh}_2(\text{B3OCn})_4(\text{Phz})_m$.

2.8.2) ^1H -RMN

La Fenazina presenta 8 protones aromáticos, agrupados en dos conjuntos:

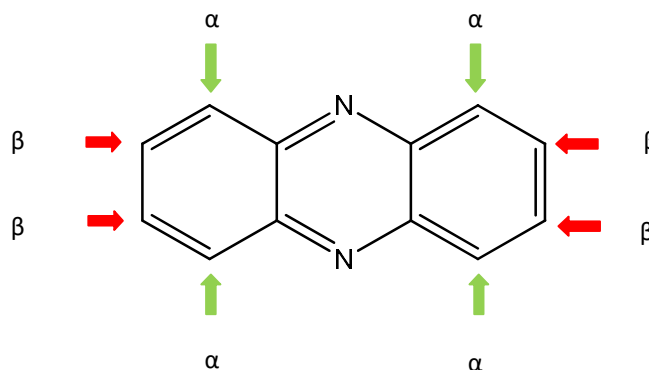


Figura 2.25. Nomenclatura para los Hidrógenos de la Fenazina en distintas posiciones.

Marcados en verde los protones “Centrales” o “α” más cercanos al núcleo bimetálico y al heteroátomo, y en rojo los “Laterales” o “β”. Cada grupo se ve afectado en forma diferente al coordinarse la Phz, como se pudo ver en la siguiente figura:

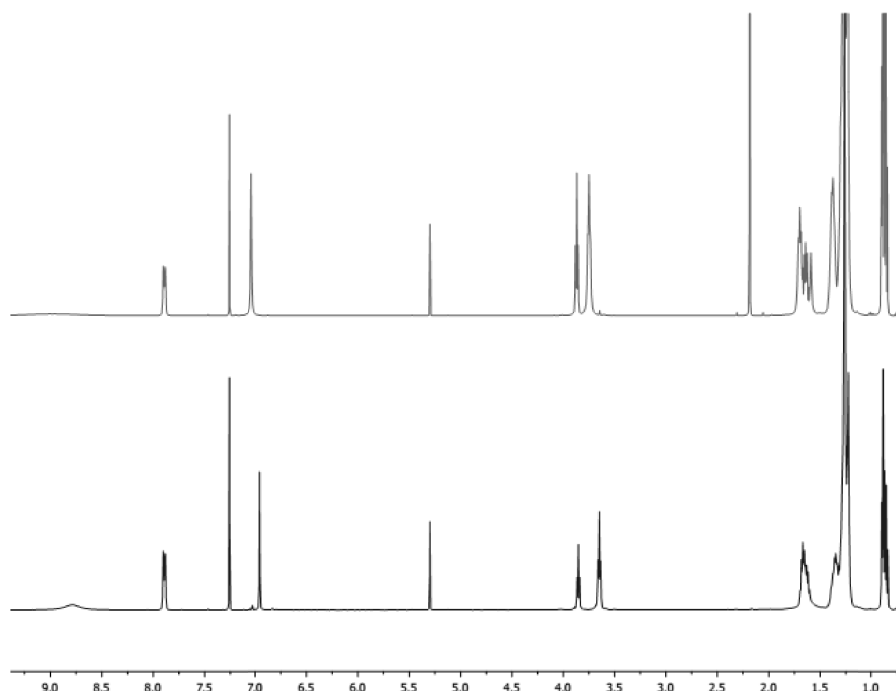


Figura 2.26. Espectros RMN H^1 para $Rh_2(B3OC10)_4Phz$ (arriba) y $Rh_2(B3OC10)_4(Phz)_2$ (abajo).

Los protones “ α ” en el eje del polímero aparecen anchos y pocos intensos (a 9,00 ppm), mientras que los “ β ” se ven bien definidos (7,90 ppm). Ambos multipletes se corren a campos ligeramente más altos que en el ligando libre, siendo más notable el efecto en los núcleos Centrales. Por otra parte, se ve que los picos correspondientes a los protones de los ligandos ecuatoriales aparecen a los mismos δ que el complejo de partida pero mejor definidos; esto apunta a la desaparición de los oligómeros (estructura pseudopolimérica) al coordinar la Phz. La siguiente tabla resume los picos observados para los complejos de $Rh_2(II,II)$ y Fenazina:

Asignación	δ_{Phz} (ppm)	$\delta_{Polímero}$ (ppm)	$\delta_{Bisaducto}$ (ppm)
H aromáticos centrales	8,26	9,00	8,75
H aromáticos laterales	7,84	7,90	7,90

Tabla 2.11 Asignaciones para los picos aromáticos en Fenazina libre y coordinada en $Rh_2(B3OC10)_4Phz$ y $Rh_2(B3OC10)_4(Phz)_2$.

2.8.3) IR

Los espectros Infrarojo de los compuestos de esta serie homóloga son muy similares a los obtenidos para los complejos con Tetrazina, exhibiendo las bandas típicas de las cadenas carbonadas y el carboxilato, como se ve en la Figura 2.24:

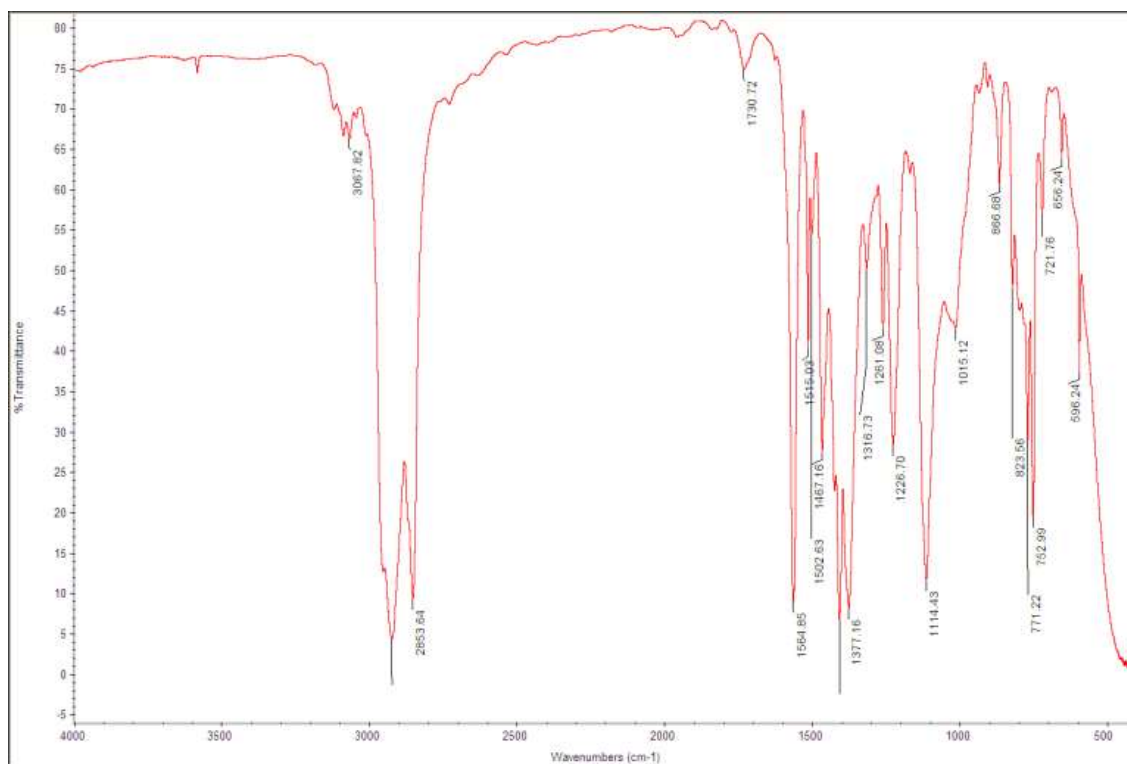


Figura 2.27. Espectro para $Rh_2(B3OC10)_4Phz$

Por otra parte, aparece una banda entre 1726 y 1730 cm^{-1} que no pertenece al complejo de partida y que en la Phz pura aparece en 1710 cm^{-1} . Tentativamente se asigna a la coordinación monodentada de la Fenazina, que podría ser el extremo del encadenamiento polimérico (como se mencionó antes, por la simetría del sistema cualquier otro modo está prohibido). Por otra parte, la Phz pura tiene una señal intensa en torno a 1616 cm^{-1} , ausente en los compuestos sintetizados, lo que indica la coordinación al centro bimetálico.

Polímero (cm^{-1})	Complejo (cm^{-1})	Asignación
1726-1730	(-)	ν (Anillo de Phz)
2959, 2920, 2850	2955, 2920, 2855	$\nu(\text{CH}_3, \text{as})$, $\nu(\text{CH}_2, \text{as})$ $\nu(\text{CH}_2, \text{s})$
1558, 1409	1558, 1409	$\nu(\text{CO}_2, \text{as})$, $\nu(\text{CO}_2, \text{s})$

Tabla 2.12. Comparación de los picos más importantes para los espectros infrarrojos.

2.8.4) UV-VIS

El espectro de Fenazina pura disuelta en Diclorometano exhibe únicamente bandas anchas en el UV alrededor de 200 y 390 nm, mientras que los complejos de Rodio en el mismo solvente presentan dos bandas; en torno a 421nm y 664nm. En el caso de los complejos con Fenazina sintetizados, se obtienen espectros como los siguientes, según sean polímeros o bisaductos:

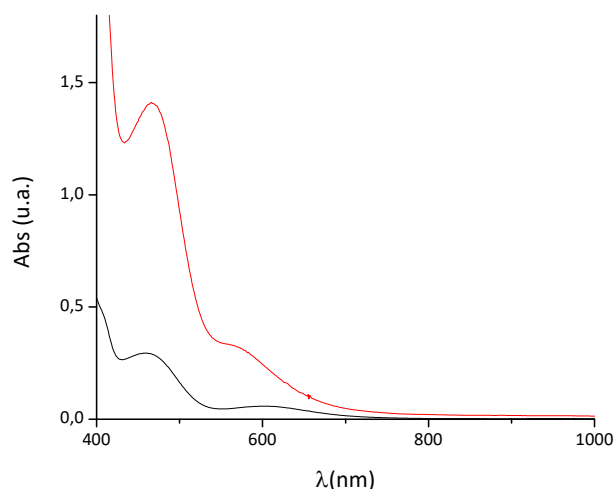


Figura 2.28. Espectros superpuestos para $Rh_2(B3OC10)_4Phz$ (negro) y $Rh_2(B3OC10)_4(Phz)_2$ (Rojo) en diclorometano (concentraciones del orden de 0,01 – 0,1 milimolar).

Los espectros muestran bandas anchas en el UV (correspondientes a los anillos benzoicos de los ligandos ecuatoriales y Phz) que no aportan mucha información, y dos bandas más: una intensa alrededor de 460nm y otra menor centrada en 600nm para los polímeros y 570nm para los bisaductos. Esto permite verificar no solo la coordinación de la Fenazina al núcleo de $Rh_2(II,II)$ si no que también provee un método sencillo para verificar la identidad del complejo, ya que presentan coloraciones distintas.

2.8.5) Titulación Espectrofotométrica

Como se mencionó en la sección 2.5.4, previamente se estudió el mecanismo de la reacción entre Tetrazina y los carboxilatos de Rodio(II,II) mediante una titulación espectrofotométrica. El mismo experimento se realizó con Fenazina, para verificar si el mecanismo por el que procede la polimerización es el mismo.

En una cubeta de cuarzo con tapa se disolvieron 11 mg ($4,37 \cdot 10^{-6}$ moles) de $\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4$ en 1,5 mL de Diclorometano. Esta solución se tituló con agregados de 50 microlitros de una solución de 2,9 mg ($1,68 \cdot 10^{-5}$ moles) de Phz en 1,5 mL de Diclorometano. Se define entonces X , la relación molar, como el cociente de moles de Titulante agregados sobre el número de moles de Complejo de partida. Luego de cada agregado de titulante, se midió un espectro. En las siguientes figuras se presentan los espectros registrados:

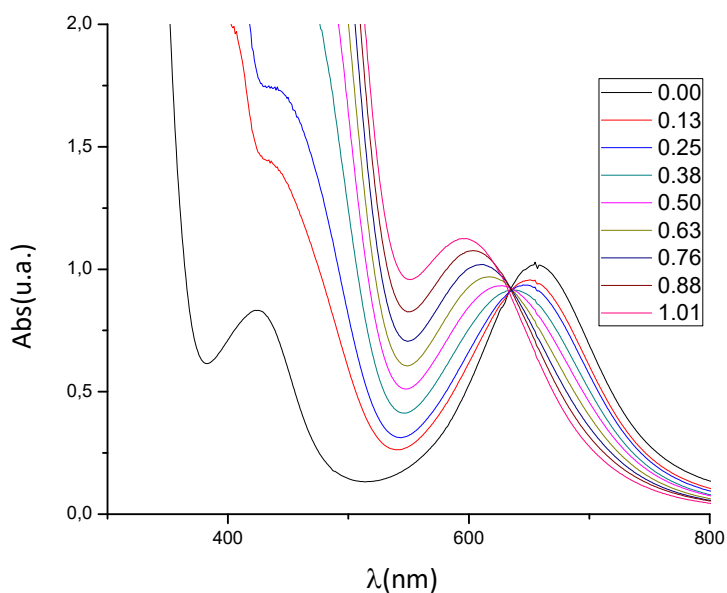


Figura 2.29. Primeros nueve espectros de la titulación, hasta $X = 1,01$.

En la Figura 2.29 se puede ver un punto isosbético alrededor de 640 nm. A medida que progresa la titulación, la banda del complejo de partida en 660 nm desaparece, mientras que crece la banda en 600nm propia del polímero. Este primer punto parece corresponder entonces a la formación del polímero directamente, ya que es la misma banda vista en la Figura 2.28.

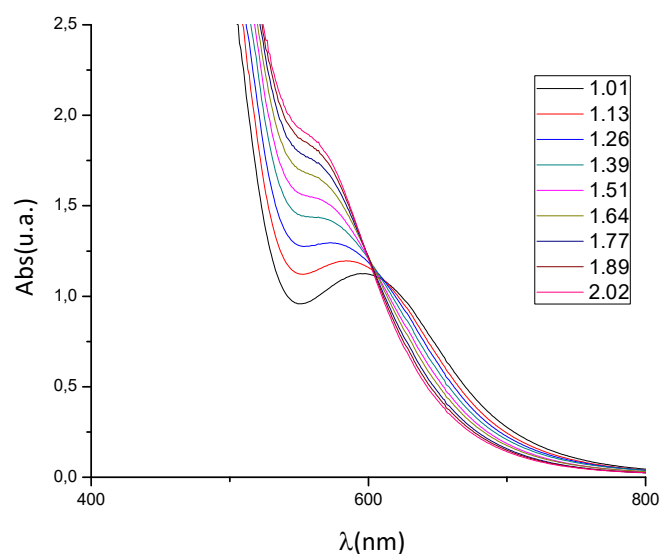


Figura 2.30. Espectros superpuestos para $1 < X < 2$.

En la Figura 2.30 se puede ver que disminuye la Absorbancia en 600 nm y comienza a crecer en 570 nm, indicativo de la formación del polímero. Esto ocurre para valores de X más bajos que para la titulación con Tetrazina, donde la formación del bisaducto se da a valores de X mayores a 2^8 . Para agregados mayores de titulante, el espectro UV - Vis no cambia prácticamente, como puede verse en la Figura 2.31:

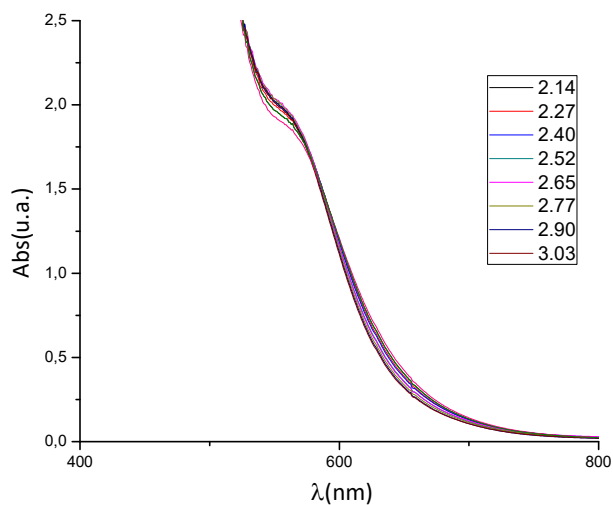


Figura 2.31 Espectros superpuestos para las últimos agregados de titulante, hasta $X = 3$.

Con estos datos, se puede analizar la evolución de la Absorbancia con X a longitudes de Onda específicas, a fin de obtener información sobre el mecanismo. En particular para 570 y 600 nm (correspondiente a la formación del polímero y bisaducto respectivamente) y a 640 nm (desaparición del complejo de partida). Las Figuras **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, 2.33 y 2.34 muestran la Absorbancia (corregida por dilución y restado el valor de la Absorbancia para $X = 0$, llamada Abs_0) para cada una de esas longitudes de onda.

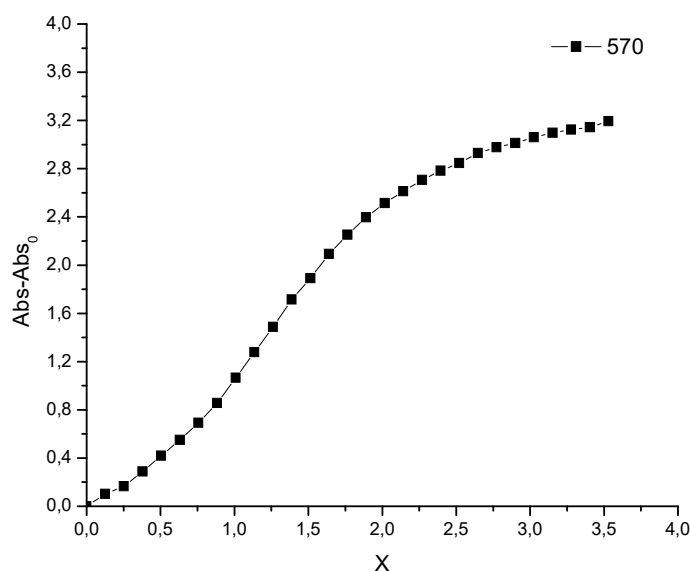


Figura 2.32 Gráfico de la Absorbancia Vs X a 570 nm obtenido a partir de la titulación.

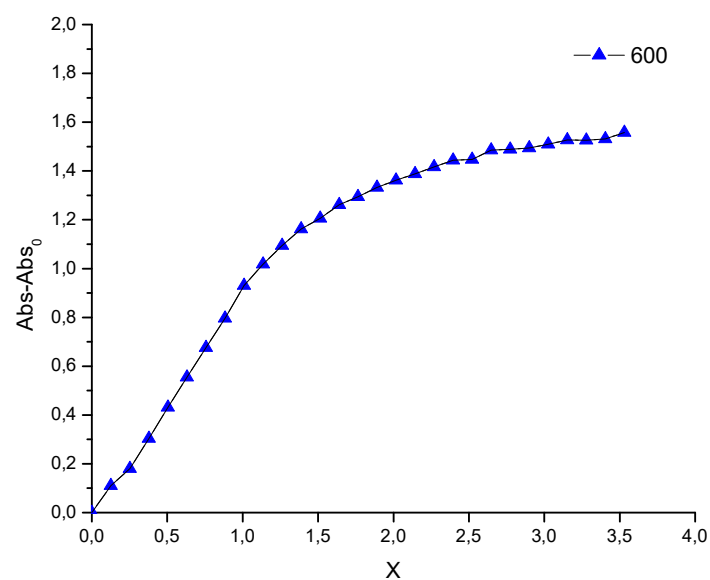


Figura 2.33. Gráfico de la Absorbancia Vs X a 600 nm obtenido a partir de la titulación.

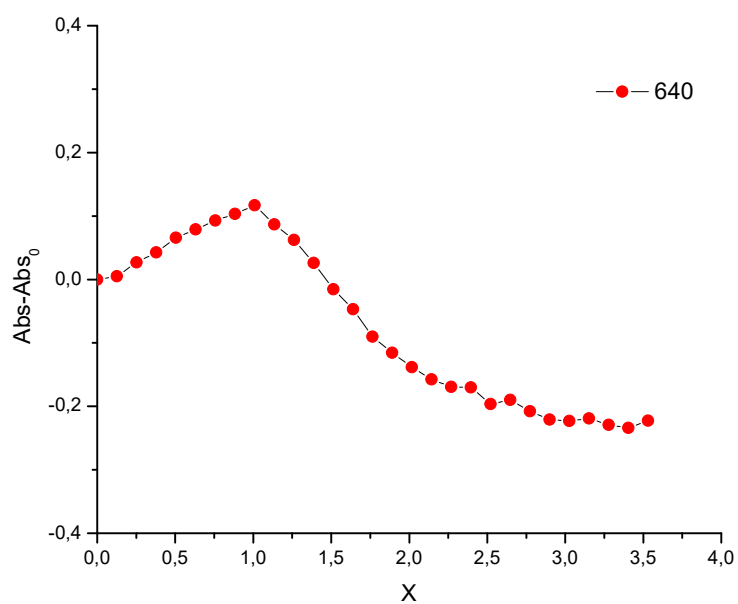


Figura 2.34. Gráfico de la Absorbancia Vs X a 640 nm obtenido a partir de la titulación.

En todos los gráficos, hay un quiebre en torno a $X = 1$, lo que parece corresponder a la formación directamente de una especie de estequiometría 1 a 1, es decir el polímero. Alrededor de $X = 2,5$ parece haber otro quiebre en las Figuras 2.32 y 2.33, indicativos de la formación del bisaducto. En base a estos datos, es probable que el mecanismo de esta reacción no corresponda al esquematizado en la Figura 2.14: de ser así, debería haber un quiebre en estos gráficos en torno a $X = 0,5$ indicativo de la formación del “dímero de dímeros” de fórmula $[\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4]_2(\text{Phz})$. La causa de esta diferencia puede radicar en el impedimento estérico que presenta la Fenazina por los anillos aromáticos laterales.

2.9) Propiedades Cristal Líquido

Cada compuesto se analizó por DSC, MOLP, Difracción de Rayos X de polvo y/o SAXS para determinar la presencia de fases Cristal Líquido, su estructura y parámetros. Los datos estructurales y secuencia de fases se encuentran resumidos al final del capítulo, junto con otros compuestos estudiados, en la Tabla 2.25.

$Rh_2(B3OC10)_4Phz$

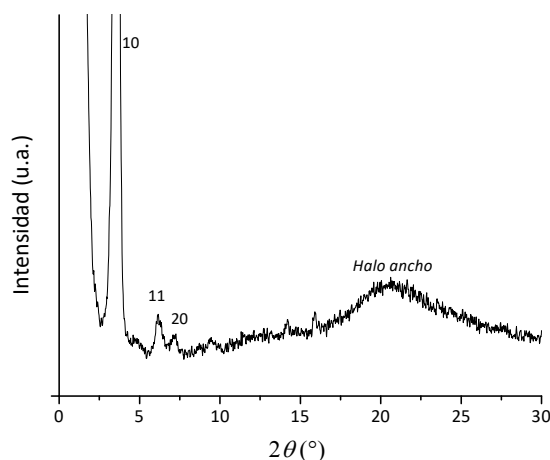


Figura 2.35. Difractograma para $Rh_2(B3OC10)_4Phz$ a T_{amb} .



Figura 2.36 Fotografía MOLP a T_{amb} después de calentar hasta 90°C y enfriar lentamente.

Este polímero es pastoso a T_{amb} , y por DSC presenta una única transición entre esa temperatura y 200°C: el paso a Isotrópico en 74°C (confirmado por MOLP). En el difractograma a T_{amb} nuevamente se ve una progresión de picos con relación de distancias 1:√3:√4, compatible con un ordenamiento Col_h . En menor intensidad se pueden ver los siguientes órdenes de difracción, y el halo ancho de las cadenas desordenadas ($2\theta = 20^\circ$ aproximadamente). En cuanto a la birrefringencia de este compuesto, solo se obtuvo una textura bien definida luego de calentar por encima del isotrópico y enfriar hasta T_{amb} . En base a todo esto, se concluye que este complejo presenta una fase $ColH$ entre T_{amb} y 74°C muy similar al polímero análogo de Tz, pero esta fase CL aparece en un rango de temperatura más acotado.

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs}(\text{\AA})$	$d_{cal}(\text{\AA})$
10	2,8	24,8	24,8
11	5,0	14,3	14,3
20	5,7	12,5	12,4

Tabla 2.13. Indexación de picos y distancias correspondientes para $Rh_2(B3OC10)_4Phz$ a T_{amb} .

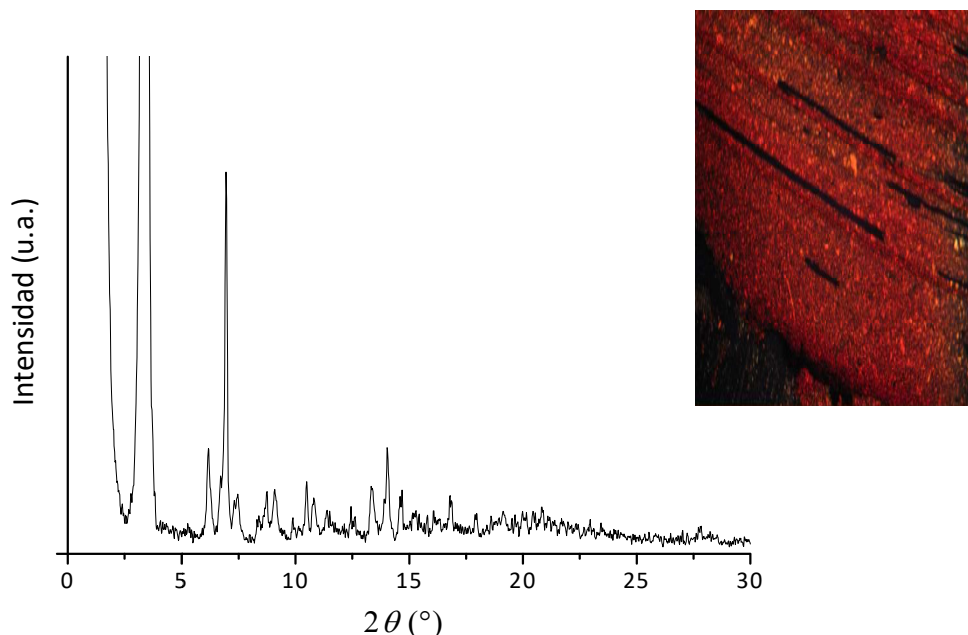
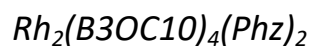


Figura 2.37. Difractograma y fotografía MOLP para $Rh_2(B3OC10)_4(Phz)_2$ a T_{amb} .

Este compuesto es pulverulento a T_{amb} , en base al difractograma (varios picos agudos y bien definidos, sin halo ancho) parece ser cristalino con un ordenamiento columnar hexagonal, además de birrefringente (Figura 2.37). Por DSC hasta 200°C exhibe una sola transición, pasando al isotrópico (52°C). En MOLP no se ve una textura característica a T_{amb} , pero luego de calentar hasta 100°C aproximadamente y enfriar, se desarrolla lentamente (30-45 minutos) la textura que se muestra en la Figura 2.38 y el compuesto parece más fluido. Al analizar por SAXS una muestra sin tratamiento térmico previo se puede ver como varía el ordenamiento de este complejo: a T_{amb} (cristalino), calentando hasta 72°C (isotrópico), y enfriando nuevamente hasta T_{amb} (Columnar Hexagonal). Esta fase ColH se analiza en la Tabla 2.14.

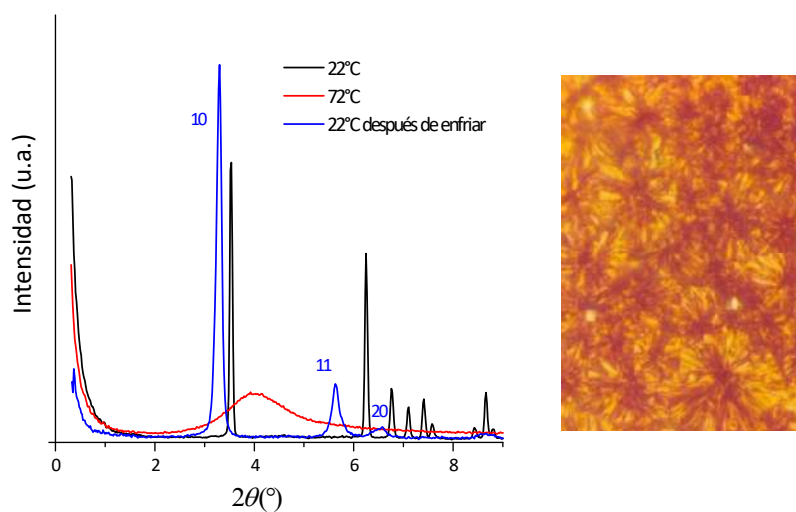


Figura 2.38. SAXS y fotografía MOLP para $Rh_2(B3OC10)_4(Phz)_2$ a T_{amb} luego del tratamiento térmico detallado en el texto.

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs} (\text{\AA})$	$d_{cal} (\text{\AA})$
10	3,3	26,8	26,8
11	5,6	15,7	15,5
20	6,6	13,4	13,4
21	8,7	10,2	10,1

Tabla 2.14 Indexación de picos y distancias correspondientes para $Rh_2(B3OC10)_4(Phz)_2$ a T_{amb} luego de calentar hasta $72^{\circ}C$ (Fase ColH).

$Rh_2(B3OC14)_4Phz$

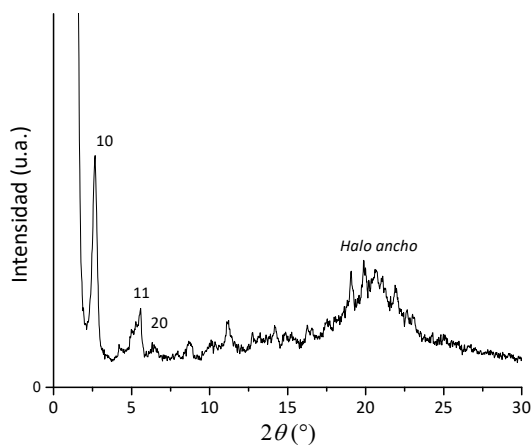


Figura 2.39. Difractograma para $Rh_2(B3OC14)_4Phz$ a T_{amb} luego de calentar la muestra hasta $90^{\circ}C$ (Transición a $62^{\circ}C$).

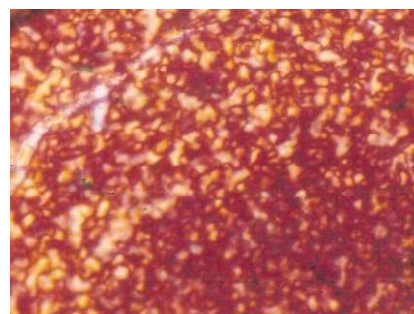


Figura 2.40 Fotografía MOLP a T_{amb} después de calentar hasta $100^{\circ}C$ y enfriar lentamente.

Este polímero es pastoso a T_{amb} , y por DSC (hasta 200°C) solo se ve una transición en 62°C, que parece corresponder al paso a una fase Cristal Líquido. Visto al microscopio con luz polarizada a T_{amb} no exhibe birrefringencia, al calentar hasta 90° aproximadamente y enfriar, se obtiene una textura bien desarrollada (Figura 2.40). Se midió entonces un DRX, previo tratamiento térmico a 90°C por diez minutos sobre una plancha calefactora. En el difractograma se aprecian picos pocos intensos pero bien definidos, incluso superpuestos al halo ancho. Esto es compatible con un ordenamiento ColH, por lo que se concluye que exhibe esa fase entre 62°C y 200°C.

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs}(\text{\AA})$	$d_{cal}(\text{\AA})$
10	3,0	29,2	29,2
11	5,5	16,0	16,8
20	6,1	14,2	14,6

Tabla 2.15. Indexación de picos y distancias correspondientes $Rh_2(B3OC14)_4Phz$ a T_{amb} . Fotografía MOLP a T_{amb} después de calentar hasta 100°C.

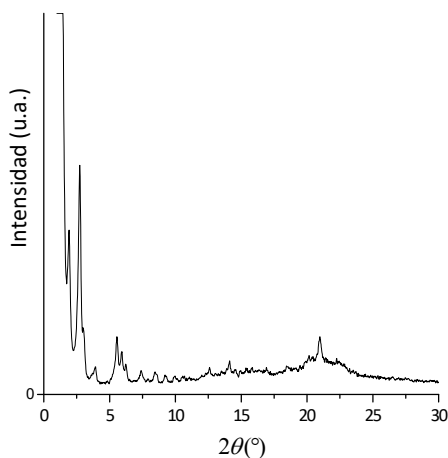
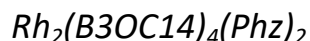


Figura 2.41. Difractograma para $Rh_2(B3OC10)_4(Phz)_2$ a T_{amb} .

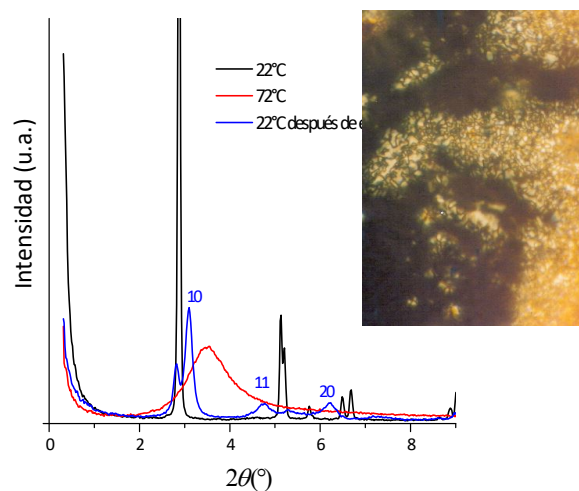


Figura 2.42. SAXS y fotografía MOLP para $Rh_2(B3OC14)_4(Phz)_2$ a T_{amb} luego del tratamiento térmico.

Este compuesto es pastoso y birrefringente a temperatura ambiente, pasando a fase isotrópica a los 62°C, según se vio por DSC y MOLP. Enfriando desde aproximadamente 100°C, se desarrolla

una buena textura en MOLP(Figura 2.42). En el difractograma a T_{amb} aparece una progresión compatible con un orden laminar (1:2:3:4), y el “desorden de cadenas” en un halo ancho característico. A temperatura ambiente este compuesto parece ser Cristal Líquido. Por SAXS se ve una mejora notable, pasando de un compuesto cristalino a un orden Columnar Hexagonal, probablemente Cristal Líquido por la pastosidad. A T_{amb} se ve una mezcla entre fase cristalina y Cristal Líquido :

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs}(\text{\AA})$	$d_{cal}(\text{\AA})$
10	3,0	29,2	29,2
11	5,5	16,0	16,8
20	6,1	14,2	14,6

Tabla 2.16. Indexación de picos y distancias correspondientes para $Rh_2(B3OC10)_4(Phz)_2$ a T_{amb} luego de calentar hasta $72^{\circ}C$

$Rh_2(B3OC18)_4Phz$

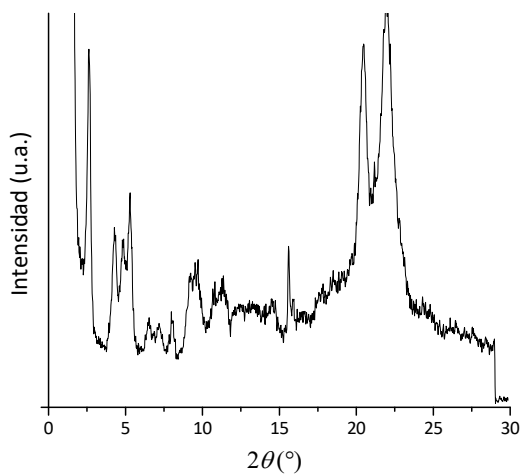


Figura 2.43. Difractograma para $Rh_2(B3OC18)_4Phz$ a T_{amb} .

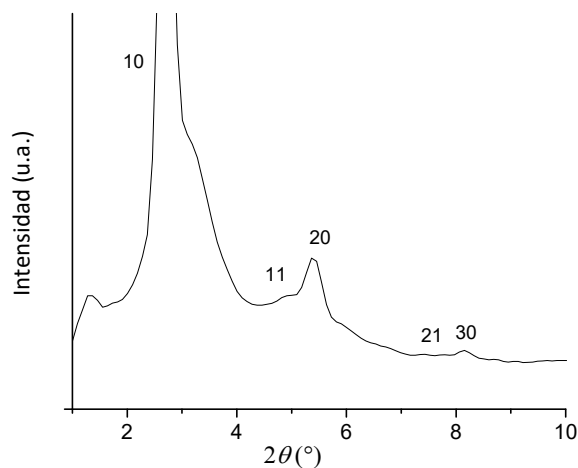


Figura 2.44. WAXS para $Rh_2(B3OC18)_4(Phz)$ a T_{amb} luego de un tratamiento térmico a $97^{\circ}C$.

Este compuesto es pastoso a temperatura ambiente, y exhibe una transición en 77°C por DSC entre T_{amb} y 200°C. Por MOLP no se ve birrefringencia a T_{amb} , pero calentando hasta 80°C y enfriando lentamente hasta 25°C, aparece una tenue birrefringencia que mejora luego de volver a calentar hasta 60°C como se puede ver en la Figura 2.45. En el DRX a T_{amb} aparecen varios picos agudos, que parecen corresponder a una fase cristalina. Mediante WAXS a 97°C (veinte grados por encima de la T_{trans}) se ve el desarrollo de una progresión de picos compatible con una fase ColH, como se analiza en la Tabla 2.17.

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs} (\text{\AA})$	$d_{cal} (\text{\AA})$
10	2,7	32,3	32,3
11	4,9	18,0	18,7
20	5,3	16,5	16,2
21	7,4	12,0	12,2
30	8,2	10,8	10,8

Tabla 2.17. Indexación de picos y distancias para $Rh_2(B3OC18)_4Phz$ a T_{amb} luego de calentar hasta 97°C.

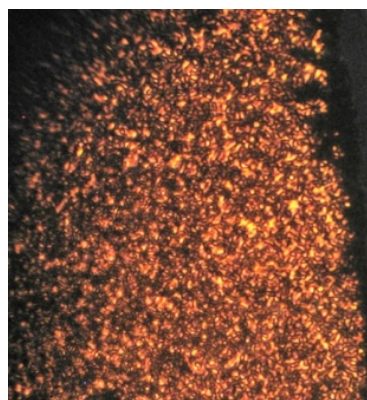


Figura 2.45. Fotografía MOLP para $Rh_2(B3OC18)_4(Phz)$ a T_{amb} luego de un tratamiento térmico a 97°C.

Polímeros con 4,4 - Bipiridina (4,4 Bpy)

2.10) Síntesis

Para estos compuestos se utilizó la misma Técnica que para los polímeros de Tetrazina y Fenazina: a una solución de 0,01 milimoles del complejo de Rodio en 10 mL de Diclorometano se agregó gota a gota y con agitación una solución de 0,02 milimoles (aproximadamente 3 mg) de 4,4 Bipiridina en 10 mL de Diclorometano. Se dejó con agitación una hora y se llevó a seco en rotavap. Finalmente se eliminó el exceso de Bpy lavando el sólido obtenido con Metanol y filtrando sobre un embudo de vidrio fritado. Estos compuestos son sólidos pulverulentos de color naranja solubles en Diclorometano y Cloroformo a T_{amb} ; y en Ciclohexano o Heptano caliente. Por otra parte, una vez aislado y purificado el sólido, es difícil redisolverlo. La siguiente figura resume el esquema de síntesis:

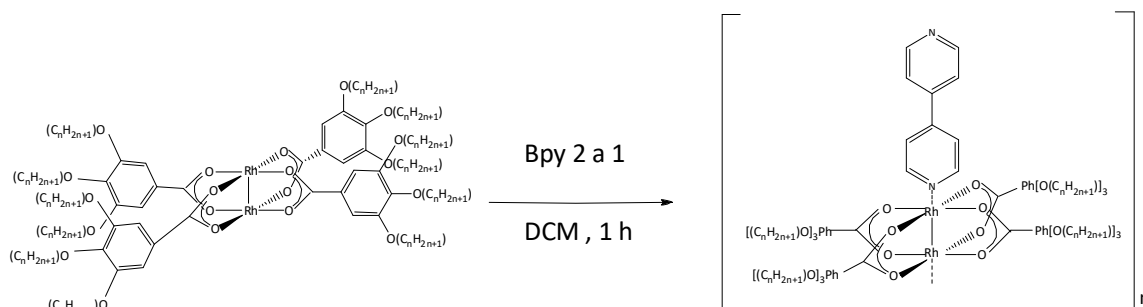


Figura 2.46. Esquema abreviado de síntesis para los complejos de $Rh_2(B3OCn)_4$ y 4,4 Bipiridina.

2.11) Caracterización

2.11.1) Análisis Elemental

Todos estos complejos se obtuvieron con un rendimiento mayor al 95%. En la siguiente tabla se resumen los valores obtenidos por microanálisis:

Complejo	A.E. %Obtenido (%Calculado)
$Rh_2(B3OC2)_4Bpy$	C: 53,9(54,1) H: 5,5(5,6) N: 2,0(2,1)
$Rh_2(B3OC10)_4Bpy$	C: 69,8(69,7) H: 10,0(9,9) N: 1,0(1,0)
$Rh_2(B3OC14)_4Bpy$	C: 72,5(72,9) H: 10,6(10,8) N: 1,0(0,9)

Tabla 2.18 Rendimiento y pureza de la serie $Rh_2(B3OCn)_4Bpy$.

2.11.2) ^1H -RMN

En la estructura de la Bipiridina se pueden distinguir dos conjuntos de átomos de Hidrógeno, ambos con carácter Aromático, según se muestra en la siguiente figura:

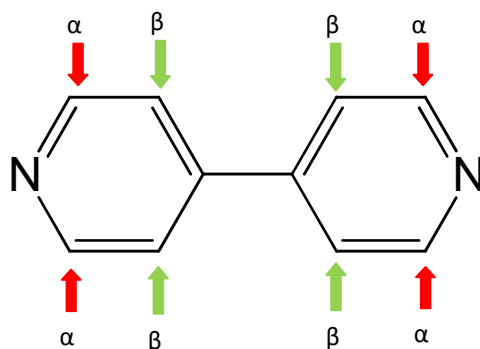


Figura 2.47. Nomenclatura para los Hidrógenos de la 4,4 - Bipiridina.

Marcados en rojo en la Figura 2.47 se ven los protones “alfa”, y en verde los protones “beta” más alejados del heteroátomo del ciclo. El espectro para este ligando axial en cloroformo deuterado exhibe dos picos de igual intensidad: en 8,7 (núcleos α , más desprotegidos) y 7,5 ppm (núcleos β). La Figura 2.48 mostrada a continuación corresponde al espectro de RMN protónico (en cloroformo) del polímero $\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4\text{Bpy}$:

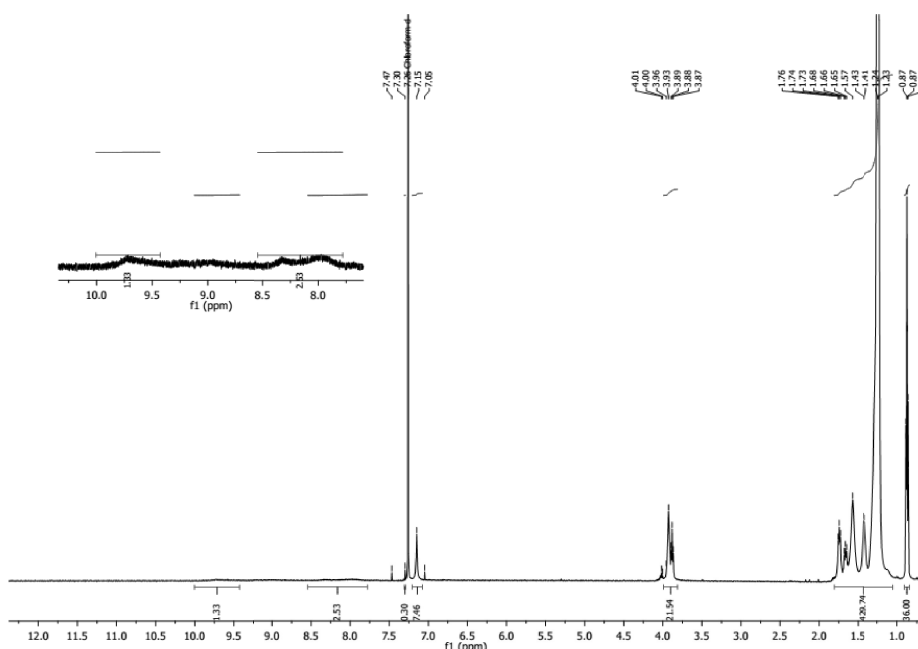


Figura 2.48. Espectro RMN ^1H para $\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4\text{Bpy}$ en cloroformo.

Nuevamente se ve que los picos propios del complejo de partida se encuentran a los mismos δ pero mejor definidos; y aparecen una señales muy débiles alrededor de 8,3 y 9,5 ppm (ver detalle en la Figura 2.48). Estos corresponden a la Bipiridina coordinada, desprotegidos respecto del Ligando axial libre ($\Delta\delta = 0,6$ aproximadamente, mucho más que Tz pero similar a Phz). Los protones de la Bipiridina se encuentran todos en el eje del polímero, igual que para los polímeros de Tz, que exhiben la misma particularidad de picos anchos y pocos intensos. La Tabla 2.19 compara los desplazamientos para los polímeros de $Rh_2(II,II)$ y Bpy vs Bipiridna libre:

Asignación	δ_{Bpy} (ppm)	$\delta_{polímero}$ (ppm)
H aromáticos alfa	8,7	9,7
H aromáticos beta	7,5	8,3

Tabla 2.19 Asignaciones para los picos aromáticos en Bipiridina libre y coordinada en $Rh_2(B3OCn)_4Bpy$.

2.11.3) IR

La Figura 2.40 muestra un espectro IR típico para esta serie de polímeros, las señales son similares a las registradas para el complejo libre, excepto un pico en 1732 cm^{-1} :

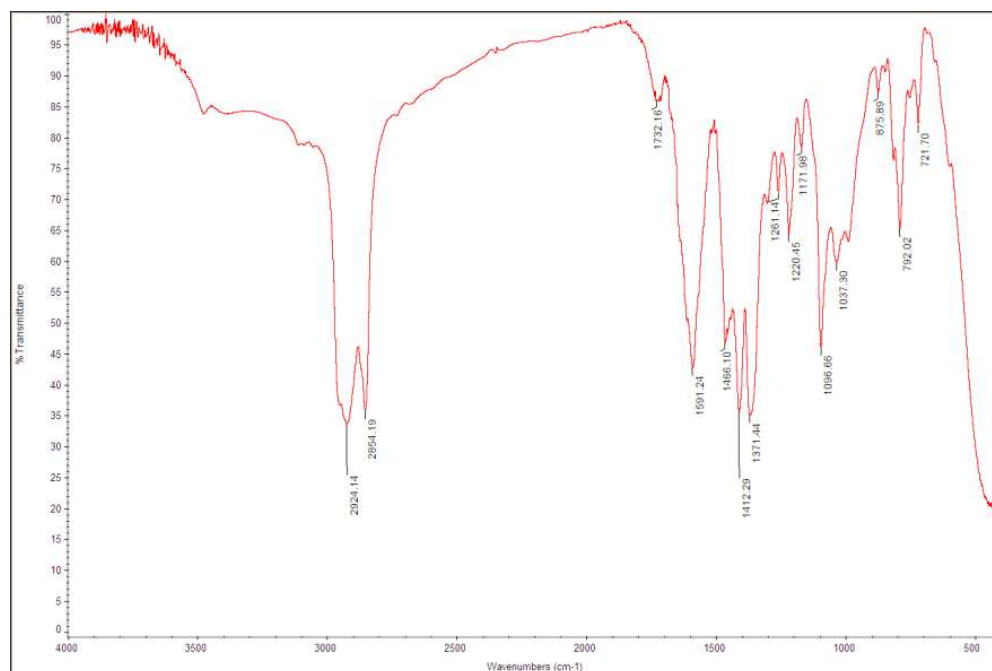


Figura 2.40. Espectro para $Rh_2(B3OC10)_4Bpy$.

Este pico es similar al visto para los complejos Tz y Phz, y apunta a un modo propio de la Bpiridina monocoordinada. Además, aparecen nuevamente aquí las bandas típicas para un carboxilato en torno a 1558 cm^{-1} , por lo que el complejo de partida permanece intacto al coordinarse la Bpiridina. En la siguiente tabla se resumen las bandas más importantes:

Polímero (cm^{-1})	Complejo (cm^{-1})	Asignación
1732	(-)	$\nu(\text{Anillo Aromático})$
2959, 2920,	2955, 2920,	$\nu(\text{CH}_3, \text{as}), \nu(\text{CH}_2, \text{as})$
2850	2855	$\nu(\text{CH}_2, \text{s})$
1558, 1409	1558, 1409	$\nu(\text{CO}_2, \text{as}), \nu(\text{CO}_2, \text{s})$

Tabla 2.20. Comparación de los picos más importantes para los espectros infrarrojos de la serie $\text{Rh}_2(\text{B3OCn})_4\text{Bpy}$.

2.11.4) UV-VIS

La Figura 2.49 muestra el espectro UV – Visible para $\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4\text{Bpy}$ en Diclorometano:

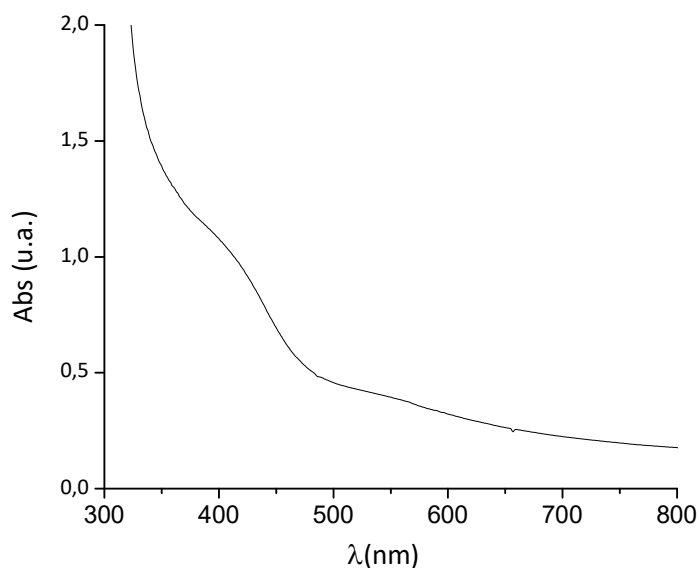


Figura 2.49. Espectro para $\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4\text{Bpy}$ en DCM.

En el espectro se puede ver una banda alrededor de 400nm, y otra más ancha en torno a 560nm. La Bpiridina pura (disuelta en Diclorometano) únicamente exhibe bandas en la región del UV, por debajo de 300nm.

2.11.5) Titulación Espectrofotométrica

El siguiente esquema corresponde al mecanismo esperado para la síntesis descrita en la Figura 2.46, en base a lo estudiado previamente en nuestro grupo para la misma reacción utilizando Tetrazina⁸ o Pirazina² como ligando axial:

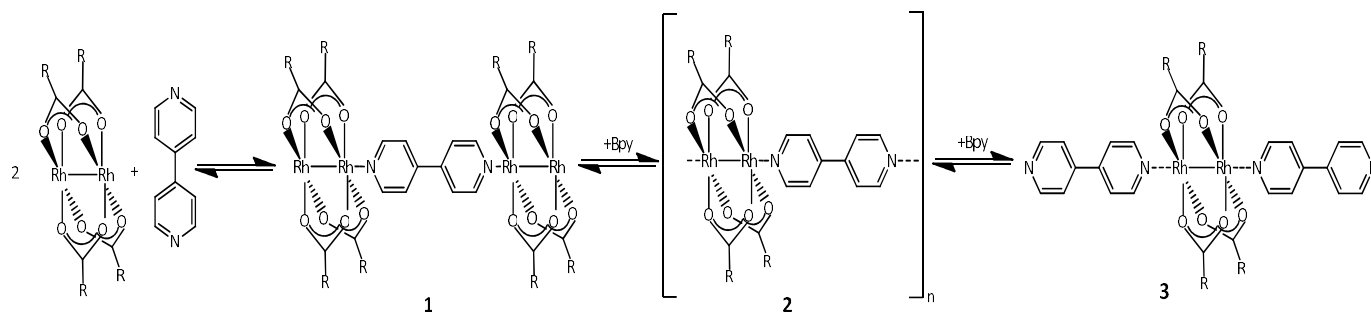


Figura 2.50. Mecanismo propuesto para la reacción, de izquierda derecha: 1) Formación del dímero de dímeros, 2) Oligómeros/Polímero, 3) Bisaducto.

La Bpiridina únicamente tiene bandas de absorción en el UV, lo que simplifica su uso como titulante, ya que se pueden seguir los cambios de las bandas en la región Visible del espectro electromagnético para una solución de concentración conocida de $\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4$. Se define nuevamente **X**, la relación molar, como el cociente de moles de Titulante agregados sobre el número de moles de Complejo de partida. El experimento se llevó a cabo disolviendo 11,5mg de $\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4$ en 1,5 mL Diclorometano (en una cubeta de cuarzo con tapa) y titulando con 4 equivalentes de Bpy (2,9 mg en otros 1,5 mL de diclorometano). Luego de cada agregado de solución titulante se mide un espectro, y se obtuvo el siguiente conjunto de figuras:

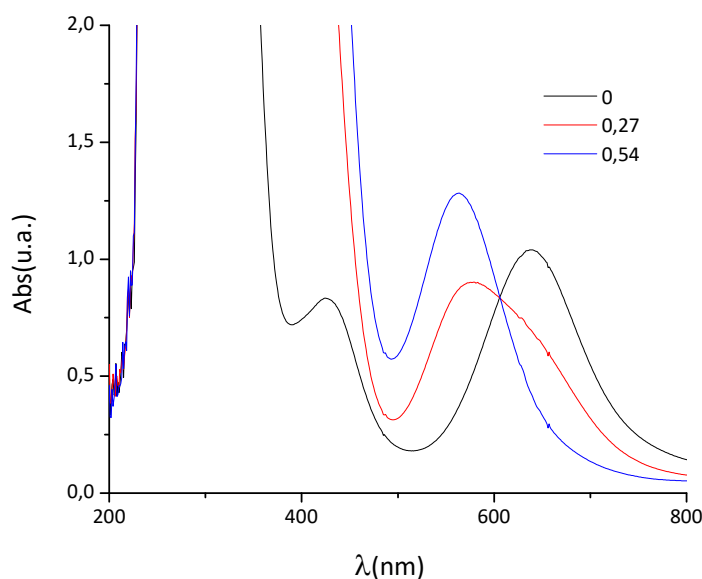


Figura 2.51. Espectro UV-Vis para los dos primeros agregados de titulante, con un punto isobéptico claro en 602 nm

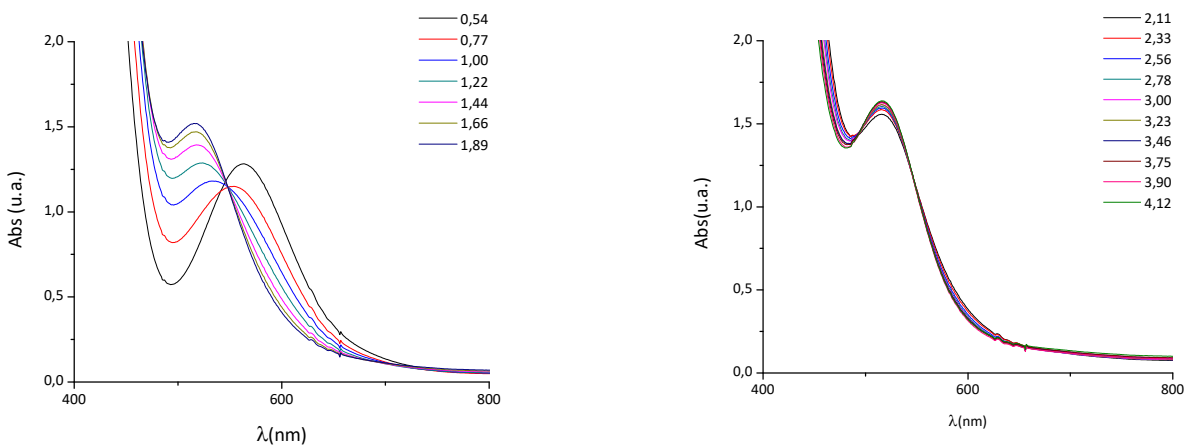


Figura 2.52. Espectros obtenidos en la titulación para los siguientes agregados de titulante. En la izquierda antes de agregar dos equivalentes, aparece un nuevo punto isobéptico alrededor de 550 nm. A la derecha se puede ver que a mayor agregado de titulante, el perfil del espectro no varía, salvo en la disminución de la absorbancia por la dilución. En cada gráfico, la leyenda indica el valor de X.

Con estos datos, se puede analizar la evolución de la Absorbancia con X a longitudes de Onda específicas, para obtener información sobre el mecanismo: En particular a 518 y 562 nm (correspondiente a la formación del polímero) y a 640 nm (desaparición del complejo de partida). Las

figuras 2.53, 2.54, y 2.55 muestran la Absorbancia (corregida por dilución y restado el valor de la Absorbancia para $X = 0$, llamada Abs_0) para cada una de esas longitudes de onda.

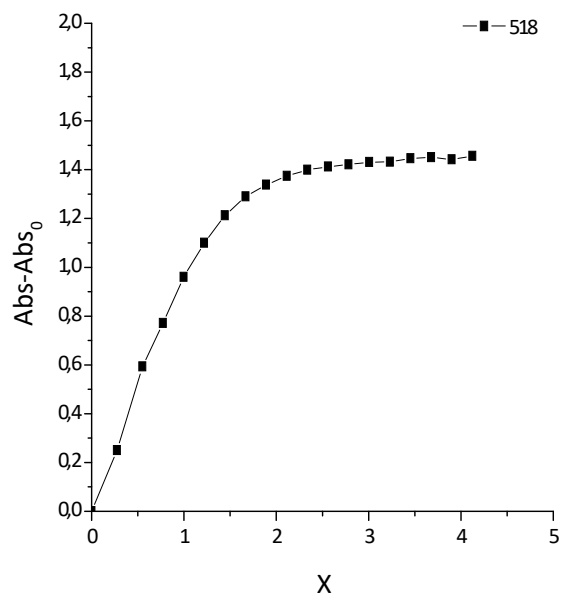


Figura 2.53. Gráfico de la Absorbancia Vs X a 518 nm obtenido a partir de la titulación.

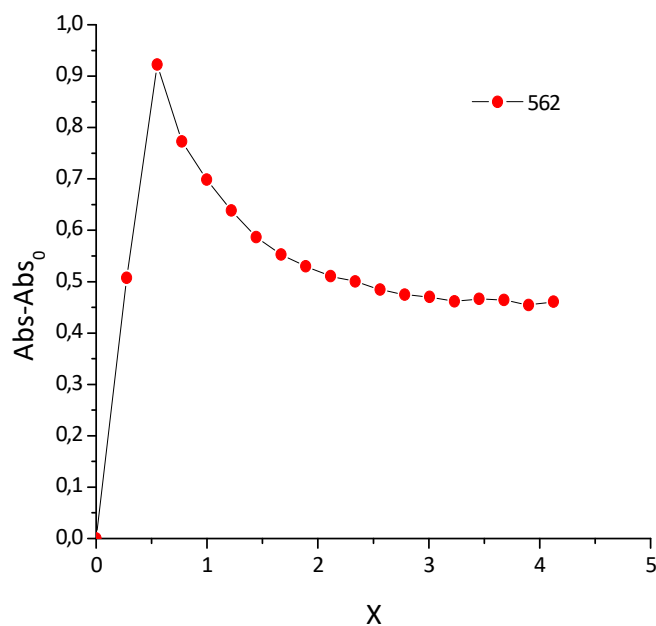


Figura 2.54. Gráfico de la Absorbancia Vs X a 562 nm obtenido a partir de la titulación.

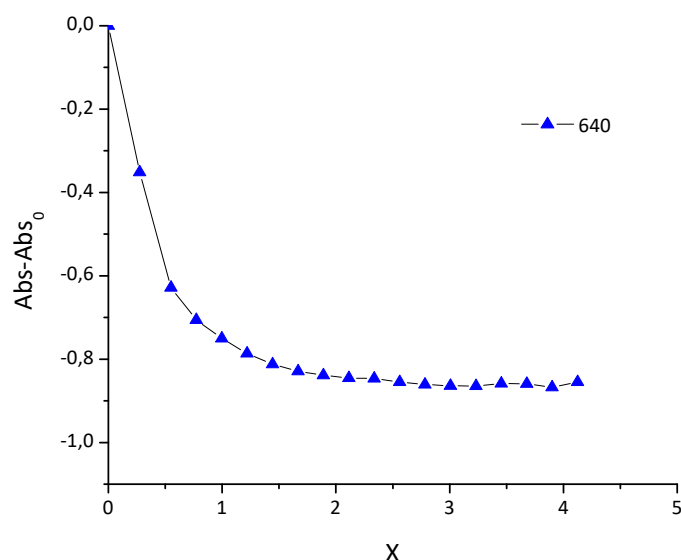


Figura 2.55. Gráfico de la Absorbancia Vs X a 640 nm obtenido a partir de la titulación

En estos gráficos se puede ver las intersecciones para $X = 0,5$ (formación de un “dímero de dímeros”, dos complejos puenteados por una bipyridina) que corresponde al primer paso de la reacción. Luego otro cambio de pendiente marcado alrededor de $X = 1,5$; que correspondería a la formación completa del polímero a partir de los “dímeros de dímeros”. Finalmente por encima de $X = 2$, la Absorbancia no varía mucho debido a la formación de Bisaducto, que tiene un espectro similar al Polímero de estequiometría “1 a 1”. Esta reacción procede entonces por el mecanismo de la Figura 2.14, igual que para Rodio con Tetrazina.

Podemos también calcular una Constante de Equilibrio (K_{dd}) aproximada con los datos para el primer paso del mecanismo, la formación del “dímero de dímeros”:

$$K_{dd} = 2,5 * 10^7$$

2.12) Propiedades Cristal Líquido

Cada compuesto se analizó por DSC, MOLP, Difracción de Rayos X de polvo y/o SAXS para determinar la presencia de fases Cristal Líquida, su estructura y parámetros. Los datos estructurales y secuencia de fases se encuentran resumidos al final del capítulo, junto con otros compuestos estudiados, en la Tabla 2.25.

$Rh_2(B3OC10)_4Bpy$

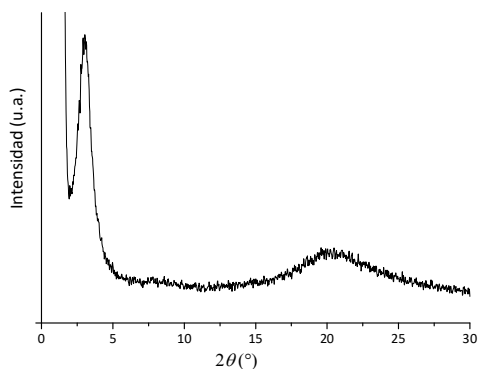


Figura 2.56. Difractograma para $Rh_2(B3OC10)_4Bpy$ a T_{amb} .

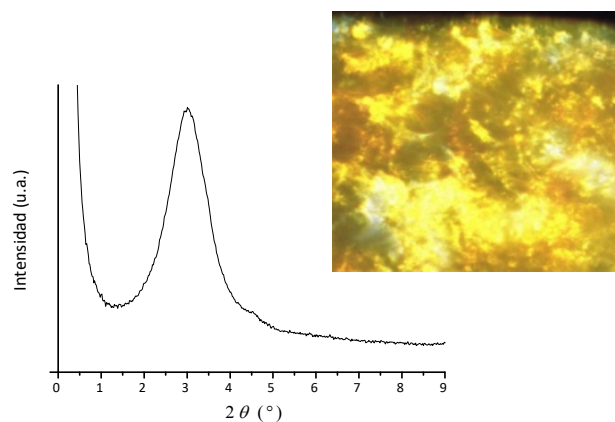


Figura 2.57. SAXS para $Rh_2(B3OC10)_4Bpy$ a T_{amb} y fotografía MOLP a T_{amb} luego de calentar hasta 200°C.

Este compuesto es pulverulento y por DSC no exhibe ninguna transición entre T_{amb} y 200°C. Presenta una débil birrefringencia a T_{amb} , que mejora luego de calentar hasta 200°C y enfriar lentamente (ver Figura 2.57). El difractograma a T_{amb} presenta un pico agudo en $2\theta = 3,0^\circ$ (29,4 Å) y el halo ancho típico de las cadenas laterales (“desorden”) en 20° como se vio para los otros polímeros de Rodio. Esto hace difícil la asignación inequívoca de una fase Cristal Líquido. Por SAXS a T_{amb} aparece un pequeño “hombro” alrededor de $2\theta = 4,5^\circ$. En base a la analogía con los demás polímeros presentados en este capítulo, es razonable esperar alguna fase columnar: una fase Rectangular parece posible, del tipo $P2_1/a$ o $C2m$ pero la asignación no es inequívoca como se puede ver a continuación:

P2 ₁ /a			C2m		
hk	2θ(°)	d _{obs} (Å)	hk	2θ(°)	d _{obs} (Å)
20	3,0	29,4	11	3,0	29,4
02	4,5	19,6	20	4,5	19,6
a = 58,8 Å b = 39,6 Å			a = 46,5 b = 39,6 Å		

Tabla 2.21. Indexación de picos y distancias correspondientes para dos posibles fases de $Rh_2(B3OC10)_4Bpy$ a T_{amb} .

$Rh_2(B3OC14)_4Bpy$

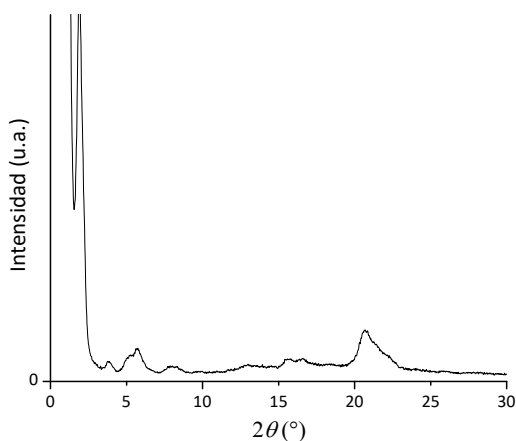


Figura 2.58. Difractograma para $Rh_2(B3OC14)_4Bpy$ a T_{amb} .

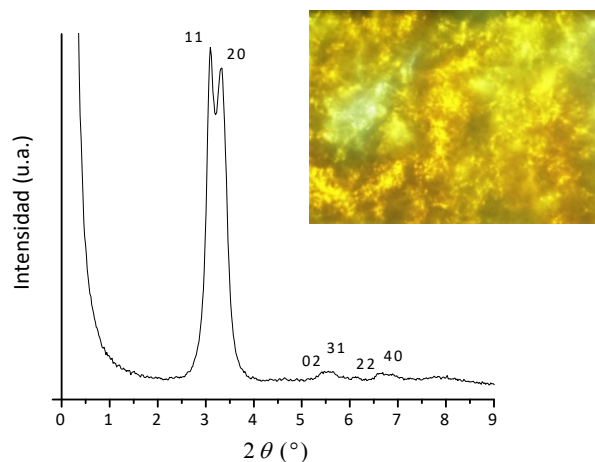


Figura 2.59. SAXS para $Rh_2(B3OC14)_4Bpy$ a 89°C y fotografía MOLP a T_{amb} luego de calentar hasta 200°C.

En este caso, el polímero también es pulverulento, pero por DSC tiene una única transición entre T_{amb} y 200°C, a 69°C. Presenta birrefringencia tenue a T_{amb} y desarrolla una textura (ver figura) luego de calentar hasta 150°C y enfriar lentamente, el sólido además se vuelve más fluido por encima de 75°C. El difractograma a T_{amb} (figura X) presenta un solo pico agudo y varios más anchos, incluido el halo de las cadenas laterales en $2\theta = 21^\circ$, pero la indexación no parece compatible con ninguna fase Cristal Líquido (Columnar o no). Por SAXS a 89°C (veinte grados por encima de la T_{trans}) se tiene mejor resolución, los picos no coinciden con los medidos a T_{amb} por lo que se concluye que son propios de una nueva fase. En particular es notable el “pico doble” alrededor de $2\theta = 3^\circ$, la progresión señalada en la Figura 2.59 parece compatible con una fase Columnar Rectangular (Col_r) de tipo C2m como se analiza en la Tabla 2.22.

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$
11	3,1	28,5	28,5
20	3,3	26,5	26,5
02	5,3	16,7	16,9
31	5,6	15,8	15,7
22	6,2	14,2	14,3
40	6,7	13,2	13,3

Tabla 2.22. Indexación de picos y distancias correspondientes para $\text{Rh}_2(\text{B3OC14})_4\text{Bpy}$ a 89°C .

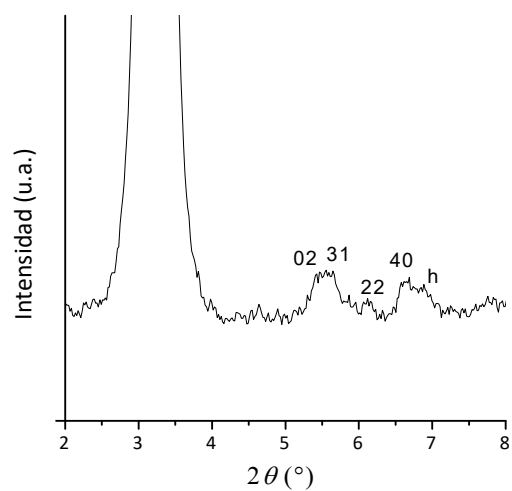


Figura 2.60. Detalle del difractograma SAXS para $\text{Rh}_2(\text{B3OC14})_4\text{Bpy}$ a 89°C mostrando la indexación de picos.

2.13) Discusión de los resultados

Como se explicó en la introducción de esta Tesis (sección 1.5.5), una fase **Columnar Hexagonal** puede caracterizarse principalmente por dos parámetros: **S**, la superficie de la celda unidad (que depende de **a**, el lado de dicha celda) y **h**, la altura o distancia de repetición intracolumnar. La Tabla 2.25 al final de este capítulo contiene la secuencia de fases y datos estructurales completos para todos los compuestos estudiados en este capítulo. La Tabla 2.23 resume los parámetros estructurales más importantes para los polímeros de Phz y Tz que exhibieron fases del tipo Columnar Hexagonal. El análisis análogo para los polímeros con Bpiridina y sus fases Col_r se omitió por no contar con datos suficientes para implementar el modelo (solamente se sintetizaron dos complejos, que en principio se pensó eran Cristalinos) pero se analizarán separadamente al final de esta sección.

Polímero	a (Å)	S(Å ²)
Rh ₂ (B3OC10) ₄ tz	28,0	678
Rh ₂ (B3OC14) ₄ tz	32,7	923
Rh ₂ (B3OC18) ₄ tz	36,1	1130
Rh ₂ (B3OC10) ₄ Phz	28,6	709
Rh ₂ (B3OC14) ₄ Phz	33,7	985
Rh ₂ (B3OC18) ₄ Phz	37,2	1197

Tabla 2.23 Parámetros estructurales más importantes para los polímeros que exhiben una fase ColH.

Con estos datos, se obtuvo el gráfico de la Figura 2.61 para aplicar el modelo expuesto en la Introducción (sección 1.5.5) para analizar la organización molecular de la mesofase. Para comparar, se agregaron además los datos para los complejos sin polimerizar (serie Rh₂(B3OCn)₄) y polímeros con Pirazina (Rh₂(B3OC14)₄Pz) ya estudiados y reportados previamente por nuestro grupo^{2,4}:

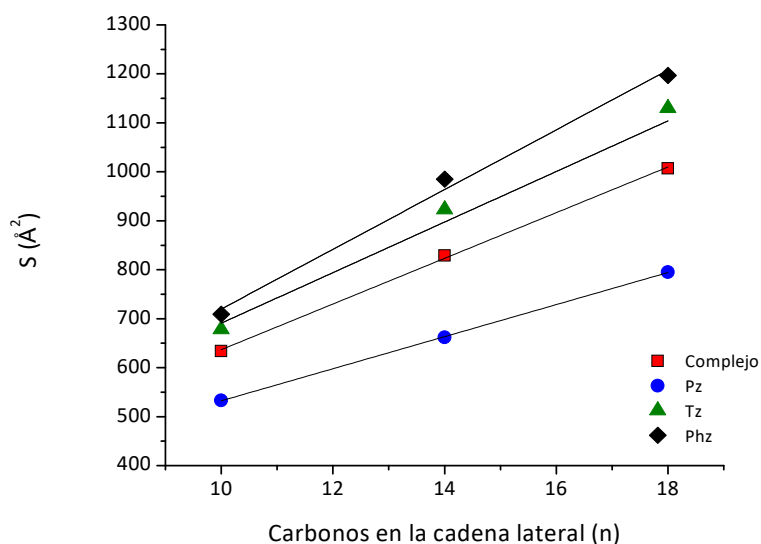


Figura 2.61. Grafico de la Superficie de la Celda Unidad (S) vs Número de Carbonos en la cadena lateral (n) del ácido carboxílico B3OCn. Datos tomados a diferentes temperaturas.

La correlación para los complejos sin ligando axial (serie $\text{Rh}_2(\text{B3OCn})_4$) y sus polímeros de Pz es mejor que para los polímeros estudiados en esta tesis, pero hay que tener en cuenta que solo se dispone de una medición para cada compuesto (a distintas temperaturas cada una) mientras que las otras dos regresiones corresponden a valores a 100°C en todos los casos. Es evidente que el coeficiente de expansión por temperatura no es despreciable, si bien es un factor pequeño. En particular para los complejos con $n = 10$, que se midieron a T_{amb} , es claro que se encuentran por debajo de la línea de tendencia.

Además en el caso de Pz, los polímeros tienen superficies más pequeñas que el complejo libre, al revés que el resto de los polímeros. Esto puede racionalizarse de varias formas: hay más de un encadenamiento por celda unidad para Tz y Phz, los compuestos de Pz “prefieren” llenar el espacio intercolumnar con sus propias cadenas, y/o los polímeros de Tz y Phz presentan interpenetración de columnas.

La Tabla 2.24 resume los datos obtenidos de las regresiones lineales para los polímeros de Phz y Tz:

Parámetro	$\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4\text{Tz}$	$\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4\text{Phz}$
Pendiente	56,5	61,0
Ordenada al origen	119,3	109,7
h/p (Å)	5,5	5,1
R^2	0,99	0,98

Tabla 2.24. Comparación de los parámetros estructurales para los polímeros de Rodio con Tz o Phz derivados de las respectivas regresiones para S vs n.

Considerando la incerteza de la pendiente, se obtienen valores de h/p de $5,5 \pm 0,3$ Å para Tetrazina, y $5,1 \pm 0,4$ Å para Fenazina. Estos valores son aproximadamente la mitad de la distancia $Rh_2 - L_{ax} - Rh_2$ (h) esperada para estos ligandos, que debería oscilar en torno a 9 – 10 Å, en base una búsqueda efectuada en la CSD¹⁴. De esto se concluye que el valor más probable de p es 2, indicativo de dos encadenamientos poliméricos por columna. La forma más probable de que esto ocurra es con algún grado de interpenetración lateral entre encadenamientos.

En cuanto a los Polímeros con Bipyridina, se midió experimentalmente la densidad para obtener información sobre la organización de la mesofase. Utilizando una serie de soluciones de densidad calibrada, se acotó el valor a 0,84 - 0,87 g/mL a T_{amb} para $Rh_2(B3OC10)_4Bpy$. En base a los valores calculados para a y b , las dimensiones de la celda unidad rectangular, asumiendo una fase C2/m (parece más razonable la en base a las dimensiones), la presencia de 2 encadenamientos por celda unidad, y la masa molar del polímero (2721 g/mol) la posibilidad más razonable es que haya dos moléculas por encadenamiento ($P = 2$) y una altura de la celda del orden 12,2 Å. Esto indica que el valor de h es un poco menor del calculado¹⁴ (13 Å) para un ángulo de 180° entre centros metálicos.

En forma similar, el polímero $Rh_2(B3OC14)_4Bpy$ tiene valores para a y b de 53,0 Å y 33,8 Å respectivamente. Esto resulta en una área superficial de la celda unidad de aproximadamente 1791,8 Å² para la fase Cristal Líquido a 89°C. La medición de la densidad experimental a T_{amb} para la fase **crystalina** indica una densidad del orden de 0,84 a 0,87 g/mL a T_{amb} para este polímero. Esto apunta a un valor de $P = 2$, pero para $h = 13,0$ Å (medido experimentalmente) la densidad de la fase Cristal Líquido resulta ligeramente mayor, del orden de 0,94 g/mL.

2.14) Conclusiones

Los Polímeros con $n = 10$ exhiben fases Cristal Líquido a T_{amb} , mientras que el complejo de partida ($Rh_2(B3OC10)_4$) exhibe dichas fases por encima de 55°C⁴. Esto indica que al polimerizar se expande el rango de estabilidad térmica de la mesofase, lo que resulta útil para procesar estos compuestos en fibras por ejemplo. En particular, la Tz propicia el mayor rango de estabilidad, lo que es un buen indicador para los Polímeros de Rutenio(II,II), ya que se espera que ese ligando axial sea un buen “puente” entre centros metálicos y promueva la comunicación electrónica.

En el caso de exhibir una transición hacia fases Columnares por encima de T_{amb} , es notable que los complejos sintetizados retienen ese ordenamiento luego de un tratamiento térmico y posterior enfriado, como se pudo verificar por SAXS. Esto es particularmente útil para obtener buenas imágenes por MOLP, y también facilitaría la orientación de muestras macroscópicas orientadas: el complejo se podría llevar apenas por encima de la T_{trans} y dejar termostatar la extrusora por unos minutos, al extruir la fibra se enfría rápidamente al entrar en contacto con el aire pero reteniendo la fase Columnar.

De los compuestos sintetizados con Fenazina, es notable que los bisaductos $(\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4(\text{Phz})_2)$ y $\text{Rh}_2(\text{B3OC14})_4(\text{Phz})_2$ presenten un comportamiento distinto a otros complejos análogos reportados: en ambos casos son cristalinos a T_{amb} , pero aparece una fase Cristal Líquido Col_h luego de calentar hasta isotrópico y enfriar que se pudo confirmar por SAXS a temperatura variable. Es poco claro como se organizan las moléculas en la mesofase (no hay posibilidad de encadenamientos poliméricos), pero se descarta una descomposición en el complejo de partida y Fenazina, ya que el parámetro S obtenido es mucho más grande que para el complejo libre.

En cuanto a los polímeros con 4,4 - Bipiridina, es notable la presencia de fases Cristal Líquido Columnar Rectangulares. En un principio estos complejos se sintetizaron para verificar la hipótesis sobre “Llenado eficiente del espacio intracolumnar” explicitada en la sección 1.4: un Ligando axial muy largo debería introducir un espacio vacío entre las moléculas de carboxilato, favoreciendo encadenamientos perpendiculares en vez de paralelos, y por lo tanto una fase Cristalina. Dado que la Bpy tiene aproximadamente el doble de longitud que la Tz o Phz, parecía una buena candidata para comprobar esto pero el resultado fue completamente inesperado. Sin embargo, la aparición de fases Cristal Líquido no parece ser una falla en esta hipótesis, si no que es constancia de la facilidad con que los ligandos de la serie 3,4,5 – Alcoxibenzoato promueven la aparición de dichas fases, llenando el espacio intracolumnar.

Todos los complejos nuevos sintetizados en este capítulo, ya sean Polímeros o Bisaductos, tienen una banda en espectroscopia IR muy similar (Alrededor de $1689 - 1730 \text{ cm}^{-1}$). Esto parece apuntar a algún modo propio del anillo aromático del L_{ax} coordinado mediante un solo nitrógeno. Esta señal es débil, pero parece ser un buen diagnóstico del ligando axial coordinado (por ejemplo podría servir para los complejos de Rutenio(II,II) si exhiben alguna banda similar), aunque no aparece mencionado en ninguna publicación.

Finalmente, con las síntesis realizadas en este capítulo, se puso a punto el trabajo de mesada, caracterización de complejos y estudio de propiedades Cristal Líquido que fueron fundamentales para el resto de la tesis.

2.15) Apéndice – Fases y Datos Estructurales

Compuesto	Secuencia de Fases y Mesomorfismo Temperaturas de Transición (°C)	Parámetros Estructurales					Parámetros de la Mesofase
		T (°C)	d_{med} (Å)	hk	Int	d_{calc} (Å)	
$Rh_2(B3OC10)_4Tz$	$Col_h \bullet 230 \bullet I + Dec$	T_{amb}	24,2 13,9 12,0 9,1	10 11 20 21	VS S S W	24,2 14,0 12,1 9,2	$a = 28,0 \text{ Å}$ $S = 678 \text{ Å}^2$ $V = 3740 \text{ Å}^3$
$Rh_2(B3OC14)_4Tz$	$Col_h \bullet 240 \bullet I + Dec$	T_{amb}	28,3 16,3 14,1	10 11 20	VS S S	28,3 16,3 14,1	$a = 32,7 \text{ Å}$ $S = 923 \text{ Å}^2$ $V = 5091 \text{ Å}^3$
$Rh_2(B3OC18)_4Tz$	$Cr \bullet 55 \bullet Col_h \bullet 260 \bullet I + Dec$	79	31,3 17,7 15,4 11,6	10 11 20 21	VS S S W	31,3 18,6 15,6 11,8	$a = 36,1$ $S = 1130 \text{ Å}^2$ $V = 6233 \text{ Å}^3$
$Rh_2(B3OC14)_4(Tz)_2$	$Cr \bullet 45 \bullet ColR? \bullet 66 \bullet I \bullet 250 \bullet Dec$	$T_{amb} (*)$	31,3	(-)	(-)	(-)	(-)
$Rh_2(B3OC10)_4Phz$	$Col_h \bullet 240 \bullet I + Dec$	T_{amb}	24,8 14,3 12,5	10 11 20	VS S S	24,8 14,3 12,4	$a = 28,6 \text{ Å}$ $S = 709 \text{ Å}^2$ $V = 3622 \text{ Å}^3$
$Rh_2(B3OC14)_4Phz$	$Cr \bullet 62 \bullet Col_h \bullet 267 \bullet I + Dec$	$T_{amb} (*)$	29,2 16,0 14,2	10 11 20	VS W W	29,2 16,8 14,6	$a = 33,7 \text{ Å}$ $S = 985 \text{ Å}^2$ $V = 5032 \text{ Å}^3$
$Rh_2(B3OC18)_4Phz$	$Cr \bullet 75 \bullet Col_h \bullet 300 \bullet I + Dec$	$T_{amb} (*)$	32,3 18,0 16,5 12,0	10 11 20 21	VS W,sh S S	32,3 18,7 16,2 12,2	$a = 37,2$ $S = 1197 \text{ Å}^2$ $V = 6115 \text{ Å}^3$
$Rh_2(B3OC10)_4(Phz)_2$	$Cr \bullet 52 \bullet I \bullet 250 \bullet Dec$ $Col_h \bullet (enfriando, T_{amb})$	$T_{amb} (*)$	26,8 15,7 13,4	10 11 20	VS S S	26,8 15,5 13,4	$a = 26,8 \text{ Å}$ $S = 830 \text{ Å}^2$
$Rh_2(B3OC14)_4(Phz)_2$	$Cr \bullet 65 \bullet I \bullet 329 \bullet Dec$ $Col_h \bullet (enfriando, T_{amb})$	$T_{amb} (*)$	31,7 18,4 15,9	10 11 20	VS S S	31,7 18,3 15,9	$a = 36,7$ $S = 1163 \text{ Å}^2$

			12,0	21	W	12,0	
Rh ₂ (B3OC10) ₄ Bpy	0•Col _r •273•I+Dec	T _{amb}	29,4	(-)	VS, ancha	(-)	(-)
Rh ₂ (B3OC14) ₄ Bpy	Cr•69•Col _r •285•I+Dec	89	28,5	11	VS	28,5	a = 53,0Å b = 33,8Å S = 1792Å ² V = 23296Å ³
			26,5	20	VS	26,5	
			16,7	02	W	16,9	
			15,8	31	M	15,7	
			14,2	22	M	14,3	
			13,2	40	ancha	13,3	

Tabla 2.25 Resumen de las fases y parámetros más importantes para los compuestos estudiados en este capítulo. Los compuestos con (*) fueron medidos a T_{amb} después de llevar por encima de la T_{trans}. Los valores calculados para los volúmenes utilizan el valor de h calculado en la sección 2.13 de este capítulo. Las intensidades relativas de los picos se indican en inglés VS (muy alta), S (alta), M (media), W (baja), sh (hombro).

REFERENCIAS

1. Boyar, E.B.; Robinson, S. D. *Coord. Chem. Rev.* **1983**, 50, 109–208.
2. Rusjan, M. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, **2003**
3. Giroud-Godquin, A.M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180 , , 1485–1499
4. Rusjan, M.; Donnio, B; Cukiernik, F. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1564-1575
5. Dunbar, K.; Chifotides, H.; “Rhodium Compounds” en *Multiple Bonds Between Metal Atoms* (3rd Ed), Cotton, F.A.; Murillo, C.A. (eds), Chapter 12. Springer, Nueva York, USA, **2005**.
6. Spencer, G.H.; Cross, P.C.; Wiberg, K.B. *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 1939.
7. Sauer, J.; Heldmann, D.K.; Hetzenegger, J.; Krauthan, J.; Sichert, H.; Schuster, J. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2885.
8. Castro, M.A. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, **2010**.
9. Hughes, E. A.; Ceretti, H. M.; Zalts, A.; *J.Chem.Educ.* **2001**, 78, 522.
10. Barberá, J.; Esteruelas, M.A.; Levelut, A.M.; Oro, L.A.; Serrano, J.L.; Solá, E. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 732.
11. Castro, M.A.; Chaia, Z.; Piro, O.; Cukiernik, F.D.; Castellano, E.; Rusjan, M. *Acta Cryst. C*, **2002**, 58, 7, 393 – 395.
12. Callot, H.J.; Albrecht-Gary, A.M.; Joubbeh, M.A.; Metz, B.; Metz, F. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3633.
13. Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Scalia, G.; Tosoni, M.; Giesselmann, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4832 – 4887.
14. The Cambridge Structural Database. Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S.C. *Acta Cryst.*, **2016**, B72, 171-179.
15. Lin-Vien, D.; Colthup, N.B.; Fateñey, W.G.; Grasselli, J.G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press Inc., Elsevier, **1991**.
16. Dunbar, K.; Chifotides, H. *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, pp 146–156.
17. Bradley, P.; Bursten, B.; Turro, C. *Inorg. Chem*, **2001**, 40, 1376.

3. Polímeros de Coordinación basados en Carboxilatos Bimetálicos de Rutenio(II,II)

3.1) Introducción

El Rutenio es ampliamente utilizado en el campo de la Química de Coordinación debido a su estructura electrónica, distintos estados Redox disponibles y su interés en aplicaciones como catalizadores. Más aún, este metal puede formar fácilmente enlaces metal-metal dando un núcleo bimetálico como $\text{Ru}_2(\text{II,II})$ o $\text{Ru}_2(\text{II,III})$. Utilizando como ligandos ecuatoriales Ácidos Carboxílicos, se obtienen complejos de tipo *Paddlewheel* estructuralmente análogos a los complejos de Rodio estudiados en el Capítulo anterior, con una distancia Ru – Ru de aproximadamente 2,25 Å. Esta distancia corresponde a un enlace de orden 2 o 2,5 entre los átomos de Rutenio según el estado Redox, de acuerdo con el siguiente diagrama de Orbitales Moleculares:

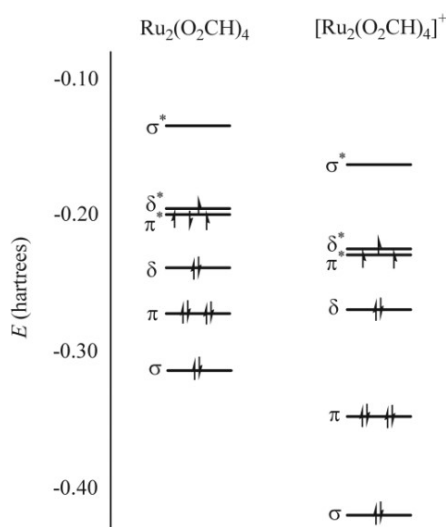


Figura 3.1. Esquema de OM para Carboxilatos Bimetálicos de Rutenio. Adaptado de la referencia n°11.

De estos diagramas de Orbitales Moleculares resulta un centro paramagnético, con dos o tres electrones desapareados respectivamente, en orbitales de energía muy similar (casi degenerados por la interacción con orbitales de los carboxilatos). Si los centros bimetálicos de distintas moléculas tuvieran buena comunicación entre sí, estos carboxilatos tendrían una potencial aplicación como conductores eléctricos unidimensionales.

Para que esta comunicación sea factible, es necesario un conector entre los centros bimetalicos que tenga un diagrama de Orbitales Moleculares apropiado, geometría lineal y sea estable en las condiciones de trabajo. Un ligando nitrogenado bidentado parece ser un buen candidato para obtener polímeros de coordinación, análogos a los sintetizados en el capítulo 2 de esta tesis. Previamente en nuestro grupo ^{11,19}, un estudio mediante cálculos mecano-cuánticos determinó que el ligando más prometedor para un centro de Rutenio(II,II) es Tetrazina tal como se mencionó en la Introducción (sección 1.6).

Sin embargo para poder medir la conductividad eléctrica a lo largo del eje del Polímero de coordinación, es necesario obtener una muestra orientada en esa dirección. Por esta razón es un requisito que los compuestos sintetizados exhiban fases Cristal Líquido Columnares, a fin de obtener fibras orientadas a lo largo del eje de polimerización (esto se tratará en detalle en el capítulo 6). Como se vio en el Capítulo anterior, los ligandos alcoxibenzoicos son buenos candidatos como carboxilatos ecuatoriales¹⁸ ya que las propiedades mesomorfas de los complejos de partida (la serie de complejos de fórmula $Rh_2(B3OCn)_4$) se alteran pero no desaparecen al polimerizar con Tetrazina.

En este capítulo se describe entonces la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades Cristal Líquido de dos Series de Complejos: 1)los Carboxilatos Bimetalicos de Rutenio (II,II) con ligandos ecuatoriales de la serie “B3OCn” de fórmula general $Ru_2(B3OCn)_4$ y 2)sus polímeros con Tetrazina, de fórmula $Ru_2(B3OCn)_4Tz$. En base lo visto en el Capítulo 2 de la presente tesis, y las analogías entre los complejos de Rodio y Rutenio con estructura **Paddlewheel**, es razonable esperar que exhiban Fases Cristal Líquido similares.

Complejos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4$

3.2) Síntesis

Con los ácidos trialcoxibenzoicos ya sintetizados y las técnicas aprendidas para los complejos de $\text{Rh}_2(\text{II,II})$; se encaró entonces la síntesis de los análogos de $\text{Ru}_2(\text{II,II})$. Sin embargo todas las reacciones llevadas a cabo a lo largo de este capítulo requirieron un esfuerzo adicional debido a la sensibilidad al oxígeno de los compuestos de Rutenio de fórmula general $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$: Disueltos en solventes poco polares (como DCM o Heptano) estos compuestos se oxidan al aire en minutos, dando productos de color verde-gris, pero en solventes coordinantes como Metanol se vio que esta reacción tarda del orden de 24 horas. Por lo tanto en todo momento se utilizó material de Schlenk, solventes completamente desoxigenados (vía Freeze-Pump-Thaw o Purificador de Solventes *Puresolv*), atmósfera de Argón y línea de vacío. Si bien es posible utilizar una Caja Seca, la manipulación es mucho más trabajosa, por lo que se descartó esta opción. Por otra parte, una vez aislado el sólido seco, fue posible manipularlo fuera de atmósfera inerte (por ejemplo para pesar o tomar el espectro IR).

La primera etapa consistió en sintetizar el precursor de $\text{Ru}_2(\text{II,II})$ según la técnica descrita en bibliografía³:

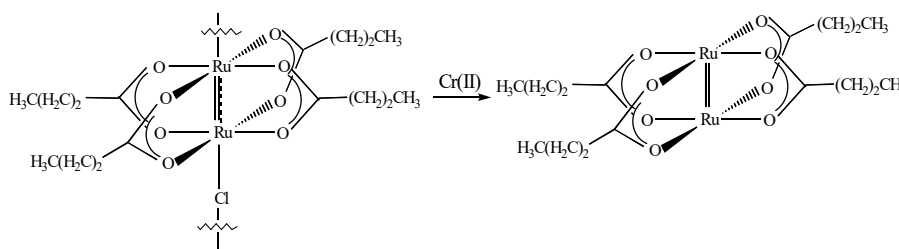


Figura 3.2. Esquema abreviado de la reducción de Clorobutirato de Rutenio (II,III) mediante Cr(II).

Primero se preparó una solución reductora de Cr(II), disolviendo en un tubo de Schlenk con tapón de goma aproximadamente 3 gramos (13 milimoles) de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de agua destilada y desoxigenada (hervida durante 5 minutos y enfriada con burbujeo de Argón, el calor residual ayuda a disolver el Cloruro de Cromo) y 10 gramos de granallas de Zinc Amalgamado con Mercurio. Esta solución se dejó con agitación por una hora aproximadamente, hasta que el color verde del Cromo(III) viró al azul oscuro característico de Cr(II). Se agregó con una jeringa y contracorriente de Argón 5 mL de esta solución acuosa a una solución de 100 mg (0,17 milimoles) de Clorobutirato de $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ en 2 mL de Metanol (también desoxigenado), aproximadamente 40 veces la relación molar Cr: Ru_2 . La reacción es rápida y luego de una hora con agitación el Butirato de $\text{Ru}_2(\text{II,II})$ [Abreviado $\text{Ru}_2(\text{But})_4$] precipitó como un sólido marrón. Se filtró con un filtro de Schlenk con atmósfera inerte, y se lavó varias veces con agua desoxigenada tibia para eliminar restos de CrCl_2 . Este sólido se secó con ciclos de

Argón y vacío en el mismo filtro Schlenk, luego de lo cual se pudo manipular fuera de atmósfera inerte por períodos cortos (del orden de 60 minutos).

Con este precursor, los complejos se sintetizaron en forma análoga a los complejos de $Rh_2(II,II)$: mediante intercambio de ligandos con el ácido alcoxibenzoico fundido, que actúa como solvente, estrictamente en atmósfera inerte. En un tubo de Schlenk se pesaron aproximadamente 0,08 milimoles (38 mg) de $Ru_2(But)_4$ y 0,64 milimoles (relación molar 8 a 1) de ácido $B3OCnH$:

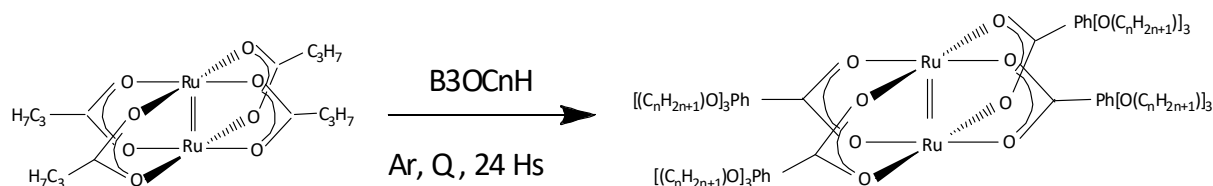


Figura 3.3. Esquema de la reacción de síntesis de Carboxilatos de $Ru_2(II,II)$ a partir de Butirato de $Ru_2(II,II)$.

Se purgó el tubo suavemente con Argón y se llevó la mezcla hasta $100^{\circ}C$, ya que a esta temperatura todos los ligandos alcoxibenzoicos utilizados pasan a fase líquida. La mezcla de reacción se dejó a esa temperatura con agitación por 24 horas. Es posible utilizar un burbujeador para purgar el Ácido Butírico formado, pero se utilizó un tapón de vidrio común ya que este subproducto se deposita en la base de la pieza, facilitando la limpieza posterior y minimizando la contaminación del laboratorio con aromas desagradables (el sistema no aumenta sensiblemente la presión al calentar por no tener un solvente volátil).

La Purificación consistió en agregar metanol o etanol desoxigenado en caliente y decantar el sobrenadante que contiene restos de ligando y ácido butírico. Esta operación se repitió hasta verificar ausencia de ácidos carboxílicos en el sobrenadante, por espectroscopía IR. Intentos de recrystalización como con los complejos de Rodio resultaron en la descomposición del núcleo de $Ru_2(II,II)$ que formó un sólido verde oscuro al oxidarse (sin embargo el bloqueo de las posiciones axiales del complejo al disolverlo en solventes coordinantes como THF o éter etílico minimizó la descomposición. Esto requirió trabajar muy velozmente y se descartó como posible método de purificación). Una vez obtenido el sólido puro y seco (mediante secado en horno de vacío a $50^{\circ}C$) es lo suficientemente estable como para ser manipulado fuera de atmósfera inerte (por períodos de horas incluso).

Por otra parte, el complejo $Ru_2(B3OC10)_4$ ya había sido sintetizado en el grupo por la Dra. Marcia Rusjan⁷ pero utilizando otra técnica, dentro de una Caja Seca: aquella síntesis involucra tres días de reacción en solución de Acetona. Intentos de reproducir esta síntesis dieron un producto con porcentaje de carbono menor al esperado, por lo que no se utilizó; posiblemente tener disuelto el núcleo de $Ru_2(II,II)$ un tiempo tan largo promueve la oxidación.

Finalmente, el análogo de cadena corta $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4$ se sintetizó disolviendo 48 mg (0,09 milimoles) de $\text{Ru}_2(\text{But})_4$ en una solución de metanol desoxigenado con 348mg (1,3 milimoles) de ácido 3,4,5-Trietoxibenzoico (B3OC2H) en un balón de Schlenk. Esta mezcla se dejó con agitación por 5 días en atmósfera inerte, purgando cada 12 horas con Argón para renovar la atmósfera. El punto de fusión de este ligando es demasiado alto (121°C), cercano a la descomposición del núcleo bimetalico(130°C aproximadamente), por lo que es impráctico utilizar la misma técnica que para el resto de los complejos, como se vio para el análogo de Rodio. Todos estos compuestos se caracterizaron por IR, UV-Vis, ^1H -RMN y Análisis Elemental, y posteriormente se estudiaron sus propiedades Cristal Líquido.

3.3) Caracterización

3.3.1) Análisis Elemental

Se analizó el porcentaje de Carbono e Hidrógeno de los complejos para verificar su identidad. Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Complejo	Rendimiento	A.E. %Obtenido (%Calculado)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4$	50%	C: 51,3(51,4) H: 5,7(5,6)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4$	72%	C: 69,7(69,4) H: 10,2(10,7)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4$	80%	C: 73,2(72,8) H: 11,5(11,1)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC15})_4$	70%	C: 74,4(73,4) H: 11,8(11,3)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4$	69%	C: 74,6(74,9) H: 11,9(11,7)

Tabla 3.1. Rendimiento y Análisis Elemental para los complejos sintetizados de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4$.

3.3.2) ^1H -RMN

Estos compuestos, al ser paramagnéticos, exhiben señales en RMN más difíciles de interpretar que sus análogos de Rodio. A esto se suma la formación de oligómeros en solución, al coordinar las posiciones axiales de una molécula con los átomos de oxígeno de otra molécula de complejo(similar a lo visto en el capítulo 2). Se analizarán junto con los correspondientes polímeros de Tetrazina en la sección 3.6.4)

3.3.3) UV-VIS

Para todos los miembros de esta serie, se prepararon soluciones del orden de 1 milimolar en Diclorometano desoxigenado y se midió inmediatamente para minimizar la descomposición. La siguiente figura muestra un espectro de absorción característico para estos complejos:

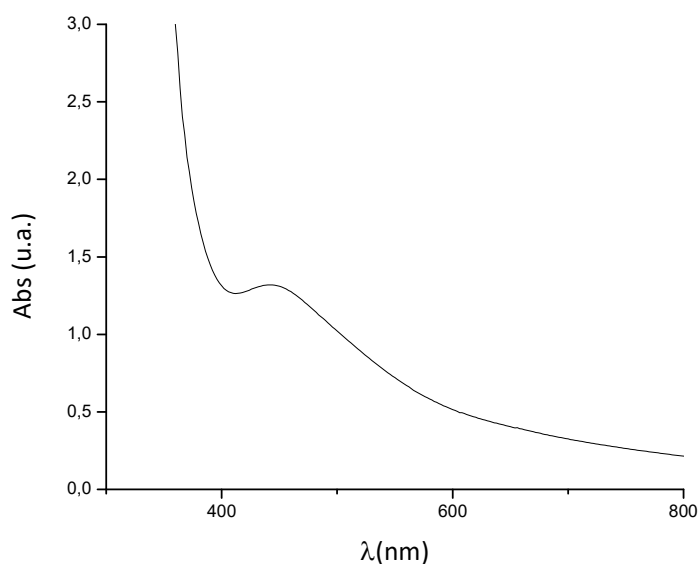


Figura 3.4. Espectro para $Ru_2(B3OC15)_4$ en Diclorometano desoxigenado.

La banda alrededor de 440nm corresponde a una transición metal-metal entre Orbitales Moleculares⁷ $\pi(RuO, Ru_2) \rightarrow \pi^*(Ru_2)$, y es típica del núcleo bimetálico en estado de oxidación (II,II) o (II,III). Esto confirma entonces que la estructura de núcleo bimetálico tipo **lantern** permanece intacta luego de la reacción de síntesis. En la región de 250nm se superponen las señales de los anillos aromáticos, sin resolverse, y saturando la escala del Espectro.

3.3.4) IR

En todos los casos, para poder medir el Espectro IR, se depositó una película sobre una ventana de NaCl disolviendo una pequeña cantidad de complejo en diclorometano desoxigenado, y evaporando rápidamente (con pistola de calor para eliminar cualquier resto de solvente). El siguiente es un espectro IR característico para estos complejos:

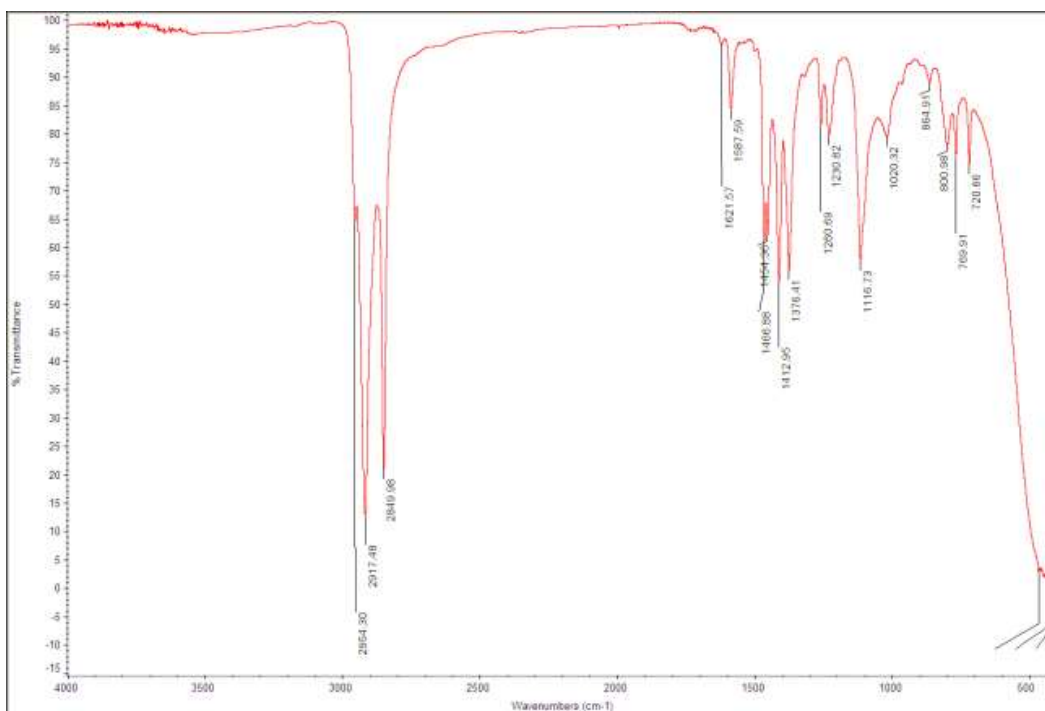


Figura 3.5. Espectro Infrarrojo para $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4$.

Este espectro es muy similar al obtenido para los complejos análogos de Rodio (cf. Figura 2.4), exhibiendo las señales típicas para cadenas carbonadas largas y carboxilatos. En la tabla 3.Y se resumen las frecuencias halladas y sus respectivas asignaciones.

Señal (cm^{-1})	Asignación
2917,2954,2849	$\nu(\text{CH}_3, \text{as}), \nu(\text{CH}_2, \text{as}), \nu(\text{CH}_2, \text{s})$
1587	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (estiramiento sim. del anillo aromático)
1466	$(\delta(\text{CH}_2, \text{as}), \delta(\text{CH}_3, \text{as})), (\delta(\text{CH}_3, \text{s}))$
1454,1412	$\nu(\text{CO}_2, \text{as}), \nu(\text{CO}_2, \text{s})$
1376	$\delta(\text{C-H aromáticos en el plano})$
1420	$\delta(\text{CH}_2, \text{as}, \alpha \text{ al grupo éter})$
1230,1116	Otras bandas
721	$\delta(\text{CH}_2)_n$ (rocking)

Tabla 3.2. Resumen de las señales más importantes para los carboxilatos de $\text{Ru}_2(\text{II,II})$. Los picos alrededor de 1420cm^{-1} pueden quedar parcialmente tapados por otras señales. Valores promedio para la serie homóloga, $\pm 3\text{ cm}^{-1}$.

En cuanto a las bandas más importantes, los valores coinciden con los reportados en la tesis de Marcia Rusjan ($\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4$ previamente sintetizado por otra técnica), en especial la señal del carboxilato ($\sim 1454\text{cm}^{-1}$) que indica que el núcleo de $\text{Ru}_2(\text{II,II})$ permanece intacto luego de la reacción. Esto confirma que la síntesis a alta temperatura con ligando fundido es un buen método para obtener los compuestos con cadena largas. Por otra parte, la ausencia de señal en 1680cm^{-1} indica que el sólido no contiene restos de ligando carboxílico libre. También es notable la similitud con las señales registradas para los carboxilatos de $\text{Rh}_2(\text{II,II})$, especialmente en 1458 y 1412cm^{-1} , lo que indica una estructura posiblemente idéntica. Dada la imposibilidad de obtener evidencia cristalográfica directa, es razonable asumir que las estructuras de los alcoxibenzoatos son similares.

3.3.5) TGA

Los análogos de Rodio precipitan como solvoaductos de fórmula $\text{Rh}_2(\text{B3OCn})_4(\text{MeOH})_2$ durante su purificación, y puede ser difícil remover completamente estas moléculas de solvente afectando la organización supramolecular (formación de pseudopolímeros vs. Unidades discretas, como se mencionó en la sección 2.X.Y). Se analizó entonces por TGA el complejo $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4$ luego del secado en horno de vacío para determinar si existe solvente coordinado en las posiciones axiales (metanol o etanol). No se encontró pérdida de masa, hasta 200°C (el compuesto descompone a 220°C aproximadamente como se pudo ver por DSC y ya se había reportado⁷):

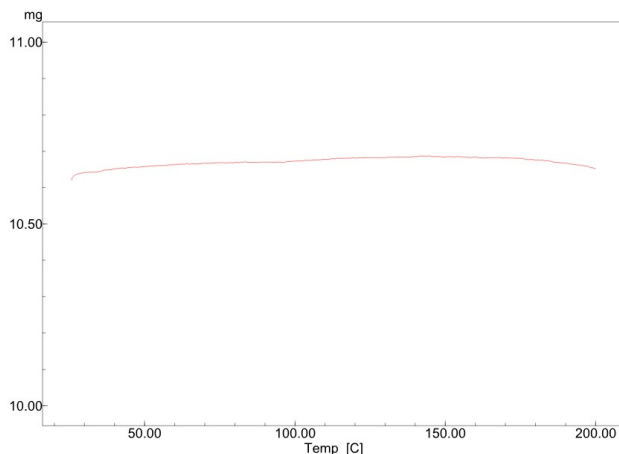


Figura 3.6. TGA para $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4$ con rampa de calentamiento de 5°C grados por minuto

Esto parece indicar que los complejos o bien no presentan cantidad significativa de solvente coordinado una vez secados, o bien coordinan sus posiciones axiales con los oxígenos de complejos vecinos.

3.4) Propiedades Cristal Líquido

Cada compuesto se analizó por DSC, MOLP, Difracción de Rayos X de polvo y/o SAXS para determinar la presencia de fases Cristal Líquida, su estructura y parámetros. Los datos estructurales y secuencia de fases se encuentran resumidos al final del capítulo, junto con otros compuestos estudiados, en la Tabla 3.21.

El complejo $Ru_2(B3OC10)_4$ ya fue estudiado en el grupo y exhibe una fase Cristal Líquido Columnar Hexagonal entre T_{amb} y 220° (para luego pasar a isotrópico y descomponerse⁷), con texturas similares a las obtenidas para los otros complejos de la serie (ver abajo).

$Ru_2(B3OC14)_4$

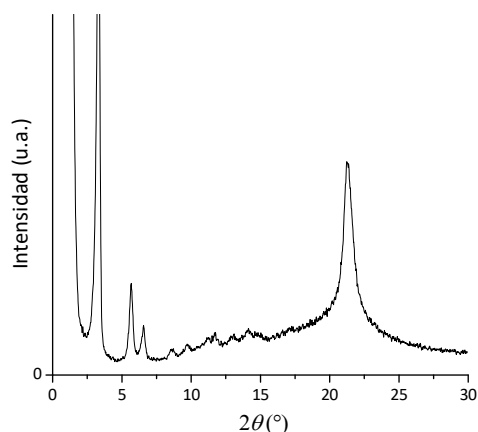


Figura 3.7. Difractograma para $Ru_2(B3OC14)_4$ a T_{amb} .

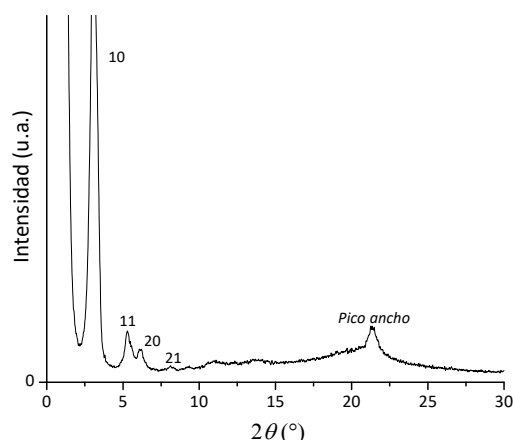


Figura 3.8. Difractograma y fotografía MOLP para $Ru_2(B3OC14)_4$ a T_{amb} luego de calentar por encima de la T_{trans} .

Este complejo es pastoso a T_{amb} , exhibiendo en DSC una transición alrededor de $38^\circ C$ y otra en $183^\circ C$ (paso a isotrópico, confirmado por MOLP). En la Figura 3.9, puede verse que el complejo retiene la fase de alta temperatura luego de enfriar hasta T_{amb} . Por MOLP a T_{amb} se vieron puntos brillantes aislados, que se transformaron en una textura brillante al calentar hasta isotrópico y enfriar lentamente (alrededor de 30 minutos). Por DRX a T_{amb} se ve una progresión de picos compatible con un orden hexagonal pero probablemente correspondiente a una fase cristalina (ver pico agudo en la Figura 3.7). Para obtener un difractograma para la fase que aparece entre $38^\circ C$ y $183^\circ C$, se calentó el portamuestra de DRX hasta que fundió el compuesto y se dejó enfriar por 15 minutos, luego de lo que se midió inmediatamente: Además de la progresión compatible con una fase ColH (ver Tabla 3.3) aparece el Halo Ancho característico de una fase Cristal Líquido, a diferencia del pico agudo visto en la figura X. Este Halo parece tener montado un pico que podría corresponder a $h = 4,2 \text{ \AA}$; la distancia de repetición

intracolumnar. En conclusión, este complejo exhibe una fase Cristal Líquido Col_H entre 38°C y 183°C.

hk	2θ(°)	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)
10	3,1	28,8	28,8
11	5,2	16,7	16,6
20	6,1	14,5	14,4
21	8,2	10,7	10,9

Tabla 3.3. Indexación de picos y distancias correspondientes para $Ru_2(B3OC14)_4$ a T_{amb} luego del tratamiento térmico.

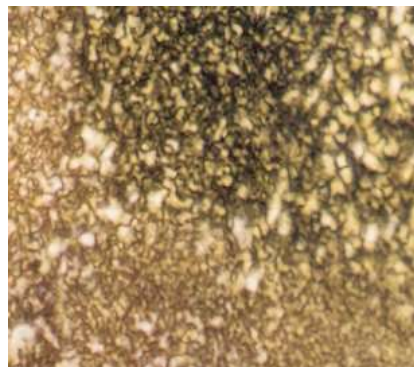


Figura 3.9. Fotografía MOLP para $Ru_2(B3OC14)_4$ a T_{amb} luego de calentar por encima de la T_{trans} .

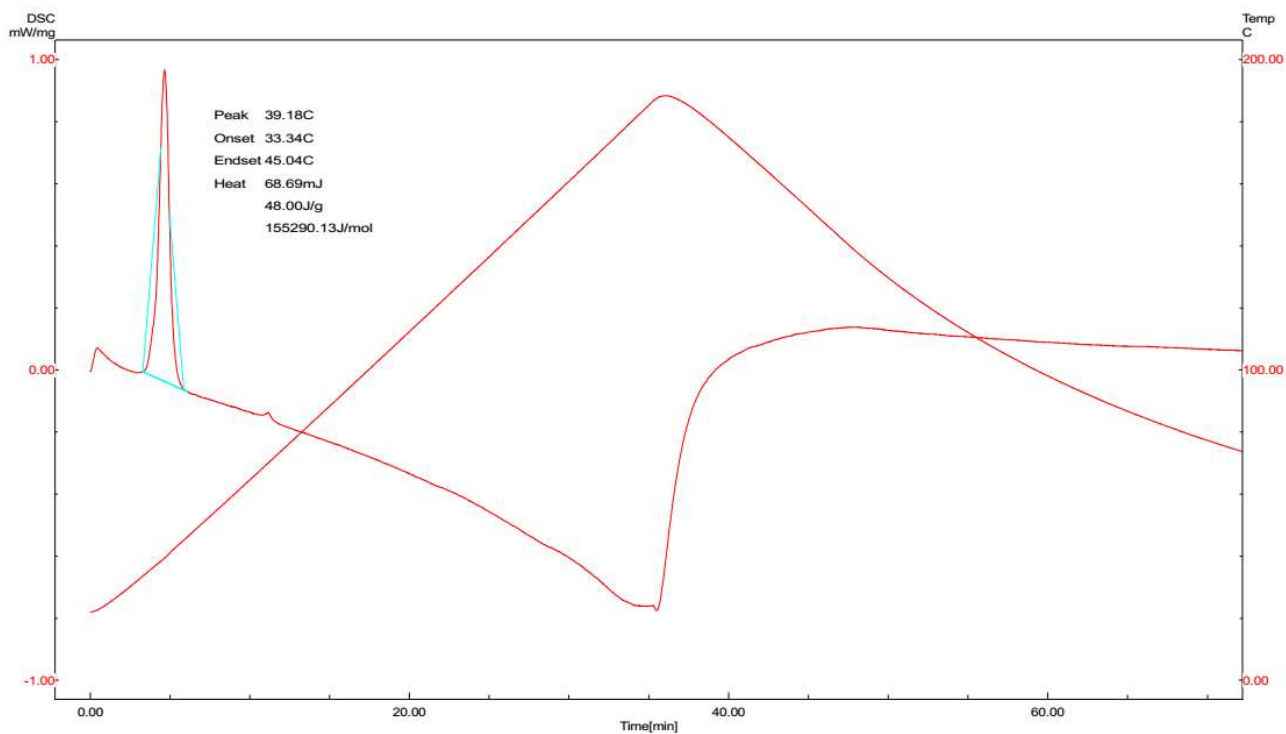


Figura 3.10. DSC para $Ru_2(B3OC14)_4$ entre T_{amb} y 200°C.

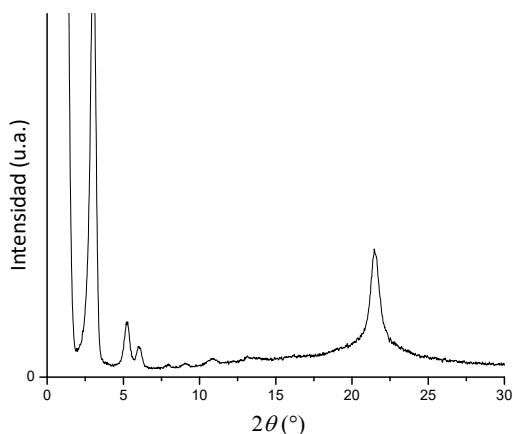
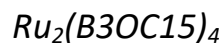


Figura 3.11. Difractograma para $Ru_2(B3OC15)_4$ a T_{amb} .

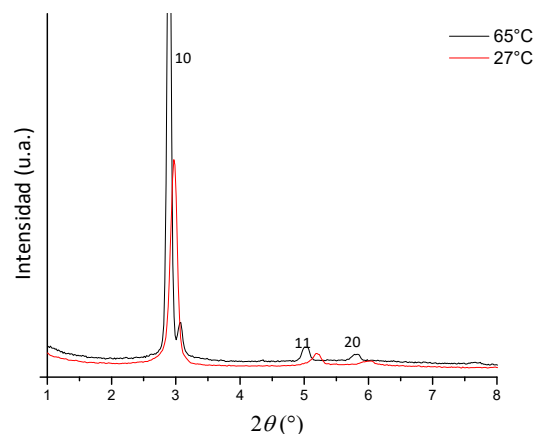


Figura 3.12 SAXS para $Ru_2(B3OC15)_4$.

Este complejo es pulverulento a T_{amb} exhibiendo en su DSC una transición alrededor de 45°C. El Difractograma obtenido a T_{amb} es compatible con una fase Columnar Hexagonal, probablemente Cristalina: sobre el halo en $2\theta = 21,5^\circ$ se ve un pico agudo. Por MOLP se ve birrefringencia a T_{amb} pero se desarrolla una mejor textura calentando hasta isotrópico (alrededor de 200°C) y enfriando lentamente hasta T_{amb} . Se midió un difractograma SAXS a 65°C (Figura 3.12): se puede ver que los picos se corren respecto de T_{amb} , dando una fase Columnar Hexagonal también. La siguiente tabla resume los valores encontrados para la Fase a 65°C:

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs} (\text{\AA})$	$d_{cal} (\text{\AA})$
10	2,9	30,4	30,4
11	5,0	17,6	17,6
20	5,8	15,2	15,2

Tabla 3.4. Indexación de picos y distancias correspondientes para $Ru_2(B3OC15)_4$ a 65°C.



Figura 3.13. Fotografía MOLP para $Ru_2(B3OC15)_4$.

Se concluye entonces que este complejo presenta una fase Cristal Líquido Columnar Hexagonal entre 45°C y 230°C.

$Ru_2(B3OC18)_4$

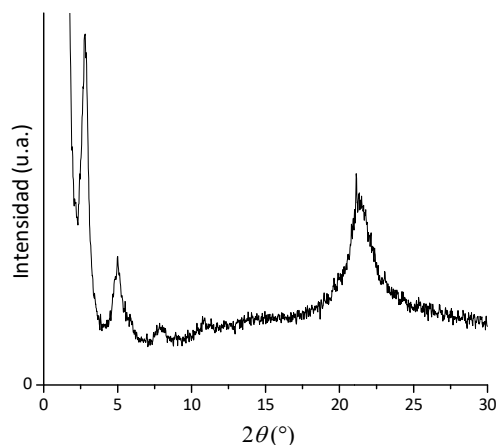


Figura 3.14. Difractograma para $Ru_2(B3OC18)_4$ a T_{amb} .

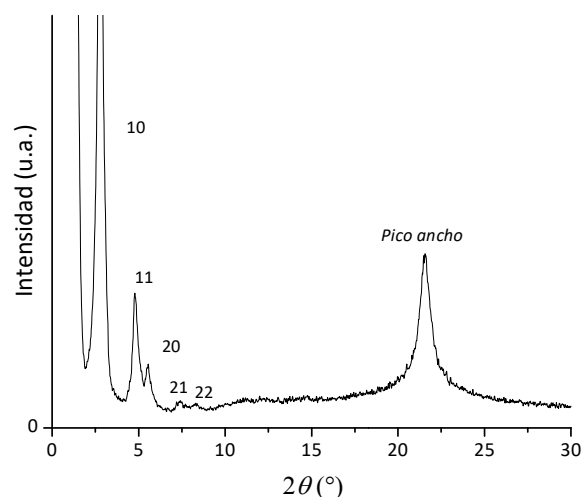


Figura 3.15. Difractograma para $Ru_2(B3OC18)_4$ a T_{amb} luego de tratamiento a $90^\circ C$.

Este compuesto es un sólido pulverulento a T_{amb} , con una única transición en DSC detectada alrededor de $59^\circ C$ entre $25^\circ C$ y $200^\circ C$. Los picos observados en el difractograma a T_{amb} (Figura 3.14), son poco definidos y no se corresponden con la progresión esperada para una fase Col_h . Se calentó a $90^\circ C$ el portamuestra de DRX por 30 minutos, se enfrió hasta T_{amb} y se volvió a medir. Se obtuvo el difractograma de la Figura 3.15 cuyos picos corresponden una fase Columnar Hexagonal como se analiza en la Tabla 3.5. En la zona del Halo Ancho, aparece nuevamente un pico agudo en $2\theta = 21,5^\circ$, que podría corresponder con $h = 4,2 \text{ \AA}$ (esto se analizará en profundidad en la sección 3.7). Por MOLP se vieron puntos brillantes a T_{amb} , pero desarrolló una textura a $110^\circ C$ (Figura 3.16) y se vio que el complejo es más fluido.

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs} (\text{\AA})$	$d_{cal} (\text{\AA})$
10	2,76	32,0	32,0
11	4,8	18,4	18,5
20	5,56	15,9	16,0
21	7,8	11,3	12,0
22	8,26	10,7	10,7

Tabla 3.5. Indexación de picos y distancias correspondientes para $Ru_2(B3OC18)_4$ a T_{amb} luego del tratamiento térmico.



Figura 3.16. Fotografía MOLP para $Ru_2(B3OC18)_4$ a T_{amb} luego de tratamiento a $90^\circ C$.

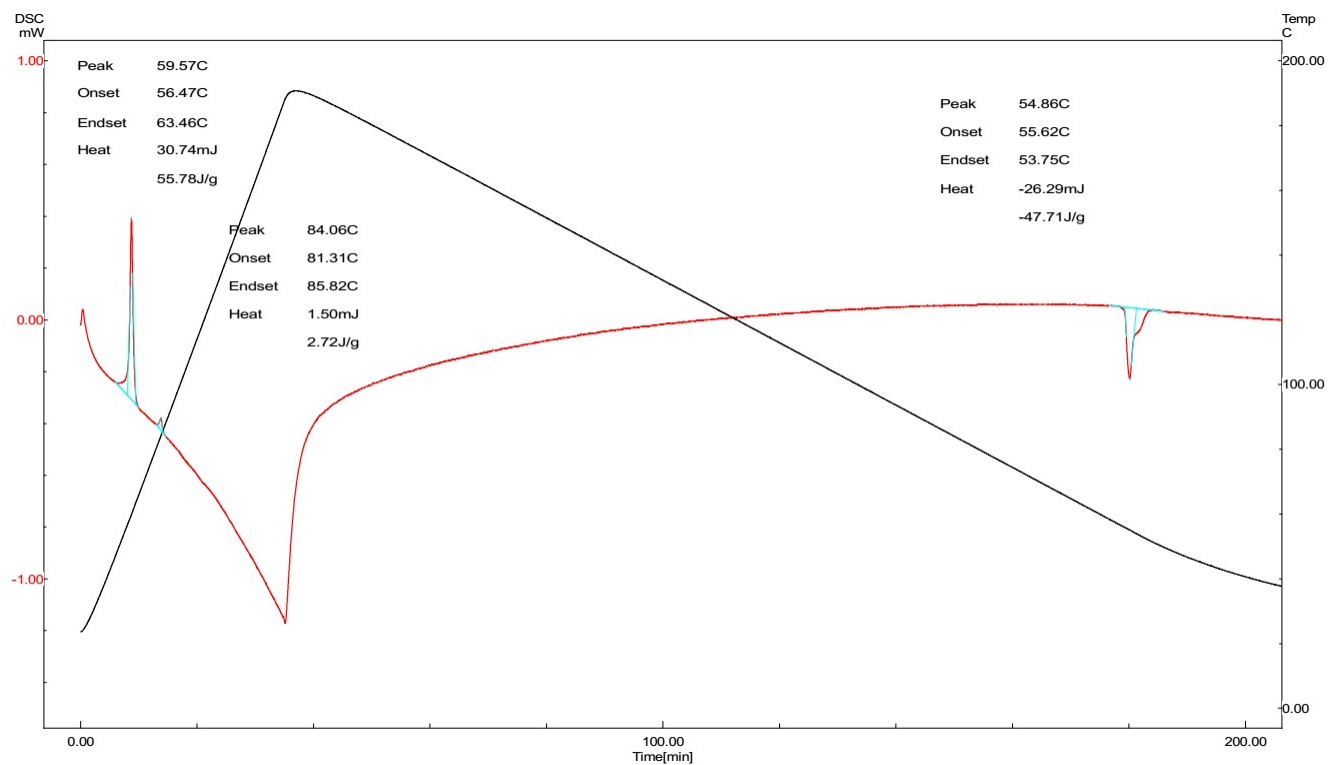


Figura 3.17. DSC para $Ru_2(B3OC18)_4$ entre T_{amb} y $200^\circ C$. El pico en $85^\circ C$ parece ser una pequeña cantidad de ligando libre.

Complejos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4(\text{Tz})_m$

3.5) Síntesis

Como se mencionó anteriormente, debido a la sensibilidad al oxígeno de los compuestos de Rutenio(II,II) en todo momento se trabajó con material de Schlenk con robinete y anillos de teflón, atmósfera de Argón y línea de vacío. Es imprescindible además minimizar el uso de grasa de vacío, debido a que los solventes utilizados pueden disolverla, contaminando las muestras (Los primeros intentos de síntesis tuvieron este problema, que se detectó por RMN y un Análisis Elemental con un porcentaje de Carbono excesivamente bajo).

La técnica de síntesis es similar a la utilizada para los polímeros de Rodio: en un tubo de Schlenk se pesaron alrededor de 0,01 milimoles de $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4$ (30 – 50 mg según el complejo) y se disolvieron en 5 mL de DCM desoxigenado por FPT, contra corriente de Argón. Rápidamente se agregó una solución de 0,02 milimoles (alrededor de 2 mg) de Tz en 5 mL en el mismo solvente desoxigenado. Se purgó con Argón 5 minutos y se dejó con agitación por 3 días. A diferencia de los polímeros de Rodio, la reacción es lenta, exhibiendo un cambio de color después de unas horas en vez de instantáneamente. Si bien la reacción se puede llevar a cabo en Heptano, es mejor utilizar un solvente ligeramente polar para facilitar la disolución de la Tetrazina. Relaciones molares Tz:Complejo menores que 2 a 1 dieron como resultado “dímeros de dímeros” (estequiometría Tz : Ru_2 0,5 a 1); el mismo resultado se obtuvo para una relación molar 2 a 1 y tiempos menores a 72 horas. Un exceso de Tetrazina por otra parte llevó a la formación de bisaductos, como se resume en la siguiente figura:

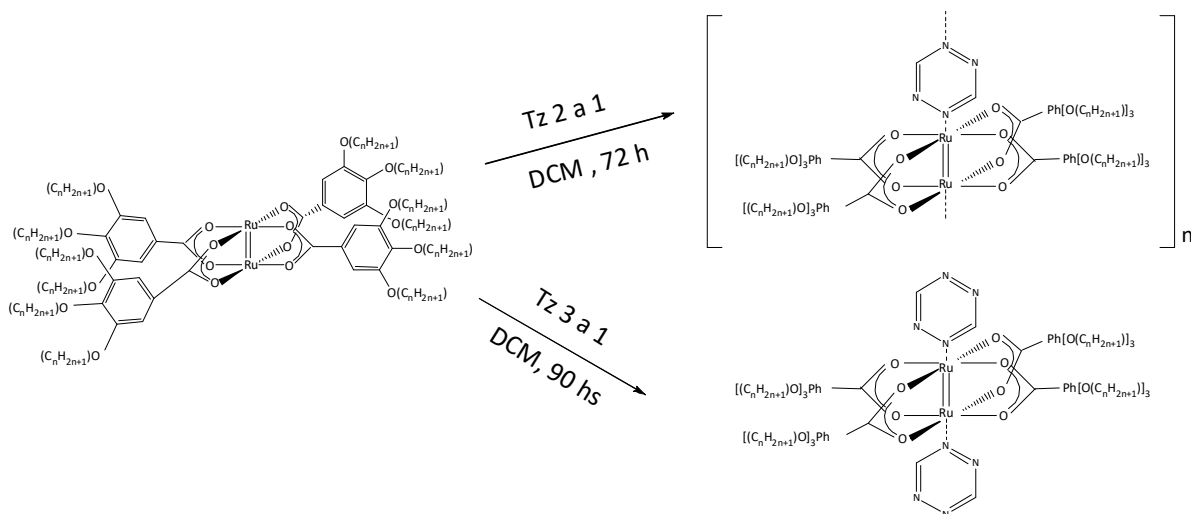


Figura 3.18. Esquema abreviado de síntesis para los complejos de $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4$ con Tetrazina.

3.6) Caracterización

3.6.1) Análisis Elemental

Se analiza el porcentaje de Carbono e Hidrógeno de los complejos para verificar su identidad. En todos los casos se obtuvieron rendimientos por encima de 90% para los miembros de esta serie. Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Complejo	A.E. %Obtenido (%Calculado)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4\text{Tz}$	C: 50,7(50,0) H: 5,9(5,4) N: 5,5(4,3)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4(\text{Tz})_2$	C: 47,8(48,8) H: 5,4(5,3) N: 9,8(8,1)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4\text{Tz}$	C: 68,2(68,1) H: 10,2(10,0) N: 2,6(2,1)
$(\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4)_2\text{Tz}$	C: 68,6(68,7) H: 10,1(10,1) N: 1,1(1,1)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4(\text{Tz})_2$	C: 67,1(67,0) H: 10,4(9,8) N: 3,9(4,1)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{Tz}$	C: 71,6(71,7) H: 10,8(10,9) N: 2,3(1,7)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4\text{Tz}$	C: 74,5(74,0) H: 11,5(11,7) N: 1,3(1,4)

Tabla 3.6. Rendimiento y Análisis Elemental para los distintos complejos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4(\text{Tz})_m$.

3.6.2) UV-VIS

Dada la imposibilidad de realizar una titulación espectrofotométrica por la cinética lenta y sensibilidad de los complejos, en el gráfico de la Figura 3.19 se pueden ver los espectros UV-Vis característicos para distintos complejos sintetizados con diferentes estequiometrias Ru_2 :Tetrazina:

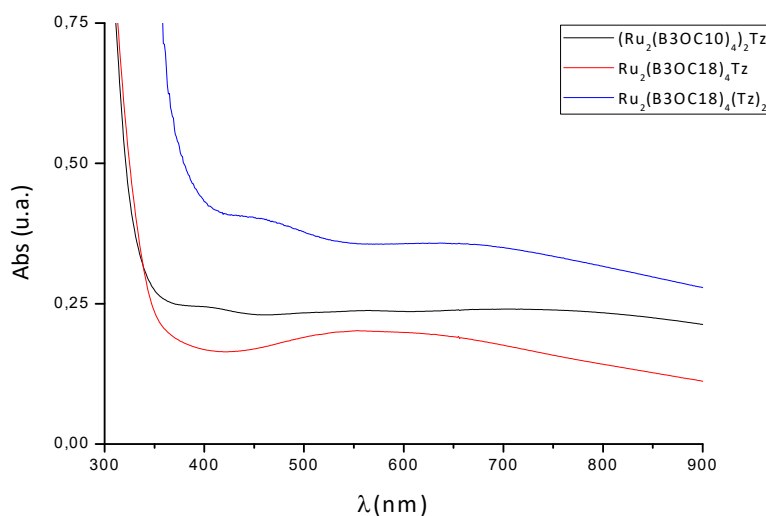


Figura 3.19. Espectros UV-Vis para distintos complejos de la serie $[\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4]_x(\text{Tz})_m$ en diclorometano. Concentraciones aproximadamente 0.1 mM.

En el caso de un “dímero de dímeros” $[\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4]_2\text{Tz}$, se puede ver un claro corrimiento de la banda en 440nm (propia del complejo $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4$ libre) hacia 500nm, y una banda ancha alrededor de 650 nm incipiente. El polímero (estequiometría Tetrazina:Complejo 1 a 1) muestra una única banda ancha con un máximo alrededor de 550 nm, bien definida. En el caso del bisaducto $[\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4(\text{Tz})_2]$, el espectro es similar pero el máximo aparece alrededor de 750nm, además de un hombro en 450 nm. Todas estas bandas corresponden a una TCML desde el núcleo bimetalítico a los orbitales de la Tz, posiblemente $\pi^*(\text{Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Tz})^{11}$, similar a lo que se vio para $\text{Rh}_2(\text{II,II})$.

Por otra parte, no se realizó una titulación espectrofotométrica como se hizo para los compuestos de $\text{Rh}_2(\text{II,II})$ debido a la inestabilidad en solución de estos compuestos, sumada a la cinética lenta de la reacción.

3.6.3) IR

En la Figura 3.20, se ven superpuestos los espectros obtenidos para el complejo de cadena corta $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4$ (menos señales facilitan la lectura e interpretación) y sus polímero y bisaducto:

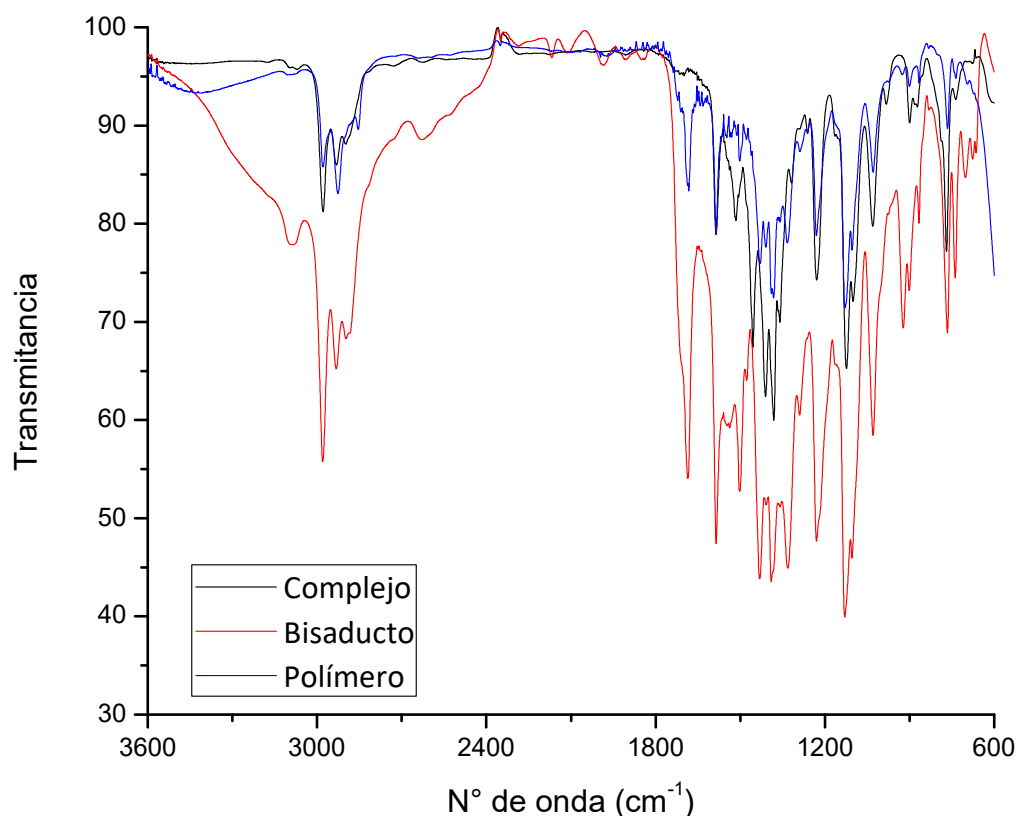


Figura 3.20. Comparación de Espectros IR para distintos complejos de la serie $[\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4]_x(\text{Tz})_m$.

Los espectros para Polímero y Bisaducto son prácticamente idénticos al del complejo de partida, excepto por la presencia de una banda alrededor de $1682 - 1700\text{cm}^{-1}$. Esto es más notorio para el bisaducto, y es similar a los visto para los polímeros de $\text{Rh}_2(\text{II,II})$. Nuevamente se verifica que el núcleo bimetalico permanece intacto con la señal de carboxilato alrededor de 1438 cm^{-1} . Como se mencionó antes⁴, la Tetrazina libre presenta bandas² en la zona de 1200 cm^{-1} y 1448 cm^{-1} que aquí quedan ocultas por las bandas propias del complejo. En la siguiente tabla se resumen las bandas más importantes:

Bisaducto (cm^{-1})	Polímero (cm^{-1})	Complejo (cm^{-1})	Asignación
1686	1682	(-)	$\nu(\text{Anillo de Tz})$
2980, 2932,	2959, 2920,	2979, 2931,	$\nu(\text{CH}_3, \text{as}), \nu(\text{CH}_2, \text{as})$
2855	2850	2855	$\nu(\text{CH}_2, \text{s})$
1438, 1410	1439, 1409	1458, 1410	$\nu(\text{CO}_2, \text{as}), \nu(\text{CO}_2, \text{s})$

Tabla 3.7. Comparación de las bandas más importantes para los espectros infrarrojos de los complejos de la serie $[\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4]_x(\text{Tz})_m$.

3.6.4) ^1H -RMN

A.Introducción

La técnica de Resonancia Magnética Nuclear es ampliamente utilizada para el estudio de complejos metálicos ya que provee información sobre la coordinación de los diversos ligandos al núcleo metálico: Por ejemplo en el estudio de complejos diamagnéticos, como los carboxilatos bimetalicos de Rodio (como se vio en el capítulo 2 de esta tesis). En el caso de centros paramagnéticos, esta técnica presenta un desafío ya que hay un campo magnético propio y permanente de la molécula, que se suma al campo “externo” del equipo de RMN. Esto resulta útil para estudiar centros activos de proteínas, pero está poco desarrollado para moléculas más pequeñas. De hecho, al momento de escritura de esta tesis, sólo 4 trabajos reportan estudios de RMN (^1H o ^{13}C) en carboxilatos bimetalicos de Rutenio^{4,12,13,20}.

Entre esos trabajos, destaca lo estudiado por Chisholm y colaboradores para carboxilatos alifáticos de $\text{Rh}_2(\text{II,II})$ y $\text{Ru}_2(\text{II,II})$ de fórmula general $\text{M}_2(\text{RCO}_2)_4$. Respecto de un complejo Diamagnético (el caso $\text{M} = \text{Rh}$), el cambio producido por la presencia de electrones desapareados se conoce como “Isotropic Shift”¹² (desplazamiento Isotrópico, $\delta_{\text{isotrópico}}$):

$$\delta_{\text{observado}} = \delta_{\text{diamagnético}} + \delta_{\text{isotrópico}}$$

A su vez, la densidad de spines desapareados se distribuye de dos formas: a través de enlaces por polarización de Spin (*contacto*), y a través del espacio (*dipolar*) por lo que resulta:

$$\delta_{\text{isotrópico}} = \delta_{\text{dipolar}} + \delta_{\text{contacto}}$$

Corresponde explicar brevemente estos dos mecanismos:

δ_{dipolar}

Considerando un sistema de simetría axial, centrado en el enlace Metal-Metal, el Desplazamiento dipolar puede calcularse como:

$$\delta_{\text{dipolar}} = \frac{-\beta^2 S(S+1)}{9kT} (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)}{r^3}$$

Ecuación 3.1. Tomado de la referencia n°12.

Esta ecuación puede dividirse en tres términos: el primero y segundo incluyen factores Magnéticos, desde el Spín del sistema hasta el paréntesis con los Factores de Landé, dependen de las características del núcleo metálico y quedan fijos para una dada temperatura. El tercer término es un factor geométrico que define un Cono Paramagnético en torno al enlace metal-metal, con el ángulo de Apertura θ desde el eje Z centrado en el enlace Metal - Metal y muestra la dependencia con la distancia al centro paramagnético (r^3):

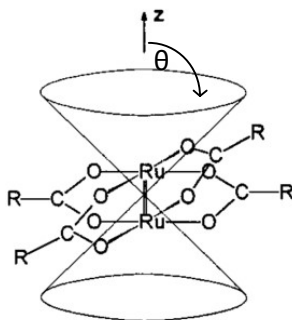


Figura 3.21. Diagrama del Cono Paramagnético para un complejo bimetálico de Rutenio.
Tomado de la referencia n°12.

De esta ecuación se concluye que cuanto mayor es la distancia de un núcleo al centro paramagnético, menor será la componente Dipolar. Además, el signo de esta componente depende de la posición respecto del cono: En base a complejos de Rutenio similares a los estudiados en esta tesis¹², a T_{amb} se espera un $\delta_{dipolar}$ negativo para los ligandos axiales (dentro del cono) y positivo para los ecuatoriales (fuera del cono). Entonces si $\delta_{contacto} \approx 0$ para el caso $\delta_{dipolar} > 0$, el $\delta_{observado}$ se espera a campos más bajos y viceversa para $\delta_{dipolar} < 0$. (En general, $\delta_{contacto} \neq 0$ para núcleos cercanos al centro magnético).

$\delta_{contacto}$

El Desplazamiento por contacto depende esencialmente de interacciones vía enlaces, que modifican la magnitud y el signo de la Constante de Acoplamiento Hiperfino (A_{con}) para un electrón y un núcleo, según la siguiente ecuación:

$$\delta_{contact} = \frac{A_{con} \bar{g} \beta S(S+1)}{3g_n \hbar kT}$$

Ecuación 3.2. Tomado de la referencia n°12..

Para una temperatura fija, esta ecuación resulta aproximadamente una constante que depende de la identidad del centro paramagnético. Luego según los ligandos que rodean al centro metálico y su diagrama de Orbitales Moleculares, esta componente será más o menos importante para el $\delta_{isotrópico}$.

Entonces, esta interacción vía enlaces puede ocurrir de dos formas: por deslocalización *Directa* de densidad de electrones desapareados desde el metal hacia orbitales libres de los ligandos, o por

deslocalización *Indirecta* por polarización de spin en la cual hay primero una transferencia de densidad desapareada entre orbitales del centro metálico, y luego hacia los orbitales de los ligandos. Ambas interacciones pueden ocurrir vía enlaces σ y/o π , pero se espera que los últimos sean más importantes¹³.

En resumen, estos dos factores (δ_{contacto} y δ_{dipolar}) compiten y son modulados por la Temperatura y factores geométricos propios del complejo, como la ubicación de las cadenas laterales respecto del Cono Paramagnético. La consecuencia directa y más visible del paramagnetismo es que las señales registradas en el espectro pueden aparecer en un rango de Desplazamientos Químicos mucho más amplio que el usual, con señales que pueden aparecer entre ± 60 ppm en vez de los típicos 0 – 15 ppm. Es necesaria entonces una exploración cuidadosa: Mediciones con ventanas de Desplazamientos amplias (60 - 70 ppm) facilitan la tarea pero resultan en espectros con poca resolución, y complejos con cadenas muy largas presentan una multitud de señales anchas e igualmente sin resolver. Partiendo entonces de lo estudiado por Chisholm y resumido en esta sección para carboxilatos alifáticos de dirutenio^{11,12}, nos propusimos explorar el uso de esta técnica para los complejos de fórmula general $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4$ y sus derivados con Tetrazina. El objetivo principal: obtener evidencia directa de la coordinación de ligandos axiales, y en segunda instancia, sobre el estado de oxidación del centro metálico (oxidación de $\text{Ru}_2(\text{II};\text{II})$ a $\text{Ru}_2(\text{II},\text{III})$, descomposición, etc).

B. ^1H -RMN para carboxilatos de Rutenio(II,II)

1) Complejos de Fórmula $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4$

En todos los casos, fue necesario agregar tres gotas de Metanol Deuterado al tubo de RMN para obtener picos definidos en los espectros de los complejos de fórmula $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4$. Además debido a la imposibilidad de desoxigenar cloroformo deuterado eficientemente, estas muestras debieron ser preparadas inmediatamente antes de ser medidas para minimizar la oxidación. En la Figura 3.22 se presenta el espectro ^1H -RMN para $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4$, en Cloroformo deuterado:

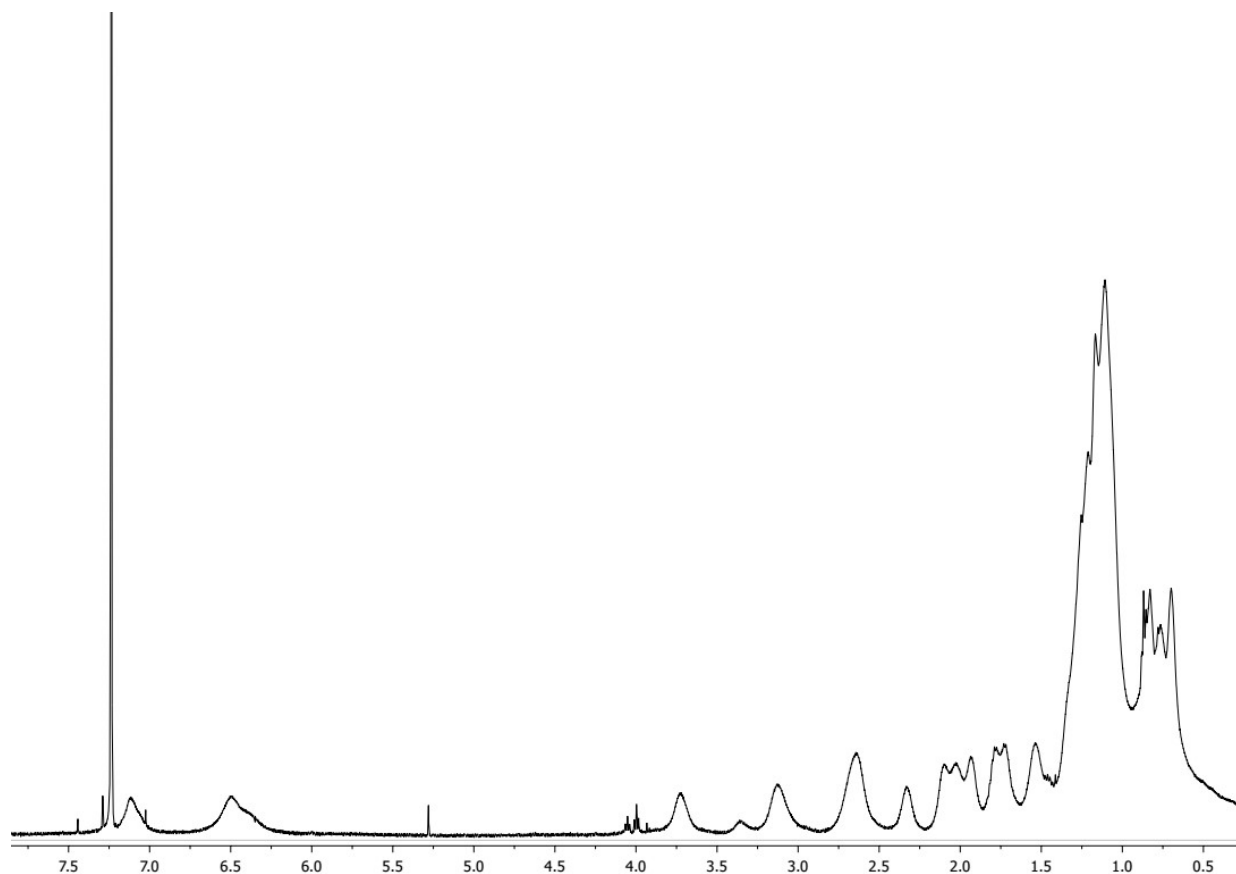


Figura 3.22. Espectro H^1 -RMN para $Ru_2(B3OC10)_4$ en cloroformo deuterado con gotas de Metanol deuterado.

Se puede ver una multitud de picos anchos entre 0 y 10 ppm, el rango “típico” para 1H -RMN, a primera vista similar a los complejos análogos de Rodio. Sin embargo comparando con la figura 2.3 de esta tesis, aquí hay muchas más señales: Esto resultó llamativo dado que poseen el mismo ligando carboxílico. Hay varias explicaciones posibles: descomposición del núcleo bimetálico, disociación del ligando ecuatorial, formación de oligómeros, señales distintas para los Hidrógenos en las cadenas **para** y **meta** al carboxilo, etc.

Resulta esclarecedor entonces ver el espectro del análogo de cadena corta, $Ru_2(B3OC2)_4$, que se presentan en la Figura 3.23:

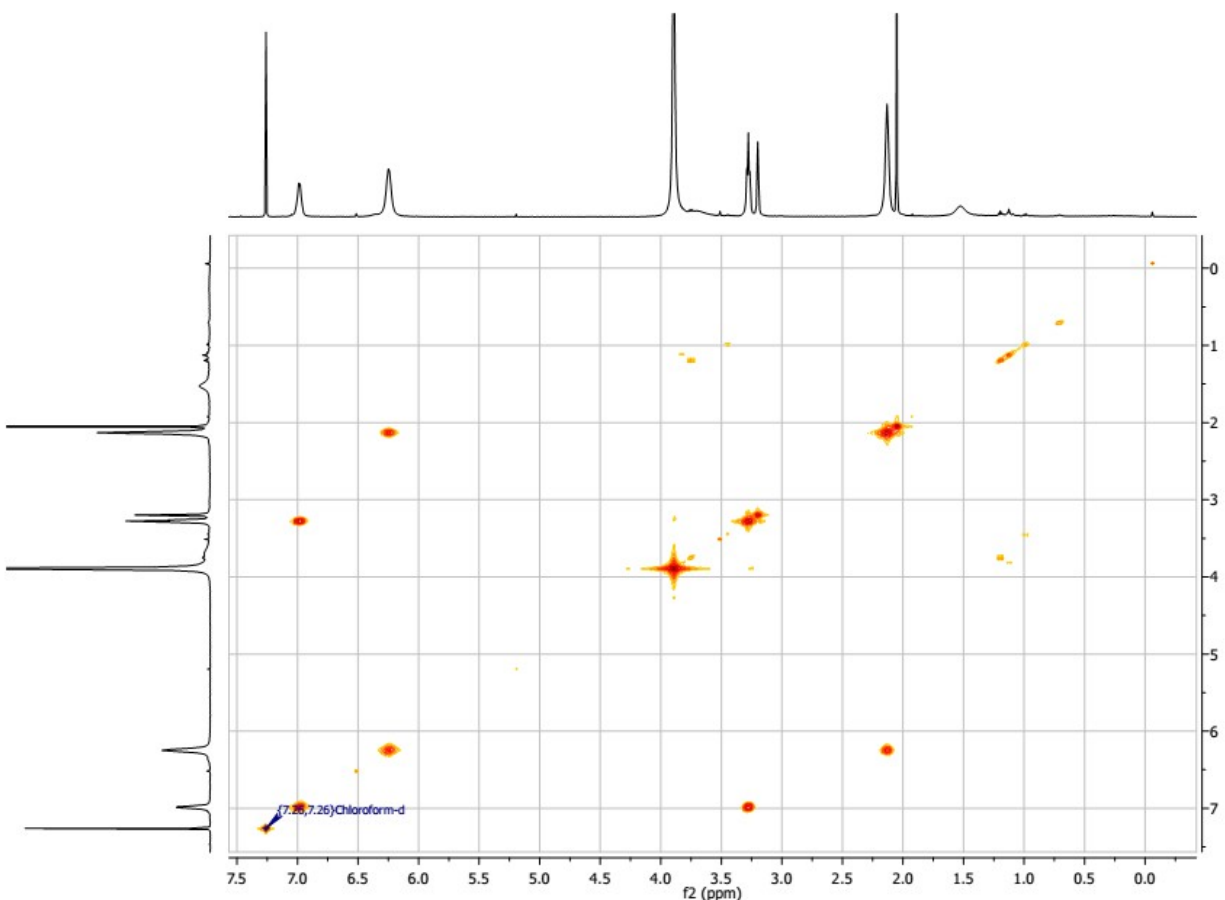


Figura 3.23. Espectro bidimensional para $Ru_2(B3OC2)_4$, característico para los complejos de la serie $Ru_2(B3OCn)_4$, en Cloroformo deuterado con metanol (también deuterado).

Aparecen en este Espectro cinco señales propias del complejo y una del Cloroformo deuterado (más dos de la traza de solvente sin deutar en el Metanol deuterado usado para preparar la muestra: en 2,1 y 3,9 ppm ligeramente corridos campo abajo de los valores de referencia 1,7 y 3,5 ppm). El pico en 6,30 ppm correlaciona con el pico en 2,20 ppm, mientras que el pico en 7,00 ppm con el pico en 3,25 ppm; la única posibilidad es que se traten de las cadenas C_2H_5 ya que son las únicas donde se espera una correlación. El área relativa de estos dos conjuntos de picos indica una relación 2:1 aproximadamente, lo que permite concluir que los picos en 6,30 y 2,20 ppm corresponden a las cadenas en posición meta y los detectados en 7,00 y 3,25 ppm a las cadenas para. La Figura 3.24 clarifica cómo las cadenas en cada posición del anillo aromático son afectadas en forma distinta:

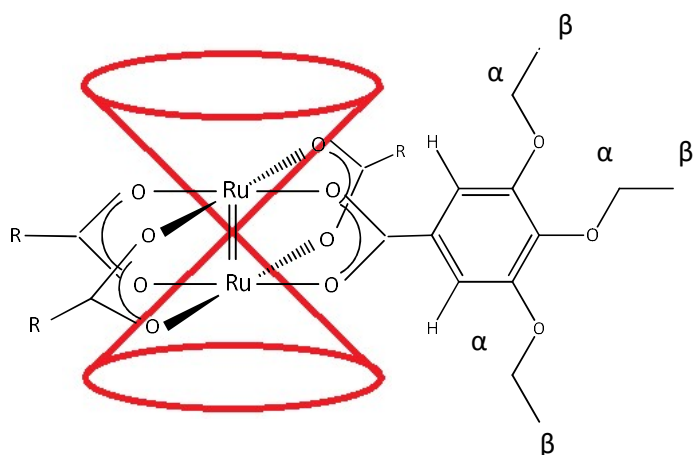


Figura 3.24. Esquema de los Núcleos de ^1H en $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4$ con el Cono Paramagnético superpuesto. Nótese que la posición Para del anillo se encuentra aproximadamente en el plano ecuatorial del centro bimetálico.

El pico restante en 3,10 ppm corresponde entonces a los Hidrógenos aromáticos, ya que no presentan correlación con ningún otro Núcleo en el COSY. Estos valores son atípicos: el pico para Núcleos aromáticos aparece en la zona en que normalmente se espera un pico Alifático. Este corrimiento a campos más altos podría explicarse mediante el predominio de la componente dipolar del $\delta_{\text{isotrópico}}$; ya que los núcleos aromáticos se encuentran más próximos al eje del Cono Paramagnético. Pero a este se suma el efecto por enlaces, que debería ser máximo debido a la presencia de Orbitales de tipo π del anillo. En cambio para las señales de los Hidrógenos de las cadenas alifáticas, la componente más importante es dipolar, por lo que aparecen a campos más bajos. La siguiente tabla compara los valores para los complejos análogos $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4$ y $\text{Rh}_2(\text{B3OC2})_4$:

Asignación	$\text{Rh}_2(\text{B3OC2})_4$		$\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4$	
	Integración	$\delta(\text{ppm})$	Integración	$\delta(\text{ppm})$
H aromáticos	8	7,20	8	3,1
CH_2 α al grupo éter(meta)	16	3,83	16	6,30
CH_3 β al grupo éter(meta)	24	1,79	24	2,1
CH_2 α al grupo éter(para)	8	3,83	8	7,00
CH_3 β al grupo éter(para)	12	1,79	12	3,25

Tabla 3.8. Comparación de los desplazamientos químicos para complejos Diamagnéticos(Rh_2) y Paramagnéticos(Ru_2) con igual ligando carboxílico.

En cuanto al complejo de cadena larga $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4$, en la Figura 3.25 se puede ver el espectro ^1H - COSY:

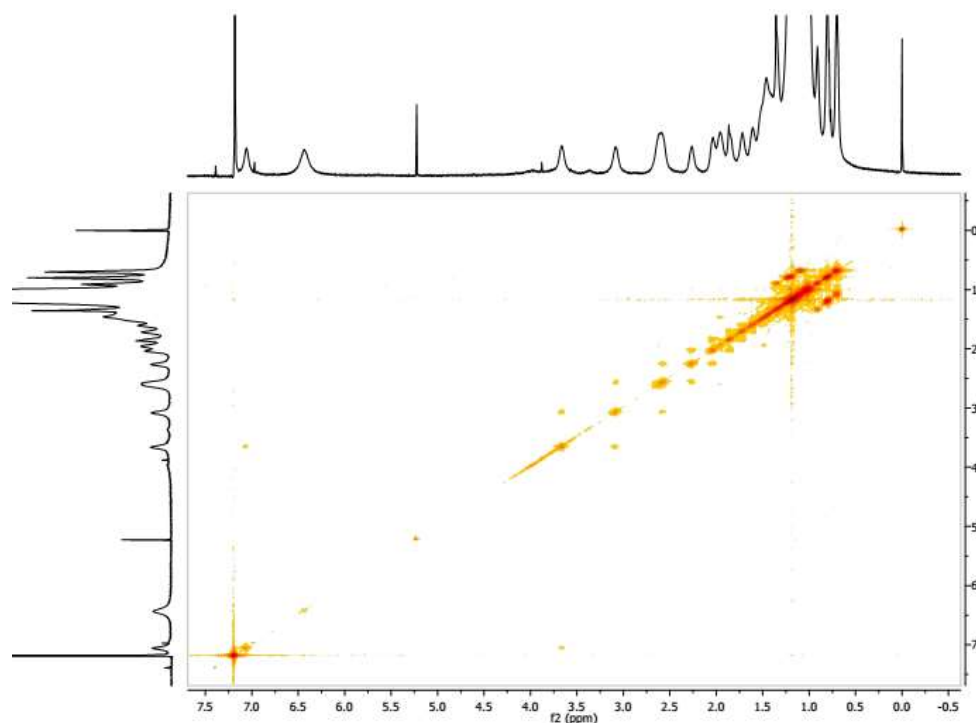


Figura 3.25. Espectro ^1H bidimensional para $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4$, en Cloroformo deuterado con metanol.

Además de las correlaciones presentes en el complejo de cadena corta $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4$ (Protones α y β al anillo aromático) se puede ver una “escalera” correspondiente a los Hidrógenos de los ocho metilenos ente el CH_2 α y el metilo terminal de las cadenas carbonadas de la cadena en posición **Para** (asignada en base a los Desplazamientos vistos para $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4$, ya que las otras dos cadenas no se distinguen bien):

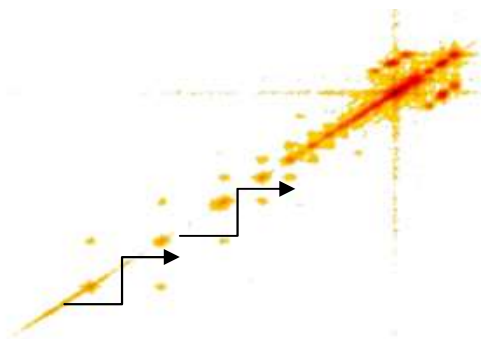


Figura 3.26. Detalle del Espectro bidimensional para $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4$ de la figura 3.25.

El pico ancho en 2,60 ppm parece corresponder a picos superpuestos de las cadenas **Para y Meta**. Los núcleos más lejanos al centro paramagnético tienen un $\delta_{\text{isotrópico}}$ menor, por lo que aparecen en la zona “tradicional”: la mayoría de los metilenos tiene δ parecidos al análogo de Rodio, $\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4$. En general, los $\delta_{\text{observados}}$ están a campos más bajos (0,1-0,3 ppm) que para el análogo de cadena corta (ver Figura 3.23), probablemente por que δ_{contacto} sea más importante debido a la cadena carbonada más larga (si bien el efecto es más importante vía enlaces π , hay una gran extensión de enlaces σ). Por otra parte, los Hidrógenos aromáticos aparecen como un pico ancho y bajo en 3,30 ppm (vs. 3,10 en $\text{Rh}_2(\text{B3OC2})_4$). En la siguiente Tabla se comparan los valores entre complejos diamagnéticos y paramagnéticos de fórmula **$\text{M}_2(\text{B3OC10})_4$** :

Asignación	$\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4$		$\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4$	
	Integración	$\delta(\text{ppm})$	Integración	$\delta(\text{ppm})$
H aromáticos	8	7,20	8	3,30
CH_2 α al grupo éter(meta)	16	3,83	16	6,50
CH_2 β al grupo éter(meta)	16	1,70	16	2,6
CH_2 α al grupo éter(para)	8	3,83	8	7,10
CH_2 β al grupo éter(para)	8	1,70	8	3,7
CH_2 γ al grupo Éter(meta)	16	1,39	16	2,1
CH_2 γ al grupo Éter(para)	8	1,39	8	2,6
Resto de CH_2	144	1,25-1,34	144	1,00-1,40
CH_3	36	0,89	36	0,75-0,90

Tabla 3.9. Comparación de los desplazamientos químicos para complejos Diamagnéticos(Rh_2) y Paramagnéticos(Ru_2) con ligando B3OC10.

2) Complejos de Fórmula $[Ru_2(B3OCn)_4](Tz)_m$

Dada la dificultad para asignar todas las señales inequívocamente para los complejos con cadenas carbonadas largas, conviene comenzar nuevamente por los análogos de cadena corta de fórmula $Ru_2(B3OC2)_4(Tz)_m$. Hay tres complejos aislables que corresponden a distintas etapas de la reacción con un ligando axial nitrogenado, como se vio para los complejos de Rodio. En este caso, según el número de equivalentes de Tetrazina agregado, se puede aislar alguno de los productos indicados en el mecanismo de la Figura 3.27:

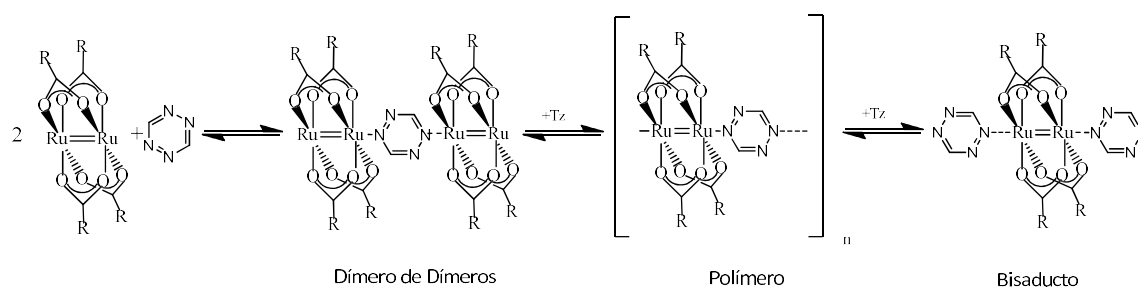


Figura 3.27. Mecanismo propuesto para la reacción, en base al análogo de Rodio. De izquierda derecha: 1) Formación del dímero de dímeros, 2) Oligómeros/Polímero, 3) Bisaducto.

En la primera etapa de la reacción con Tetrazina, se forma un complejo con dos entidades binucleares ("dímeros") puenteados por una molécula del L_{axial} ("dímero de dímeros"). El espectro 1H -RMN es similar al obtenido para el complejo de partida $Ru_2(B3OCn)_4$, pero aparece un pico claramente inidentificable en -54 ppm, como se puede ver en la figura X:

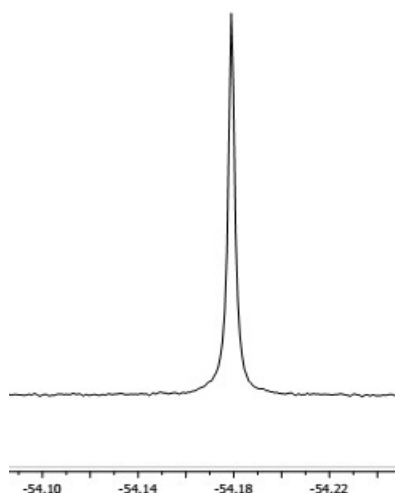


Figura 3.28. Detalle de la señal 1H de Tz coordinada para un "dímero de dímeros" de fórmula $[Ru_2(B3OC10)_4]_2Tz$.

Este corresponde a los dos protones (equivalentes) de la Tetrazina, muy protegidos, ubicados en el eje de los centros metálicos. En esta zona se encuentra el máximo del Cono Paramagnético, como se puede apreciar en la siguiente figura:

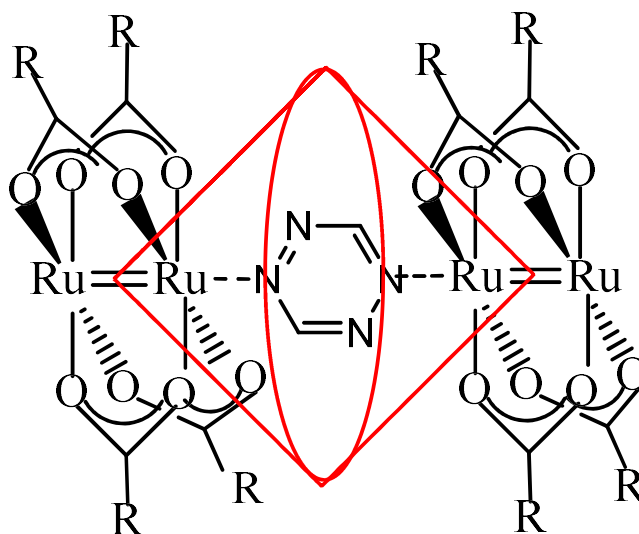


Figura 3.29. Esquema de la Tetrazina coordinada en medio de los Conos Paramagnéticos de dos complejos.

Esta ubicación cercana al eje $Ru_2 - L_{ax} - Ru_2$ significa un $\delta_{dipolar}$ muy grande para los dos Hidrógenos de la Tetrazina, sumado a que están a tres enlaces de los metales, lo que maximiza $\delta_{contacto}$. En este caso, ambas componentes de $\delta_{isotrópico}$ tienen el mismo signo, y como consecuencia los Hidrógenos se ven muy apantallados en el espectro (comparar con los Hidrógenos aromáticos de los ligandos ecuatoriales, que tienen componentes de signos opuestos: 3,1 ppm vs -54 ppm).

El siguiente paso en el mecanismo de la Figura 3.27 es la formación del polímero. A continuación, la Figura 3.30 muestra el espectro protónico COSY para $Ru_2(B3OC2)_4Tz$ en Cloroformo:

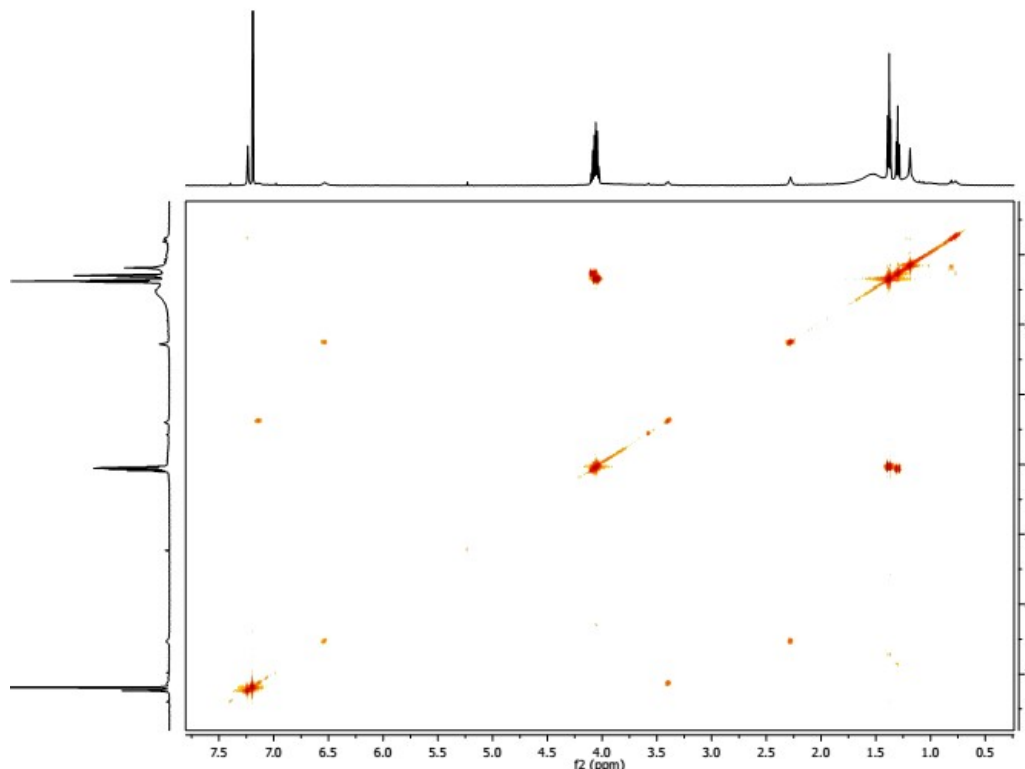


Figura 3.30. Espectro ^1H COSY para el polímero de $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4\text{Tz}$, con picos finos y bien definidos.

Los picos en 7,27 y 1,60 ppm corresponden al Cloroformo y H_2O residual del solvente deuterado. Pueden apreciarse picos pequeños y sus correlaciones débiles que corresponden a una pequeña cantidad de $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4$ (posiblemente el polímero se “desarme” en solución). A campo alto aparecen dos tripletes con relación de áreas 2:1, que correlacionan con un multiplete en 4,13 ppm: corresponden a las cadenas carbonadas C_2H_5 , que son las únicas que muestran correlación en el COSY, como se vio para el complejo de partida. El pico en 7,30 ppm corresponde entonces a los Hidrógenos aromáticos de los ligandos Ecuatoriales. Hasta aquí es muy similar a un espectro ^1H para un complejo Diamagnético, resta un pequeño pico en 1,26 ppm: estos son los Hidrógenos de la Tetrazina, con un $\Delta\delta = 55$ ppm entre Dímero de Dímeros y Polímero. Esta asignación se hizo en base a que en la zona entre 0 y -60 ppm no aparece ninguna señal, y a lo reportado en bibliografía para Pirazina¹².

El último paso en el mecanismo propuesto consiste en la formación de un Bisaducto de fórmula $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4(\text{Tz})_2$ en el caso de agregar un exceso (4 a 1 en relación molar) de Tetrazina, como se esquematiza en la Figura 3.18. En este caso luego de formado el polímero este se va “desarmando” en sus monómeros para luego dar el bisaducto. Para este complejo, tenemos el siguiente espectro ^1H – COSY:

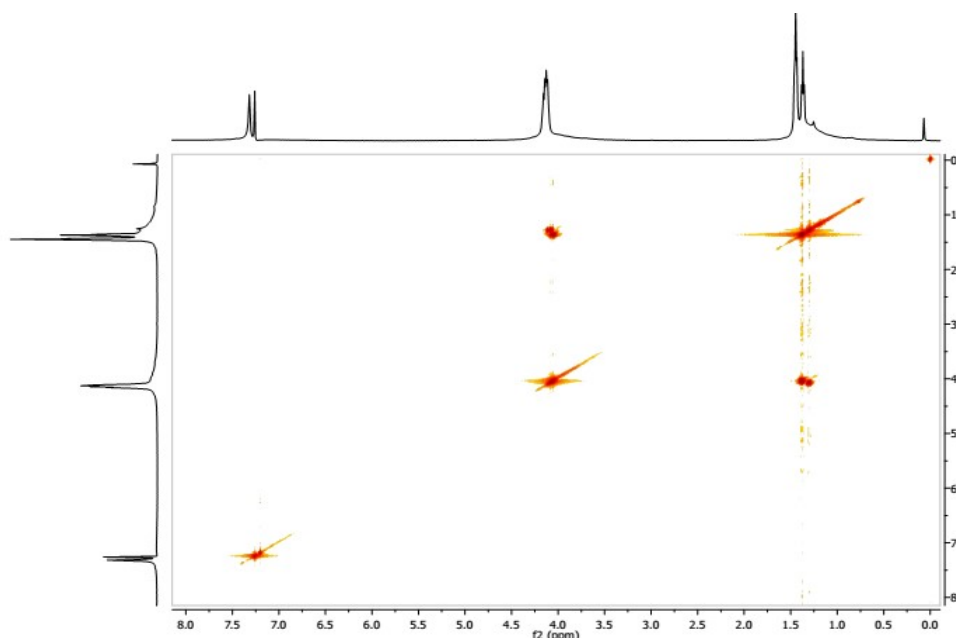


Figura 3.31. Espectro $H^1 - COSY$ para $Ru_2(B3OC2)_4(Tz)_2$ en Cloroformo deuterado.

Es notable la similitud entre este espectro y el correspondiente al polímero (Figura 3.30), con δ casi idénticos para todos los protones. La diferencia más llamativa es que el pico correspondiente a los Protones de la Tetrazina aparece menos definido (y no aparecen restos de $Ru_2(B3OC2)_4$ libre en este caso). En la siguiente tabla se resumen los picos para el complejo de partida y los distintos complejos con Tetrazina analizados en esta sección:

Asignación	$Ru_2(B3OC2)_4$		$[Ru_2(B3OC2)_4]_2(Tz)$		$Ru_2(B3OC2)_4(Tz)$		$Ru_2(B3OC2)_4(Tz)_2$	
	Integración	δ (ppm)	Integración	δ (ppm)	Integración	δ (ppm)	Integración	δ (ppm)
H aromáticos	8	3,10	16	3,10	8	7,30	8	7,32
CH_2 α al grupo éter(meta)	16	6,30	32	6,30	16	4,13	16	4,10
CH_3 β al grupo éter(meta)	24	2,10	48	2,10	24	1,45	24	1,45
CH_2 α al grupo éter(para)	8	7,00	16	7,00	8	4,13	8	4,13
CH_3 β al grupo éter(para)	12	3,25	24	3,25	12	1,37	12	1,37
H Ligando Axial	—	—	2	-54,18	2	1,26	4	1,25

Tabla 3.10. Resumen de los Desplazamientos Químicos para los complejos de fórmula general $[Ru_2(B3OCn)_4]_n(Tz)_m$.

En el caso de los análogos de cadena larga, se obtuvieron espectros similares a lo visto para la familia de fórmula $[\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4]_n(\text{Tz})_m$, sumando la complejidad de un mayor numero de núcleos activos en RMN, como puede verse en la figura Figura 3.32:

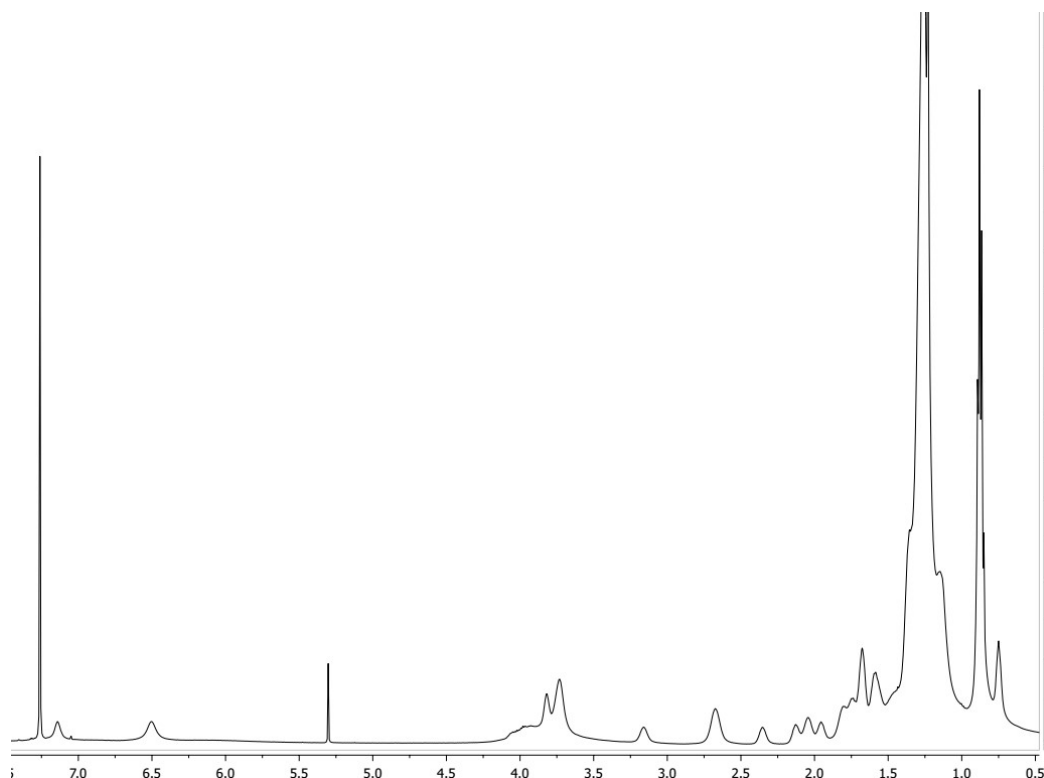


Figura 3.32. Espectro H^1 para $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4\text{Tz}$ en Cloroformo deuterado.

Los Desplazamientos aparecen ligeramente corridos respecto del análogo de cadena corta (0,1 – 0,2 ppm), como se vio para $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4$ vs. $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4$. El espectro para este polímero es muy similar al del complejo de partida, con el agregado del pico para la Tetrazina coordinada, que aparece aquí en 0,75 ppm.

Por otra parte, se quisieron estudiar los complejos $\text{Ru}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2)_4\text{Tz}$ (Polímero) y $\text{Ru}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2)_4(\text{Tz})_2$ (Bisaducto), sintetizados anteriormente en el grupo¹¹. Estos complejos fueron sintetizados a partir del butirato de dirutenio, precursor de todos los complejos de $\text{Ru}_2(\text{II,II})$ de la presente tesis. Sin embargo resultaron imposibles de disolver en Cloroformo, Metanol o Acetona, probablemente debido a envejecimiento del sólido.

C. Conclusiones y Perspectiva

En conclusión, se pudo estudiar por RMN Protónico los carboxilatos bimetálicos paramagnéticos de $\text{Ru}_2(\text{II},\text{II})$ y obtener resultados interesantes como comprobar la coordinación de L_{ax} del complejo. En conjunto con el IR permite asegurar la pureza de un complejo sin depender del resultado de un Análisis Elemental, pero es imposible discriminar un polímero de un bisaducto. Utilizando complejos de cadena corta, es posible establecer correlaciones vía COSY, lo que hace prácticamente inequívoca la asignación de señales. La “inversión” de señales para núcleos cercanos al centro bimetálico coincide además con lo reportado por Chisholm en sendos trabajos sobre carboxilatos de Rutenio, incluso con ligandos axiales nitrogenados. Por otra parte, ya que el Protón aromático de los benzoatos ecuatoriales aparece alrededor de 26 a 31 ppm para carboxilatos de $\text{Ru}_2(\text{II},\text{III})^4$, es útil tomar un espectro entre 20 y 40 ppm para verificar si hay oxidación. Por último se descartó el uso de RMN para C^{13} debido a dos razones: baja intensidad de carbonos cuaternarios y rango en +100 y -750 ppm.

Todo lo aprendido para estos compuestos además sirvió para la caracterización de los complejos de $\text{Ru}_2(\text{II},\text{III})$ como se verá en los capítulos 4 y 5 de ésta tesis.

3.7) Propiedades Cristal Líquido

Cada compuesto se analizó por DSC, MOLP, Difracción de Rayos X de polvo y/o SAXS para determinar la presencia de fases Cristal Líquido, su estructura y parámetros. Los datos estructurales y secuencia de fases se encuentran resumidos al final del capítulo, junto con otros compuestos estudiados, en la Tabla 3.21. El complejo $[Ru_2(B3OC10)_4]_2Tz$ se descompuso antes que se pudieran estudiar sus propiedades Cristal Líquido. Las medidas de SAXS se realizaron en el INIFTA en colaboración con el Dr. Cristián Huck – Iriart.

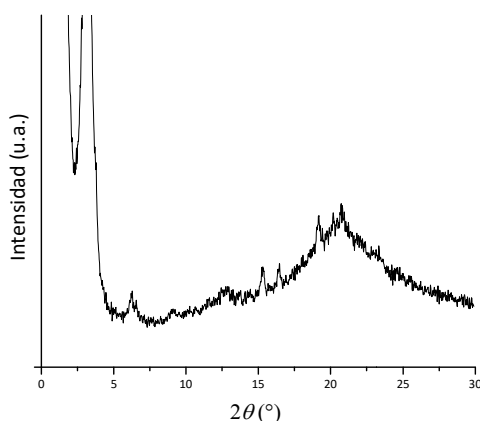


Figura 3.33. Difractograma para $Ru_2(B3OC10)_4Tz$ a T_{amb} .

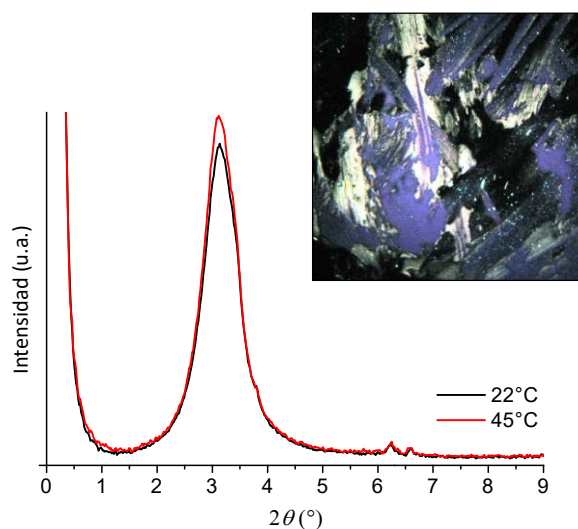


Figura 3.34. SAXS para $Ru_2(B3OC10)_4Tz$ a dos temperaturas, y fotografía MOLP a T_{amb} sin tratamiento térmico.

Este compuesto es pastoso y presenta una textura compatible con una fase Cristal Líquido a T_{amb} . Por DSC en el rango $T_{amb} - 200^\circ C$ no aparecen transiciones. Los picos observados en el difractograma a T_{amb} (Figura 3.33) no se corresponden con la progresión esperada (1:V3:V4:V7) para una fase ColH, como se esperaba en base a lo visto para los polímeros análogos de Rodio y Tetrazina. Para obtener información por encima de T_{amb} , se midieron difractogramas SAXS a T_{amb} y $45^\circ C$. La Figura 3.34 muestra la zona de bajos ángulos mucho más clara, pero no aparece ningún pico adicional.

Esta información presenta un desafío a la hora de asignar una fase a este polímero. En base a lo visto en el Capítulo 2 y en la sección 3.7, sabemos que los complejos de fórmula $Rh_2(B3OCn)_4$ tienen fases ColH, y sus polímeros con Tetrazina también; los complejos análogos de fórmula $Ru_2(B3OCn)_4$ también exhiben fases ColH y además en rangos de temperatura más amplios(más estables). Ergo, es razonable esperar que los polímeros de fórmula $Ru_2(B3OCn)_4Tz$ exhiban al menos alguna fase de

tipo Columnar. Como se detalló en la Introducción de la presente Tesis Doctoral, existen también Fases Columnares Rectangulares (con 4 subtipos) y Nemáticas. Combinando los datos de ambos difractogramas (DRX y SAXS), se encontró que la progresión de picos es razonablemente compatible con una fase ColR de tipo $P2_1/a$ (las razones de esto se analizan en la sección 3.8). Esta fase sólo admite picos que cumplan la condición $h0 = 2n$ y $0k = 2n$ con “n” un número entero; por lo que se deberían ver dos conjuntos de planos, cada uno con una progresión 1:2:3:4:5 (similar a dos progresiones laminares juntas). En la Tabla 3.11 se resumen los picos observados para esta Fase y la progresión esperada:

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$
20	3,2	28,8	28,8
40	6,2	14,1	14,4
02	6,6	13,4	13,4
60	9,3	9,5	9,3
80	12,6	7,0	7,0
100	15,3	5,8	5,6
06	19,2	4,6	4,5

Tabla 3.11. Indexación de picos y distancias correspondientes para $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4\text{Tz}$ a T_{amb} .

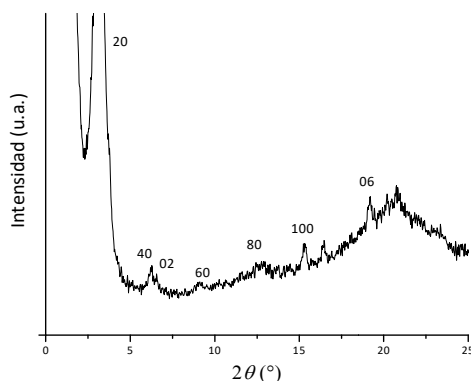


Figura 3.35. Difractograma para $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4\text{Tz}$ a T_{amb} con picos indexados para una fase ColR.

$\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{Tz}$

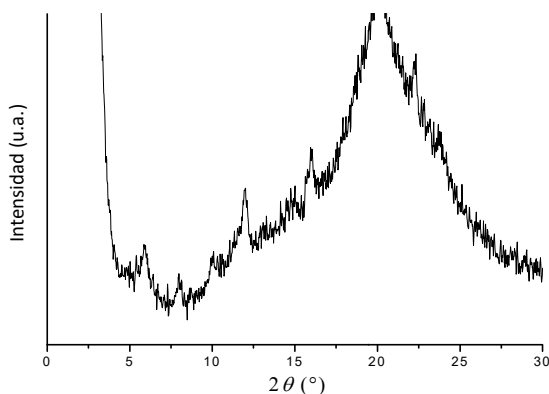


Figura 3.36. Difractograma para $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{Tz}$ a T_{amb} . El primer pico en $2\theta \approx 2,8^{\circ}$ queda oculto por el haz reflejado.

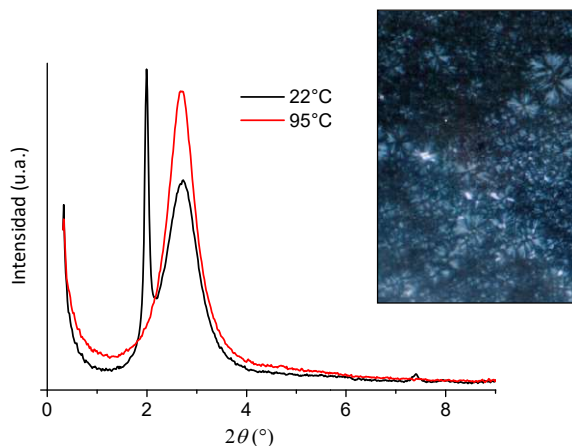


Figura 3.37. SAXS para $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{Tz}$ a T_{amb} y por encima de la T_{trans} . La fotografía MOLP fue tomada a T_{amb} luego del tratamiento térmico.

Este compuesto es pastoso a T_{amb} , presentando una sola transición por DSC a 69°C al calentar entre

T_{amb} y 200°C, y un pico ancho en 52°C al enfriar desde esa temperatura hasta T_{amb} . Por MOLP presenta birrefringencia únicamente luego de calentar hasta isotrópico (alrededor de 260°C) y enfriar lentamente hasta T_{amb} . El Difractograma a T_{amb} es poco claro: el primer pico aparece muy cercano al *beam stopper* (pero puede apreciarse en el SAXS de la Figura 3.37), y los picos agudos apuntan a una fase con un posible orden laminar; alrededor de $2\theta = 20^\circ$ hay un pico ancho pero con picos agudos montados. Mediante SAXS, aparece una posible fase cristalina a T_{amb} (dado el pico agudo en $2\theta = 2^\circ$) que pasa a Cristal Líquido por encima de 69°C. Combinando los datos de ambos difractogramas a T_{amb} se puede indexar una fase ColR $P2_1/a$:

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs} (\text{\AA})$	$d_{cal} (\text{\AA})$
20	2,8	32,3	32,3
02	5,0	17,7	17,7
40	5,4	16,3	16,2
60	8,1	10,8	10,7
04	10,1	8,8	8,8
80	11,9	7,4	8,0
06	14,9	5,9	5,8
120	15,8	5,5	5,4

Tabla 3.12 Indexación de picos y distancias correspondientes para $Ru_2(B3OC14)_4Tz$ a T_{amb} con datos de SAXS y DRX.

La organización columnar en la fase Cristalina podría cambiar al calentar por encima de 69°C, sin embargo el primer pico en $2\theta = 2,8^\circ$ permanece inalterado (ver Figura 3.37). Esto apunta a que la Fase Cristal Líquido para este polímero sigue siendo Columnar Rectangular, pero quizá con otra organización, lo que resultaría en un subgrupo distinto de $P2_1/a$ observado para $Ru_2(B3OC10)_4Tz$. Una posible asignación es una fase ColR $P2/a$, que presenta una organización similar a $P2_1/a$, pero más desordenada (lo que reduce el número de reflexiones permitidas, y por lo tanto reduce el número de picos):

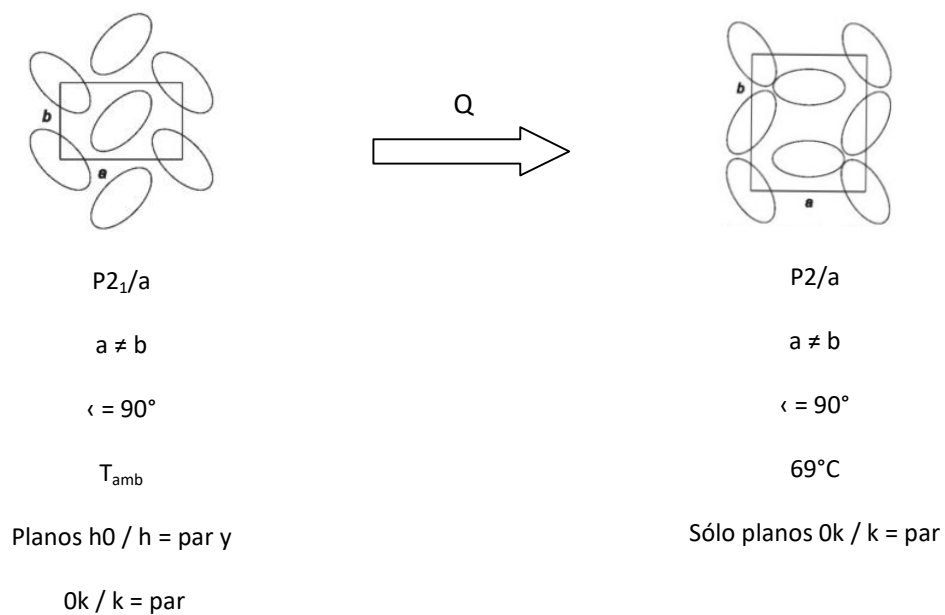


Figura 3.38. Esquema del posible cambio de estructura para $Ru_2(B3OC14)_4Tz$ al pasar de Cristalino a Cristal Líquido.

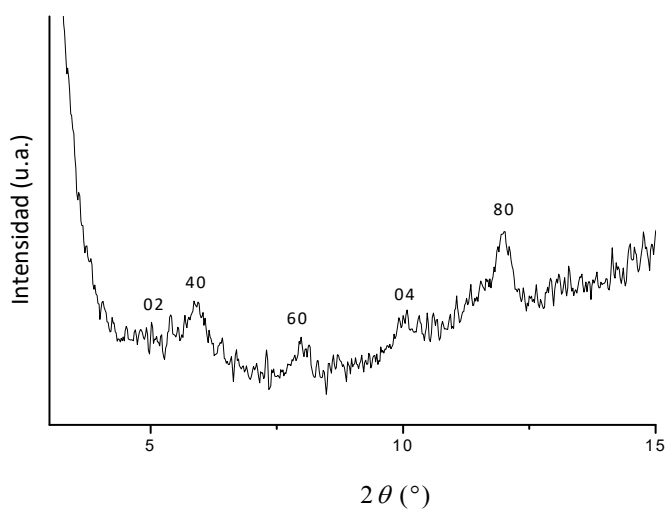


Figura 3.39. Detalle del Difractograma para $Ru_2(B3OC14)_4Tz$ a T_{amb} con una posible asignación en el grupo $P2_1/a$.

$Ru_2(B3OC18)_4Tz$

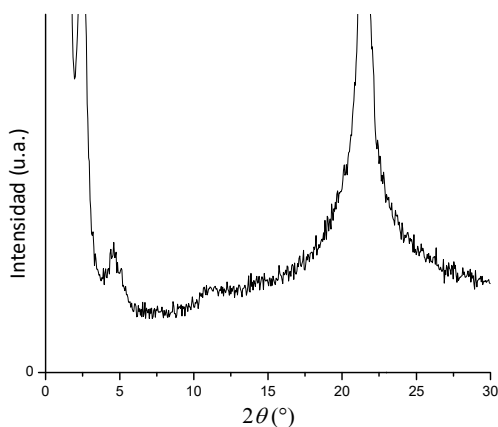


Figura 3.40. Difractograma para $Ru_2(B3OC18)_4Tz$ a T_{amb} .

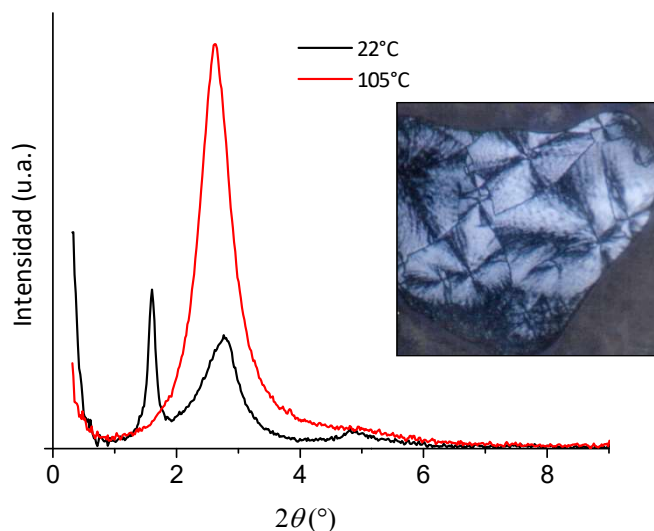


Figura 3.41. SAXS para $Ru_2(B3OC18)_4Tz$ a T_{amb} y por encima de la T_{trans} . La fotografía MOLP fue tomada a T_{amb} luego del tratamiento térmico.

Este compuesto es pulverulento a T_{amb} a diferencia del resto de los polímeros de esta serie homóloga. Por DSC (Figura 3.42) se ven transiciones en 50°C, 57°C y 87°C (el pico en 57°C puede ser un pequeño resto de complejo sin coordinar). Al enfriar aparecen dos transiciones, en forma de picos anchos, a 64°C y 48°C. Calentando la muestra por encima de 150°C se vuelve más fluída y enfriando lentamente hasta T_{amb} , por MOLP se obtiene una textura definida que exhibe cruces de malta (ver Figura 3.41). El difractograma que se obtiene a T_{amb} no resulta muy claro, pero podría ser Cristalino y Columnar Hexagonal o Rectangular como se vio para $Ru_2(B3OC14)_4Tz$. Presenta un pico muy intenso a $2\theta = 2,5^\circ$, y uno ancho a $2\theta = 4,6^\circ$ (Figura 3.40). En la siguiente tabla se analizan las distancias interplanares y cuán bien ajustan a las dos posibles asignaciones:

Col Hexagonal				Col Rectangular			
hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs} (\text{\AA})$	$d_{cal} (\text{\AA})$	hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs} (\text{\AA})$	$d_{cal} (\text{\AA})$
10	2,5	35,3	35,3	20	2,5	35,3	35,3
11	4,6	19,2	20,4	02	4,6	19,2	19,2

Tabla 3.13. Indexación de picos y distancias correspondientes para dos posibles fase de $Ru_2(B3OC18)_4Tz$ a T_{amb} .

Por SAXS a 105°C se ve un cambio al pasar a una fase que probablemente sea Cristal Líquido (Figura 3.41). La posición del primer pico a 105°C es casi idéntica, en $2\theta = 2,6^\circ$ (correspondiente a 33,8 Å) al pico a T_{amb} , un comportamiento similar al visto para $Ru_2(B3OC14)_4Tz$. En base lo expuesto para los otros dos miembros de esta serie homóloga, es razonable asignar a este polímero una fase ColR de tipo $P2_1/a$ para T_{amb} y $P2/a$ por encima de 69°C. En este caso, la imagen obtenida por MOLP correspondería entonces a la birrefringencia propia de la fase Cristalina, presente a T_{amb} .

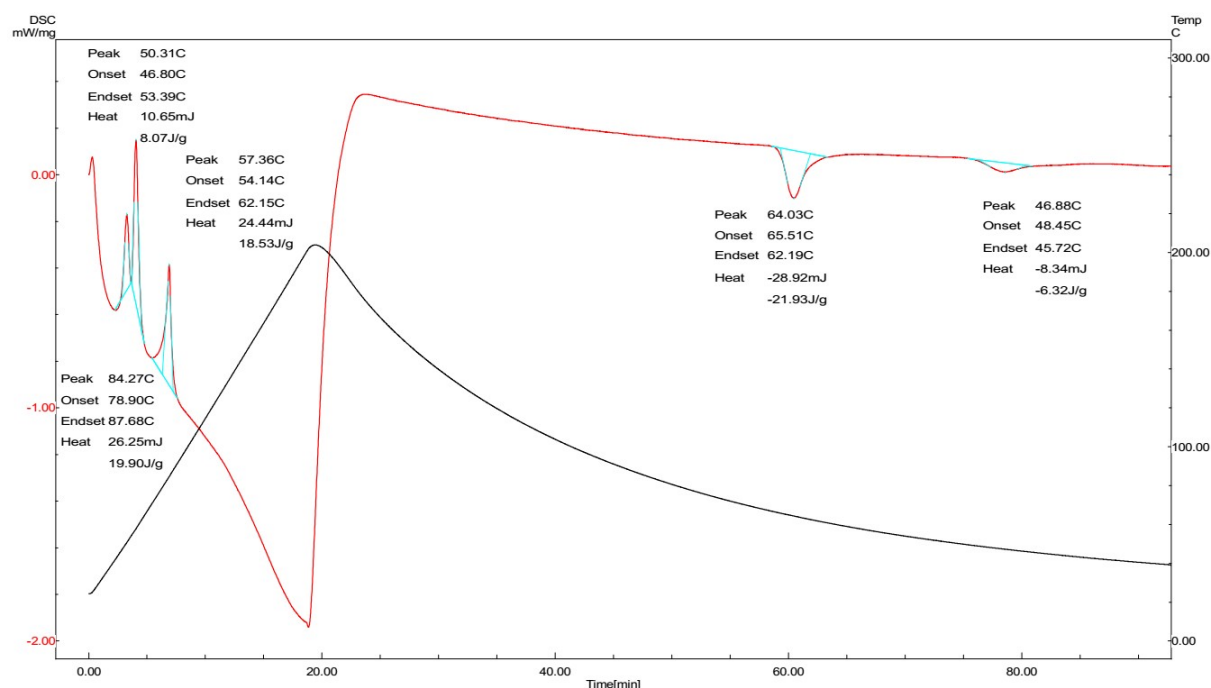


Figura 3.42. DSC para $Ru_2(B3OC18)_4Tz$ entre T_{amb} y 200°C.

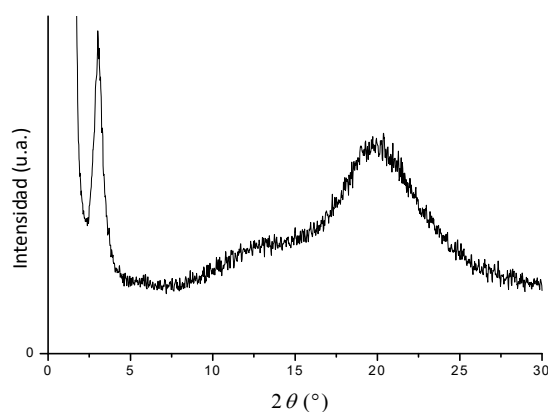


Figura 3.43. Difractograma para $Ru_2(B3OC10)_4(Tz)_2$ a T_{amb}

Este compuesto es pulverulento a T_{amb} , por lo que parece cristalino. No presenta birrefringencia por MOLP ni transiciones por DSC en el rango $T_{amb} - 200^{\circ}C$. El difractograma a T_{amb} (Figura 3.43) muestra una fase débilmente organizada: Un pico agudo en $2\theta = 3,0^{\circ}$ (equivalente a una distancia de 29,2 Å) y las cadenas laterales a ángulo alto ($2\theta = 20^{\circ}$, 4,4 Å). En torno a $2\theta = 12,5^{\circ}$ hay otro pico ancho que corresponde a una distancia de 7 Å aproximadamente. En base a las características señaladas es posible se trate de un sólido amorfo pero no hay información suficiente para establecer una asignación inequívoca.

3.8) Discusión de los resultados

3.8.1) Complejos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4$

En base a lo visto por DSC y MOLP, los complejos con $n = 10$ y 14 retienen la fase Cristal Líquido a T_{amb} luego de un tratamiento térmico mientras que aquellos con $n = 15$ y 18 vuelven lentamente (picos anchos) a la fase Cristalina. Esto hace a los dos primeros buenos candidatos para extruir fibras ya que deberían retener la procesabilidad a T_{amb} y no fragilizarse. La siguiente tabla resume los parámetros más importantes para los complejos de Rutenio (II,II) de cadena larga que exhibieron Fases Cristal Líquido Columnar Hexagonales:

Complejo	a (Å)	$S(\text{Å}^2)$
$\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4$	23,9	657
$\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4$	33,3	957
$\text{Ru}_2(\text{B3OC15})_4$	35,1	1068
$\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4$	36,9	1180

Tabla 3.14. Parámetros estructurales más importantes de los Complejos de $\text{Ru}_2(\text{II,II})$ sin ligando axial.

Con estos datos, se puede aplicar el Modelo de Volúmenes Aditivos para explicar la organización de la mesofase. La Figura 3.44 presenta el gráfico de la superficie de la celda unidad “ S ” vs “ n ”:

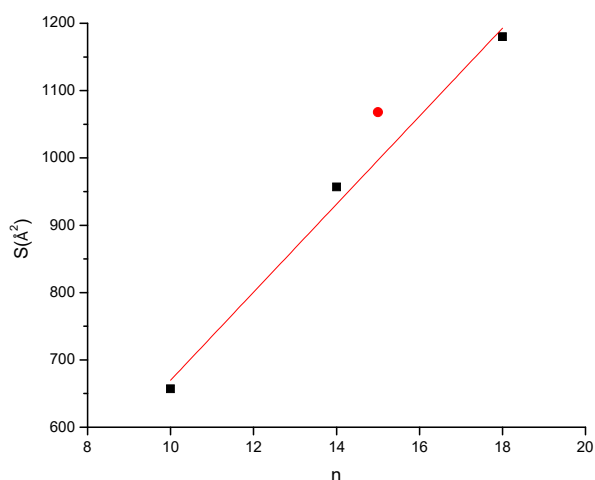


Figura 3.44. Gráfico de la Superficie de la Celda Unidad (S) vs Número de Carbonos en la cadena lateral (n) del ácido carboxílico $B3OCn$ para los Complejos de $Ru(II,II)$. Datos tomados a diferentes temperaturas, para la regresión se omitió el valor para $n = 15$

Los puntos correspondientes a $n = 10, 14$ y 18 fueron representados con un cuadrado negro mientras que para $n = 15$ con un círculo rojo, ya que este último no fue incluido en el ajuste lineal: Este punto se encuentra más alejado de la recta, posiblemente debido al número impar de carbonos en la cadena. Este efecto “par-impar” ya ha sido reportado para otros compuestos con cadenas carbonadas largas¹⁷, pero al no disponer de datos para otro complejo de número impar de carbonos, se excluyó de la regresión.

Considerando un valor promedio de $26,4 \text{ Å}^3$ para el volumen de los CH_2 a $25^\circ C$ (ver sección 1.6) de la regresión lineal se pueden obtener los valores para h/p . En la siguiente tabla se resumen los parámetros más importantes:

Parámetro	$Rh_2(B3OC10)_4$	$Ru_2(B3OC10)_4$
Pendiente	46,6	65,4
Ordenada al origen	170,6	16,1
h/p (Å)	7,2	4,8

Tabla 3.15. Comparación de los parámetros estructurales para los complejos de Rutenio y Rodio.

De aquí el valor de **h/p** resulta $4,8 \pm 0,4 \text{ \AA}$, comparable con la altura de una complejo binuclear, que es aproximadamente $4,6 \text{ \AA}$ de acuerdo a datos cristalográficos¹⁶. Es probable entonces que el valor de **p** sea igual a 1.

Es notable que el valor de **h** para los complejos de Rutenio(II,II) es mucho más chico que para los análogos de Rodio(II,II) : $4,8$ vs. $7,2 \text{ \AA}$. Una posible explicación es cómo coordinan las posiciones axiales de los complejos: en el caso de la serie $\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4$, se forma una estructura *pseudopolimérica* a lo largo de la columna, donde las posiciones axiales del complejo coordinan átomos de oxígeno de una cadena alcoólica vecina como se puede ver en la Figura 3.45:

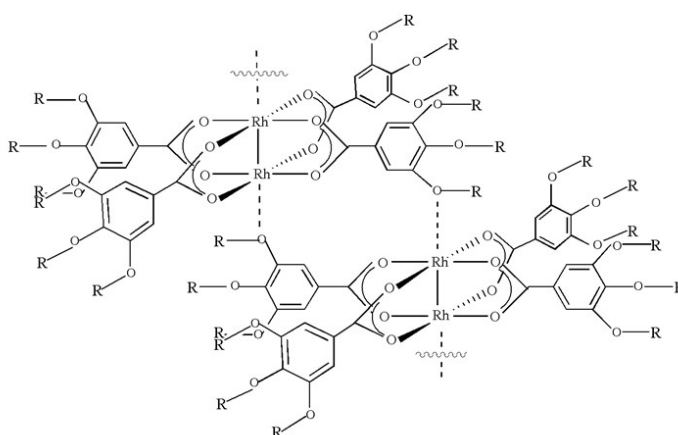


Figura 3.45. Esquema de la coordinación de las posiciones axiales para los complejos de la serie $\text{Rh}_2(\text{B3OC10})_4$. Tomado de la referencia n°7.

En cambio en el caso de $\text{Ru}_2(\text{II,II})$ las posiciones axiales de los centros metálicos probablemente se encuentran coordinando los átomos de oxígeno de un carboxilato vecino, en vez de los átomos pertenecientes a los grupos alcoílicos de los anillos aromáticos. De hecho en el caso de los complejos análogos con ligandos ecuatoriales alifáticos (ácidos de cadenas largas con $n = 9 - 20$ carbonos) abreviados $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}_n\text{H}_{2n-1})_4$ el valor de **h** medido directamente por DRX es de $4,6 \text{ \AA}$ ¹⁴, prácticamente idéntico. Estos complejos exhiben fases ColH al calentar por encima de los 100°C , y sólo pueden coordinar Axialmente vía un oxígeno del carboxilato, como se esquematiza en la siguiente figura:

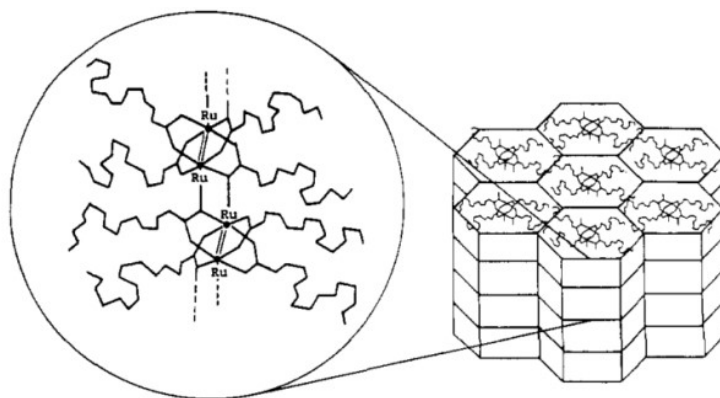


Figura 3.46. Modelo de organización en la mesofases para los Complejos de $Ru_2(II,II)$ con ligandos ecuatoriales alifáticos. Tomado de la referencia n°14.

Es probable entonces que los complejos de fórmula $Ru_2(B3OCn)_4$ estudiados aquí tengan la misma organización en la mesofase. Ésta diferencia en el modo de coordinación de las entidades binucleares en los encadenamientos pseudopoliméricos podría ser entonces la causa de la expansión del rango térmico de la mesofase: por ejemplo de T_{amb} hasta $220^{\circ}C$ para $Ru_2(B3OC10)_4$ vs $55^{\circ}C$ hasta $189^{\circ}C$ para $Rh_2(B3OC10)_4$; ambos con fases ColH.

3.8.2) Complejos de la serie $Ru_2(B3OCn)_4Tz$

En base a los difractogramas analizados, es claro que los polímeros de fórmula $Ru_2(B3OCn)_4Tz$ sintetizados presentan una organización en la mesofase distinta a los complejos de partida (analizados en la sección anterior). También resulta distinta de los polímeros de Rodio análogos ($Rh_2(B3OCn)_4Tz$). Como se mencionó antes, en base a un argumento de analogía es esperable que estos complejos presenten mesofases de tipo Columnar Hexagonales. La siguiente tabla resume distintas combinaciones de metales, ligandos ecuatoriales, y ligandos axiales que dan Carboxilatos bimetálicos con Fases Cristal Líquido:

Metal	L_{Ecuatorial}	L_{Axial}	Tipo de Mesofase
Rh	Alifático	Ninguno	ColH
Rh	B3OCn	Ninguno	ColH
Rh	B3OCn	Tz	ColH
Ru	Alifático	Ninguno	ColH
Ru	B3OCn	Ninguno	ColH
Ru	B3OCn	Tz	ColR

Tabla 3.16. Resumen de mesofases de distintas familias de Carboxilatos Bimetálicos.

En todos los casos se obtienen fases Columnares, con la particularidad de que para la serie de Rutenio y Tetrazina estudiada aquí los difractogramas registrados indican fases de tipo Rectangulares. Es decir la simetría es distinta de la fase Columnar Hexagonal debido a que la sección de un encadenamiento ya no es circular sino elíptica. En general esto ocurre porque cada molécula del mesógeno discótico se encuentra inclinado respecto del eje de la columna (*Tilt*) un cierto ángulo (en general, esto requiere una fuerza de interacción entre *Cores* fuerte ya que todos las moléculas deben estar inclinadas con un Angulo similar, incluso en columnas distintas). Otra posibilidad es que cada encadenamiento esté formado por dos moléculas poliméricas interpenetradas (generando una simetría elíptica). Por último, es posible que el mesógeno tenga geometría molecular elíptica en vez de ser perfectamente discótica.

El análisis se continuará entonces teniendo en cuenta datos para $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4\text{Tz}$ que corresponden a una fase CL, mientras que para los otros dos compuestos son para fases cristalinas, pero que tienen un ordenamiento columnar similar al de la fase Cristal Líquido (Esto se concluye del hecho que el primer pico de los difractogramas aparece inalterado entre T_{amb} y por encima de la T_{trans}). La siguiente tabla resume entonces los parámetros calculados de acuerdo a la ecuación 1.3 para estas fases ColR, a T_{amb} :

Complejo	a (Å)	b (Å)	S(Å ²)
Ru ₂ (B3OC10) ₄ Tz	57,6	26,8	1544
Ru ₂ (B3OC14) ₄ Tz	64,6	35,4	2287
Ru ₂ (B3OC18) ₄ Tz	70,6	38,4	2711

Tabla 3.17. Parámetros estructurales más importantes de los Polímero de Ru₂(II,II) con Tetrazina.

El valor de la superficie **S** corresponde a una celda unidad rectangular de lados a y b, que contiene dos encadenamientos columnares (ver Figura 1.9). Por esta razón, la Figura 3.47 muestra el gráfico de Superficie vs. número de átomos de carbonos en la cadena lateral del ligando axial, utilizando los valores de **S dividido por dos**. Este parámetro se indica **S'** para facilitar la comparación con los complejos sintetizados a lo largo de esta Tesis.

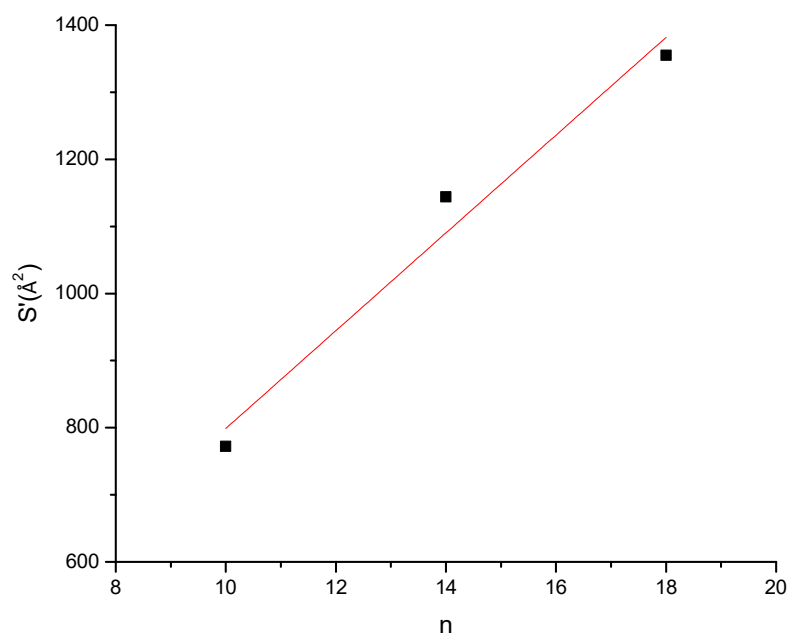


Figura 3.47. Gráfico de la Superficie de la Celda Unidad dividido por dos (S') vs Número de Carbonos en la cadena lateral (n) del alcoxibenzoato B3OCn para los Polímeros de Ru₂(B3OCn)₄Tz. Datos tomados a T_{amb} .

En el gráfico de la figura 3.47 se ve un buen ajuste lineal para los valores calculados, con un valor de $R^2 = 0,95$. La Tabla 3.18 resume los parámetros de la regresión lineal hay evidencia que la fase es $P2_1/a$ para los tres compuestos a T_{amb} . Se obtiene un valor para la pendiente de $72,9 \pm 11,6$, por lo que el intervalo calculado para h/p resulta $= 4,5 \pm 0,7 \text{ \AA}$.

Parámetro	Valor
Pendiente	72,9
Ordenada al origen	137,7
$h/p \text{ (\AA)}$	4,5
R^2	0,95

Tabla 3.18. Parámetros para la familia $Ru_2(B3OCn)_4Tz$ derivados de la regresión.

Este valor de h/p parece pequeño comparado con lo visto para Rh y Tz, que tenían un valor de aproximadamente $5,5 \pm 0,3 \text{ (\AA)}$ y un valor probable de $p = 2$, es decir dos encadenamientos poliméricos interpenetrados pero con fase ColH (sección 2.13). Dado que para los polímeros de la familia $Ru_2(B3OCn)_4Tz$ hay dos columnas por celda unidad, y cada una debería tener dos encadenamientos poliméricos interpenetrados, el valor más probable de p resulta 4 entonces para un valor de h de aproximadamente $9 \text{ \AA}$.

Por otra parte, no se encontró evidencia experimental consistente de h , la distancia de repetición intracolumnar, que equivale a la tercera arista de un paralelepípedo rectangular y permitiría calcular el volumen de la celda unidad. Estimativamente, debería rondar los $9 - 10 \text{ \AA}$, según se encontró en estructuras cristalinas para complejos similares²¹. Sin embargo con las columnas interpenetradas para formar un elemento Elipsoide (ver Figura 3.48), la distancia de repetición sería de aproximadamente $4,5 - 5 \text{ \AA}$, un rango de valores que corresponde a $2\theta = 20^\circ - 21^\circ$, exactamente donde aparece el halo ancho correspondiente a las cadenas laterales. Esto explicaría la ausencia de una señal clara para h .

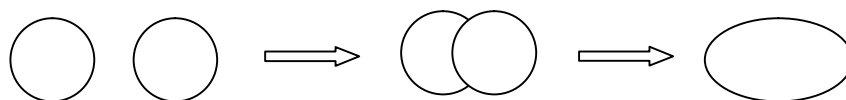


Figura 3.48 Posible estructura de las columnas en una celda unidad de los Polímeros de $Ru_2(II,II)$.

Dado que hasta aquí resultó imposible racionalizar la estructura en forma inequívoca, se midió experimentalmente la densidad de estos polímeros por flotación, colocando una pequeña porción de cada complejo en distintos vasos de precipitados con soluciones de densidad conocida (agua destilada con Etanol, NaCl o Sacarosa). La siguiente tabla resume los valores mínimos y máximos encontrados a T_{amb} :

n	Fase	$\delta_{Mínima}$ (g/mL)	$\delta_{Máxima}$ (g/mL)
10	CL	0,91	0,95
14	Cr?	0,91	0,99
18	Cr?	0,87	0,91

Tabla 3.19. Cotas para la densidad de los Polímeros de $Ru_2(II,II)$ y Tetrazina a T_{amb} .

Suponiendo entonces un valor de $p = 4$, y que la distancia $Ru_2 - Tz - Ru_2$ debería rondar los $9 - 10 \text{ \AA}$, se puede calcular un rango de densidades para las fases a T_{amb} . Se puede utilizar entonces la siguiente ecuación a partir de la definición de densidad:

$$Densidad = \frac{masa}{volumen} = \frac{masa \text{ de una molécula} * p}{S * h}$$

Ecuación 3.4. Relación entre la Densidad experimental y los parámetros estructurales para una fase Columnar.

La Tabla 3.20 resume los valores de Densidad calculados a partir de los datos para la superficie y masa por molécula:

n	S (Å ²)	Masa por Molécula (1*10 ⁻²¹ g)	Densidad si $h = 9$ Å (g/cm ³)	Densidad si $h = 10$ Å (g/cm ³)
10	1544	4,39	1,26	1,14
14	2287	5,51	1,07	0,96
18	2711	6,63	1,09	0,98

Tabla 3.20. Valores para la Densidad de los Polímeros de Ru₂(II,II) a T_{amb} calculados.

Los valores de densidad de la tabla 3.20 son muy altos respecto los medidos experimentalmente. Un valor de h cercano a 10 Å parece ser lo más razonable, similar a los polímeros de Rodio y Tetrazina. Es posible que el modelo aplicado en la regresión de la Tabla 3.18 sobreestime la superficie ocupada por los encadenamientos poliméricos y por lo tanto se obtenga un valor de h/p más pequeño de lo esperado.

3.9) Conclusiones

Se pudo extender la familia de complejos de Ru₂(II,II) con carboxilatos aromáticos previamente reportada por nuestro grupo⁷, utilizando una técnica sin solvente (lo que minimiza la descomposición por O₂) y con mejor rendimiento. Los compuestos sintetizados exhiben las propiedades mesomorfas esperadas: se obtuvieron fases Columnar Hexagonales, en un rango de temperaturas más amplio que los análogos de Rodio.

Con esos complejos, se pudieron sintetizar polímeros con tetrazina, que además conservaron las propiedades cristal líquido. Estos complejos forman la base del Capítulo 6 de la presente tesis, específicamente en cuanto al estudio de sus propiedades como conductores eléctricos.

3.10) Apéndice – Fases y Datos Estructurales

Compuesto	Secuencia de Fases y Mesomorfismo Temperaturas de Transición (°C)	Parámetros Estructurales					Parámetros de la Mesofase
		T (°C)	d_{med} (Å)	hk	Int	d_{calc} (Å)	
$Ru_2(B3OC10)_4$	$Col_h \bullet 220 \bullet I + Dec$	T_{amb}	23,9 13,7 11,9	10 11 20	VS S S	23,9 13,8 11,9	$a = 23,9 \text{ Å}$ $S = 657 \text{ Å}^2$ $V = 3154 \text{ Å}^3$
$Ru_2(B3OC14)_4$	$Cr \bullet 38 \bullet Col_h \bullet 183 \bullet I \bullet 240 \bullet Dec$	T_{amb} (*)	28,8 16,7 14,5 10,7	10 11 20 21	VS S S W	28,8 16,6 14,4 10,9	$a = 33,3 \text{ Å}$ $S = 957 \text{ Å}^2$ $V = 4594 \text{ Å}^3$
$Ru_2(B3OC15)_4$	$Cr \bullet 45 \bullet Col_h \bullet 230 \bullet I \bullet 250 \bullet Dec$	65	28,7 16,7 14,8 11,0	10 11 20 21	VS S S W	28,7 16,5 14,3 10,8	$a = 35,1 \text{ Å}$ $S = 1068 \text{ Å}^2$ $V = 5126 \text{ Å}^3$
$Ru_2(B3OC18)_4$	$Cr \bullet 59 \bullet Col_h \bullet 283 \bullet I + Dec$	T_{amb} (*)	32,0 18,4 15,9 11,3	10 11 20 21	VS S S W	32,0 18,5 16,0 12,0	$a = 36,9 \text{ Å}$ $S = 1180 \text{ Å}^2$ $V = 5664 \text{ Å}^3$
$Ru_2(B3OC10)_4Tz$	$ColR \bullet 275 \bullet Dec$	T_{amb}	28,8 14,1 13,4 9,5	20 40 02 60	VS W W	28,8 14,4 13,4 9,3	$a = 57,6$ $b = 26,8$ $S = 1544 \text{ Å}^2$ $V = 13896 \text{ Å}^3$
$Ru_2(B3OC10)_4(Tz)_2$	$ColR? \bullet 291 \bullet Dec$	T_{amb}	29,2	?	VS	29,2	$a = ?$ $b = ?$ $S = ? \text{ Å}^2$ $V = ? \text{ Å}^3$
$Ru_2(B3OC14)_4Tz$	$Cr \bullet 59 \bullet ColR \bullet 259 \bullet I \bullet 280 \bullet Dec$	95	32,3	20	VS	32,3	$a = 64,6$ $b = 35,4$ $S = 2287 \text{ Å}^2$ $V = 20583 \text{ Å}^3$

$\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4\text{Tz}$	$\text{Cr} \cdot 50 \cdot ? \cdot 87 \cdot \text{CoIR} \cdot 280 \cdot \text{I} \cdot 283 \cdot \text{Dec}$	105	33,8	20	VS	33,8	$a = 70,6 \text{ \AA}$ $b = 38,4 \text{ \AA}$ $S = 2711 \text{ \AA}^2$ $V = 24399 \text{ \AA}^3$
---	---	-----	------	----	----	------	---

Tabla 3.21. Resumen de las fases y parámetros más importantes para los compuestos estudiados en este capítulo. Los compuestos con (*) fueron medidos a T_{amb} después de llevar por encima de la T_{trans} . Los parámetros para $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{tz}$ y $\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4\text{tz}$ corresponden a la fase a T_{amb} , considerando que la celda unidad tiene aproximadamente la misma superficie que la fase CL. Las intensidades relativas de los picos se indican en inglés VS (muy alta), S (alta), M (media), W (baja), sh (hombro).

REFERENCIAS

1. Sauer, J.; Heldmann, D.K.; Hetzenegger, J.; Krauthan, J.; Sichert, H.; Schuster, J.; Eur. J. Org. Chem. **1998**, 2885.
2. Spencer, G.H.; Cross, P.C.; Wiberg, K.B. J. Chem. Phys. **1961**, 35, 1939.
3. Maldivi, P.; Tesis Doctoral, Universidad Joseph Fourier de Grenoble, Francia, **1989**.
4. Ishida, H.; Handa, M.; Mikuriya, M. Chem. Pap., **2010**, 64, 767-775.
5. Drago, R.; Conlamano, R., Telser, J. Inorganic Chemistry, **1984**, 23, 4514-4518.
6. Welte, L.; Gomez-Herrero, J.; Zamora, F.; ACS Nano, **2008**, vol 2, 10, 2051-2056.
7. Rusjan, M. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, **2003**.
8. Chaia, Z. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, **2002**.
9. Miskowski; Loher; Gray; Inorg Chem., **1987**, 26, 1098-1108.
10. Barral, M.C.; Jimenez-Aparicio, R.; Urbanos, F.A.; Polyhedron, **2005**, 24, 239-247.
11. Castro, M.A.; Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, **2010**.
12. Chisholm, M.; Christou, G.; Weseman, J.; Woodruff, W. Inorg. Chem., **1996**, 35, 3643-3658.
13. Weseman, J.; Chisholm, M. Inorg. Chem., **1997**, 36, 3258-3267.
14. Bonnet, L.; Cukiernik, F.D.; Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.M.; Marchon, J.C.; Chem. Mater. **1994**, 6, 31-38.
15. Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A. M.; Marchon, J.C.; Guillon, D.; Skoulios, A. Chem. Phys. Lett., **1989**, 157, 552.
16. Spohn, M.; Hiller, W. Z. Naturforsch B. **1986**, 41, 541-547.
17. Boese, R.; Weiss, H.C.; Bläser, D. Angew. Chem. Int. Ed. **1999**, 38, No. 7, 988-992.
18. Rusjan, M.; Donnio, B.; Guillon, D.; Cukiernik, F.D. Chem. Mater. **2002**, 14, 1564-1575.
19. Castro, M. A.; Roitberg, A. E.; Cukiernik, F. D. J. Chem. Theory Comput. **2013**, 9, 2609-2616.
20. Hiraoka, Y.; Sakiyama, H.; Mikuriya, M.; Kataoka, Y. Dalton Trans. **2015**, 44, 13439-13443.
21. The Cambridge Structural Database. Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S.C. Acta Cryst., **2016**, B72, 171-179.

4. Polímeros de Coordinación basados en Carboxilatos Bimetálicos de Rutenio(II,III) y Ioduro

4.1) Introducción

Dentro del vasto grupo de Carboxilatos Bimetálicos, los complejos de Rutenio de Valencia Mixta (llamados así por contener dos átomos de Rutenio formalmente en distinto estado de oxidación) presentan un subgrupo muy interesante por su estabilidad al oxígeno atmosférico, su estructura electrónica y sus propiedades magnéticas. El siguiente diagrama de Orbitales Moleculares compara los niveles de energía calculados¹¹ para un centro de $\text{Ru}_2(\text{II,II})$ y otro de $\text{Ru}_2(\text{II,III})$, como se vio en el capítulo anterior:

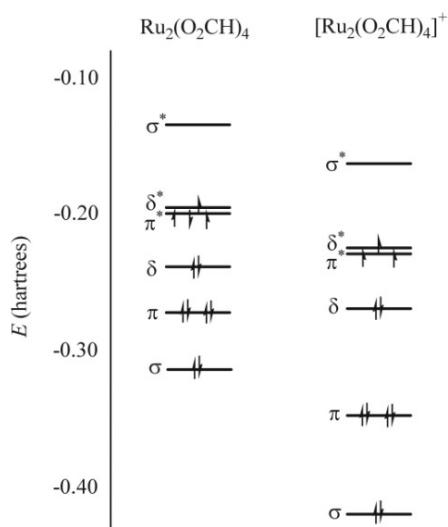


Figura 4.1. Esquema de OM para Carboxilatos Bimetálicos de Rutenio. Adaptado de la referencia n°11.

En particular para un centro de valencia mixta, el estado casi triplemente degenerado de los orbitales δ^* y π^* produce un sistema con 3 electrones desapareados y un enlace metal – metal de orden 2,5 de longitud 2,25 - 2,31 Å.

Si bien los Carboxilatos de Valencia Mixta con estructura de tipo **Paddlewheel** fueron los primeros en ser sintetizados alrededor de 1966 por Wilkinson recién hacía finales de esa década se logró entender

mejor su estructura, gracias a la Difracción de Rayos X de monocristal. En particular, se comprobó que estos complejos existen en fase sólida como polímeros de coordinación con una gran variedad de ligandos Axiales aniónicos (como se esquematiza en la figura 4.2), lo que en principio permite la comunicación entre los centros de $Ru_2(II,III)$.

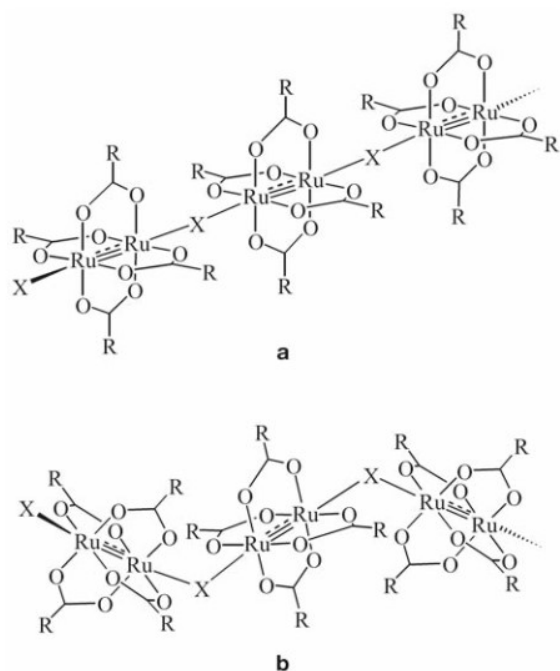


Figura 4.2. Estructuras poliméricas típicas para Carboxilatos de Rutenio de Valencia Mixta, a) lineal y b) en zig-zag. Tomado de la referencia n°11.

Por otra parte, la identidad de los ligandos Ecuatoriales permitiría modular por ejemplo la procesabilidad de estos complejos a fin de obtener materiales interesantes. En la Tabla 4.1 se resumen los resultados del estudio de las mesofases de diversas combinaciones de ligandos, en su mayoría estos complejos fueron estudiados en nuestro grupo:

Ligando ecuatorial	Ligando axial	Tipo de Mesofase Encontrada	Referencia
Carboxilato alifático	Cloruro	No mesogénicos	13
Carboxilato alifático	Carboxilato alifático	Mesofases Columnares Hexagonales para los derivados de cadena larga (a partir de n=8, por encima de 130-150°C). Descomposición a altas temperaturas.	13,14,18
Carboxilato aromático	Cloruro	Serie con ligandos 3,4,5-B3OCn: mesofases Columnares Hexagonales aún por debajo de temperatura ambiente. Serie con ligandos 3,4-B2OCn: Mesofases Laminas, que pasan a Columnares Hexagonales a altas temperaturas (130-160°C). Serie con ligandos 3,5-B2OCn: Mesofases Columnares Hexagonales, desde temperatura ambiente.	12,13,19
Carboxilato aromático	Ioduro	Mesofase Liotrópica en Heptano. Sólo un complejo reportado, con ligando ecuatorial B3OC12.	1
Carboxilato alifático	Dodecilsulfato u octilsulfonato	Mesofases Columnares Hexagonales y rectangulares a alta temperatura (140-170°C) para los derivados de cadena larga. Los compuestos se descomponen en la fase CL.	16
Carboxilato alifático	Dihexadecilsulfato	Mesofase laminar que pasa a ColH a altas temperaturas (alrededor de 140°C)	17
Carboxilato aromático	Carboxilato aromático	La serie con ligandos ecuatoriales y axiales de fórmula 3,4-B2OCn presenta mesofases Columnares Hexagonales	13
Carboxilato aromático	Dodecilsulfato	Serie con ligandos ecuatoriales 3,4-B2OCn presenta fases cúbicas a temperatura ambiente.	8,15

Tabla 4.1. Resumen de las fases encontradas para distintos carboxilatos de Ru₂(II,III).

En esta tabla faltan aún posibles combinaciones de ligandos axiales con ligandos de la serie B3OCn, que ya se ha visto promueven la aparición de mesofases columnares. Ya que en principio el contraión Ioduro presenta un gap HOMO – LUMO menor que el Cloruro^{2,7}, podría ser un buen conector entre centros de Ru₂(II,III) y mantener las propiedades Cristal Líquido. Por éste interesante potencial, se decidió sintetizar entonces la serie analoga de fórmula Ru₂(B3OCn)₄I mediante la técnica reportada por Kuwahara¹, caracterizarla y estudiar sus propiedades termotrópicas.

Complejos de la serie $Ru_2(B3OCn)_4I$

4.2) Síntesis

La siguiente figura es un esquema abreviado de la técnica de síntesis:

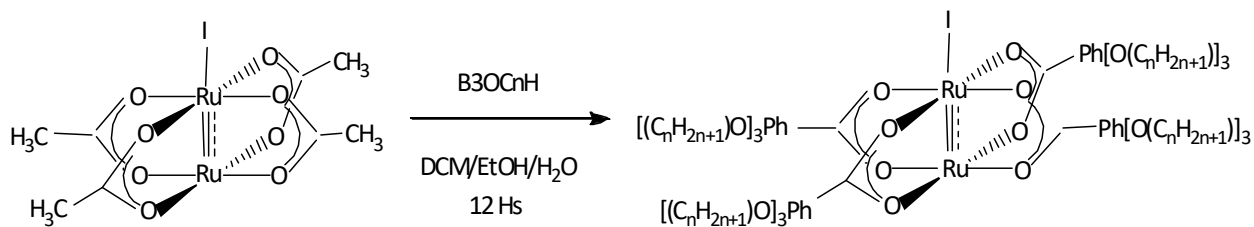


Figura 4.3. Esquema de síntesis abreviado para la serie homóloga $Ru_2(B3OCn)_4I$

En un balón de 50 mL, los reactivos se disolvieron en la fase orgánica (5 mL de Diclorometano y 1,5 mL de Etanol Absoluto), y se agregó lentamente 15 mL de agua destilada y desoxigenada. Esta mezcla se dejó tapada y con agitación (no hizo falta atmósfera inerte). Para los compuestos de cadena larga ($n = 10, 14$ o 18) se utilizaron aproximadamente 23 mg ($4 \cdot 10^{-5}$ moles) de $Ru_2(OAc)_4I$, junto con $2,4 \cdot 10^{-4}$ moles del ligando correspondiente (en relación molar 6 a 1) y 12 horas de reacción estrictas. Finalizada la reacción, se extrajo la fase orgánica, y se llevó a seco en rotavap. El crudo obtenido es una mezcla del complejo sintetizado y exceso de ligando, por lo que se lavó con Etanol tibio para disolver el exceso de ácido alcoxibenzoico. Esta solución de ligando se decantó, quedando el complejo adherido a las paredes del balón. El sólido se redisolvió en Diclorometano y se llevó a seco nuevamente. Se repitió el lavado con Etanol tibio hasta verificar por espectroscopia IR ausencia de ligando libre (Bastó cuatro ciclos de lavado para todos los complejos). Finalmente, el complejo sintetizado se secó a $50^\circ C$ en horno de vacío. Por otra parte, para el análogo de cadena corta ($n = 2$) se utilizaron 36,4 mg de $Ru_2(OAc)_4I$ ($6,4 \cdot 10^{-5}$ moles), 237 mg de $B3OC_2H$ ($9,3 \cdot 10^{-4}$ moles, Aldrich) y 24 horas de reacción. El exceso de ligando se separó del crudo de reacción con la misma técnica que para los complejos de cadena larga, pero lavando con Heptano caliente.

4.3) Caracterización

4.3.1) Análisis Elemental

Se analizó el porcentaje de Carbono e Hidrógeno de los complejos para verificar su identidad. Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Complejo	Rendimiento	A.E. %Obtenido (%Calculado)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4\text{I}$	40%	C: 46,5(46,5) H: 5,1(5,1)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4\text{I}$	45%	C: 66,4(66,1) H: 9,9(9,7)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{I}$	82%	C: 70,6(70,0) H: 10,9(10,7)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4\text{I}$	76%	C: 73,3(72,6) H: 10,1(10,2)

Tabla 4.2. Rendimiento y Análisis Elemental para los complejos sintetizados de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{I}$.

4.3.2) UV-VIS

La figura 4.4 presenta el espectro UV-Vis característico para los miembros de esta serie homóloga, disueltos en Diclorometano:

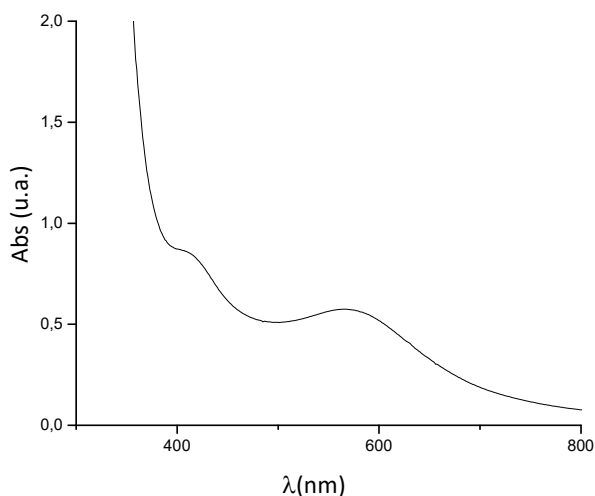


Figura 4.4. Espectro para $\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4\text{I}$ en diclorometano (concentración aproximadamente 0,01 mM).

Aparece una banda bien definida alrededor de 578 nm, y otra como un “hombro” alrededor de 420nm. La zona del UV aparece saturada por la absorción de los anillos aromáticos, tal como se vio para los complejos de capítulos anteriores. Generalmente, el ligando axial produce la aparición de nuevas

bandas y el corrimiento de la banda característica $\pi(\text{RuO}, \text{Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$. En este caso corresponde a la banda en 578 nm¹⁰. El “hombro” en 420nm corresponde entonces^{7,9} a transiciones $\pi(\text{B3OCn}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$ mientras que la banda esperada en el UV para la TCML desde el Ioduro² al núcleo bimetalico queda oculta por las bandas de los anillos aromáticos ya mencionadas.

4.3.3) IR

La figura 4.5 presenta un espectro IR característico para los complejos de esta serie homologa:

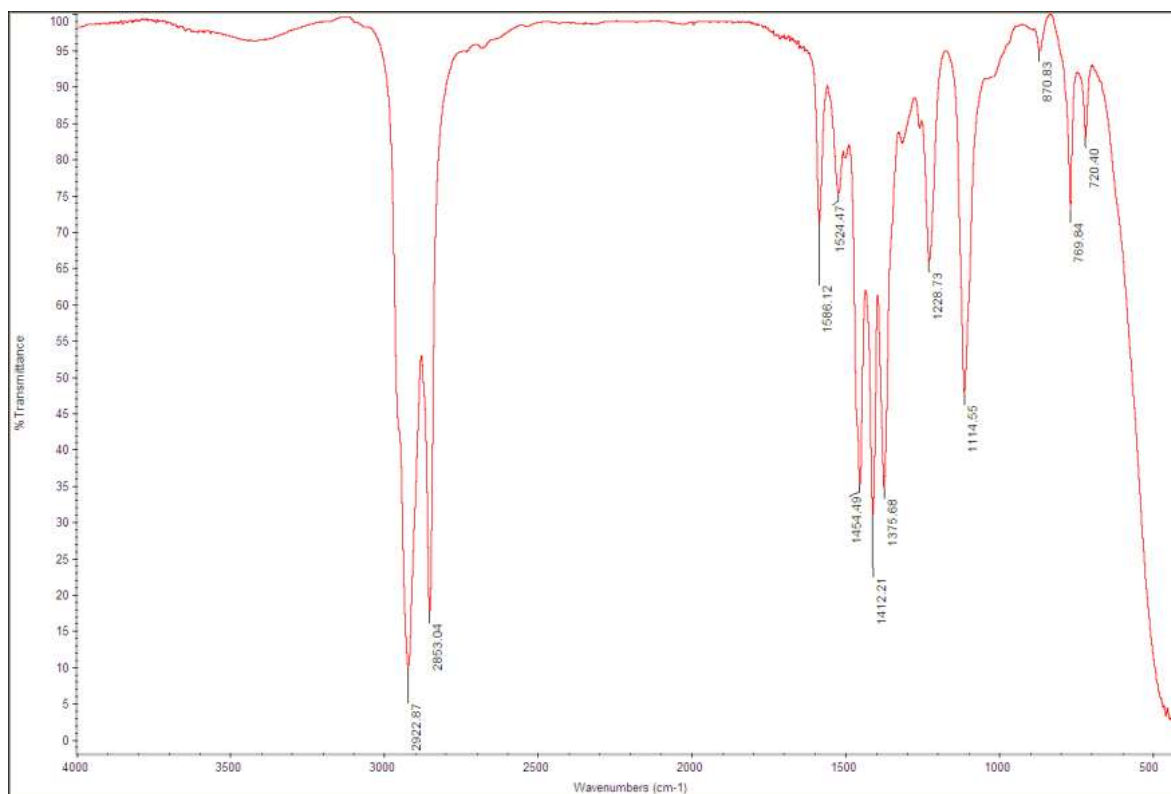


Figura 4.5. Espectro IR para $\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4\text{I}$.

Todos los complejos de esta serie muestran las bandas típicas para un alcoxibenzoato bimetalico de $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ ^{1,8}, coincidentes además con las obtenidas para los análogos $\text{Ru}_2(\text{II,II})$ (cf. Capítulo 3 de la presente tesis). El estiramiento Ru - X (donde X es un haluro) aparece alrededor de 200cm⁻¹ para Cloruro² y 160cm⁻¹ para Bromuro^{2,9}, por lo que se espera a energías aún más bajas para Ioduro. Dada la limitaciones del equipo utilizado(rango entre 400 y 4000cm⁻¹), en ningún caso fue posible medirlas. En la Tabla 4.3 se resumen las bandas más importantes para los espectros Infrarrojos:

Señal (cm ⁻¹)	Asignación
2917,2954,2849	$\nu(\text{CH}_3, \text{as}), \nu(\text{CH}_2, \text{as}), \nu(\text{CH}_2, \text{s})$
1586	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (estiramiento sim. del anillo aromático)
1524,1420	$(\delta(\text{CH}_2, \text{as}), \delta(\text{CH}_3, \text{as})), (\delta(\text{CH}_3, \text{s}))$
1454,1412	$\nu(\text{CO}_2, \text{as}), \nu(\text{CO}_2, \text{s})$
1375	$\delta(\text{CH}_2, \text{as}, \alpha \text{ al grupo éter})$
1230,1116,870,769	Otras bandas
721	$\delta(\text{CH}_2)_n$ (rocking)

Tabla 4.3. Resumen de las bandas más importantes para los complejos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{I}$. Valores promedio para la serie homóloga, $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$.

Estos valores coinciden con los reportados en el trabajo mencionado al principio de este capítulo y con señales para los complejos de las series $\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4\text{Cl}$ y $\text{Ru}_2(\text{B2OC18})_4\text{Cl}$ reportados anteriormente por nuestro grupo^{7,8}.

4.3.4) ¹H-RMN

Como se mencionó en el capítulo 3, debido a la presencia de un núcleo paramagnético las señales de RMN - ¹H aparecen en un rango mucho mayor al usual de 0 – 15 ppm. Ya que en estos complejos también se genera un Cono Paramagnético, el efecto del $\delta_{\text{isotrópico}}$ debería ser en principio similar. Sin embargo el **core** bimetalico de $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ posee ahora tres electrones desapareados, lo que en principio intensifica el efecto del campo propio del complejo.

Nuevamente fue útil empezar el estudio por el análogo de cadena corta, $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4\text{I}$, que posee menor cantidad de núcleos activos en esta espectroscopía. La Figura 4.6 presenta el Espectro ¹H-RMN en cloroformo para dicho complejo:

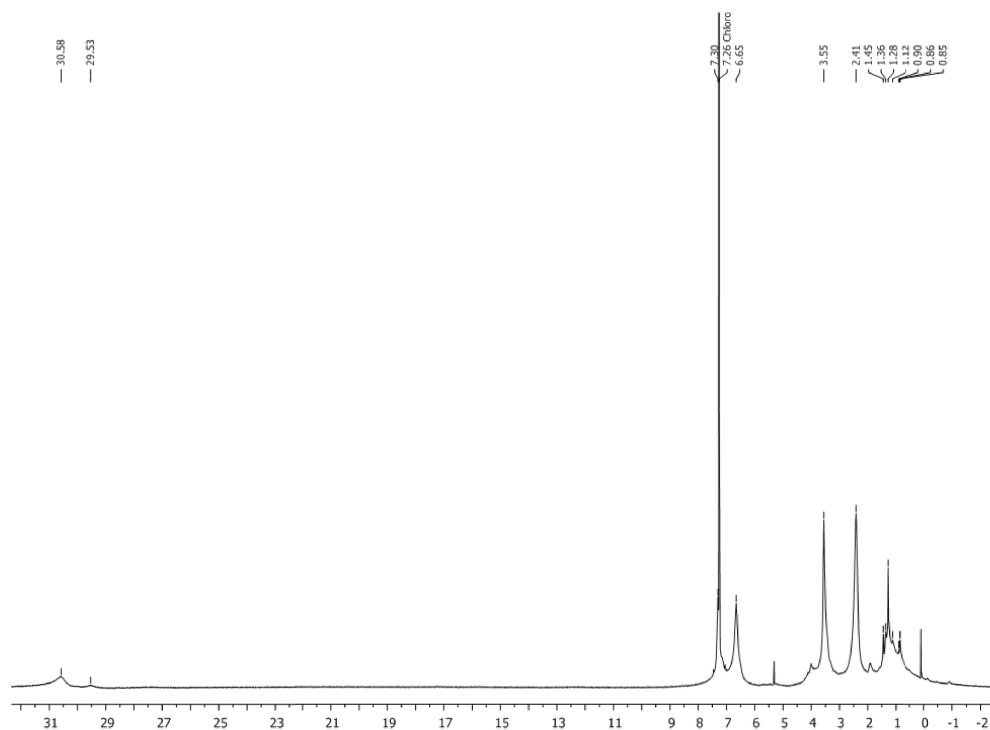


Figura 4.6. Espectro para $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4\text{I}$ en cloroformo deuterado con tres gotas de metanol deuterado.

En este espectro pueden verse señales en el rango 0 – 40 ppm, a diferencia de lo visto para los complejos análogos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4$ que exhiben picos entre 0 - 10 ppm. Por otra parte, al igual que en el caso de aquellos complejos, es necesaria una pequeña adición de Metanol deuterado para mejorar la resolución del espectro. Destaca además la presencia de un pico ancho alrededor de 30 ppm. Este pico se puede asignar a los protones aromáticos de los ligandos ecuatoriales, en base a lo reportado para complejos análogos con cloruro⁴ (de fórmula general $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}$). La figura 4.7 muestra un detalle de la zona en 29 - 31 ppm del espectro. Además del pico principal en 30,58 ppm, se puede apreciar un pico de menor intensidad, cuya causa parece ser entornos ligeramente distintos para los Hidrógenos bencénicos. Esto puede racioanlizarse notando que los complejos de $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ sintetizados poseen solo una posición axial libre(ver Figura 4.8).

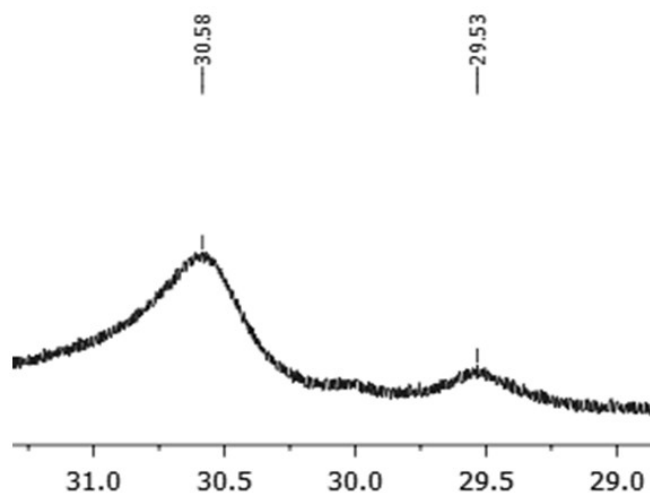


Figura 4.7. Detalle del espectro ^1H -RMN para $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4\text{I}$.

Teniendo un yoduro coordinado de un lado y una molécula de solvente en el otro extremo, se producen entornos ligeramente distintos para los Hidrógenos aromáticos, y por lo tanto dos señales a distintos δ en vez de una sola señal ancha según la cercanía al haluro, como se esquematiza en la Figura 4.8.

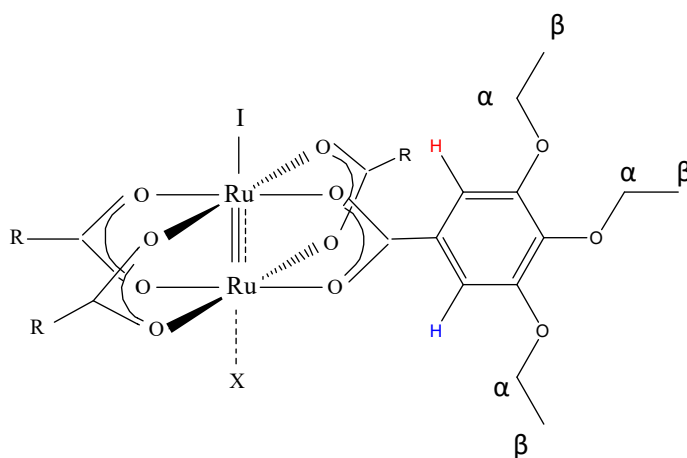


Figura 4.8. Nomenclatura de los Núcleos de ^1H en $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4\text{I}$. Nótese que la posición Para del anillo se encuentra aproximadamente en el plano ecuatorial del centro bimetalico. "X" puede ser otra molécula de complejo o solvente.

Es fácilmente visible que el Hidrogeno en **rojo** se encuentra en un entorno ligeramente distinto al **azul**. Estas posiciones están fijas aparentemente, ya que no hay evidencia de rotación del anillo aromático en carboxilatos bimetalicos. Sin embargo si esta fuera la razón, los picos correspondientes deberían tener integraciones comparables, pero la señal en 29,5 ppm es mucho más débil.

Otra explicación posible es la formación de encadenamientos oligoméricos en solución, como se vio para los complejos de $\text{Rh}_2(\text{II,II})$ y $\text{Ru}_2(\text{II,II})$. Esta hipótesis se ve reforzada por el hecho de que al agregar más metanol y repetir la medición del espectro ^1H , estos picos minoritarios desaparecen, como puede verse en la figura 4.9:

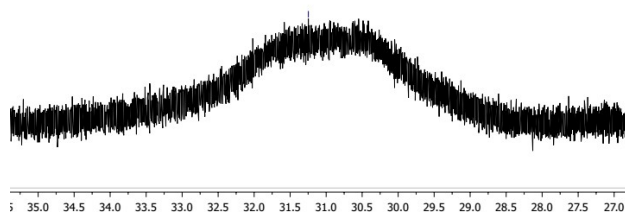


Figura 4.9. Detalle del espectro ^1H -RMN para $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4\text{I}$ con 5 gotas de metanol.

El agregado del metanol produce entonces dos efectos: a) la coordinación de posiciones axiales libres con este solvente y b) mayor disociación del contraión (que es total en Metanol deuterado puro)⁵. Es posible que ambos factores estén en juego, sin embargo el primero parece tener más peso en base a lo visto en las secciones 2.3.2) y 3.6.4) de la presente tesis donde se ve el mismo efecto para complejos sin contraión: La coordinación del solvente impide la formación de oligómeros. La especie predominante en solución es ahora $[\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4(\text{MeOH})]$ y el pico ancho de la figura 4.9 comprende las señales para los dos tipos de Hidrógenos marcados en la figura 4.8.

Finalmente, la consecuencia más notable del paramagnetismo, es que las cadenas carbonadas en posiciones 3/5 y 4 (**meta** y **para** respectivamente) de los ligandos ecuatoriales aparecen a distintos delta. Esto se pudo corroborar por COSY (en cloroformo, con metanol) como se ve en la Figura 4.10:

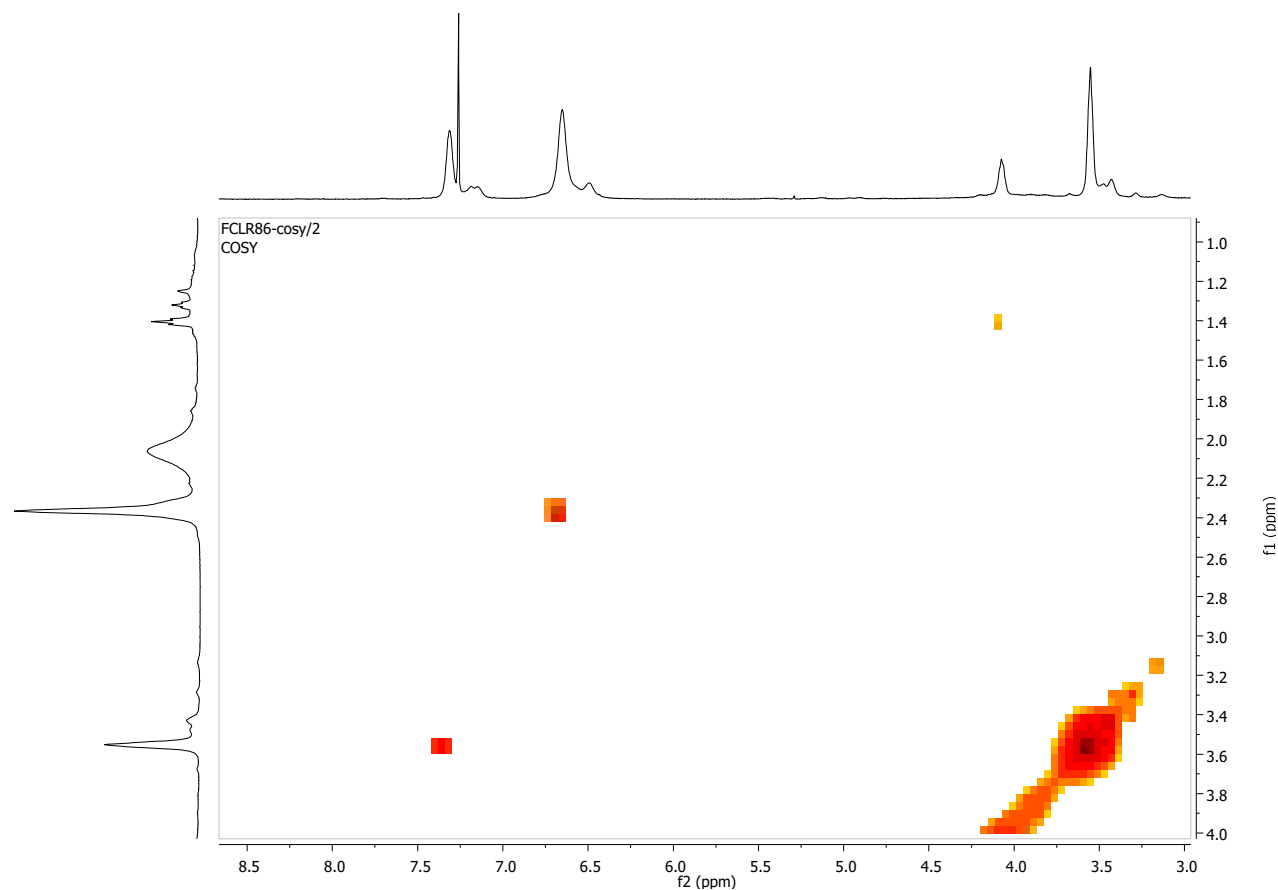


Figura 4.10. Detalle del espectro RMN - COSY para $Ru_2(B3OC2)_4I$.

Se pueden ver varias correlaciones: por una parte entre los picos en 3,6 y 7,3 ppm; y entre los picos en 2,5 y 6,7ppm, estos picos pertenecen a las cadenas carbonadas de los ligandos. En base a las integraciones relativas la primera corresponde a las cadenas en la posición 4 y la segunda a las cadenas en posiciones 3 y 5 del anillo; la posición *para* se ve afectada por el paramagnetismo mucho más que las otras dos (Por otra parte, aparece la correlación para los picos residuales del metanol deuterado (4,0 ppm) utilizado para preparar la muestra). Estas asignaciones se hicieron en base a las correlaciones de la figura 4.10 y coinciden con lo reportado por Ishida⁴. En la Tabla 4.4 se comparan los δ para los complejos análogos de $Ru_2(II,II)$ y $Ru_2(II,III)$ con Cloruro como contraión:

Asignación	Integración	$\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4$	$\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4\text{I}$	$\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4\text{Cl}$
		$\delta(\text{ppm})$	$\delta(\text{ppm})$	$\delta(\text{ppm})$
H aromáticos	8	3,20	30,60	29,80
CH_2 α al grupo éter (para)	16	6,50	7,30	7,20
CH_3 β al grupo éter (para)	24	2,20	3,60	3,40
CH_2 α al grupo éter (meta)	8	7,00	6,70	6,60
CH_3 β al grupo éter (meta)	12	3,30	2,50	2,40

Tabla 4.4. Comparación de señales para complejos con ligando ecuatorial B3OC2 y los centros paramagnéticos $\text{Ru}_2(\text{II,II})$, $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ con Ioduro, y $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ con Cloruro. Los espectros fueron tomados en Cloroformo deuterado, excepto el reportado por Ishida, en Diclorometano deuterado⁴(última columna de la tabla).

Teniendo claramente identificadas las señales más importantes para esta serie homologa a partir del complejo de cadena corta, se pueden analizar entonces el resto de los miembros de la serie. El siguiente espectro (Figura 4.11) corresponde a $\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4\text{I}$ en cloroformo con metanol:

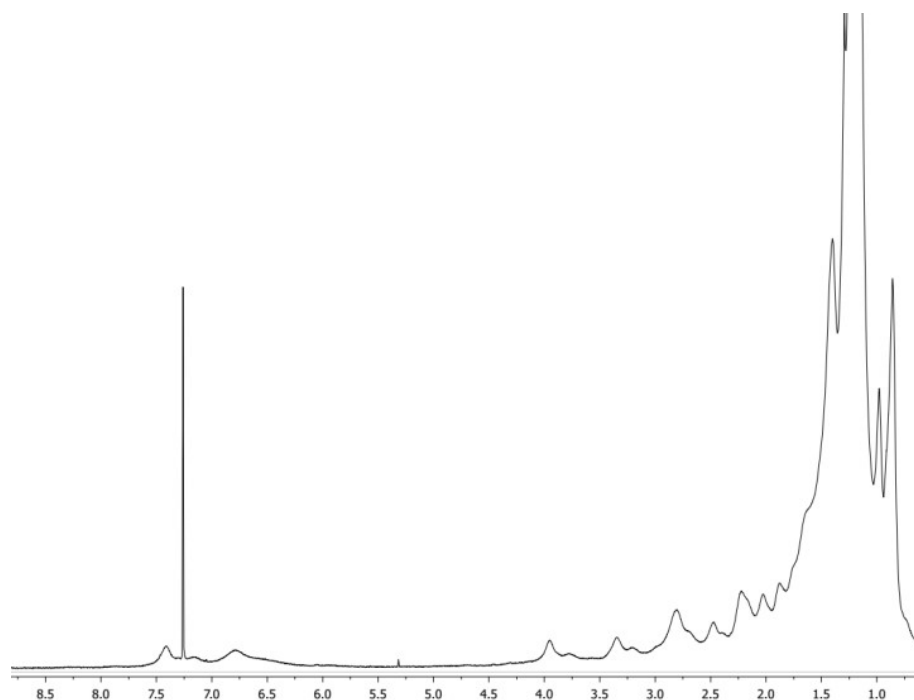


Figura 4.11. Espectro para $\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4\text{I}$ en cloroformo deuterado con gotas de metanol.

Las señales son anchas y las integraciones poco exactas, como se vio en el capítulo anterior para otros complejos paramagnéticos. En la siguiente tabla se resumen las señales más importantes para carboxilatos de cadena larga de esta serie homóloga:

Asignación	B3OCnH		Ru ₂ (B3OCn) ₄ I	
	Integración	δ(ppm)	Integración	δ(ppm)
H aromáticos	2	7,31	8-10	30,6
CH ₂ α al grupo éter (meta)	4	4,03	16-18	7,30
CH ₂ β al grupo éter (meta)	4	1,79	16-18	3,60
CH ₂ α al grupo éter (para)	2	4,03	8-10	6,70
CH ₂ β al grupo éter (para)	2	1,79	8-10	2,50
CH ₂ γ al grupo éter	6	1,48	24-28	1,39
resto de CH ₂	6(n-4)	1,26	(24-28)(n-4)	1,25-1,34
CH ₃	9	0,88	36-40	0,89

Tabla 4.5. Comparación de las señales para el ligando libre B3OCnH (δ_i) y el complejo Ru₂(B3OCn)₄I (δ_c) correspondiente. Las Integraciones para los complejos presentan un rango amplio por lo expuesto en el texto.

En conclusión general, los mismos dos factores que para Ru₂(II,II) están en juego en cuanto al desplazamiento y forma de las señales: la formación de oligómeros(señales anchas con malas integraciones) y el paramagnetismo del centro binuclear[corrimientos y/o Δδ respecto del complejo diamagnético de Rh₂(II,II)]. Como se puede ver en la Tabla 4.5, la identidad del contraión afecta más sensiblemente a los núcleos Aromáticos, probablemente debido a la cercanía con el haluro. Finalmente, esta técnica permite diferenciar entre Ru₂(II,II) y Ru₂(II,III) en forma rápida y sencilla, por lo que resulta una herramienta muy útil a la hora de sintetizar complejos nuevos: Debido a la sensibilidad al oxígeno del centro Ru₂(II,II) es importante descartar la oxidación espontánea a Ru₂(II,III) como se mencionó en el capítulo 3; que no puede verificarse por ninguna otra técnica “rápida” como espectroscopía IR o UV.

4.4) Propiedades Cristal Líquido

Cada compuesto se analizó por DSC, MOLP, Difracción de Rayos X de polvo y/o SAXS para determinar la presencia de fases Cristal Líquido, su estructura y parámetros. Los datos estructurales y secuencia de fases se encuentran resumidos al final del capítulo, en la Tabla 4.11.

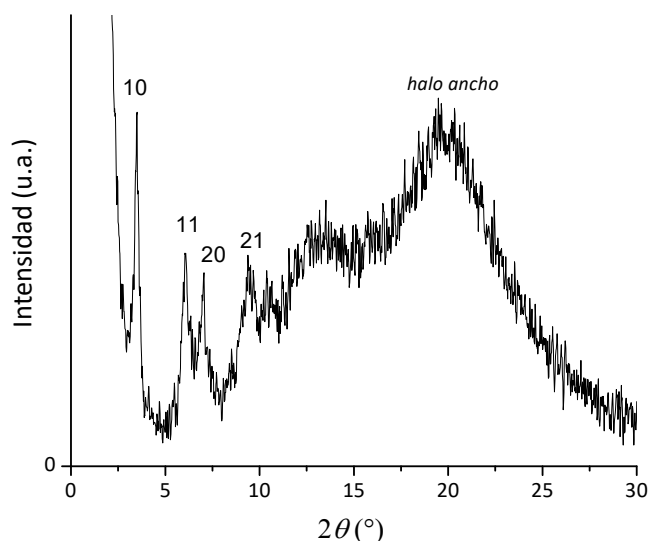
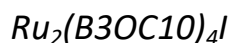


Figura 4.12. Difractograma para $Ru_2(B3OC10)_4I$ a T_{amb} .

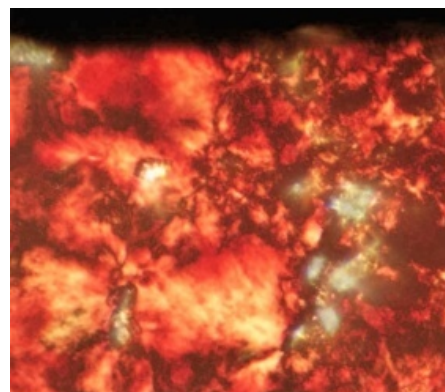


Figura 4.13. Imagen MOLP a T_{amb} luego del tratamiento térmico hasta 200°C.

Este compuesto es pastoso a T_{amb} , exhibiendo por DSC solamente una transición alrededor de 180°C al calentar hasta 200°C (por MOLP se confirmó que se trata del paso a isotrópico). En el Microscopio a T_{amb} se ven puntos brillantes pero tenues, luego de calentar hasta isotrópico y enfriar se desarrolla una mejor textura (ver Figura 4.13). Por DRX a T_{amb} se obtiene un difractograma con señales ruidosas, pero aparece una progresión compatible con una fase Col_H (4 órdenes de difracción) por lo que se asigna esa fase a este complejo entre T_{amb} y 180°C.

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs} (\text{\AA})$	$d_{cal} (\text{\AA})$
10	3,5	25,4	25,4
11	6,1	14,5	14,6
20	7,0	12,5	12,7
21	9,5	9,3	9,6

Tabla 4.6. Indexación de picos y distancias correspondientes para $Ru_2(B3OC10)_4I$ a T_{amb} .

$Ru_2(B3OC14)_4I$

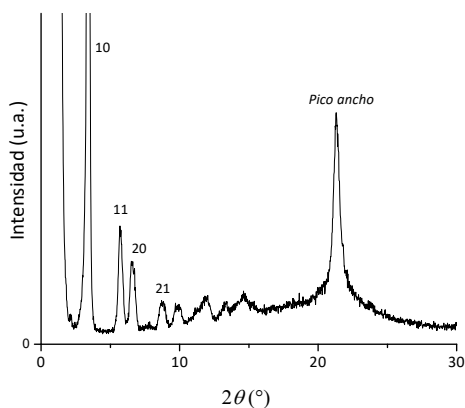


Figura 4.14. Difractograma para $Ru_2(B3OC14)_4I$ a T_{amb} .

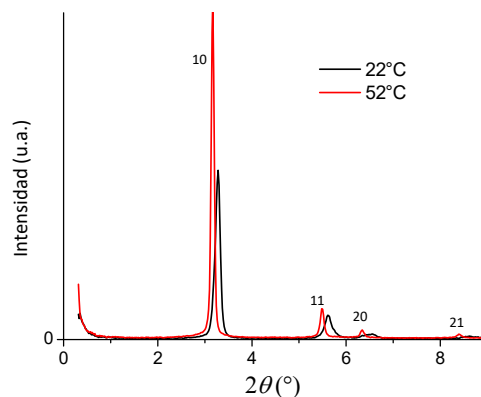


Figura 4.15. SAXS para $Ru_2(B3OC14)_4I$ a 52°C y a T_{amb} .

Este complejo es pastoso a T_{amb} , por DSC aparece una única transición alrededor de 32°C al calentar (el paso a Isotrópico se ve por encima de 200°C en MOLP). En el difractograma a T_{amb} se ve una progresión compatible con una fase Columnar Hexagonal, con varios picos agudos, y un pico ancho compatible con cadenas carbonadas (ordenadas) en $2\theta = 21^\circ$. Este conjunto de observaciones a T_{amb} sugiere que puede tratarse de una fase Plástica, en vez de cristalina.

Por SAXS a 52°C se encuentra una fase Col_H bien ordenada, como se puede ver en la Tabla 4.7. Por MOLP exhibe birrefringencia al enfriar hasta T_{amb} desde el Isotrópico, en forma similar a lo visto para el compuesto anterior. Se concluye que exhibe una fase Cristal Líquido por encima de 32°C.

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs} (\text{\AA})$	$d_{cal} (\text{\AA})$
10	3,2	27,8	27,8
11	5,5	16,1	16,0
20	6,3	13,9	13,9
21	8,4	10,5	10,5

Tabla 4.7. Indexación de picos y distancias correspondientes para $Ru_2(B3OC14)_4I$ a 52°C.



Figura 4.16. Fotografía MOLP a T_{amb} luego de calentar hasta paso isotrópico.

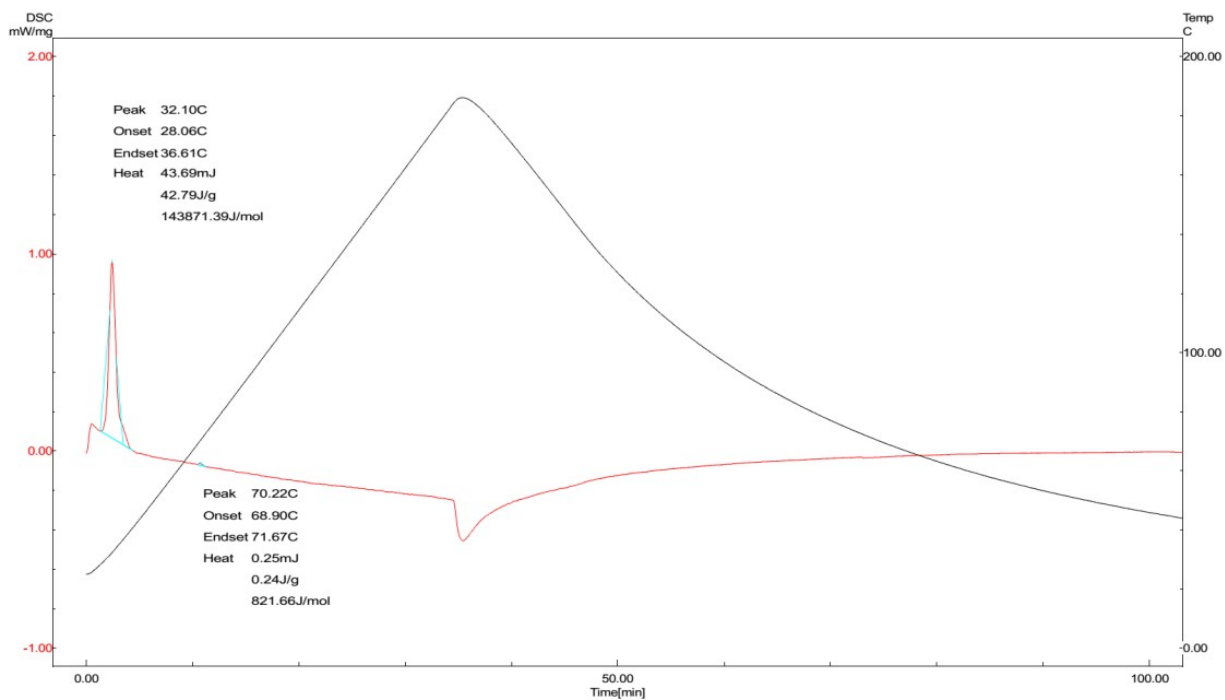


Figura 4.17. DSC para $Ru_2(B3OC14)_4I$ entre T_{amb} y $200^\circ C$.

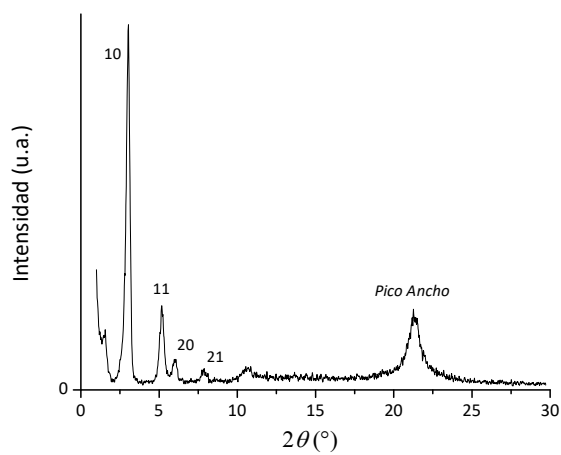
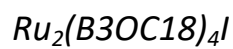


Figura 4.18. Difractograma para $Ru_2(B3OC18)_4I$ a T_{amb} .

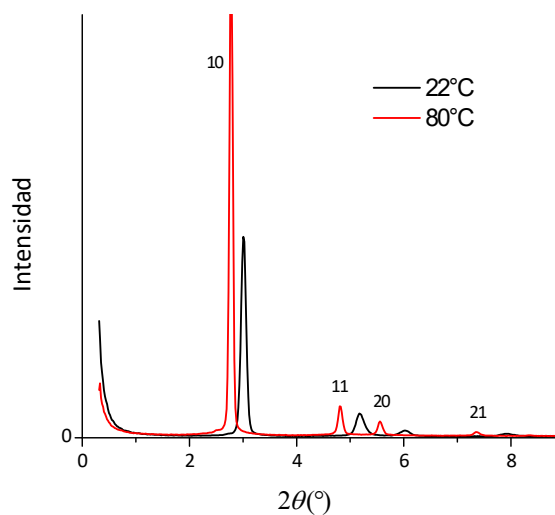


Figura 4.19. SAXS para $Ru_2(B3OC18)_4I$ a $80^\circ C$ y a T_{amb} .

A T_{amb} este complejo es un sólido pulverulento. En su DSC aparece una transición alrededor de 60°C al calentar hasta 200°C (el paso a Isotrópico se ve por encima de 230°C en MOLP). En el difractograma a T_{amb} (Figura 4.18) se ve una progresión de picos compatible con una fase Columnar Hexagonal, pero el Halo en $2\theta = 21^\circ$ aparece agudo en vez de ancho. Por estos motivos, este compuesto parece cristalino a T_{amb} o bien podría exhibir una fase plástica, similar a lo visto para el complejo $Ru_2(B3OC14)_4I$. Por MOLP se ve birrefringencia luego de calentar por encima de 100°C y enfriar lentamente hasta T_{amb} (ver Figura 4.20), por lo que se analiza por SAXS la fase que aparece al calentar: a 80°C la fase Columnar Hexagonal aparece claramente (Ver Tabla 4.8). Se concluye entonces que este compuesto tiene una fase Cristal Líquido ColH por encima de 60°C.

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs} (\text{\AA})$	$d_{cal} (\text{\AA})$
10	2,8	31,7	31,7
11	4,8	18,4	18,4
20	5,5	15,9	15,9
21	7,4	12,0	12,0

Tabla 4.8. Indexación de picos y distancias correspondientes para $Ru_2(B3OC18)_4I$ a 80°C.



Figura 4.20. Fotografía MOLP a T_{amb} luego del tratamiento

4.5) Discusión de los resultados

Como se explicó en la sección 1.5 (introducción de esta Tesis) una fase Columnar Hexagonal puede caracterizarse principalmente por dos parámetros: **S**, la superficie de la Celda Unidad, y **h**, su altura. La Tabla 4.11 al final de este capítulo contiene la secuencia de fases y datos estructurales completos para todos los compuestos estudiados en este Capítulo. La siguiente tabla resume los parámetros estructurales obtenidos de los difractogramas para los polímeros de coordinación de esta serie homóloga con Ioduro como contraión:

Compuesto	a (Å)	S(Å ²)
Ru ₂ (B3OC10) ₄ I	29,3	745
Ru ₂ (B3OC14) ₄ I	32,1	895
Ru ₂ (B3OC18) ₄ I	36,6	1163

Tabla 4.9. Parámetros estructurales más importantes de los polímeros que exhiben una fase ColH.

Utilizando estos datos, se puede analizar la evolución de la superficie de la celda unidad **S** con la longitud de cadena **n** (número de carbonos en las cadenas alquiloxy). En la figura 4.19 se presenta el gráfico de las áreas de esta serie y las de los complejos análogos con Cloruro⁸ como contraión:

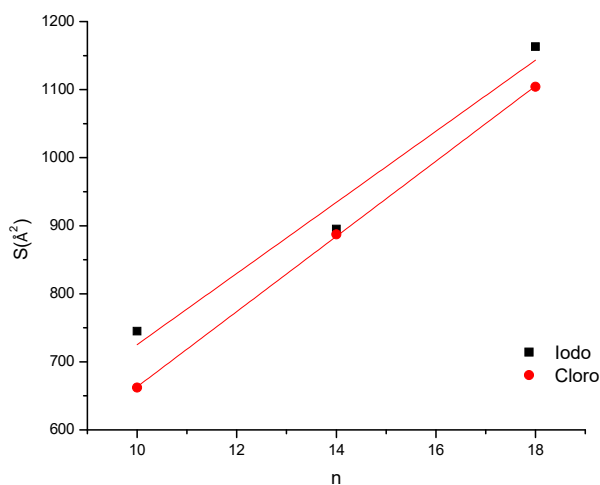


Figura 4.21. Gráfico de la Superficie de la Celda Unidad (S) vs Número de Carbonos en la cadena lateral (n) del ligando carboxílico B3OCn. Datos tomados a diferentes temperaturas.

En particular en este gráfico, las rectas correspondientes a las regresiones son prácticamente paralelas. En la siguiente tabla se resumen los parámetros más importantes para el modelo propuesto:

Parámetro	Iodo	Cloro
Pendiente	52,3	53,1
Ordenada	202,8	139,4
$h / p(\text{\AA})$	6,2	5,9
R^2	0,954	0,999

Tabla 4.10. Parámetros estructurales para los complejos de $Ru_2(II,III)$ con Ioduro y Cloruro axial derivados de la regresiones respectivas.

En base a la analogía en su fórmula química, es razonable que ambas series exhiban fases del tipo Columnar Hexagonal, con organizaciones similares. En particular, el valor de la pendiente es muy parecido: dado que $p = 1$ para los Clorocomplejos, es razonable esperar el mismo valor para los Iodocomplejos. El valor obtenido para la pendiente es de $52,3 \pm 8,5$ por lo que se obtiene un valor de h/p comprendido en el rango $6,2 \pm 1,0 \text{ \AA}$. Como el Ioduro tiene mayor radio iónico que el Cloruro, es esperable que h resulte mayor, sin embargo estas distancias resultan muy similares ($6,2 \text{ \AA}$ vs $5,9 \text{ \AA}$). Este valor a su vez es mucho menor al esperado para una configuración $Ru_2 - I - Ru_2$ completamente extendida ($8 \text{ \AA}$)^{6,10}. Por lo tanto los complejos estudiados en este capítulo tienen un valor distinto a 180° para el ángulo $Ru_2 - I - Ru_2$ (entre centros bimetalicos), también similar a lo visto para los Clorocarboxilatos. El siguiente diagrama clarifica la organización dentro de cada columna para un complejo análogo con un haluro “X” como contraión:

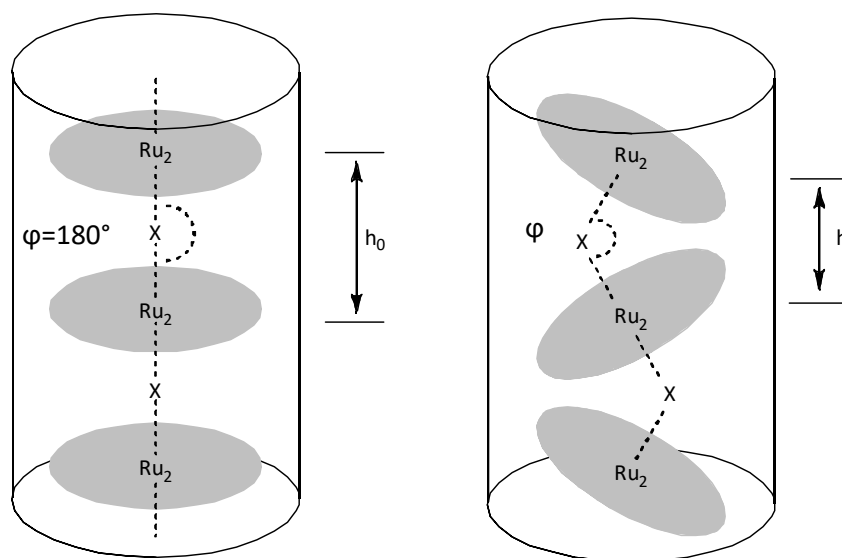


Figura 4.22. Variación de la distancia intracolumnar h con el ángulo entre centro metálicos dentro de una encadenamiento. Adaptado de de la referencia n°7.

Este ángulo φ indica el grado de deformación respecto de una conformación completamente extendida (180°) para el ángulo $\text{Ru}_2 - \text{X} - \text{Ru}_2$ y puede calcularse como:

$$\varphi = 2 * \arcsen\left(\frac{l}{l_0}\right)$$

Ecuación 4.1. Parámetro de deformación. Tomado de la referencia n°8.

Donde l es la longitud medida y l_0 la longitud esperada para una configuración a 180° . En el caso de los lodocarboxilatos, este parámetro resulta 113° , casi idéntico al valor de 112° calculado para los Clorocarboxilatos. Sin embargo, este parámetro φ tiene en cuenta únicamente el ángulo $\text{Ru}_2 - \text{X} - \text{Ru}_2$. Los enlaces $\text{Ru} - \text{Ru}$, $\text{Ru} - \text{X}$, $\text{X} - \text{Ru}$ no son coplanares si no que describen un zigzag⁷ a lo largo del encadenamiento, como se esquematiza en la Figura 4.23. Este factor puede reducir aún más la distancia entre los centros metálicos, lo que explicaría los valores de h tan parecidos para ambas series de complejos.

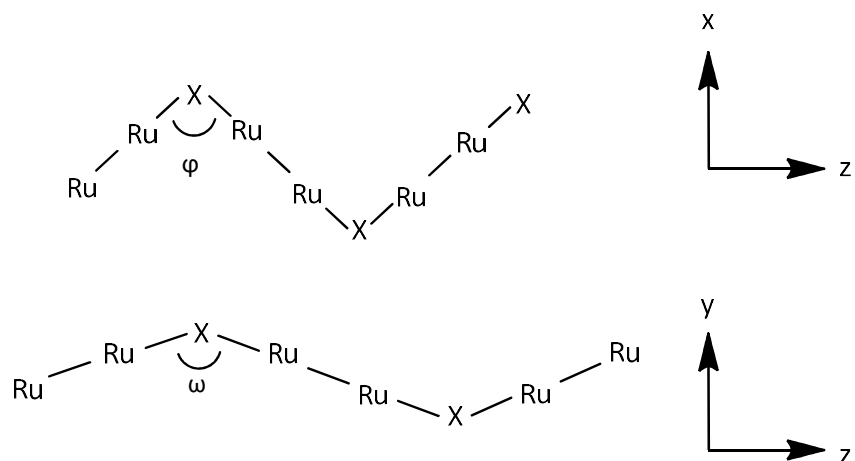


Figura 4.23. Esquema de los encadenamientos según los planos xz / yz . Adaptado de la referencia n°7, página 90.

4.6) Conclusiones

Se sintetizó y caracterizó una nueva serie de carboxilatos de Rutenio de valencia mixta con Ioduro como contraión, que exhiben fases Cristal Líquido Columnares como se esperaba. Esto continúa y completa los estudios realizados en nuestro grupo sobre complejos análogos con Cloruro, que tienen propiedades similares. En particular, las temperaturas de transición a la mesofase son muy similares entre ambas series para igual ligando ecuatorial, por ejemplo 25°C para $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{Cl}$ vs 32°C para $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{I}$. El paso a isotrópico se da a una temperatura más alta para los complejos con Cloruro, pero se descomponen inmediatamente, lo que no parece ocurrir en la serie con Ioduro⁸.

Por otra parte, estos complejos resultaron muy interesantes desde el punto de vista de RMN protónica, ya que permitieron poner a punto la técnica para distinguir entre complejos con centros de Rutenio(II,II) o (II,III).

4.7) Apéndice – Fases y Datos Estructurales

Compuesto	Secuencia de Fases y Mesomorfismo Temperaturas de Transición (°C)	Parámetros Estructurales					Parámetros de la Mesofase
		T (°C)	d_{med} (Å)	hk	Int	d_{calc} (Å)	
$Ru_2(B3OC10)_4I$	$Col_h \bullet 184 \bullet I \bullet 301 \bullet Dec$	T_{amb}	25,4	10	VS	25,4	a=29,3 Å S=745 Å ² V=4619 Å ³
			14,5	11	S	14,6	
			12,5	20	S	12,7	
			9,3	21	S	9,6	
$Ru_2(B3OC14)_4I$	$Cr \bullet 32 \bullet Col_h \bullet 200 \bullet I \bullet 305 \bullet Dec$	52	27,8	10	VS	27,8	a=32,1 Å S=895 Å ² V=5549 Å ³
			16,1	11	S	16,0	
			13,9	20	S	13,9	
			10,5	21	W	10,5	
$Ru_2(B3OC18)_4I$	$Cr \bullet 60 \bullet Col_h \bullet 220 \bullet I \bullet 326 \bullet Dec$	80	31,7	10	VS	31,7	a=36,6 Å S=1163 Å ² V=7211 Å ³
			18,4	11	S	18,4	
			15,9	20	W	15,9	
			12,0	21	W	12,0	

Tabla 4.11. Resumen de las fases y parámetros más importantes para los compuestos estudiados en este capítulo, utilizando $h = 6,2$ Å para calcular el volumen de una sección. Las intensidades relativas de los picos se indican en inglés VS (muy alta), S (alta), M (media), W (baja), sh (hombro).

REFERENCIAS

1. Kuwahara,R; Kimizuka,N. J. Am. Chem.Soc., **2012**, *134*, 1192–1199.
2. Miskowsky,V;Gray,H. Inorg.Chem., **1988**, *27*, 2501-2506.
3. Maldivi, P. *Tesis Doctoral*, Universidad Joseph Fourier de Grenoble, Francia, **1989**.
4. Ishida,H; Handa,M;Mikuriya,M. Chemical Papers, **2010**, *64*, 767-775.
5. Drago, R.; Conlamano, R., Telser, J. Inorg. Chem., **1984**, *23*, 4514-4518.
6. Welte,L; Gomez-Herrero,J; Zamora, F. ACS Nano, **2008**, vol 2, *10*, 2051-2056.
7. Rusjan, M. *Tesis Doctoral*, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, **2003**.
8. Chaia, Z. *Tesis Doctoral*, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, **2002**.
9. Miskowski, V.; Loher, T; Gray, H. Inorg Chem., **1987**, *26*, 1098-1108.
10. Barral,M.C.; Jimenez-Aparicio,R; Urbanos, F.A., Polyhedron, **2005**, *24*, 239-247.
11. Angiaridis, P. "Ruthehium Compounds", en Cotton, F.A.; Murillo, C.; Walton, R. (eds) *Multiple bonds Between Metal Atoms*, 3era edición, Springer, **2005**.
12. Chaia, Z.; Rusjan, M; Castro, M.A.; Cukiernik, F.D. J. Mater. Chem, **2009**, *19*, 4981–4991.
13. Cukiernik,F.D.; Chaia, Z.; Giroud-Godquin, A.M.; Guillon, D.; Maldivi, P. Chem. Mater., **1998**, *10*, 83-91.
14. Caplan, J.F.; Murphy, C.A.; Aquino, M.A.S. **1998**, Can. J. Chem., *76*, 1520.
15. Raffo, P.A. *Tesis Doctoral*, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, **2017**.
16. Chaia, Z.; Rusjan, M; Zelcer, A.; Cukiernik, F.D. Liq.Cryst., **2004**, *31*,vol. 7, 1019-1025.
17. Botazzi, T.; Cecchi, F.; Zelcer, A.; Cukiernik, F.D. J. Coord.Chem., **2013**, *66*, vol. 13, 3380 – 3390.
18. Cukiernik, F.D.; Maldivi, P; Giroud-Godquin, A.M.; Guillon, D. Liq. Cryst, **1991**, vol. 9, 6, 903-906.
19. Chaia, Z; Cukiernik, F.D.; Guillon, D. Mol.Cryst.Liq.Cryst., **1999**, Vol 330, 213 – 220.

5. Polímeros de Coordinación basados en Pentacarboxilatos de Rutenio(II,III)

5.1) Introducción

Como se mencionó en el capítulo anterior, los Carboxilatos de Rutenio de Valencia Mixta presentan un diagrama de Orbitales Moleculares interesante y propiedades magnéticas atractivas. En particular, entre los complejos listados en la Tabla 4.1 se encuentra ausente la familia que contenga ligandos ecuatoriales y axiales de la serie $B3OCnH$, de fórmula general $Ru_2(B3OCn)_5$. Además en el capítulo 3 de la presente Tesis se estudiaron los complejos análogos de Rutenio(II,II) de fórmula $Ru_2(B3OCn)_4$. Se decidió entonces encarar la síntesis y caracterización de esta serie homóloga, a partir de la preparación fortuita de $Ru_2(B3OC2)_5$ y la aparición de cristales bien formados en las aguas madres de la reacción.

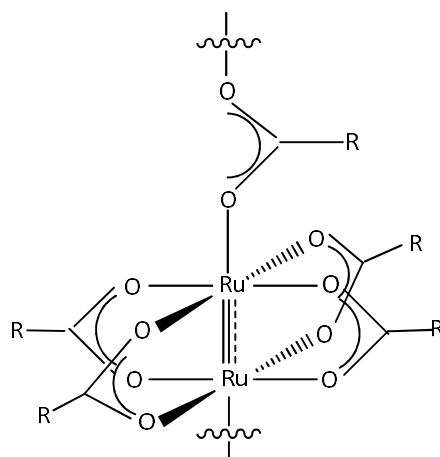


Figura 5.1. Esquema de la estructura de un Pentacarboxilato de Valencia Mixta.

Al igual que los complejos estudiados en el Capítulo 4 de esta Tesis, los Carboxilatos Bimetálicos cuyo ligando axial es también un carboxilato forman polímeros de coordinación como se esquematiza en la figura 5.1. A diferencia de aquellos, su estructura debería ser exclusivamente lineal con ángulos de 180° para $Ru_2 - L_{ax} - Ru_2$. Anteriormente² se reportó una serie análoga de Pentacarboxilatos utilizando Ácidos Carboxílicos alifáticos de cadena larga, de fórmula general $Ru_2(O_2C_nH_{2n-1})_5$; y otra con Carboxilatos Aromáticos de la serie 3,4 - Alcoxibenzoato, abreviados $Ru_2(B2OCn)_5$. En ambos casos estas series presentan mesofases de tipo Columnar Hexagonal, lo que resulta un buen indicio de que esta serie de complejos también exhibirá ese tipo de fases.

Complejos de la serie $\text{Ru}_2(\text{BmOCn})_5$

5.2) Síntesis

Los complejos de esta serie se sintetizaron por diversos métodos, detallados a continuación:

5.2.1) $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_5$ y $\text{Ru}_2(\text{B2OC2})_5$

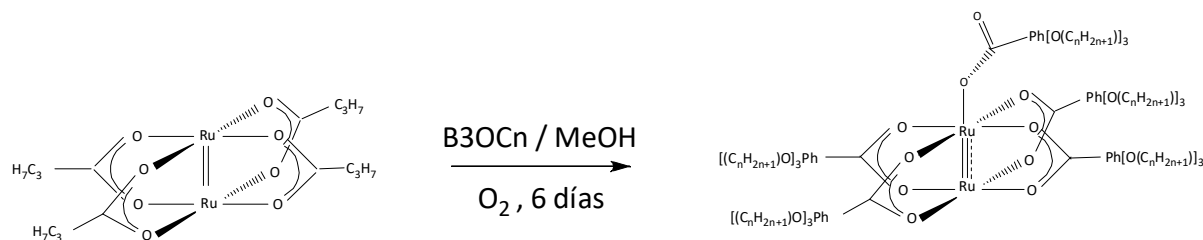


Figura 5.2. Esquema abreviado de la síntesis de pentacarboxilatos de $\text{Ru}(\text{II,III})$ de cadena de corta.

El complejo $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_5$ fue el primero en ser sintetizado de toda la serie homóloga en forma fortuita: Con el fin de sintetizar el complejo $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4$ en un balón de Schlenk se disolvieron 48 mg ($8,7 \cdot 10^{-5}$ moles) de Butirato de Rutenio(II,II) en 20 mL de Metanol desoxigenado, y se agregaron 348 mg ($133 \cdot 10^{-5}$ moles) de ligando comercial B3OC2H. Se dejó con agitación y luego de 3 horas comenzó a formarse un precipitado marrón. Al cabo de 6 días, el crudo de reacción se filtró rápidamente sobre un fritado y se lavó con Metanol frío y desoxigenado. Sin embargo en vez de obtenerse el complejo de $\text{Ru}_2(\text{II,II})$ esperado, se produjo una oxidación espontánea y se obtuvo el pentacarboxilato: Esto se comprobó por Análisis elemental y RMN protónico. Generalmente, en presencia de Oxígeno el núcleo bimetalico se rompe y se forman especies “oxocentradas” de color verde-gris característico. Sin embargo se descartó una oxidación por parte del ligando, lo más razonable parece ser una pequeña contaminación con O_2 debido a un solvente mal desoxigenado o un sistema imperfectamente sellado.

Por otra parte, se obtuvieron cristales aciculares de las aguas madres de la reacción por evaporación lenta del Metanol. Estos cristales se lavaron repetidas veces con 2mL de Metanol frío para eliminar restos de Ácido Butírico de la reacción y se secaron al aire antes de proseguir con su caracterización.

El complejo $\text{Ru}_2(\text{B2OC2})_5$ se sintetizó de forma análoga, pero en condiciones más controladas, y deliberadamente sin solvente desoxigenado para promover la oxidación. Luego de 3 días de reacción, el sólido obtenido se filtró y lavó con Metanol frío. Se secó con horno de vidrio a 50°C y se caracterizó con los demás compuestos. Intentos de obtener cristales de este compuesto resultaron en un precipitado amorfo color verde.

5.2.2) $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_5$ y $\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_5$

Para estos complejos, se siguió la técnica descrita en literatura² para pentacarboxilatos de cadena alifática. El primer paso consistió en reemplazar el ión Cloruro del $\text{Ru}_2(\text{AcO})_4\text{Cl}$ por Tetrafenilborato: 270 mg de Cloroacetato de Rutenio ($5,7 \cdot 10^{-4}$ moles) se disolvieron con agitación en 25 mL de H_2O destilada. A esta solución se agregaron 20 mg ($5,7 \cdot 10^{-4}$ moles) de Tetrafenilborato de Sodio disuelto en 5 mL de H_2O destilada, gota a gota y con agitación continua. A medida que se mezclaban los reactivos, la solución se enturbió. Luego de una hora de reacción se filtró el precipitado sobre un fritado y se lavó con agua destilada. El sólido se secó con horno de vacío a 60°C (rendimiento 65%). Posteriormente, se disolvieron aproximadamente $5,3 \cdot 10^{-5}$ moles (40 mg) de este compuesto intermediario en 30 mL de Etanol y se agregaron aproximadamente $53 \cdot 10^{-5}$ moles del ligando B3OCnH de longitud de cadena deseado (relación molar 10 a 1). El sistema se purgó con argón por 15 minutos y se llevó a reflujo con agitación. La siguiente figura resume la técnica de síntesis utilizada:

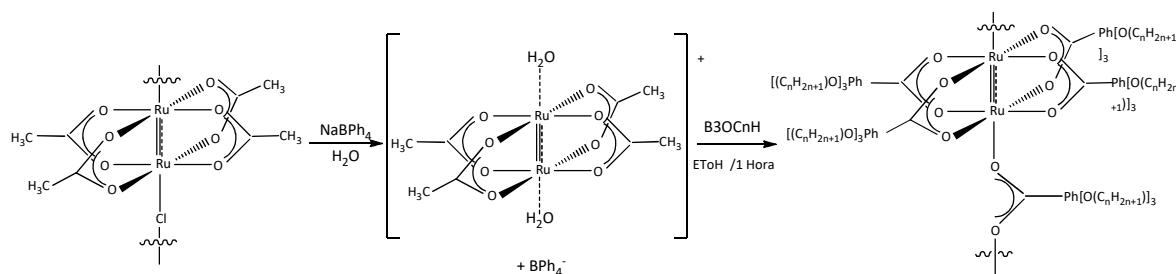


Figura 5.3. Esquema de la síntesis de pentacarboxilatos de $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ utilizando complejos con contraión Tetrafenilborato como intermediario.

Luego de 1 hora aproximadamente la solución se volvió completamente incolora y en el fondo del balón se encontró una cantidad importante de sólido marrón (el complejo de interés). Este se filtró en caliente sobre un embudo fritado y se lavó con Etanol caliente hasta verificar ausencia de ligando libre por espectroscopía infraroja. El sólido obtenido se secó con horno de vacío a 60°C para eliminar restos de solvente. Esta técnica parece ser la mejor para la síntesis de los complejos de fórmula $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_5$ (que se abreviarán **Pentacarboxilatos**), dados los buenos rendimientos obtenidos y el corto tiempo de reacción total.

5.2.3) $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_5$

Este compuesto se sintetizó modificando la técnica utilizada para la síntesis de los complejos de rutenio con Ioduro¹⁴ descrita en el capítulo anterior: dado que dos intentos de síntesis del complejo análogo $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{I}$ resultaron en compuestos con un porcentaje muy alto de Carbono en su

Análisis Elemental pero que no mostraban signos de descomposición del núcleo bimetálico ni contaminación por IR o ^1H -RMN, se intentó ésta técnica de síntesis con un tiempo suficientemente largo para que el Ioduro sea reemplazado completamente por un Carboxilato:

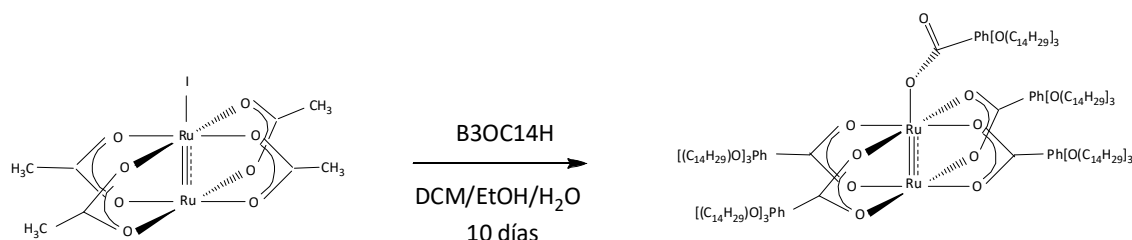


Figura 5.4. Esquema de la síntesis utilizada para $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_5$.

En un balón de 50 mL con 5 mL de diclorometano se disolvieron 29 mg de $\text{Ru}_2(\text{AcO})_4\text{I}$ ($5,1 \cdot 10^{-5}$ moles) y 390 mg de B3OC14H ($5,1 \cdot 10^{-4}$ moles), se agregaron 1,5 mL de etanol y luego 15 mL de H_2O destilada. La reacción se dejó con agitación por 10 días, luego de los cuales se extrajo la fase orgánica, y ésta se llevó a seco en rotavap. El exceso de ligando se extrajo con Etanol caliente y se decantó sobre un embudo fritado, se lavó con más Etanol, y luego el sólido marrón se redisolvió en diclorometano y se volvió a llevar a seco. Estos ciclos de lavado se repitieron hasta verificar ausencia de ligando libre por espectroscopía infraroja. El sólido obtenido se secó en horno de vidrio a 60°C .

5.3) Caracterización

5.3.1) Análisis Elemental

Se analizó el porcentaje de Carbono e Hidrógeno de los complejos para verificar su identidad. Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Complejo	Rendimiento	A.E. %Obtenido (%Calculado)
$\text{Ru}_2(\text{B2OC2})_5$	40%	C: 50,3(50,7) H: 4,9(5,1)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_5$	57%	C: 53,3(53,2) H: 6,1(5,8)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_5$	60%	C: 70,2(70,5) H: 10,4(10,4)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_5$	72%	C: 72,9(73,7) H: 11,2(11,3)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_5$	92%	C: 75,6(75,8) H: 11,8(11,8)

Tabla 5.1. Rendimiento y Análisis Elemental para distintos complejos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_5$.

5.3.2) UV-VIS

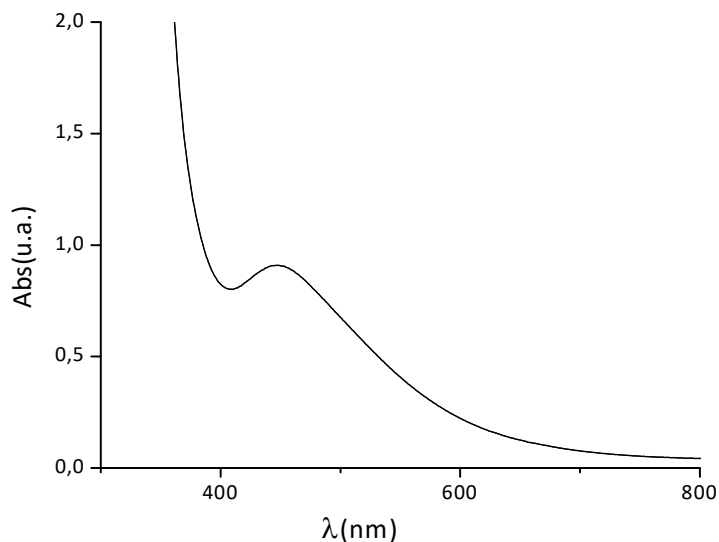


Figura 5.5. Espectro para $Ru_2(B3OC18)_5$ en diclorometano.

El espectro UV-Vis sólo muestra una banda alrededor de 450nm, similar a los complejos de $Ru_2(II,II)$ como se esperaba. Esto confirma que el núcleo bimetalico permanece intacto ya que se trata de la misma transición $\pi(RuO,Ru_2) \rightarrow \pi^*(Ru_2)$ presentada en los capítulos 3 y 4 de esta Tesis. Además corrobora que el alcóxibenzoato axial no modifica sensiblemente la estructura electrónica del centro bimetalico como ya se había visto para carboxilatos, a diferencia de lo que sucede para el caso del Ioduro⁹ (cf. Sección 4.3.2).

5.3.3) IR

La Figura 5.6 presenta el espectro Infrarrojo para el complejo $Ru_2(B3OC18)_5$. Los otros miembros de la serie exhibieron espectros similares, las señales características se resumen en la Tabla 5.2.

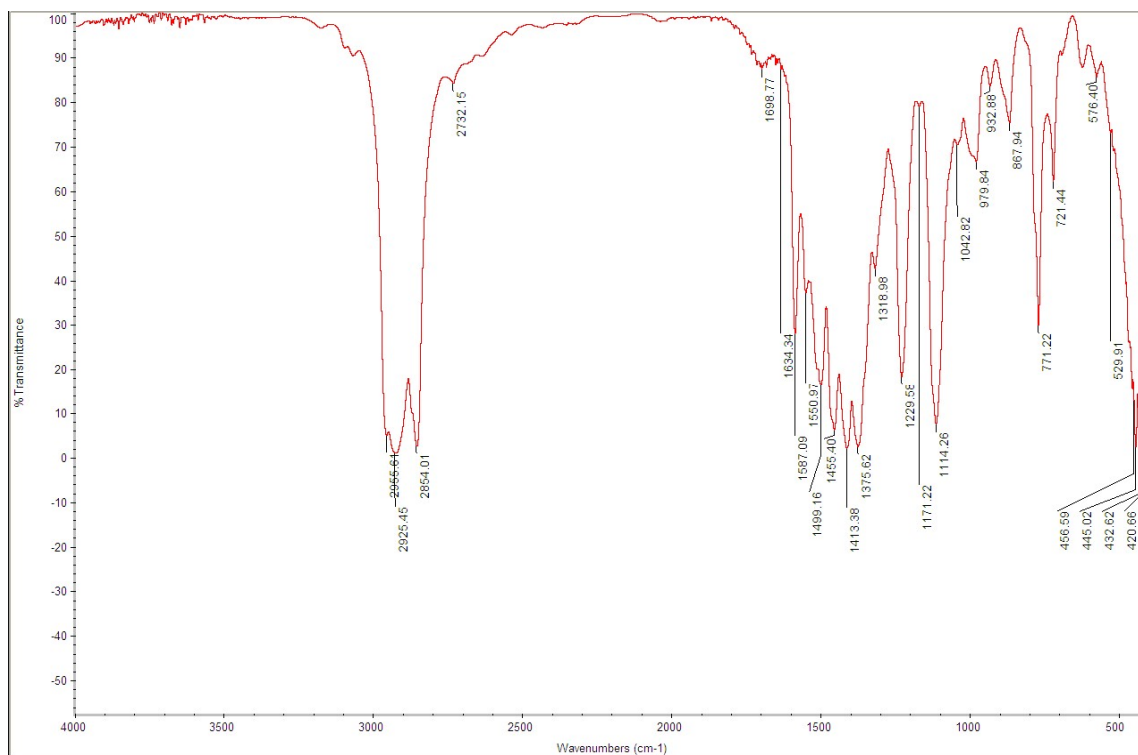


Figura 5.6. Espectro para $Ru_2(B3OC10)_5$ en film de diclorometano.

Señal (cm ⁻¹)	Asignación
2917,2954,2849	$\nu(CH_3,as), \nu(CH_2,as), \nu(CH_2,s)$
1587	$\nu(C=C)$ (estiramiento sim. del anillo aromático)
1550	$\nu(CO_2,as, L_{axial})$
1500	$\nu(CO_2, asim L_{ecuatorial})$
1454,1412	$\nu(CO_2,sim L_{ecuatorial})$
1375	$\delta(C-H)$ aromáticos en el plano)
1420	$\delta(CH_2,as, \alpha$ al grupo éter)
1230,1116,1042,	Otras bandas
979,923,870,771	
721	$\delta(CH_2)_n$ (rocking)

Tabla 5.2. Resumen de las bandas más importantes para los complejos de la serie $Ru_2(B3OCn)_5$. Valores promedio para la serie homóloga, ± 3 cm⁻¹.

La señal característica aparece alrededor de 1550cm^{-1} y corresponde al *stretching* del carboxilato axial², similar a los pentacarboxilatos con dos cadenas en las posiciones 3 y 4 del anillo, de fórmula $\text{Ru}_2(\text{B2OCn})_5$. Pueden apreciarse otras bandas que corresponden al carboxilato axial también, ya que no se encuentran en la serie de Iodocomplejos ni tetracarboxilatos, específicamente por debajo de 1200cm^{-1} y la señal intensa en 1500 cm^{-1} .

5.3.4) ^1H -RMN

Como se comentó en los capítulos anteriores, el carácter paramagnético del *core* bimetalico de $\text{Ru}(\text{II,III})$ podría complicar la utilización de esta técnica. Sin embargo, utilizando lo aprendido en los capítulos 3 y 4 de esta tesis, se pudo usar esta técnica y obtener información útil. Una vez más se comenzó con el complejo de cadena corta (en este caso $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_5$) para facilitar la asignación. El espectro registrado en Cloroformo deuterado con tres gotas de metanol, se muestra en la siguiente figura:

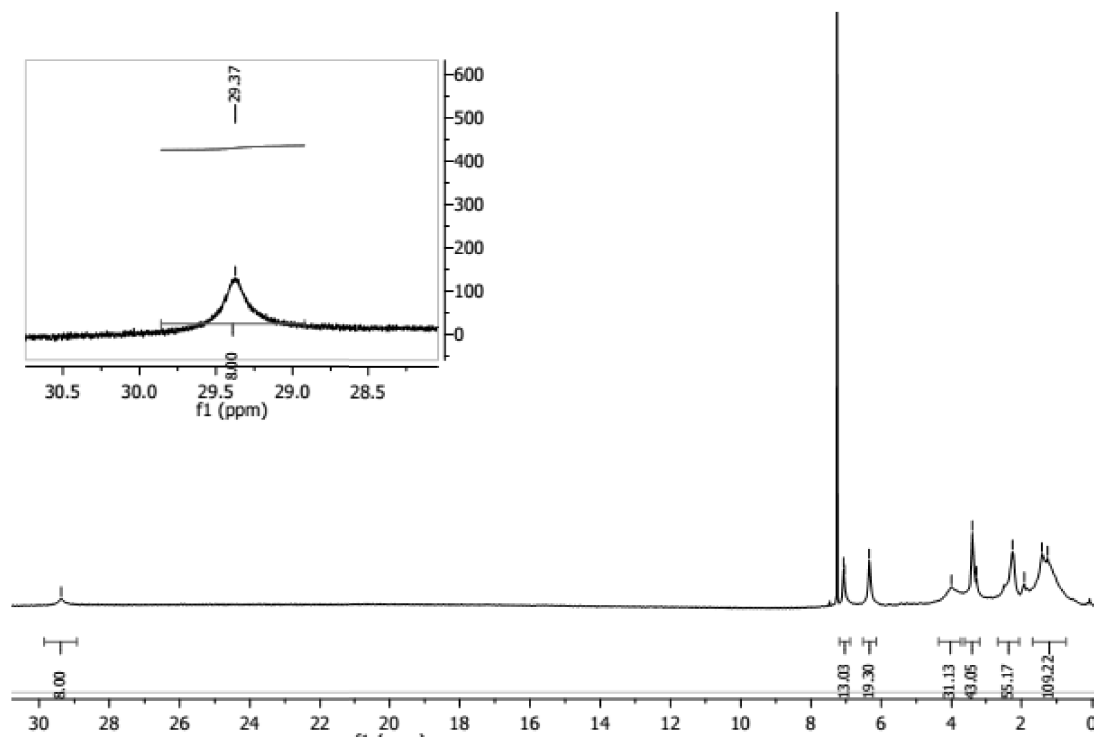


Figura 5.7. Espectro para $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_5$ en cloroformo con metanol deuterado (gotas).

Lo primero que resalta es el pico en 29,37 ppm, similar al visto para los Iodo y Clorocomplejos de $\text{Ru}_2(\text{II,III})$. Es razonable entonces asignar esta señal a los núcleos aromáticos de los carboxilatos ecuatoriales, en forma análoga a esos complejos. Desplazándose a campos más altos, los siguientes picos corresponderían a los protones α al anillo en posiciones **para** (4) y **meta** (3/5) en 7,05 y 6,34 ppm respectivamente (el pico agudo en 7,26 ppm corresponde al residuo de Cloroformo sin deuterar). Para asignar los protones β , se pudo usar el espectro ^1H - COSY para el mismo complejo ($\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_5$):

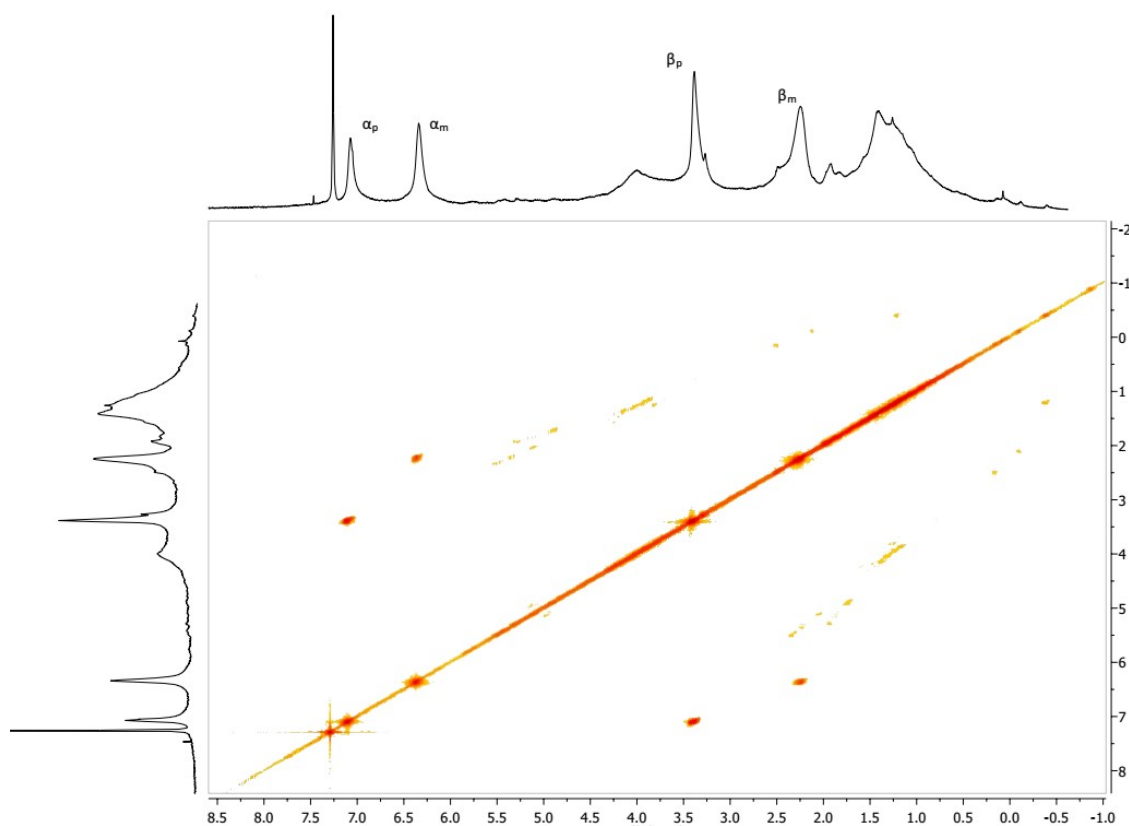


Figura 5.8. Detalle del espectro RMN - COSY para $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_5$

Los núcleos β aparecen entonces a δ similares a los de $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4$ en 3,38 y 2,25 ppm. Restan picos minoritarios que presentan una correlación débil y dan un espectro más complejo que para el análogo lodado, pero que se explican fácilmente: deberían corresponder a las cadenas alcoxi del ligando axial, alejadas del núcleo paramagnético (En este solvente, el ligando axial permanece asociado). Por otra parte el pico ancho en torno a 4 ppm corresponde a la señal de ^1H residual del Metanol deuterado.

Sin embargo, en este esquema de asignaciones resta encontrar la señal para los Protones aromáticos del ligando axial, que debido a encontrarse tan cercanos al núcleo metálico se encuentran muy protegidos. El análogo $\text{Ru}_2(\text{B2OC2})_5$ fue estudiado en Cloroformo con metanol (unas pocas gotas para mejorar el espectro) y en Metanol deuterado puro:

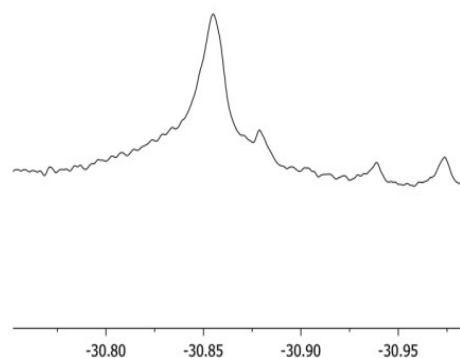


Figura 5.9. Detalle del espectro de $\text{Ru}_2(\text{B2OC2})_5$ en Cloroformo deuterado.

En el espectro registrado en Cloroformo, además de los picos equivalentes a los de $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_5$ (aproximadamente en 7,05, 6,34; 3,38 y 2,25 ppm pero con integraciones iguales ya que ahora solo hay dos cadenas laterales) se ven picos alrededor de -30 ppm, como se puede ver en la Figura 5.9. Esto indica un núcleo muy protegido y por lo tanto coordinado axialmente como se mostró en el capítulo Tres de la presente tesis. Por descarte, estos picos corresponden al Carboxilato axial, específicamente a los núcleos aromáticos, más cercanos al centro paramagnético.

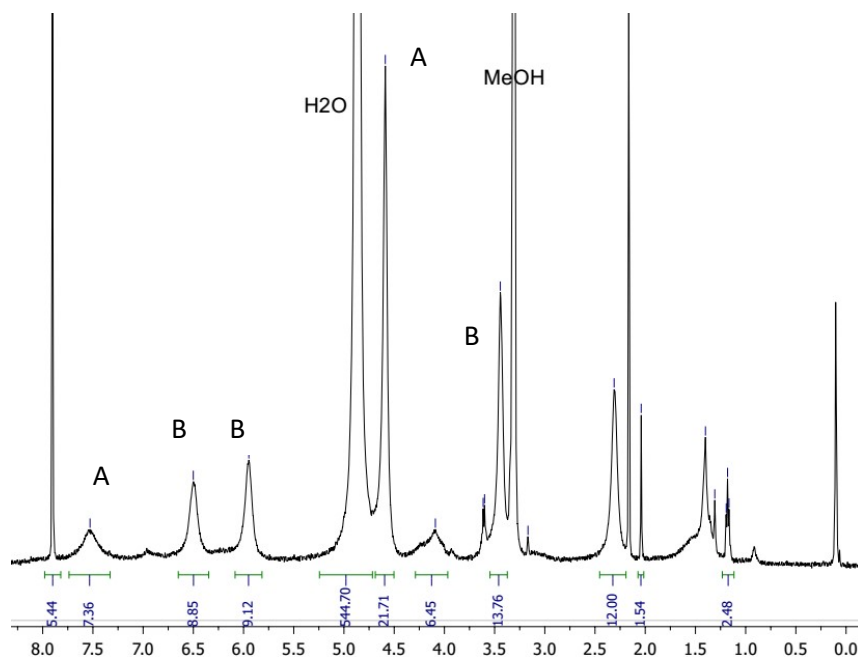


Figura 5.10. Espectro para $\text{Ru}_2(\text{B2OC2})_5$ en Metanol deuterado. Marcadas como "A" las señales del ligando B2OC2 libre, y "B" las de $[\text{Ru}_2(\text{B2OC2})_4(\text{MeOH})_2]^+$.

En el espectro en Metanol deuterado (Figura 5.10) el componente mayoritario debería ser $[\text{Ru}_2(\text{B2OC2})_4(\text{MeOH})_2]^+$, quedando alguna pequeña proporción de oligómeros. También puede verse alrededor de 7,36 ppm el pico correspondiente a los protones Aromáticos del ligando carboxílico libre y el resto de las cadenas carbonadas (cf. Tabla 2.5). También señales para las cadenas carbonadas de la unidad binuclear, a Desplazamientos similares a los observados en Cloroformo. Junto a ellas hay algunas señales difíciles de asignar inequívocamente, por lo que es posible que haya impurezas propias del solvente (además de agua). Sin embargo, lo más interesante de este espectro radica en la zona de campos muy altos presentado en la Figura 5.11 (detalle del espectro entre 3 y -33 ppm):

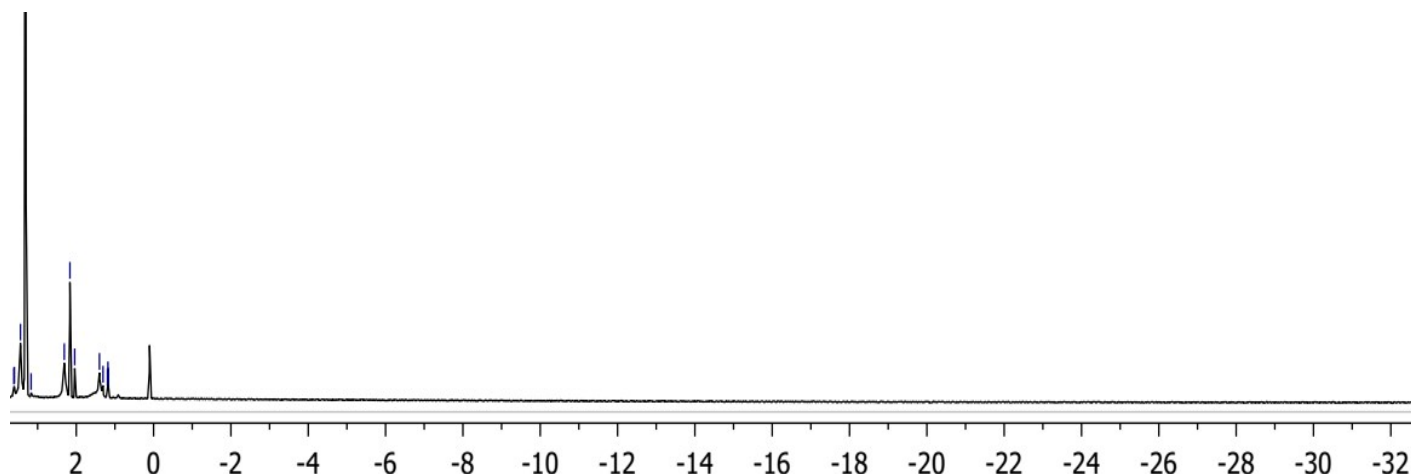


Figura 5.11. Detalle del espectro de $\text{Ru}_2(\text{B2OC2})_5$ en Metanol deuterado.

Aquí hay ausencia total de señales por debajo de 0 ppm, lo que indica que ya no hay un carboxilato coordinado axialmente. Esto es coherente con una disociación total en solventes polares, como ya se ha reportado⁵ y confirma la asignación de la señal vista en la Figura 5.10 El MeOH coordinado sin embargo debería mostrar alguna señal, posiblemente en esta zona o corrida a campos más altos que al estar libre. Esto explicaría el “exceso” de señales vista en la Figura 5.10 e indicaría un comportamiento parecido a un complejo diamagnético con señales que aparecen en el rango tradicional de RMM protónico (Un comportamiento similar se vió para los bisaductos de Tetrazina y $\text{Ru}_2(\text{II};\text{II})$ en el Capítulo 3). La Tabla 5.3 resume los valores obtenidos para los complejos de cadena corta en comparación con los Iodocomplejos:

Asignación	Integración	$\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4$ $\delta(\text{ppm})$	$\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4\text{I}$ $\delta(\text{ppm})$	$\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4\text{Cl}$ $\delta(\text{ppm})$	$\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_5$ $\delta(\text{ppm})$
H aromáticos	8	3,20	30,60	29,80	29,37
CH_2 α al grupo éter (para)	16	6,50	7,30	7,20	7,05
CH_3 β al grupo éter (para)	24	2,20	3,60	3,40	3,38
CH_2 α al grupo éter (meta)	8	7,00	6,70	6,60	6,34
CH_3 β al grupo éter (meta)	12	3,30	2,50	2,40	2,25

Tabla 5.3. Comparación de señales para complejos con ligando ecuatorial B3OC2 y los centros paramagnéticos $\text{Ru}_2(\text{II,II})$; y $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ con Ioduro, Cloruro y Carboxilato. Los espectros fueron tomados en Cloroformo deuterado, excepto el reportado por Ishida($\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4\text{Cl}$), en Diclorometano deuterado

De esta tabla puede apreciarse que si bien todas las señales para los complejos con $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ son similares, el Pentacarboxilato tiene desplazamientos a menores ppm. En particular es notable la diferencia para los núcleos aromáticos entre $\text{Ru}_2(\text{II,II})$ y $\text{Ru}_2(\text{II,III})$; esto pone de manifiesto que la técnica de RMN protónico es una excelente herramienta para determinar el estado de oxidación del Centro Bimetálico (y por lo tanto verificar si el complejo sintetizado es o no el buscado, como se explicó en la introducción de este capítulo, originalmente se buscaba sintetizar $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_4$).

Resta entonces extender este razonamiento a los complejos de cadena larga, que exhiben señales más anchas, como se puede ver en la Figura 5.12. La Tabla 5.4 resume los valores encontrados entonces:

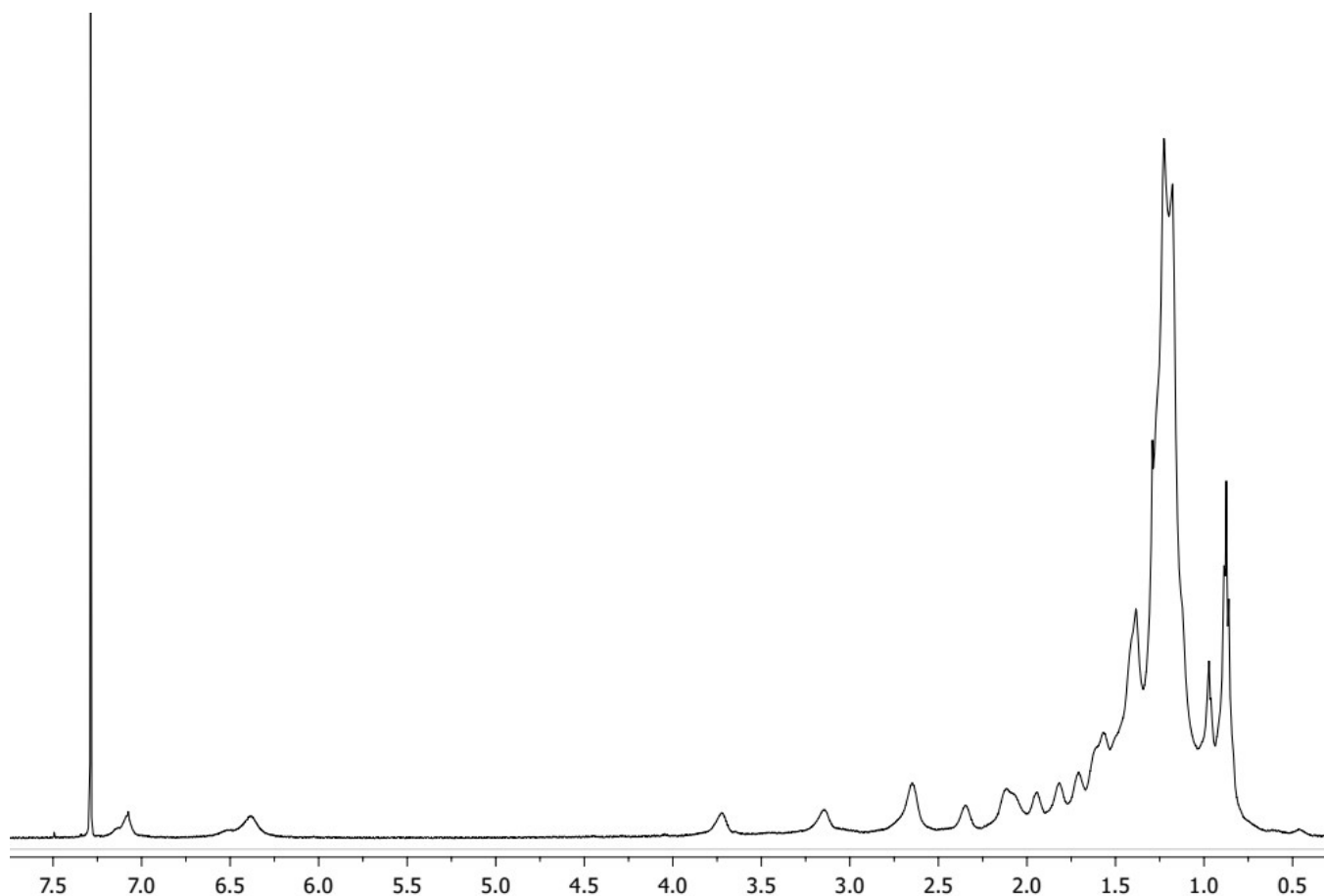


Figura 5.12. Espectro para $Ru_2(B3OC18)_5$ en cloroformo deuterado con gotas de metanol.

Las señales son anchas y las integraciones malas, como se vio en las secciones 3.6.4 y 4.3.4 para otros complejos paramagnéticos. En la Tabla 5.4 se resumen las señales más importantes para carboxilatos de cadena larga de esta serie homóloga, las señales para el carboxilato axial se encuentran en principio en zonas de Desplazamiento Químico menores a cero, pero solo se encontró evidencia de los protones aromáticos. Es posible que el resto de los núcleos entonces tenga señales que aparezcan mezcladas con las que aparecen en el rango “típico” de 0 – 15 ppm y expliquen los aparentes picos “espurios” en 3,21 y 2,70 ppm del espectro de la Figura 5.12 (En particular no se pudo obtener un espectro COSY que explique satisfactoriamente todas las señales para algún complejo de cadena larga de esta serie).

Asignación	B3OCnH		Ru ₂ (B3OCn) ₅	
	Integración	δ(ppm)	Integración	δ(ppm)
H aromáticos	2	7,31	8-10	29,37
CH ₂ α al grupo éter (meta)	4	4,03	16-18	6,34
CH ₂ β al grupo éter (meta)	4	1,79	16-18	2,25
CH ₂ α al grupo éter (para)	2	4,03	8-10	7,05
CH ₂ β al grupo éter (para)	2	1,79	8-10	3,38
CH ₂ γ al grupo éter	6	1,48	24-28	2,00
resto de CH ₂	6(n-4)	1,26	(24-28)(n-4)	1,00-1,75
CH ₃	9	0,88	36-40	0,89

Tabla 5.4. Comparación de las señales para el ligando libre B3OCn(δ_L) y el complejo Ru₂(B3OCn)₅(δ_C) correspondiente. Las Integraciones para los complejos presentan un rango por lo expuesto en el texto.

5.4) Estructura Cristalina del complejo Ru₂(B3OC2)₅

Por evaporación lenta de las aguas madres (metanol), se obtuvieron cristales aciculares de este complejo, que se pudieron analizar por DRX de monocristal. El “bulk” obtenido de la síntesis por otra parte se analizó por DRX de polvo, y se estudiaron ambas muestras para comparar. Las mediciones de DRX de Monocristal y la resolución de la estructura las realizó el Dr. Alejandro Funes, en el INQUIMAE.



Figura 5.13. Fotografía de los cristales aciculares obtenidos, de unos pocos milímetros de longitud.

Del análisis de la Estructura Cristalina hay dos moléculas de H₂O y una de Metanol por molécula de Complejo. El Análisis Elemental entonces debería dar un porcentaje de Carbono menor al del *bulk* (C: 53,3% H : 6,1% , ver Tabla 5.z). En la tabla 5.5 se encuentran los porcentajes obtenidos para una muestra de cristales (lavados y secados) vs. los calculados para la fórmula [Ru₂(B3OC2)₅(H₂O)].MeOH.H₂O:

Muestra	A.E. % (%)	
Obtenido	C: 50,7	H: 5,6
Calculado	C: 51,6	H: 6,1

Tabla 5.5. Análisis Elemental para Ru₂(B3OC2)₅ cristalino y bulk.

5.4.1) IR

El *Bulk* (un sólido pulverulento) fue secado en horno de vidrio a 50°C por 6 horas. Los cristales se “pescaron” de las aguas madres y se lavaron con MeOH (para eliminar restos de ácido butírico y/o B3OC2H), y se secaron al aire. Con cada muestra se hizo una pastilla de KBr, cuyos espectros se muestran superpuestos en la siguiente figura:

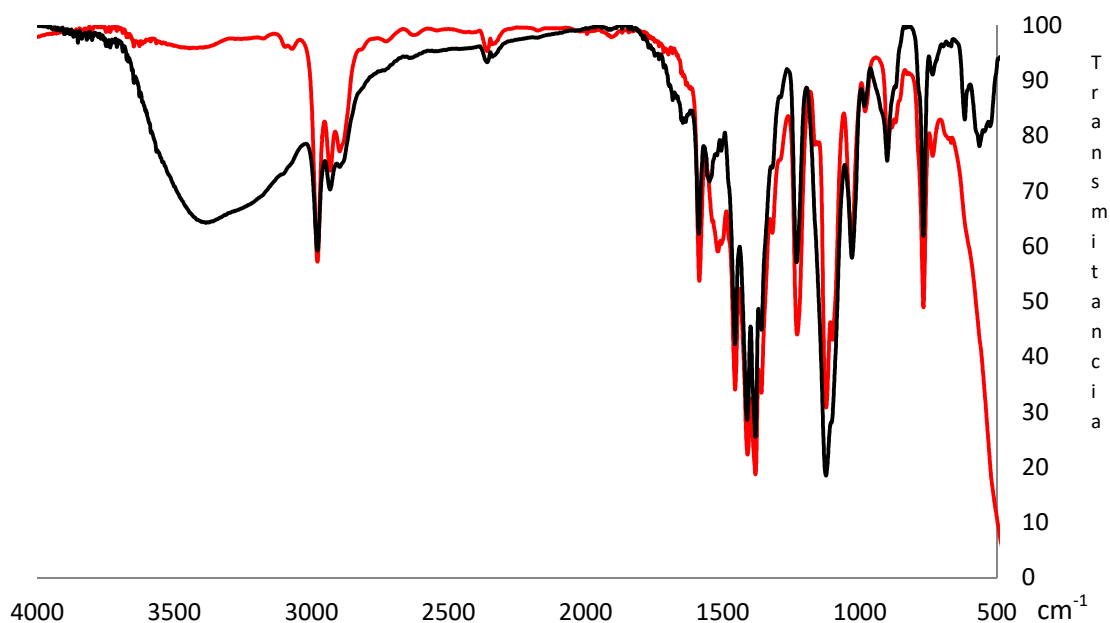


Figura 5.14. Comparación de espectros IR para el Bulk (rojo) y Cristales (negro) de Ru₂(B3OC2)₅ en pastilla de KBr.

Los espectros son muy similares, excepto la banda ancha alrededor de 3300 cm^{-1} , indicativa de H_2O y MeOH en los Cristales, que se encuentra coordinada al núcleo bimetálico. Además la banda en 1517 cm^{-1} (*stretching* del carboxilato axial) del complejo libre aparece corrida hacia 1539 cm^{-1} . Se aprecian además las bandas indicativas del núcleo bimetálico, en 1583 cm^{-1} en ambos casos.

5.4.2) Análisis Estructural

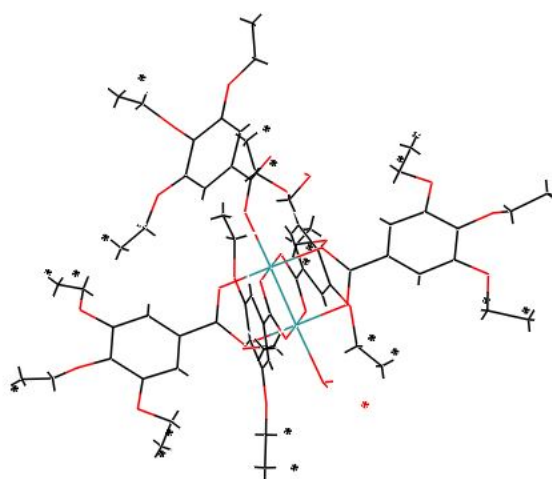


Figura 5.15. Estructura del complejo obtenida mediante el programa Mercury.

Los cristales son monoclinicos (grupo $P2_1/n$) con parámetros $a = 16,5902(6)\text{ Å}$; $b = 18,1209(5)\text{ Å}$; $c = 25,2038(10)\text{ Å}$; $\alpha = 90,0^\circ$; $\beta = 94,237(4)^\circ$; $\gamma = 90,0^\circ$. La celda unidad posee cuatro moléculas de complejo, y cada uno a su vez interactúa con dos moléculas de agua y una de metanol. El centro bimetálico presenta típicas distancias $\text{Ru-Ru} = 2,274\text{ Å}$ y $\text{Ru-O}_{\text{eq}} = 2,022\text{ Å}$; el anión axial coordina con $d(\text{Ru-O}_{\text{ax}}) = 2,187\text{ Å}$. La otra posición axial está ocupada por una molécula de agua, que participa de un complejo entramado de Puentes Hidrógeno: una molécula de Metanol actúa como aceptor del H_2O , y a la vez como donador al carboxilato axial de otro molécula [$d(\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\text{O}_{\text{MeOH}}) = 2.625\text{ Å}$]:

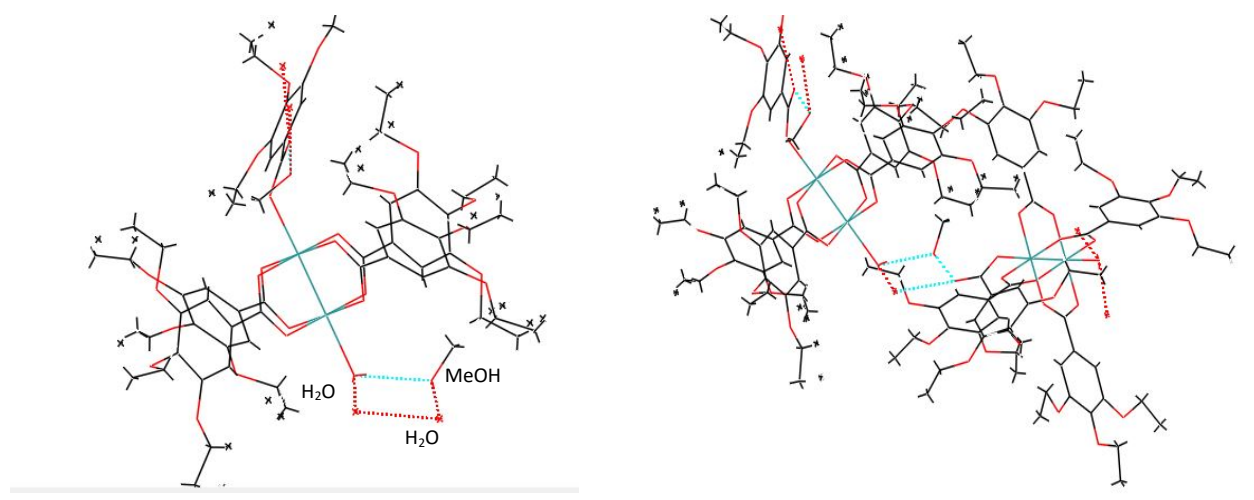


Figura 5.16. “Short contacts” del complejo mediante puentes Hidrógeno. Nótese la ausencia de interacciones laterales.

Estas interacciones Puentes Hidrógeno generan “cadenas” supramoleculares que se propagan a lo largo del eje **b**, sin presentar Stacking π entre anillos aromáticos de distintas hebras:

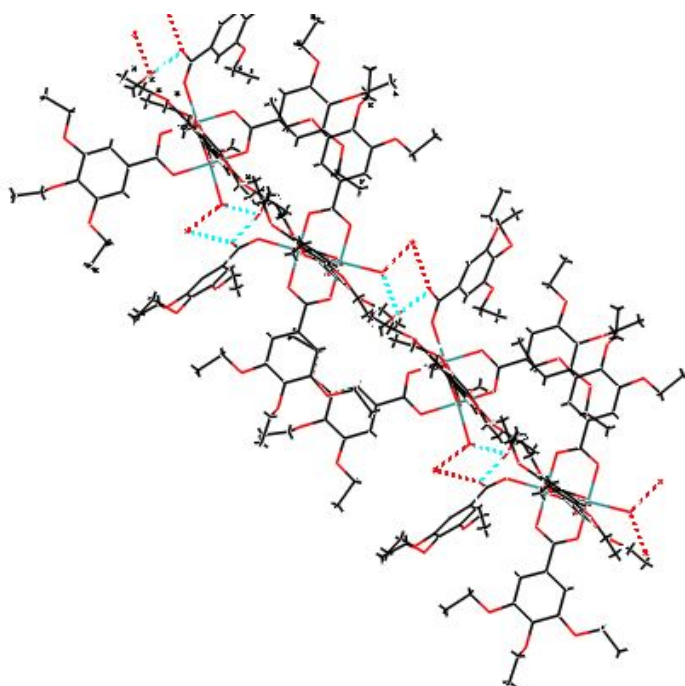


Figura 5.17. Ejemplo de encadenamiento desarrollándose a lo largo del eje **b**.

Finalmente, se comparó el difractograma de polvo para el *Bulk* con el predicho por el software *Mercury* para la estructura del monocristal:

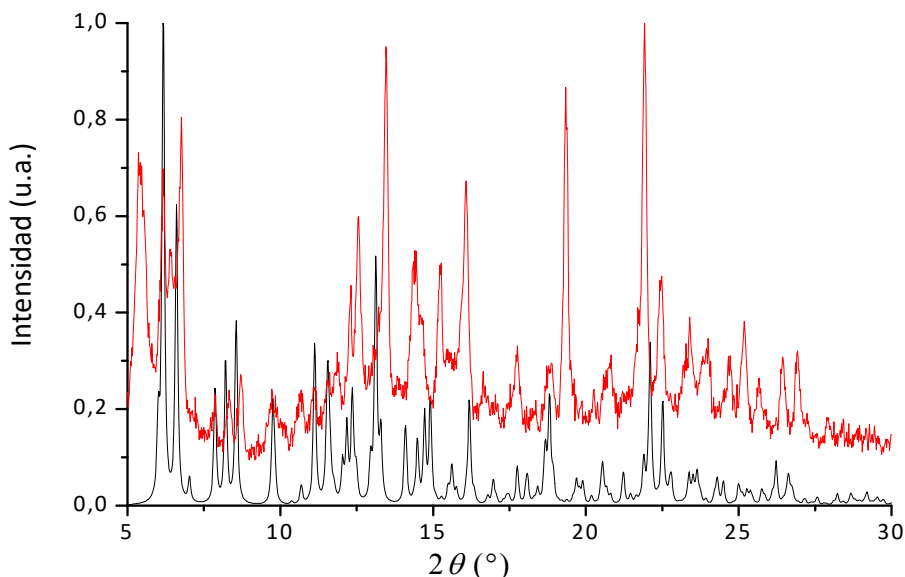


Figura 5.18. Comparación de difractogramas de Polvo para el Bulk (rojo) y Cristales (negro) de $\text{Ru}_2(\text{B3OC2})_5$. Escala normalizada.

Los Difractogramas son muy distintos, especialmente en la zona de ángulos bajos (2θ menor a 10). Esto apunta entonces a que el agua y metanol coordinados cumplen un rol fundamental en la estructura del cristal, como se esperaba. En el cristal no se encuentra la estructura polimérica mostrada en la figura 5.1, presente en las estructuras cristalinas de los complejos análogos $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_5^{15}$ y $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CPh})_5^{16}$, donde el ligando axial actúa como puente hacia otro centro bimetalico². Sin embargo, hay una estructura de “cadena” supramolecular provista por interacciones Puente Hidrógeno.

5.5) Magnetismo

Como se mencionó en la sección 5.1, la estructura electrónica del centro bimetalico posee 3 electrones desapareados, por lo que en principio podría haber interacciones entre centros metálicos puenteados (como ya se ha visto para diversos complejos de valencia mixta^{17,18,19,20}). Se midió el comportamiento magnético del complejo $\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_5$ en *bulk* utilizando un equipo SQUID Quantum Design MPMSXL7 con un campo de 1 Tesla entre 2 y 300 K. Este complejo tiene una transición en 335 K, por lo que en principio los datos registrados corresponden a una única fase, probablemente Cristalina. En la figura 5.19 se presentan los datos obtenidos con sus respectivos ajustes (Estas

mediciones y ajustes los realizó el Dr. Alejandro Funes en el Instituto de Fisico – Química, Universidad de Stuttgart, Alemania).

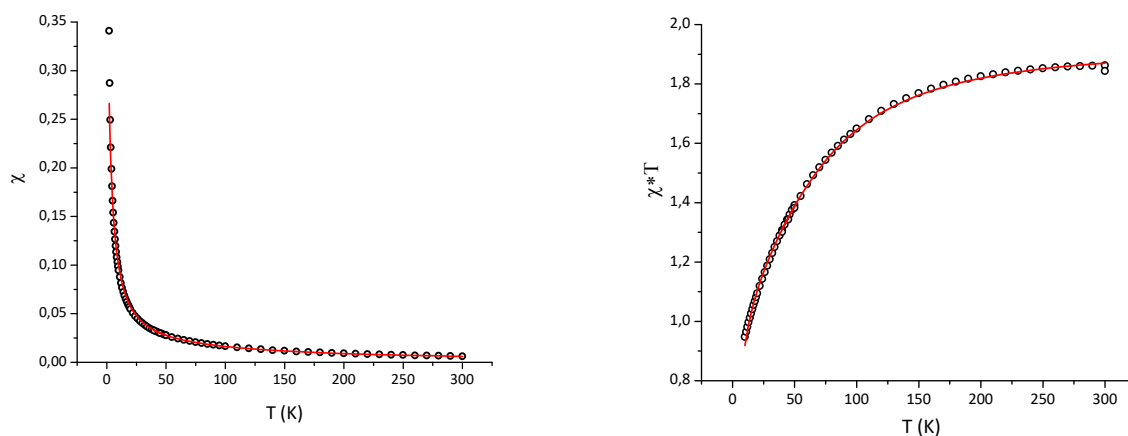


Figura 5.19. Curvas de χ y $\chi \cdot T$ en función de la temperatura para el complejo $\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_5$. Los círculos corresponden a los datos experimentales y la línea roja al ajuste.

El ajuste corresponde a una ecuación que describe el comportamiento magnético para los centros de spin $=3/2$ con desdoblamiento de Campo Nulo e interacciones Antiferromagnéticas(caracterizado por el parámetro zJ), que ya fue utilizado satisfactoriamente para explicar el comportamiento de otros carboxilatos bimetalicos de rutenio^{17,18,19,20}. La Tabla 5.6 resume los valores obtenidos para los parámetros más importantes:

g	2,03
$D \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	77,20
$zJ \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	-0,71

Tabla 5.6. Parámetros obtenidos del ajuste para $\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_5$.

El valor de **D** (Desdoblamiento de Campo Nulo) obtenido se encuentra dentro de los valores típicos^{20,21,22,23} para Carboxilatos de Ru₂(II,III), que oscilan entre 50 y 90 cm⁻¹. El carácter Antiferromagnético hallado sugiere que el quinto carboxilato (axial) efectivamente presenta un carácter de puente entre las unidades binucleares, como se representó en la figura 5.1. Esta hipótesis sobre la estructura se podría haber confirmado midiendo el comportamiento magnético del complejo [Ru₂(B3OC2)₅(H₂O)].MeOH.H₂O (descrito en la sección precedente); pero debido a la imposibilidad de obtener más tiempo para mediciones en algún equipo SQUID^a estos son los únicos datos registrados para esta serie de Complejos.

^a Durante el transcurso de esta tesis, tres equipos SQUID (dos en Alemania, uno en Argentina) a los que se intentó enviar muestras quedaron fuera de servicio.

5.6) Propiedades Cristal Líquido

Cada compuesto se analizó por DSC, MOLP, Difracción de Rayos X de polvo y/o SAXS para determinar la presencia de fases Cristal Líquida, su estructura y parámetros. Los datos estructurales y secuencia de fases se encuentran resumidos al final del capítulo, en la Tabla 5.12. Las medidas de SAXS se realizaron en el INIFTA en colaboración con el Dr. Cristián Huck – Iriart.

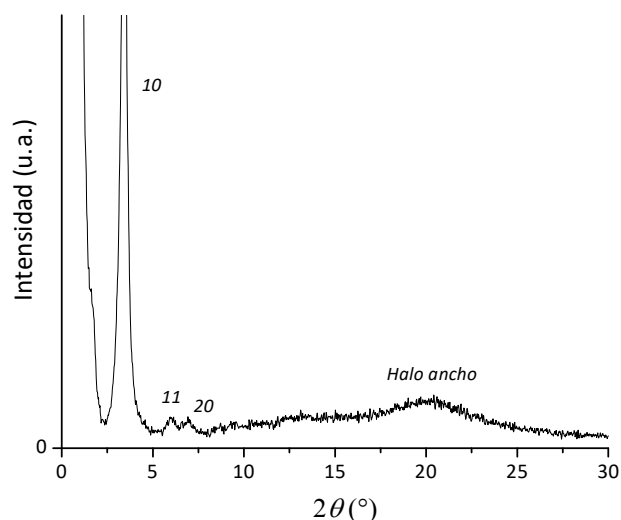
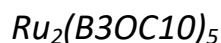


Figura 5.21. Fotografía MOLP a T_{amb} luego de calentar hasta isotrópico.

Figura 5.20. Difractograma para $Ru_2(B3OC10)_5$ a T_{amb} y Fotografía MOLP a esa temperatura luego de calentar hasta isotrópico.

Este complejo es un sólido pastoso a T_{amb} , que exhibe por DSC una única transición alrededor de $157^{\circ}C$ entre $25^{\circ}C$ y $200^{\circ}C$. Esta transición corresponde al paso a isotrópico, confirmado por MOLP. El DRX a T_{amb} muestra varios picos compatibles con una fase Columnar Hexagonal, y el Halo Ancho típico de las cadenas carbonadas “desordenadas”. La Fotografía de la Figura 5.21 corresponde a la textura registrada luego de calentar una muestra (virgen) hasta $200^{\circ}C$ aproximadamente y enfriar lentamente hasta T_{amb} . En base a todo esto, se concluye que este complejo presenta una Fase Cristal Líquido Columnar Hexagonal entre T_{amb} y $157^{\circ}C$.

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs} (\text{\AA})$	$d_{cal} (\text{\AA})$
10	3,4	26,0	26,0
11	5,8	15,3	15,0
20	6,6	13,5	14,0

Tabla 5.7. Indexación de picos y distancias correspondientes para $Ru_2(B3OC10)_5$ a T_{amb} .

$Ru_2(B3OC14)_5$

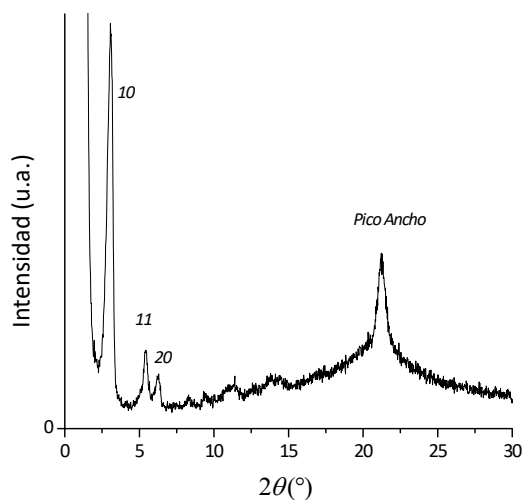


Figura 5.22. Difractograma para $Ru_2(B3OC14)_5$ a T_{amb} .

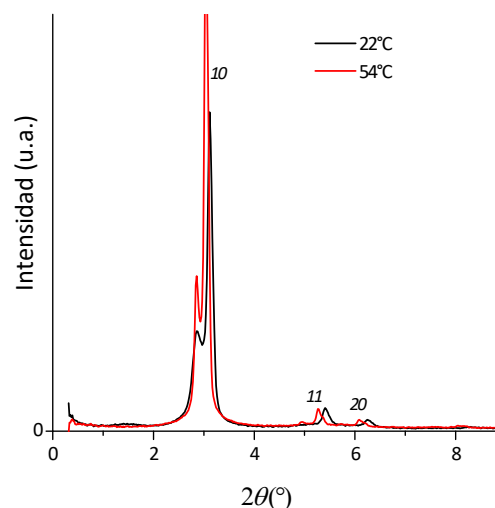


Figura 5.23. SAXS para $Ru_2(B3OC14)_5$ a 54°C y a T_{amb} .

Este complejo, pulverulento a T_{amb} , exhibe por DSC una única transición en 34°C entre T_{amb} y 200°C.: Una muestra vista por MOLP a T_{amb} entre polarizadores cruzados, exhibe puntos brillantes. Al calentar hasta aproximadamente 190°C y enfriar lentamente (30 – 40 minutos) hasta T_{amb} se desarrolla una buena textura (ver Figura 5.24). Por DRX a T_{amb} se obtiene un difractograma compatible con una fase Col_h pero que exhibe un pico agudo alrededor de $2\theta = 21^\circ$, indicativo de una fase Cristalina. El análisis por SAXS muestra tres picos en relación 1:√3:√4, con un pequeño corrimiento para las señales por encima de la temperatura de transición pero manteniendo la fase Col_h . Los valores reportados en la tabla corresponden al difractograma a 54°C.

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs}(\text{\AA})$	$d_{cal}(\text{\AA})$
10	3,0	29,0	29,0
11	5,3	16,8	16,8
20	6,1	14,5	14,5

Tabla 5.8. Indexación de picos y distancias correspondientes par $Ru_2(B3OC14)_5$ a 54°C.

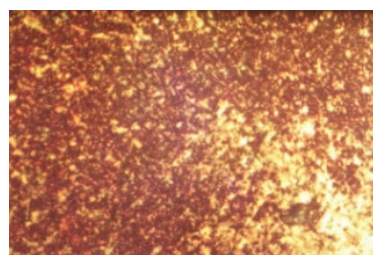


Figura 5.24. Fotografía MOLP luego de calentar hasta 190°C y enfriar hasta T_{amb} .

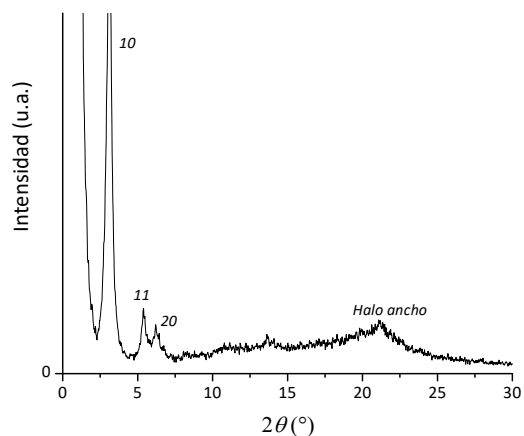
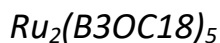


Figura 5.25. Difractograma para $Ru_2(B3OC18)_5$ a T_{amb} .

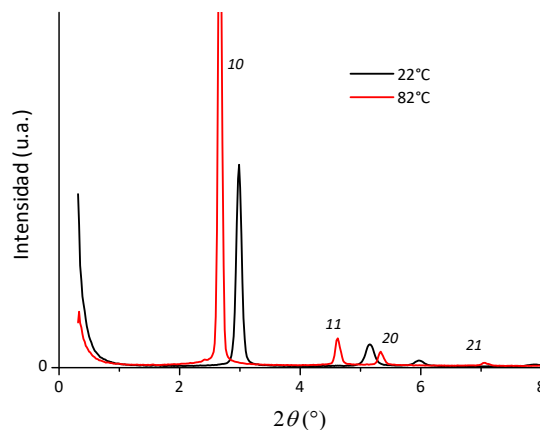


Figura 5.26. SAXS para $Ru_2(B3OC18)_5$ a $82^\circ C$ y a T_{amb} .

Este complejo es un sólido pulverulento a T_{amb} que exhibe dos transiciones: a $62^\circ C$ (por DSC) y $270^\circ C$ (esta última corresponde al paso a isotrópico, confirmado por MOLP). Visto entre polarizadores cruzados, a T_{amb} exhibe unos pocos puntos brillantes. Al calentar una muestra hasta su paso a isotrópico y luego enfriar lentamente (30 – 40 minutos) hasta T_{amb} se desarrolla una textura brillante (ver figura x). En el Difractograma a T_{amb} se ve una progresión de picos compatible con una fase Columnar Hexagonal. Por otra parte el Difractograma SAXS de la figura X muestra un ligero corrimiento de los picos a $82^\circ C$ respecto de T_{amb} . Esto indica la expansión de las distancias en estructura Columnar Hexagonal al pasar a la fase Cristal Líquido (ver tabla X) por encima de la $T_{transición}$ ($62^\circ C$):

hk	$2\theta(^{\circ})$	$d_{obs}(\text{\AA})$	$d_{cal}(\text{\AA})$
10	2,7	33,0	33,0
11	4,6	19,1	19,1
20	5,4	16,5	16,5
21	7,1	12,5	12,5

Tabla 5.9. Indexación de picos y distancias correspondientes para $Ru_2(B3OC18)_5$ a $82^\circ C$.

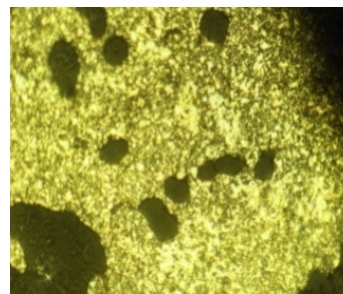


Figura 5.27. Fotografía MOLP a T_{amb} luego del tratamiento térmico.

5.7) Discusión de los resultados

En base a lo visto por DSC y MOLP, los complejos de esta serie homóloga presentan Fases Cristal Líquido de tipo Columnar Hexagonal. Como se explicó en la introducción de esta Tesis, una fase Columnar Hexagonal puede caracterizarse principalmente por dos parámetros: **S**, la superficie de la Celda Unidad, y **h**, su altura. La siguiente tabla resume los parámetros estructurales obtenidos de los difractogramas para los polímeros de coordinación de esta serie de complejos:

Compuesto	a (Å)	S(Å ²)
Ru ₂ (B3OC10) ₅	29,9	778
Ru ₂ (B3OC14) ₅	33,5	971
Ru ₂ (B3OC18) ₅	38,1	1260

Tabla 5.10. Parámetros estructurales más importantes de los complejo de la serie Ru₂(B3OCn)₅ que exhiben una fase ColH.

Con estos datos, se puede aplicar el modelo expuesto en la Introducción de esta tesis para explicar la organización de la mesofase. La Figura 5.28 presenta el gráfico de la superficie de la celda unidad “S” vs “n”:

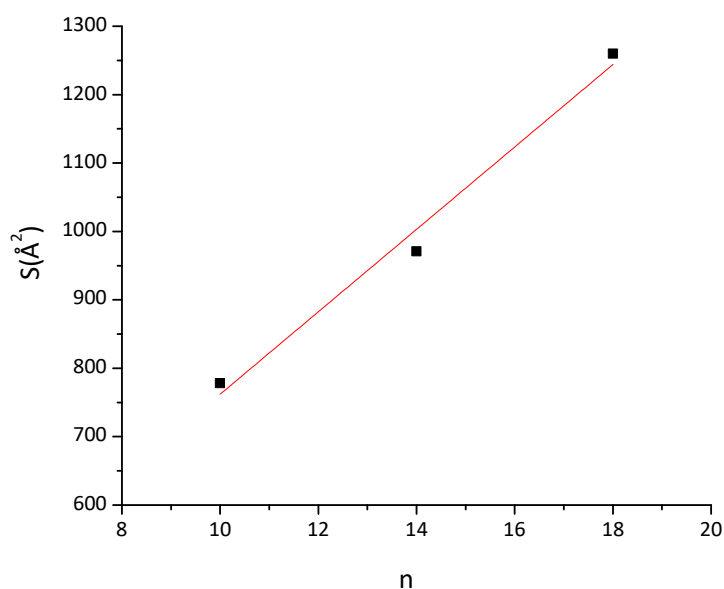


Figura 5.28. Gráfico de la Superficie de la Celda Unidad (S) vs Número de Carbonos en la cadena lateral (n) del ácido carboxílico B3OCn para los Complejos de la serie Ru₂(B3OCn)₅. Datos tomados a diferentes temperaturas.

El ajuste lineal obtenido es razonablemente bueno, con un valor de $R^2 = 0,987$. En la tabla 5.V se resumen los parámetros más importantes para los complejos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_5$, y para los complejos análogos con ligandos carboxílicos alifáticos $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}_n\text{H}_{2n-1})_5]$: Esta serie fue sintetizada y reportada previamente², los complejos exhiben mesofases de tipo ColH pero a temperaturas por encima de 140°C para toda longitud de cadena.

Parámetro	$\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_5$	$\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}_n\text{H}_{2n-1})_5$
Pendiente	60,3	72
Ordenada	159,5	60,0
$h / p(\text{\AA})$	6,6	4,8
R^2	0,987	0,999

Tabla 5.11 Parámetros estructurales para los pentacarboxilatos de $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ con Ligandos ecuatoriales Aromáticos y Alifáticos derivados de las respectivos ajustes lineales de S vs n . Tomado de la referencia n°2.

De esta regresión linear se obtiene un valor para la pendiente de $60,3 \pm 6,9$, por lo que el intervalo calculado para el parámetro h/p resulta $= 6,6 \pm 0,8 \text{ \AA}$. Este resultado parece pequeño comparado con la distancia esperada (alrededor de $9 \text{ \AA}$ aproximadamente²) para una configuración completamente extendida de un polímero $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_5$, y resulta en un valor de $p = 1,3$. Una posibilidad es que este polímero tenga una estructura en zig-zag, como los complejos con Ioduro estudiados en el capítulo 4 de esta tesis. Pero dado que con este valor de h el parámetro de Deformación φ (ver ecuación 4.1) arroja un valor entre 89° y 123° , esta opción no parece viable, ya que no hay evidencia de que este ángulo sea muy distinto de 180° .

En el caso de la serie de pentacarboxilatos alifáticos análoga $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}_n\text{H}_{2n-1})_5$, cuya distancia h se pudo medir directamente ($4,3 \text{ \AA}$), el valor de $p = 2$ resulta en una organización de la mesofase que consiste en columnas formadas por dos encadenamientos, cada uno con dos cadenas poliméricas interpenetradas como se esquematiza en la Figura 5.29:

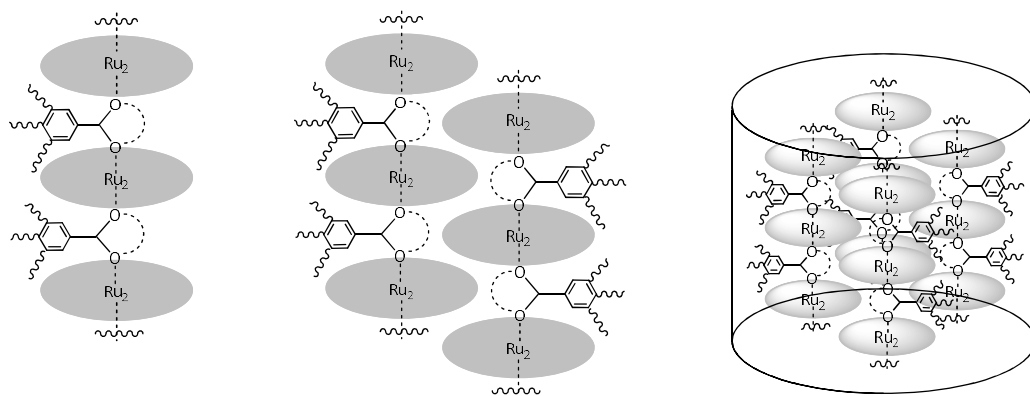


Figura 5.29. Esquema del arreglo estructural propuesto para pentacarboxilatos.

Finalmente, las columnas con cuatro encadenamientos poliméricos tienen un arreglo hexagonal, dando origen a la mesofase Columnar Hexagonal encontrada. Ante la ausencia de evidencia experimental de **h** para la serie estudiada en este capítulo y la incertidumbre de los datos registrados, no puede proponerse un modelo sólido para la organización supramolecular. Sin embargo, un arreglo similar al de la serie $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}_n\text{H}_{2n-1})_5$ parece ser el más factible para los complejos de fórmula $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_5$.

5.8) Conclusiones

Se pudo sintetizar y caracterizar una nueva serie de complejos con un Carboxilato como quinto ligando axial. Además se pudo estudiar sus propiedades Cristal Líquido, que coinciden con lo esperado: los complejos de cadena larga exhiben una fase Columnar Hexagonal. Las temperaturas de transición a la fase Cristal Líquido son bajas, para $n = 10$ desde T_{amb} incluso, cuando los complejos análogos con ligandos alifáticos solo presentan esta fases a altas temperaturas (por encima de 140°C).

Por otra parte, comparando con los complejos con Ioduro (capítulo 4), es notable que las temperaturas de transición hacia la fase CL son muy similares: a igual longitud de cadena del ligando ecuatorial, dos grados más para $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_5$ vs. $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{I}$. Para los complejos análogos con cloruro, de fórmula $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}$ y ya reportados, a igual longitud de cadena las temperaturas son cinco grados por debajo de las de $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_5$. De estos datos se concluye que los ligandos ecuatoriales de la serie B3OCn son el factor determinante para que estos complejos exhiban mesofases, con el ligando axial modulando la temperatura de transición.

5.9) Apéndice – Fases y Datos Estructurales

Compuesto	Secuencia de Fases y Mesomorfismo Temperaturas de Transición (°C)	Parámetros Estructurales					Parámetros de la Mesofase
		T (°C)	d_{med} (Å)	hk	Int	d_{calc} (Å)	
Ru ₂ (B3OC10) ₅	Col _h •157•I•302•Dec	T _{amb}	26,0	10	VS	26,0	a = 29,9 Å
			15,3	11	S	15,0	S = 778 Å ²
			13,5	20	S	14,0	
Ru ₂ (B3OC14) ₅	Cr•34•Col _h •230•I•304•Dec	54	29,0	10	VS	29,0	a = 33,5 Å
			16,8	11	S	16,8	S = 971 Å ²
			14,5	20	S	14,5	
Ru ₂ (B3OC18) ₅	Cr•62•Col _h •270•I•319•Dec	82	33,0	10	VS	33,0	a = 38,1 Å
			19,1	11	S	19,1	S = 1260 Å ²
			16,5	20	S	16,5	
			7,1	21	W	7,1	

Tabla 5.12. Resumen de las fases y parámetros más importantes para los compuestos estudiados en este capítulo. Las intensidades relativas de los picos se indican en inglés VS (muy alta), S (alta), M (media), W (baja), sh (hombro).

REFERENCIAS

1. Bonnet,L; Cukiernik, F.D.;Maldivi,P.;Giroud-Godquin,A.M.,Marchon, J.C. Chem. Mater. **1994**, 6, 31-38.
2. Cukiernik,F.D., Chaia, Z.; Giroud-Godquin, A.M.; Guillon, D.; Maldivi, P.. Chem. Mater., **1998**, 10, 83-91.
3. Maldivi, P. Tesis Doctoral, Universidad Joseph Fourier de Grenoble, Francia,**1989**.
4. Ishida,H; Handa,M;Mikuriya,M. Chemical Papers, **2010**, 64, 767-775.
5. Drago, R; Inorganic Chemistry, **1984**, 23, 4514-4518.
6. Welte,L; Gomez-Herrero,J; Zamora, F. ACS Nano, **2008**, vol 2, 10, 2051-2056.
7. Rusjan, M. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, **2003**.
8. Chaia, Z. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, **2002**.
9. Miskowski, V.; Loher, T.; Gray, H. Inorg Chem., **1987**, 26, 1098-1108.
10. Barral,M.C.; Jimenez-Aparicio,R; Urbanos, F.A., Polyhedron, **2005**, 24, 239-247.
11. Castro,M.A. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, **2010**.
12. Chisholm, M.; Christou, G.; Weseman, J; Woodruff, W. Inorg. Chem., **1996**, 35, 3643-3658.
13. Weseman, J; Chisholm, M, Inorg. Chem., **1997**, 36, 3258-3267.
14. Kuwahara,R; Kimizuka,N. J. Am. Chem.Soc., **2012**, 134, 1192-1199.
15. Cotton, F.A; Matusz, M.; Zhong, B. Inorg. Chem., **1988**, 27,4368.
16. Spohn, M.; Hiller,W. Z. Naturfosch B., **1986**, 41, 541-547.
17. Cukiernik, F.D.; Giroud, A. M.; Maldivi, P.; Marchon, J. C. Inorg. Chim. Acta, **1994**, 215, 203.
18. Cukiernik, F.D.; Luneau, D.; Marchon, J.C.; Maldivi, P. Inorg. Chem., **1998**, 37, 3698.
19. Chaia, Z.; Rusjan, M.; Castro, M. A.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Baggio, R.; Cukiernik, F. D. J. Mater. Chem., **2009**, 19, 4981-4991.
20. Beck, E.; Aquino, Licun, L.; Murphy, C.; M.S. Inorg. Chim. Acta, **1998**, 279, 121 - 125.
21. Barral, M.C.; Gonzales – Prieto, R.; Jimenez Aparicio, R.; Urbanos, F. Eur. J. Inor. Chem, **2003**, 2339 – 2347
22. Jimenez Aparicio, R.; Urbanos, F.; Arrieta, J.M. Inorg. Chem., **2001**, 40, 613 - 619.
23. Mikuriya, M.; Yoshioka, D.; Handa, M. Coord. Chem. Rev. **2006**, 25 , 2194 – 2111.

6. Extrusión de Fibras de Carboxilatos Bimetálicos: Caracterización y Conductividad

6.1) Conductividad Eléctrica

6.1.1) Introducción

Desde un punto de vista clásico, la **Conductividad** eléctrica de un material ordenado (metálico) puede pensarse como un “gas” de partículas cargadas (electrones) que se mueven acelerados por una diferencia de potencial aplicado. En este modelo, los electrones pierden Energía Cinética al “colisionar” con defectos de la estructura cristalina y/o los núcleos de iones que forman la red donde se mueven. Esta conductividad σ es una propiedad intensiva y puede definirse como el producto entre el número de los portadores de carga(n), la carga de cada uno de los portadores (e) y un coeficiente de movilidad de los portadores (μ):

$$\sigma = n * e * \mu$$

Ecuación 6.1. Conductividad microscópica “clásica” para un conductor eléctrico.

Esta ecuación puede aplicarse cualitativamente a distintos tipos de conductores, que pueden clasificarse en Metálicos, Semiconductores, o Aislantes. Para un conductor electrónico, la carga del electrón (e) es una constante pero μ y n pueden cambiar. La magnitud y signo del cambio de cada uno depende de la naturaleza y propiedades del material, por ejemplo un conductor metálico tiene un valor de n fijo, pero la movilidad de los electrones disminuye con el aumento de la temperatura.

Por otra parte, se puede definir la **Resistividad** de una muestra como la inversa de la Conductividad:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Ecuación 6.2. Relación entre Conductividad y Resistividad.

Este concepto es más intuitivo, y es una propiedad intensiva también. Sin embargo desde el punto de vista práctico, se mide la **Resistencia** de un material al paso de una corriente eléctrica, que es una

propiedad extensiva y depende de la geometría del material analizado. Si la sección de la muestra es uniforme, pueden relacionar la Resistencia y Resistividad de acuerdo a:

$$\rho = R * \frac{A}{l}$$

Ecuación 6.3. Relación entre Resistividad y Resistencia.

Donde **A** es la sección de la muestra de material conectado a la diferencia de potencial y **l** su longitud, **ρ** tiene entonces unidades de Ohm * m.

6.1.2) Polímeros Conductores

Si bien el tratamiento clásico es intuitivo, es poco práctico para describir la conductividad en compuestos de coordinación, o fenómenos como la Superconductividad. Por ejemplo un modelo cuántico permite plantear la formación de **bandas** para estudiar la conducción de un material. En el caso de un conductor unidimensional (un “cable”) dada la geometría adecuada a partir del HOMO y LUMO de un complejo (monómero), se podría generar una banda de conducción al polimerizar, como esquematiza la Figura 6.1. El *gap* de energía entre estos orbitales en un monómero u oligómero permite estimar cuan buena podría ser la conducción a lo largo del eje del polímero: cuanto menor es ese valor, en principio mejor la conductividad. Otra posibilidad es que haya conducción de tipo **hopping**, que requiere estados localizados debidos a impurezas, dopantes, y/o distorsiones de la red.

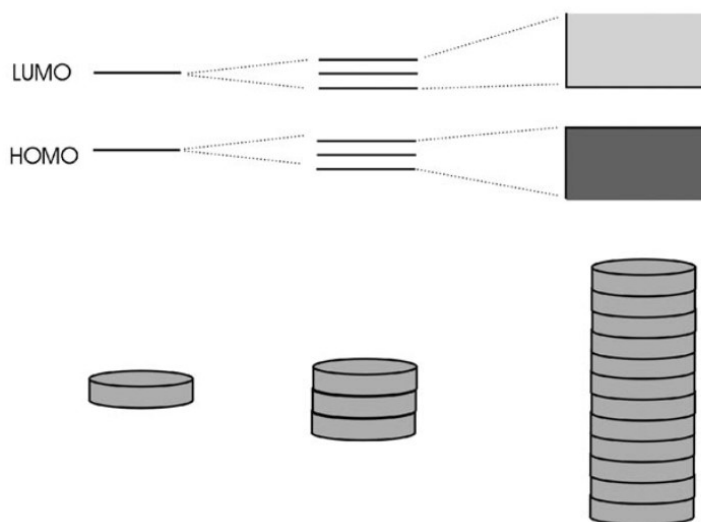


Figura 6.1. Formación de una banda a partir de una molécula hasta un polímero. Tomado de la referencia n°21.

En trabajos previos en nuestro grupo¹¹, se calculó por DFT que para el sistema formado por dos carboxilatos de Rutenio (II,II) puenteados Tetrazina, el valor del Gap HOMO - LUMO oscila entre 1,8 – 2,5 eV (según el funcional utilizado). La posibilidad de formación de Bandas de conducción se ve reforzada por los estudios del grupo de Abruña²⁰, que plantean la formación incipiente de bandas para un oligómero formado por apenas cuatro centros de Rutenio(II) puenteados entre sí por Tetrapiridilpirazina.

En líneas generales, si bien hay muchos reportes de conductividad en polímeros de coordinación unidimensionales del tipo MMX, son pocos para complejos de tipo paddlewheel salvo complejos de Platino. En su mayoría exhiben conductividad de tipo Semiconductor, aunque hay reportes de tipo Metálico. Más allá del modelo utilizado o del tipo de conductividad que exhiban estos materiales, la ecuación 6.3 sigue siendo válida desde el punto de vista macroscópico y será usada en la sección 6.4.

6.1.3) Cables Moleculares

Como se mencionó en la Sección 1.6, el objetivo de la presente tesis es estudiar la factibilidad de obtener Cables Moleculares a partir de Carboxilatos Bimetálicos. Para esto, hay ciertos **Requisitos** que debería cumplir el Material:

1. Formar Polímeros de Coordinación a partir de las unidades bimetálicas, mediante un ligando puente axial (L_{ax}).
2. Presentar comunicación entre los centros bimetálicos consecutivos a través del L_{ax} . (por ejemplo por delocalización electrónica, hopping, etc).
3. Tener la mayor estabilidad posible frente a Oxígeno, Luz, temperatura, etc.
4. Exhibir fases Cristal Líquido Columnares a Temperaturas lo suficientemente bajas como para permitir el ordenamiento unidimensional sin que se degrade.
5. Resultar efectivamente ordenado por el Tratamiento de Orientación.
6. Presentar conductividad macroscópica, en la dirección del tratamiento de orientación, lo que implica que se cumplan los puntos anteriores y que los dominios sean lo suficientemente grandes como para que no haya efectos de borde.

Parte del trabajo previo fue realizado en nuestro grupo, en particular el uso de ligandos ecuatoriales voluminosos para favorecer fases Cristal Líquido Columnar (ver sección 1.4). Para obtener dicho material además son necesarios los siguientes pasos (desde el punto de vista del trabajo de investigación a realizar):

1. Explorar cuales serían las mejores combinaciones Centro Bimetálico / Ligando Axial que potencialmente puedan presentar buena comunicación electrónica.
2. Preparar dichos polímeros, utilizando Ligando Ecuatoriales que promuevan la aparición de fases Cristal Líquido Columnar Hexagonal.
3. Explorar las propiedades Cristal Líquido de esos polímeros.
4. Obtener fibras de esos compuestos, desde la fase Cristal Líquido.
5. Verificar que las fibras estén orientadas a lo largo del eje del tratamiento, que debería ser el mismo que el del polímero ($M_2 - L_{ax} - M_2$).
6. Medir la conductividad a lo largo del eje del tratamiento.

Como se mencionó en la sección anterior, el primer punto fue explorado en nuestro grupo en el trabajo de Tesis de la Dra. Castro^{10,11}, mediante un estudio computacional para distintos Centros Bimetálicos y Ligandos Axiales. En particular, estos cálculos proponen que la mejor combinación es un carboxilato de $Ru_2(II,II)$ junto a Tetrazina, debido a la geometría lineal (ángulo $Ru_2 - Tz - Ru_2$ de 180°) y un diagrama de Orbitales Moleculares con un HOMO del centro metálico cercano en energía al LUMO del L_{ax} . Por este motivo, en el capítulo 3 de la presente tesis se sintetizaron dichos polímeros, se caracterizaron y se estudiaron sus propiedades Cristal Líquido (punto 2 y 3). En este capítulo se detallan los puntos 4 – 6: la construcción y puesta a punto de un dispositivo que nos permitió obtener fibras de sección uniforme, luego un estudio por SAXS / DRX para verificar que dichas fibras estén orientadas, y por último medidas de conductividad sobre las fibras. Finalmente, se presentan algunas conclusiones y perspectivas sobre los resultados obtenidos.

6.2) Extrusión de Fibras

6.2.1) Introducción

Si bien hay varias formas de obtener muestras de Cristales Líquidos orientadas, la mayoría concierne compuestos de tipo Nemático, como los utilizados para pantallas de dispositivos electrónicos: sobre un soporte inerte (vidrio generalmente) se deposita una película de polímero plástico que luego de un tratamiento mecánico actúa como capa orientadora. Si esta orientación se busca para medir propiedades físicas por ejemplo, se puede utilizar un campo eléctrico para alinear las moléculas, etc. Hay reportes también de formación de fibras microscópicas estudiadas por AFM en carboxilatos de Rutenio (II,III)⁹ y Platino⁸ cristalinos: esta técnica involucra disolver el polímero, sonicar la solución, y depositar microgotas sobre un sustrato apropiado. Esta técnica resulta inefectiva para los complejos estudiados en esta tesis dada su fácil oxidación en solución.

En el caso más general de una muestra macroscópica de polímeros de tipo **MMX**, es necesaria una orientación unidimensional a lo largo del eje del polímero de coordinación. En la literatura hay escasos reportes de este tipo de experimentos pero involucran tres técnicas principalmente: **electrospinning**, donde una muestra en solución es expelida por un campo eléctrico muy fuerte (miles de volts) formando una fibra continua y muy delgada; trefilado en caliente (**drawing**)¹⁶, que involucra estirar una muestra caliente en fase Cristal Líquido lenta y continuamente para obtener un filamento que se va enfriando a medida que se forma; y finalmente **extrusión**, que implica aplicar una presión alta (con una prensa o mediante un tornillo) y hacer pasar el material por una boquilla angosta, formando un hilo continuo (En particular Meltspining es un método de extrusión en caliente, donde la muestra se recolecta sobre una superficie fría, generalmente un cilindro que gira, como en la síntesis de Algodón de Azúcar).

Esta última técnica tiene ciertas ventajas: no requiere equipamiento muy costoso, se puede escalar para cantidades pequeñas (miligramos), permite calentar homogéneamente la muestra a distintas temperaturas (para llevar el complejo a la mesofase), se puede construir el equipo con un material inerte (acero inoxidable por ejemplo) que no requiere mantenimiento prácticamente, y no se necesita ningún manejo de equipo especializado ya que únicamente se carga el complejo y se aplica una presión. En particular Maldivi⁶ utilizó una extrusora comercial para obtener fibras de carboxilatos de Cobre, pero su costo resulta prohibitivo para un Carboxilato de Rutenio dada la masa que utilizan (del orden de 50 gramos). Si bien es ampliamente utilizada en la industria para obtener polímeros, metales, productos alimenticios, etc; dada la imposibilidad de comprar una extrusora comercial que opere con cantidades pequeñas de complejo, se encaró la construcción de un equipo adaptado a las necesidades de nuestros experimentos.

6.2.2) Microextrusora

Junto con el Dr. Ernesto Marceca (DQIAQF - INQUIMAE) se diseñó y construyó una extrusora formada por dos piezas cilíndricas de acero inoxidable y una boquilla hecha de bronce. Se decidió usar bronce para la salida de la extrusora para poder tornearse internamente esta pieza en forma cónica y dejarle una abertura de salida de 0,3 mm (experiencias previas en el grupo mostraron que fibras con diámetros mayores a 0,5 mm provocan sombras en los difractogramas debido a la autoabsorción del material). Se le agregó un módulo de temperatura (desmontable) que consiste en una camisa calefactora y una termocupla PT100 conectadas a un controlador de temperatura industrial DHACEL DH101C como se puede ver en las fotografías de las Figuras 6.2 y 6.3:



Figura 6.2. Foto de la microextrusora y termocupla.

Para obtener una fibra, se cargó la microextrusora con aproximadamente 30 miligramos de complejo, y se dejó termostatar por encima de la Temperatura de Transición a la fase Cristal Líquido por una hora. De esta forma se aseguró que toda la muestra se encuentre en fase Cristal Líquido, luego de lo cual se dejó enfriar lentamente. La Tabla 6.1 reúne las condiciones de extrusión de cada complejo en particular, en la mayoría de los casos la fibra se obtuvo a T_{amb} ya que los complejos resultaron demasiado fluidos a temperaturas más altas.



Figura 6.3. Fotografía de la microextrusora, camisa de temperatura y módulo de Control.

Complejo	T _{trans} (°C)	T _{tratamiento} (°C)	T _{extrusión} (°C)	Longitud (mm)
Ru ₂ (B3OC8) ₄ Cl	<T _{amb}	T _{amb}	T _{amb}	70
Ru ₂ (B3OC8) ₄ Cl	<T _{amb}	55	55	30
Ru ₂ (B3OC14) ₄	38	62	T _{amb}	60
Ru ₂ (B3OC14) ₄ Tz	69	73	T _{amb}	20

Tabla 6.1. Datos para cada una de las fibras obtenidas.

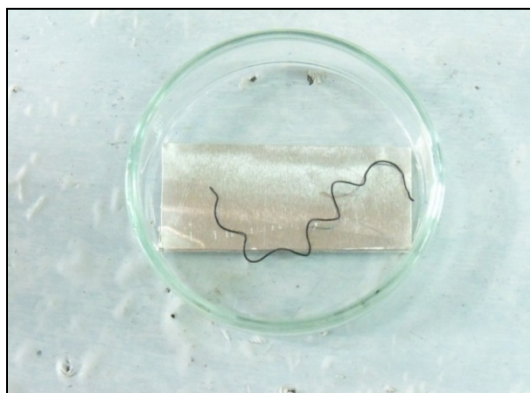


Figura 6.4. Fotografía de la fibra extruída de Ru₂(B3OC8)₄Cl.

6.2.3) Medidas de DRX

Mediante un equipo de Difracción de Rayos X o SAXS (equipados con un detector bidimensional de tipo CCD) se pudo obtener información sobre la orientación y orden de las fibras obtenidas mediante extrusión. Las primeras mediciones (correspondientes a **Ru₂(B3OC8)₄Cl**, para poner a punto la técnica de extrusión y verificar la orientación) se realizaron en colaboración con el Dr. Daniel Vega en el Difractómetro de Monocristal del INQUIMAE. Dado que este equipo estuvo fuera de funcionamiento **13 meses**, las siguientes mediciones se realizaron en el SAXS del INIFTA junto al Dr. Lisandro Giovanetti.

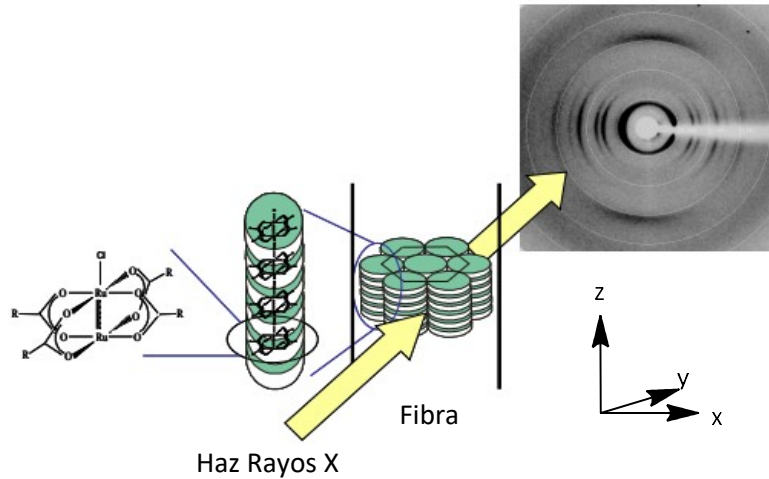


Figura 6.5. Esquema del estudio de una fibra de un polímero con fase Col_h mediante Rayos X, orientada a lo largo del eje Z.

En el caso particular de una muestra en fase Columnar Hexagonal, alineados perpendiculares al ecuador del difractograma aparecen las señales para el ordenamiento en el plano XY (sección 1.5.2), con la progresión característica $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{9}$. Paralelos al ecuador (perpendiculares al meridiano) se espera la señal para h , la distancia de repetición intracolumnar en el eje Z. Por otra parte, aparece un halo ancho y difuso correspondiente a las cadenas carbonadas, a distancias más pequeñas ($4.5 \text{ \AA}$ aproximadamente). Una muestra sin orientación preferencial (completamente desordenada) mostraría un difractograma con círculos concéntricos mientras que una perfectamente ordenada exhibiría puntos a lo largo del ecuador de la imagen. La Figura 6.6 esquematiza posibles resultados para la imagen obtenida en un Difractograma con detector bidimensional.

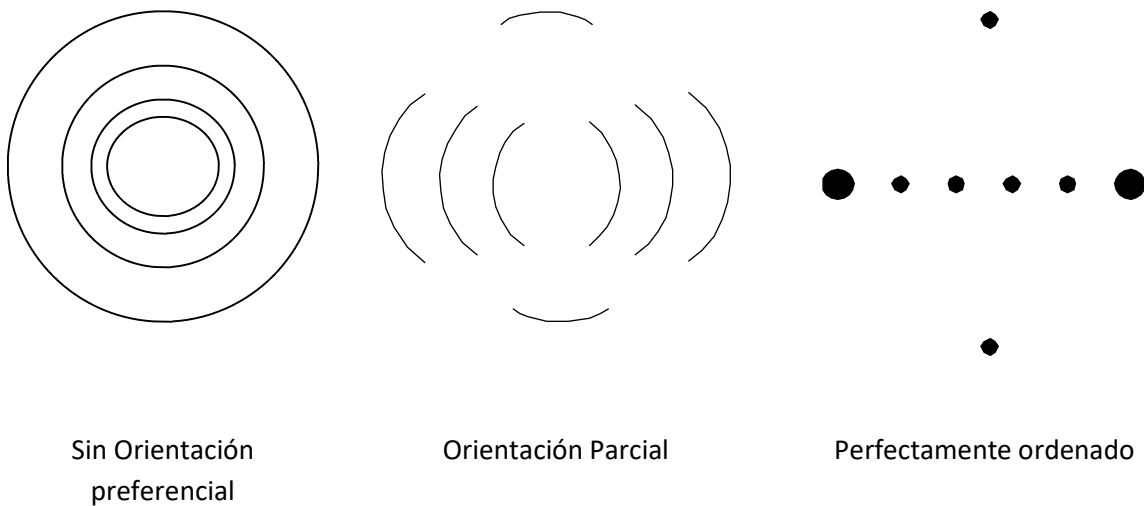
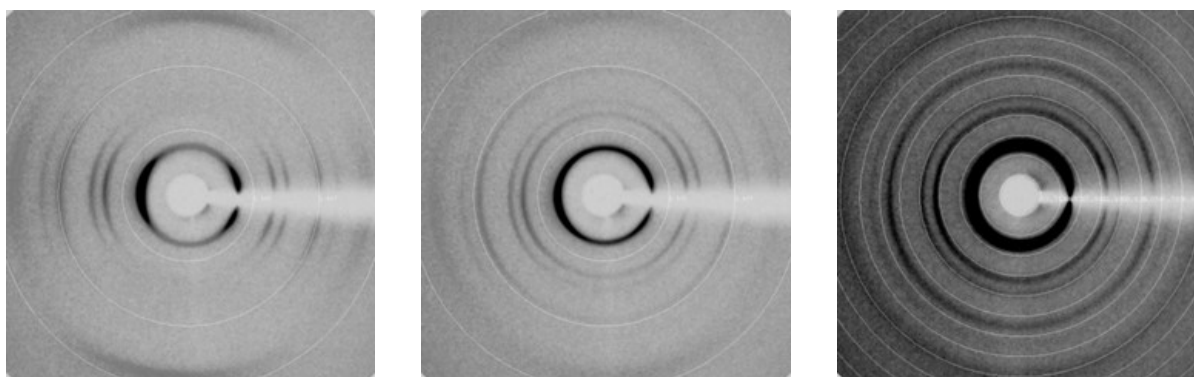


Figura 6.6. Esquema de los posibles arreglos de señales registradas en un difractograma para muestras con distintos grados de orientación. Dirección de la fibra perpendicular al haz, orientada a lo largo del eje Z.

Se extruyeron fibras con el equipo fabricado y se cortaron aproximadamente 2 mm de cada una con un escalpelo. Se montó este segmento sobre un *holder* especial (DRX) o en un capilar de Lindemann (SAXS), y se enfocó el haz sobre el centro de la fibra para evitar “efectos de borde” producto del corte de la fibra. Este método se puso a punto utilizando el complejo $\text{Ru}_2(\text{B3OC8})_4\text{Cl}$, sintetizado por la técnica reportada y ya caracterizado por la Dra. Zulema Chaia en nuestro grupo(ver sección siguiente).

6.2.2.1) $\text{Ru}_2(\text{B3OC8})_4\text{Cl}$

Este complejo exhibe una fase Columnar Hexagonal entre -90°C y 290°C , ya estudiada por Difracción de Rayos X de polvos y reportada⁵. Además de las dos fibras indicadas en la Tabla 6.1, se enrolló una porción del complejo con una espátula hasta obtener un cilindro de aproximadamente 2 mm de diámetro a fin de verificar si la orientación proviene de la extrusión o simplemente es propia del complejo. La Figura 6.7 muestra los difractogramas obtenidos para cada una de las muestras:



1. Extrusión a T_{amb}

2. Extrusión a $T = 55^\circ\text{C}$

3. Sin extruir a T_{amb}

Figura 6.7. Difractogramas para fibras obtenidas en distintas condiciones.

En los difractogramas exhibidos se puede ver la contribución fundamental de la extrusora al orientar la muestra a escala macroscópica. La muestra N°3 consiste en el complejo enrollado “a mano” y montado para medir en el Difractómetro. Se obtienen círculos concéntricos, lo que indica que la muestra no posee ningún orden preferencial. La muestra N°1 en cambio muestra una serie de arcos, indicativos de orden parcial o preferencial: las columnas de los encadenamientos poliméricos, paralelas al meridiano del difractograma. Por otra parte de la imagen N°2 se puede inferir que temperaturas por encima de la $T_{\text{transición}}$ hacia la mesofase desordenan la muestra, si bien facilitan la extrusión de la fibra.

Más allá de la comparación cualitativa, es necesario un parámetro que permita cuantificar el grado de orientación de cada fibra. Cada difractograma de la Figura 6.7 presenta un valor de gris (intensidad) en el plano XY del detector, describiendo los arcos vistos. Otra forma de parametrizar las imágenes obtenidas es mediante coordenadas polares: un valor de intensidad para cada ángulo Φ entre 0 y 360°, para un radio fijo. Esto permite, para cada plano de difracción (radio fijo) analizar qué tan concentrada está la señal sobre el ecuador del difractograma. Se obtiene entonces un perfil de **Intensidad Vs. Φ** que puede ajustarse mediante una gaussiana: el ancho del pico a media altura (**FWMH**) es un buen indicador de cuan ordenada está la fibra. El primer orden de difracción (plano 10 de la fase Col_h), se encuentra en todos los casos saturado, además de encontrarse cerca del colimador del haz lo que produce un efecto de “sombra” sobre el detector. Por este motivo, se utilizó para este análisis el 2° orden de difracción, en la Figura 6.8 se muestra el ajuste obtenido mediante el software Origin Pro: se obtuvo un valor de FWMH de 35,4° en Φ .

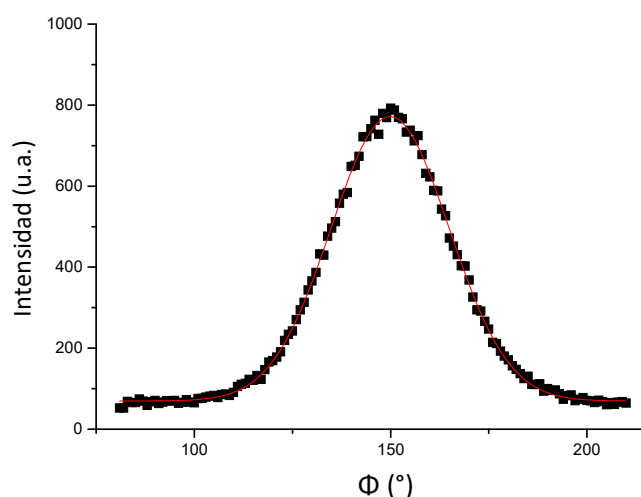


Figura 6.8 Ajuste Gaussiano para el segundo orden de difracción del difractograma n°1 de la Figura 6.7.

6.2.2.2) $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4$

Este complejo se midió tanto por DRX (T_{amb}) como por SAXS. Ambos estudios confirman que la fibra obtenida presenta un alto grado de orientación, como puede verse en la Figuras 6.9 y 6.10:

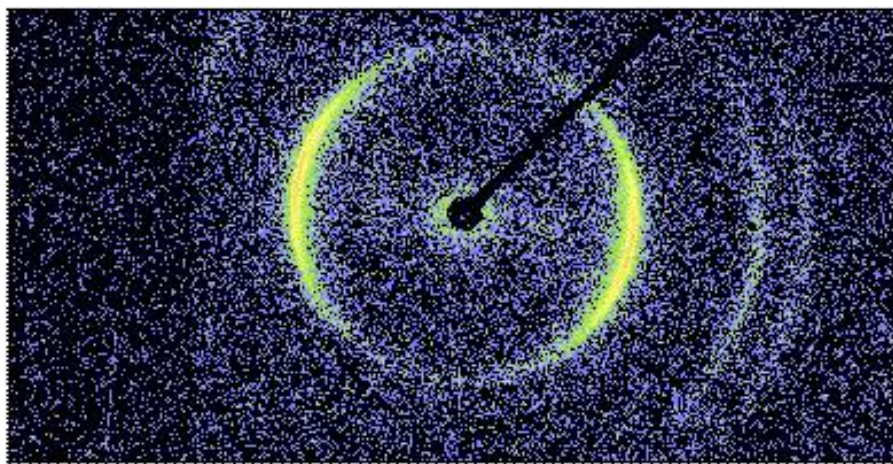


Figura 6.9. Difractograma SAXS a T_{amb} para $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4$.

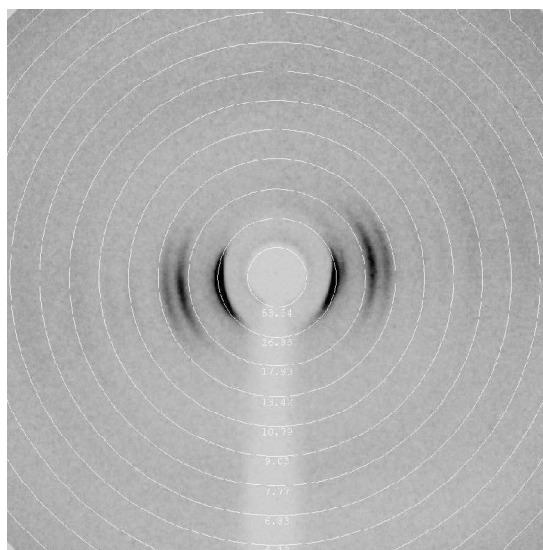


Figura 6.10. Difractograma a T_{amb} para $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4$.

En el caso de la Figura 6.10, no hay evidencias ni de h ni de las cadenas carbonadas desordenadas, que deberían aparecer alrededor de $4,5 \text{ \AA}$ ya que por la distancia al detector solo se llega hasta $6 \text{ \AA}$

aproximadamente. Por otra parte por SAXS se pudo medir la fibra a distintas temperaturas, los resultados del FWHM se resumen en la Tabla 6.2.

Temperatura (°C)	FWMH (°)
T_{amb}	46,1
70	44,5
100	40,8
T_{amb} luego del tratamiento	40,5

Tabla 6.2. Ancho de Pico a Media Altura (FWMH) para $Ru_2(B3OC14)_4$ a distintas temperaturas.

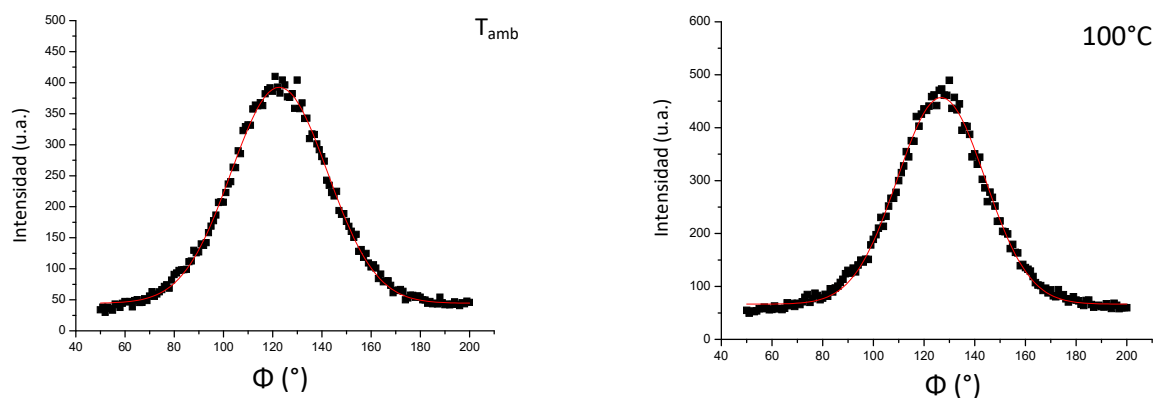


Figura 6.11. Ajuste Gaussiano para el segundo orden de difracción de los difractogramas SAXS para $Ru_2(B3OC14)_4$ a distinta temperatura

De los datos de la Tabla 6.2, el FWHM a T_{amb} corresponde al primer tratamiento de extrusión, mientras que a 70°C y 100° el valor de este parámetro se reduce. Esto indica que la fibra extruída se encuentra más ordenada luego de un tratamiento térmico. Una posible interpretación es que una vez obtenida la fibra, los dominios quedan “fijos” a T_{amb} , y al calentar pueden reordenarse sin perder la estructura macroscópica de la fibra.

6.2.2.3) $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{Tz}$

Este complejo se midió tanto por SAXS como DRX a T_{amb} pero no se encontró orden preferencial en esta fibra. En la Figura 6.12 y Figura 6.13 no aparecen los arcos esperados, sin embargo en las fibras anteriores el primer orden de difracción se vio saturado. Dado que la fase Columnar Rectangular solo exhibe un pico, es imposible verificar si la fibra está parcialmente orientada. El DRX de la figura 6.13 se midió en el INQUIMAE con el Dr. Sebastián Suarez.

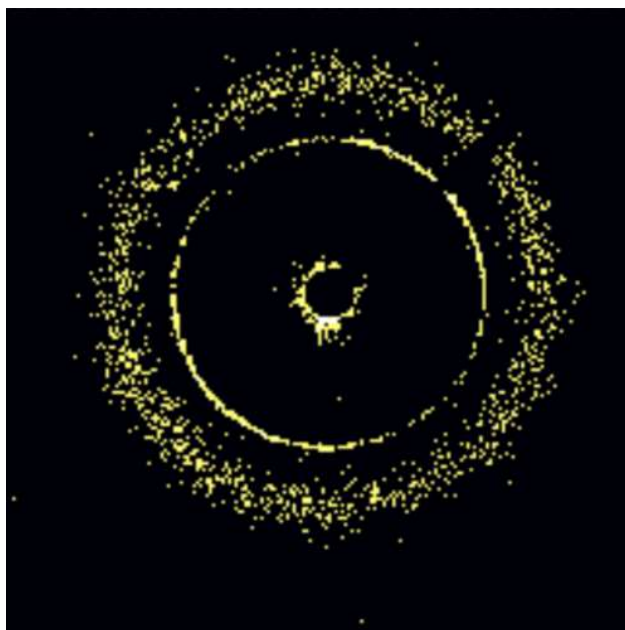


Figura 6.12. Difractograma SAXS a T_{amb} para de $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{Tz}$ en un capilar de Lindeman.

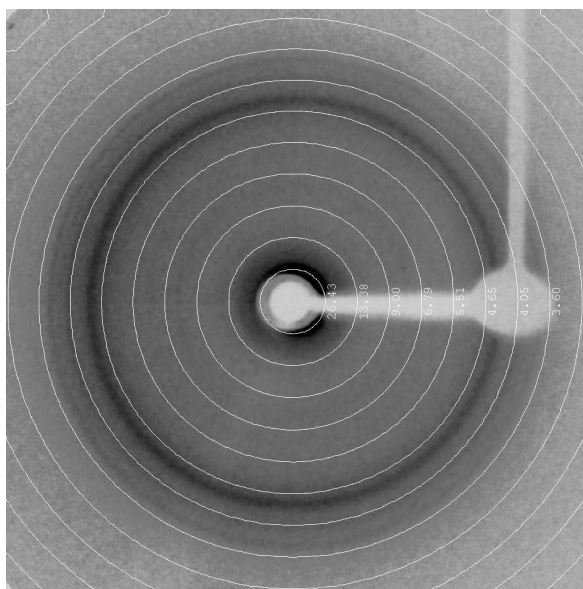


Figura 6.13. Difractograma a T_{amb} para de $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{Tz}$.

6.3) Medidas de Conductividad

6.3.1) Bulk

Por **bulk** se entiende una muestra de complejo sin ningún tratamiento que imponga una orientación preferencial, es decir con dominios desordenados, por lo que se mide una conductividad promediada por todas las orientaciones posibles dada principalmente por los bordes de grano. En todos los casos se utilizó para medir la conductividad de complejos representativos de cada serie homóloga un dispositivo que produce discos compactos de diámetro fijo (3 mm) y altura medible con calibre digital. Consiste en un cuerpo cilíndrico hueco torneado en Teflón donde se coloca la muestra, y dos tornillos de bronce como se puede ver en la fotografía de la Figura 6.14. Estas mediciones se realizaron en el INQUIMAE con la ayuda de la Dra. Soledad Antonel:



Figura 6.14. Dispositivo para medir conductividad (desarmado).

Aproximadamente 10 a 15 miligramos de complejo se pusieron en el hueco del cuerpo de teflón y se comprimieron con las piezas de bronce, además se colocó una pesa estándar de 500g para comprimir y asegurar un buen contacto. Se conectaron los electrodos a las terminales (tornillos) del dispositivo y mediante un equipo Teq04 se aplicó una diferencia de potencial para obtener una corriente determinada (del orden del microampere). Para cada muestra se obtiene una serie de puntos de **I vs V**, que se promedia para obtener un valor de **Resistencia**. Los resultados obtenidos se resumen a continuación en la Tabla 6.3.

Complejo	h (mm)	Tipo	Conductividad (Ohm * m)
$\text{Ru}_2(\text{AcO})_4\text{Cl}$	3,0	Conductor	356
$\text{Ru}_2(\text{AcO})_4\text{I}$	2,0	Aislante	-
$\text{Ru}_2(\text{B3OC8})_4\text{Cl}$	1,9	Aislante	-
$\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4\text{I}$	2,2	Aislante	-
$\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_5$	1,0	Aislante	-
$\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_5$	1,7	Aislante	-
$\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4$	0,6	Aislante	-
$\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{Tz}$	0,3	Aislante	-

Tabla 6.3 Conductividad de complejos en Bulk, corrientes aplicadas entre 0,01 – 0,1 μA , diámetro de la pastilla 3 mm en todos los casos.

Todos los complejos en *bulk* exhibieron una resistencia por encima del límite de detección del equipo utilizado (del orden de $100 \cdot 10^6 \Omega$) por lo que en estas condiciones se los considera aislantes, excepto el complejo $\text{Ru}_2(\text{AcO})_4\text{Cl}$. Este complejo es cristalino a T_{amb} , exhibiendo una estructura de zig- zag (ver figura 4.1 de la presente tesis) y no hay reportes previos de valores de conductividad. Este comportamiento resultó llamativo ya que no se esperaba⁷, por no ser el Cloruro un ligando puente que favorezca la deslocalización electrónica; no se descarta una posible contaminación con impurezas iónicas de la síntesis.

6.3.2) Fibras

De cada fibra extruída se cortó un segmento de unos pocos milímetros y se pegó en un *setup* especial que permitiera medir la conductividad fácilmente. En la fotografía de la Figura 6.15 se pueden ver los segmentos de las fibras con sus extremos pegados sobre film de aluminio, a través de una pintura conductora de carbono, sobre un soporte hecho con un portaobjetos de microscopio. Este pegamento conductor, una vez curado (alrededor de 48 horas), presentó una resistencia de aproximadamente 100

ohms en los dispositivos armados. Este valor es relativamente alto, y se debió a que fue necesaria una gran cantidad de material para sujetar las fibras. Sin embargo, son valores mucho más pequeños que los medidos para la Resistencia total de las muestras.



Figura 6.15. Fibras montadas y listas para ser medidas.

Se estudiaron las siguientes fibras mediante el mismo equipo Teq04 conectado con 3 electrodos (Trabajo, Referencia, Circuito). Para cada una se midió una Resistencia total, y se utilizó la ecuación 6.3 para calcular la Resistividad:

6.3.2.1) $\text{Ru}_2(\text{B3OC8})_4\text{Cl}$

Se cortó un segmento de 5,3 mm aproximadamente de la fibra extruída a T_{amb} , que presentó el mayor grado de ordenamiento (ver Figura 6.7). Esta muestra resultó aislante, con una Resistencia por encima de 100 megaohms.

6.3.2.2) $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4$

Un segmento de 4,3 mm de fibra se pegó sobre el soporte de vidrio y aluminio como se puede ver en la fotografía de la Figura 6.16:



Figura 6.16. Fibra del complejo $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4$ montada para ser medida.

Conectando los electrodos vía conectores “cocodrilo” al film de aluminio, se pasaron corrientes bajas (del orden de 0,01 microampere). Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 6.4.

Longitud (m)	$4,3 * 10^{-3}$
Diámetro (m)	$3,0 * 10^{-4}$
Sección (m^2)	$7,1 * 10^{-8}$
Resistencia (Ohm)	$38,0 * 10^7$
Resistividad ($\text{Ohm} \cdot \text{m}$)	$6,3 * 10^3$
Conductividad (Siemens/m)	$1,6 * 10^{-4}$

Tabla 6.4. Parámetros medidos para la fibra de $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4$ extruida a T_{amb} .

La conductividad para esta fibra resultó entonces de 10^3 ohms por metro: un material aislante tiene resistividad del orden de 10^{11} ohms por metro en general. Este valor contrasta con el obtenido para el *bulk*, que resultó aislante.

6.3.2.3) $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{Tz}$

Un segmento de aproximadamente 5 mm de esta fibra se montó con pintura conductora sobre aluminio como se puede ver en la fotografía de la Figura 6.15.

Longitud (m)	$5,0 * 10^{-3}$
Diámetro (m)	$3,0 * 10^{-4}$
Sección (m^2)	$7,1 * 10^{-8}$
Resistencia (Ohm)	$1,8 * 10^5$
Resistividad ($\text{Ohm} * \text{m}$)	2,5
Conductividad (Siemens/m)	0,4

Tabla 6.5. Parámetros medidos para la fibra de $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{Tz}$ extruída a T_{amb} .

La conductividad de esta fibra resultó entonces del orden de 0,4 Siemens/m; comparativamente el Silicio⁸ (sin dopar) tiene una conductividad de aproximadamente $1 * 10^{-1}$ Siemens/m a T_{amb} .

6.4) Discusión de los resultados

6.4.1) Orientación

De los resultados obtenidos en la sección 6.2), se puede ver a partir de los difractogramas que la Microextrusora efectivamente logra una orientación preferencial de la muestra macroscópica para dos de los tres complejos estudiados. En el caso del polímero $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{Tz}$, es dudosa la presencia o no de Orientación ya que el primer orden de difracción exhibe un círculo en vez de arcos, pero se encuentra saturado como en las otras dos muestras. Al no haber otro pico en una fase ColR de tipo P2/a, es imposible determinar esto, pero por otra parte se verifica que la fase Cristal Liquido efectivamente permanece a T_{amb} luego del tratamiento térmico. Es importante destacar también que cada fibra está compuesta por varias hebras, a su vez cada formada por varios encadenamientos poliméricos. Otra conclusión interesante es que la orientación obtenida es mejor cuando la $T_{\text{extrusión}}$ es más distante de la Temperatura de paso a Isotrópico.

Finalmente, este método resultó eficiente para obtener muestras orientadas ya que se puede obtener una fibra orientada de varios centímetros en unas pocas horas (carga de la extrusora, tratamiento térmico y termoestabilizado, extrusión) en vez de tener que cristalizar un complejo, que suele ser una tarea tediosa y difícil.

6.4.2) Conductividad

De la sección 6.3) resulta que la mayoría de los complejos estudiados en **bulk** son aislantes, sin embargo esto contrasta con las tres fibras medidas: aunque $\text{Ru}_2(\text{B3OC8})_4\text{Cl}$ resultó aislante, $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4$ y $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{Tz}$ poseen conductividades pequeñas pero no despreciables. Aquí hay dos conclusiones importantes: la primera es que comparando Bulk vs Fibra, es notable que el tratamiento de orientación efectivamente es lo que permite medir una conductividad no nula. La segunda es que la conductividad del polímero es 3 órdenes de magnitud más grande que para el complejo de partida ($0,4$ vs $1,6 * 10^{-4}$ Si/m). Si bien estos valores distan de las conductividades típicas de conductores metálicos (del orden de 10^7 Si/m) son similares a los registrados para semiconductores como Silicio, y del orden de los mejores conductores reportados, como se puede ver en la Tabla 6.6.

Complejo	Conductividad (Si * m)	Tipo	N° Referencia
$\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-R})_4\text{Cl}$	$0,3 - 3,0 * 10^{-6}$	Semiconductor (300 -400K)	1
$\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-R})_4\text{Br}$	$7,0 - 18,0 * 10^{-6}$	Semiconductor (300 -400K)	1
$\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-R})_4\text{I}$	$27,0 - 68,0 * 10^{-6}$	Semiconductor (300 -400K)	1
$\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}$	$7,0 * 10^{-1}$	Hopping	2
$\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}$	$1.4 * 10^2$	Semiconductor(<330K) Metálico(>330K)	8
$\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CEt})_4[\text{Pt}(\text{mnt})_2]$	$1,0 * 10^{-4}$	Semiconductor (220 -300K)	3
$\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\text{X}$	$2,0 * 10^{-5}$	Semiconductor	4

Tabla 6.6 Conductividad para otros complejos de tipo paddlewheel.

En su mayoría los valores resumidos en la tabla corresponden en todos los casos a monocristales, en el caso particular de $\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}$, el alto valor registrado se debe a impurezas de Pt(IV). Aunque los resultados obtenidos en este capítulo son preliminares como para pensar en posibles aplicaciones, es destacable que los complejos estudiados efectivamente cumplen por lo predicho por la Dra. Castro en su tesis^{10,11}: la Tetrazina es un buen Ligando axial que permite la comunicación entre centros metálicos. Restaría hacer fibras de complejos de Rutenio(II,III) con distintos ligandos axiales y comparar con las fibras de Ru(II,II) aquí medidas, lo que no se hizo por falta de tiempo y disponibilidad de equipo*.

6.4.3) Conclusiones y Perspectivas

Si bien en este capítulo se obtuvieron resultados interesantes, son escasos como para obtener un panorama completo sobre la conductividad de los Polímeros basados en Carboxilatos de Rutenio. En particular la puesta a punto de una técnica para producir fibras orientadas y medir su conductividad es el logro más destacable, ya que permitirá a futuros tesisistas continuar con el estudio de estos sistemas (u otros que sean mejores conductores incluso).

Quedan planteados entonces algunos interrogantes interesantes a resolver:

- Cómo varía la conductividad de las fibras de carboxilatos con la Temperatura? Es efectivamente su conductividad del tipo Semiconductor?
- Son reproducibles las mediciones de conductividad en las fibras? Si bien cada medición de conductividad se realizó al menos tres veces, fueron siempre sobre el mismo segmento.
- Cual es la influencia de la Orientación sobre la conductividad? A menor FWHM mejora o no?
- Como varía la conductividad con mediciones de Corriente Alterna? Esto podría determinar si la conducción ocurre por la formación de bandas o por *hopping*.
- Qué sucede con los polímeros de valencia mixta con haluros o carboxilatos como contraión? Es posible que tengan buena conductividad?
- Cuáles son las propiedades Cristal Líquido y la conductividad de polímeros de Rutenio (II,II) con Fenazina como Ligando Axial? En la tesis de la Dra. Castro se calculó que el Gap HOMO – LUMO es mayor que para Tetrazina, sería potencialmente verificar lo que predice el modelo utilizado¹¹; intentos de síntesis en la presente tesis solo resultaron en un productos de descomposición.

*En particular, el Difractómetro de Monocristal (Oxford Diffraction) del INQUIMAE estuvo aproximadamente un año sin funcionar, hasta diciembre de 2016. Por lo tanto se priorizó el tiempo de uso del SAXS (INIFTA) para medir las fibras de Ru(II,II).

REFERENCIAS

1. Delgado-Martínez, P.; González-Prieto, R.; Jiménez-Aparicio, C. Dalton Trans., **2014**, 44, 3227-3237.
2. Bellito, C.; Flamini, A.; Scaramuzza, L. Inorg. Chem. **1983**, 22, 444-449.
3. Miyasaka, H.; Yamashita, M. Inorg. Chem. **2010**, 49, 9116-9118.
4. Amo-Ochoa, P.; Jiménez-Aparicio, R.; Reyes, R.; Torres, R.; Gómez-García, C. Eur. J. Inorg. Chem., **2010**, 31, 4924-4932.
5. Chaia, Z.; Rusjan, M.; Castro, M.A.; Cukiernik, F.D. J. Mater. Chem, **2009**, 19, 4981-4991.
6. Giroud-Godquin, A.M.; Maldivi, P.; Marchon, J.C.; Skoulios, A.; Peguy, A. J. Phys., **1989**, 513-519.
7. West, A. Solid State Chemistry and its Applications (2nd Ed.), Wiley VCH, Sheefield, UK, **2014**.
8. Guijarro, A.; Castillo, O.; Welte, L.; Arrigo Calzolari; Zamora, F. Adv. Funct. Mater. **2010**, 20, 1451-1457.
9. Olea, D.; González-Prieto, J.; Barral, C.; Jiménez-Aparicio R.; Zamora, F. Chem. Commun., **2007**, 1591-1593.
10. Castro, M.A.; Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, **2010**.
11. Castro, M. A.; Roitberg, A. E.; Cukiernik, F. D. J. Chem. Theory Comput. **2013**, 9, 2609-2616.
12. Skotheim, T.A.; Reynolds, J. (Eds). Handbook of Conducting Polymers, CRC Press, Boca Ratón, USA, **2007**.
13. Springbord, M.; Dong, Y. (Eds). Handbook of Metal Physics: Metal Chains/Chains of Metals, Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, **2007**.
14. MacDiarmid, A.G. (Nobel Lecture). Reviews Of Modern Physics, vol. 73, **2001**.
15. Balzani, V. (Ed). Electron Transfer in Chemistry, Vol. 5, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, **2001**.
16. Fontes, E.; Heiney, P. A.; Ohba, M.; Smith, A.B. Phys. Rev. Ser. A, **1988**, 37, 1329-1334.
17. Brandt, L.; Matijasevic, G. "Conducting Materials" En "Wiley Encyclopedia Of Electrical And Electronics Engineering". Webster, J.E. (ed). Wiley Interscience, **1999**.
18. Campbell Scott, J. "Hopping conduction" En "Wiley Encyclopedia Of Electrical And Electronics Engineering". Webster, J.E. (ed). Wiley Interscience, **1999**.

19. Interrante, L.V. "Coordination Compounds As A Source Of Electrically Conductive Solid State Materials". Proceedings of the 21st International Conference on Coordination Chemistry, Toulouse, France, **1980**, 87 – 97.
20. Flores-Torres, S. ; Hutchison, G. R.; Abruña, H. D. J.A.C.S., **2006**, 128, 1513-1522
21. Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Scalia, G.; Tosoni, M.; Giesselmann, F. Angew. Chem. Int. Ed. **2007**, 46, 4832 – 4887.

7. Epílogo: Conclusiones Generales

El uso de **SAXS** permitió acceder a información que antes era imposible obtener en Argentina para mesógenos: Datos estructurales a temperatura variable. Idealmente, cada compuesto debería medirse cada 10°C desde T_{amb} hasta alguna temperatura en que todos los compuestos de la serie análoga estén en la fase CL deseada (Por ejemplo, Marcia Rusjan pudo medir todos sus complejos a 100°C, ya que para cualquier longitud de cadenas laterales, los complejos se encontraban en la fase Cristal Líquido. Esto lo hizo en **Francia**). Esto es importante para minimizar el efecto de la expansión térmica de las cadenas carbonadas en la estimación de la superficie. Si bien el efecto es de por sí pequeño, mejora mucho las regresiones lineales de **S** vs **n**, por lo que los datos derivados (especialmente la repetición intracolumnar **h**, que no suele poder medirse directamente) son mejores, más allá de lo cosmético.

Por otra parte, se puede extender el rango de medición del difractómetro usado para SAXS y medir en configuración **WAXS** (de $2\theta = 0^\circ$ a 10° , hasta 20°). Esto en principio es tentador ya que se podría medir directamente **h** (que en los complejos estudiados debería aparecer alrededor de $2\theta = 20^\circ$). Sin embargo, se pierde resolución en la zona de bajos ángulos. Es recomendable medir primero SAXS y una vez identificada inequívocamente la fase, medir WAXS por ejemplo a T_{amb} , ya que (en general) los complejos retienen la fase al enfriar.

La otra técnica a destacar es **RMN Paramagnético**, que permitió identificar la coordinación de los ligandos Axiales al núcleo metálico, y del estado de oxidación del metal (es notablemente diferente el rango de señales para $Ru_2(II,II)$ o $Ru_2(II,III)$, lo que permite descartar la oxidación de uno a otro en la síntesis y/o caracterización del complejo inequívocamente, difícilmente realizable con las otra técnicas disponibles en el INQUIMAE - DQIAQF actualmente). La razón por la que se usó solamente RMN protónica es que el rango para señales de ^{13}C es inmensa (-700 a +100 aproximadamente) y no aporta información interesante, excepto quizá en el caso de los pentacarboxilatos (el ligando axial debería ser notoriamente distinto al resto). La posibilidad de usar ^{14}N para marcar el Ligando Axial es sencillamente *nula*, debido a las características de ese núcleo, el Tiempo de Acumulación para medir alguna señal sería enorme (del orden de días según el Dr. Burton). Una opción interesante a futuro es marcar un ligando de interés con Deuterio, ya que las señales aparecen en el mismo δ que para 1H , pero en un espectro mucho más “limpio” (Por supuesto, esto conlleva un esfuerzo sintético importante).

A modo de conclusión final, se pudo cumplir con lo prometido en la portada de esta tesis, y sintetizar **Polímeros De Coordinación Moldeables A Escala Macroscópica Desde Fases Cristal-Líquido Columnares**.

INSTRUMENTAL UTILIZADO

Análisis elemental. El análisis elemental (porcentaje de C, H y N) de las muestras se realizó en un equipo EA1108 de Carlo Erba Instruments (INQUIMAE, DQIAyQF, FCEN, UBA).

Resonancia magnética nuclear (RMN). Los análisis se realizaron en un equipo Bruker AM500 de 500 MHz con *Guernot* Autónomo. En todos los casos se realizaron en solución utilizando solventes deuterados (UMYMFOR / Dpto. de Física, FCEN, UBA).

Espectroscopía vibracional (IR). Los estudios se realizaron en un equipo FT-IR OMNIC AVATAR 600 en el rango de 400-4000 cm^{-1} . La mayoría de las muestras se midieron en forma de film sobre una ventana de NaCl monocristalino, y algunas como pastilla de KBr (s) si se indica en el texto (INQUIMAE, DQIAyQF, FCEN, UBA).

Espectroscopía electrónica (UV/Vis). Los espectros fueron tomados en solución con celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico en un equipo Hewlett Packard 8453 con detector de arreglo de diodos entre 200-1100 nm (INQUIMAE, DQIAyQF, FCEN, UBA).

Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se utilizó un equipo SHIMADZU L50 con capsulas de Aluminio y atmosfera de N_2 (30 ml/min). Se usó una rampa 5°C/minuto en calentamiento y enfriamiento hasta 200°C, y 10°C/minuto hasta 450°C para descomposiciones (INQUIMAE, DQIAyQF, FCEN, UBA).

Microscopía Óptica con Luz Polarizada. Se utilizó un MICROSCOPIO LEICA blablá con platina calentable hasta 400°C y flujo constante de N_2 . Las primeras fotografías de esta tesis se tomaron con el antiguo accesorio de cámara analógica; actualmente se cuenta con un sistema de fotografía digital hecho *in-lab* que facilitó la tarea y permite obtener fotos de 4 megapixeles (INQUIMAE, DQIAyQF, FCEN, UBA).

Difracción de Rayos X (POLVO). Mediciones hechas en un equipo Siemens D5000 con Radiación de Cobre con $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ y filtro curvo de grafito, sobre un *holder* de vidrio. Todas las mediciones hechas con Stepsize = 0,02; Time Step = 5 s, y en el rango $2\theta = 1^\circ\text{-}30^\circ$ (INQUIMAE, DQIAyQF, FCEN, UBA).

Difracción de Rayos X (MONOCRISTAL). Se utilizó un equipo Oxford Diffraction Gemini CCD S Ultra con detector EOS SAPPHIRE 2 (pixel size: 60 micrometros), tamaño del haz $0,5 \text{ mm}^2$, Radiación de Cobre con $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ (INQUIMAE, DQIAyQF, FCEN, UBA).

SAXS/WAXS. Equipo XENOCSS XEUS 1.0 con modulo de temperatura LINKAM (entre -196°C y 350°C), las muestras se montaron en film de Kapton(muestras sin orientar) o en Capilares de Lindeman (Fibras) de 1 mm de diámetro interno. Las temperaturas por encima de T_{amb} se dejaron termostatar por 10 minutos (INIFTA, UNLP).

Microextrusora. Equipo armado en nuestro laboratorio en Acero Inoxidable 1040, Boquilla Cónica en bronce con diámetro de salida de 0,3 mm, camisa calefactora y termocupla PT100 conectadas a un controlador de temperatura industrial DHACEL DH101C.

Magnetismo (SQUID). Se utilizó un magnetómetro Quantum Design MPMSXL7 con un campo de 1 Tesla entre 2 y 300K, con muestras en forma de pellet y portamuestra diamagnético. (Instituto de Físico – Química, Universidad de Stuttgart, Alemania).

Conductividad. Las mediciones se realizaron con un equipo Teq04 con un *holder* que presiona el sólido en una pastilla de diámetro fijo y altura medible para las muestras sin orientación (INQUIMAE, DQIAyQF, FCEN, UBA).

AGRADECIMIENTOS

A Pau, por estos 7 años juntos, y en los últimos meses en especial por estar siempre a mi lado soportando mi mal humor mientras escribía la tesis.

A mi familia, especialmente Tere y mi Abuela, por criarme y darme los valores que me hacen quién soy

A mis amigos de la Facultad, en particular:

A Pablo, compañero de la vida, un verdadero hermano en los libros y los matraces.

A Rolo, todos deberían tener un amigo como él (y no lo digo porque sea el cebador oficial del T6)

A Juan, por ser el mejor *drinking buddie* que un tesista pueda tener

A Flori, por su eterno optimismo y locuras

A mis amigos del T6/LSMIA, por hacer ameno el día a día del doctorado compartiendo los avatares de la mesada, por esos almuerzos en el cuarto piso que me daban un respiro. Especialmente a Vero, que es como una madre para todo el T6, y Silvina, por hacerme reír con el 99% de lo que dice.

A mis amigos del Grupo de Cristales Líquidos:

A Fabio por ser un excelente Director, pero más aún un excelente ser humano

A Flor, por enseñarme a trabajar en la mesada *como Dios manda*

A Marcia y María Ana, porque sin sus respectivas Tesis, no existiría esta Tesis

A Vinko, por las interminables charlas (sobre comida generalmente) DSC o Microanálisis mediante

A Cristián, por interesarse en los complejos que sintetice y abrirnos las puertas del SAXS

A Sole, por darme una enorme mano para las últimas mediciones y por las interminables reuniones de CoDep.

A Luis, Sara, Leo y Pablo por haber formado el LSMIA junto a Fabio y así proveerme de un excelente laboratorio para mi Tesis, por las charlas, las jornadas de limpieza, los comentarios y bancarme en general.

A mis amigos de ÉL colegio, que me bancaron sin entender muy bien qué estaba haciendo estos años, pero convencidos que iba a poder sacar adelante mi tesis.

A mis amigos cerveceros, por todas las pintas, cocciones, y las charlas sobre la físico – química de la cerveza que fueron un gran descanso para mi mente.

A los que me estoy olvidando de mencionar, y a todos los que me crucé en los pasillos del Departamento / Instituto y se tomaron cinco minutos para charlar y distraerme del quehacer diario del Doctorado (Cesped, Guille, Luis Dome, Eze Morzán, Nico...)

Y cómo olvidarnos, del niño rata....