



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“Síntesis y caracterización de compuestos hexacoordinados de Ru(II) con el ligante 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano (pdto) y ligantes bidentados de tipo (N-N), (N-O) y (O-O)”

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U I M I C A  
P R E S E N T A:  
ANA CRISTINA VAZQUEZ GASSER



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Vázquez Gásser  
Ana Cristina

FECHA: 14/01/04

FIRMA: [Firma]

**JURADO ASIGNADO:**

- PRESIDENTE: Profa. Lena Ruiz Azuara.
- VOCAL: Prof. Hugo Torrens Miquel.
- SECRETARIO. Prof. Armando Marín Becerra.
- PRIMER SUPLENTE: Prof. Anatoli Yatsimirsky
- SEGUNDO SUPLENTE: Prof. Luis Antonio Ortiz Frade.

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio 210, Depto. De Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.



Dra. Lena Ruiz Azuara  
Tutor



Ana Cristina Vázquez Gásser  
Sustentante



Al proyecto de DGAPA IN212500 por el apoyo económico dado para realizar esta investigación.

Al programa de becas para tesis de licenciatura (PROBETEL) la beca otorgada para la elaboración del presente trabajo.

A la Dra. Lena Ruiz por haber asesorado este proyecto con dedicación y esmero.

A la Unidad de servicios de apoyo a la Investigación (USAI), por la obtención de los análisis espectroscópicos. Especialmente a la QFB. Rosa Isela del Villar y al M en C. Oscar Yañez por la ayuda y apoyo brindado.

Al Dr. Luis Antonio Ortiz Frade por la asesoría técnica y aportaciones durante el desarrollo de esta tesis.

Agradezco al Dr. Hugo Torrens Miquel y el Dr. Armando Marín Becerra por sus comentarios y aportaciones que enriquecieron el presente trabajo.

A la UNAM que me ha dado todos los elementos para poder forjarme como profesionista de la química y realizarme como ser humano.  
GRACIAS.

---

## DEDICATORIAS:

**A mi mami...**que me has dado todo el amor y cuidado..porque siempre has procurado que tenga lo necesario para ser y me alientas día a día para que salga adelante... Esto no lo hubiera podido hacer sin ti. TE QUIERO MUCHO.

**A mi papito...** que has luchado por que yo tenga un hogar y nunca me haya faltado nada, me has demostrado tu amor infinitas veces... Lucharé por ser la mujer independiente que siempre has soñado que sea. NUNCA TE DEFRAUDARÉ.

**A mi hermano...**por que aún con nuestras diferencias, estás ahí. TE QUIERO.

**A la doctora Lena...** porque me dio la oportunidad de ser parte de este proyecto de investigación, compartiendo conmigo sus conocimientos, dándome su apoyo y consejos... Por ser mi mentora y amiga. GRACIAS.

**A Angel...** por todos aquellos inolvidables momentos que compartimos, me enseñaste a ver la vida de forma diferente, me ayudaste a crecer... Por que sabes lo que significas para mi y sin duda eres lo mejor que me ha pasado. TE AMO.

**A Villa...** mi abuelita querida, por haber confiado en mi, me has alentado para que cumpla todos mis sueños, trataré de llegar alto para que te sientas orgullosa de mi. TE QUIERO.

**A mi abuelita Magda...** a pesar de que ya no estás con nosotros, siempre creíste en mi...Se que estás cuidándome. TE EXTRAÑO.

**A mi familia...** que me ha apoyado y me ha demostrado su cariño en muchas ocasiones. GRACIAS

**A Lidia...**porque junto contigo he caminado, siempre me has escuchado, alentado, aconsejado y soportado... Se que cuento contigo, y que nuestra amistad durará por siempre. TE QUIERO.

**A Danita...** porque has estado conmigo en esta gran aventura de la Facultad, por todo el tiempo que hemos compartido, por tu paciencia, cariño y detalles... Me has apoyado y te lo agradezco. Se que siempre estaremos juntas. **TE QUIERO.**

**A Juan, Marcela, Pablo, Nessim, Irma, Itzel y Sandra...** con ustedes he vivido incontables aventuras, son los que me han escuchado y aconsejado... Aunque me regañen, siempre han estado conmigo en las buenas y las malas... Los quiero mucho y no olvidaré que **NUNCA HAY QUE DECIRLE NO A LA DIVERSIÓN.**

**A mis amigos del pasillo (Gaby, Natividad, Magdalena, Alberto, Little John, Mijangos, Ernesto)...** con la convivencia diaria dejamos de ser compañeros para convertirnos en amigos, gracias por todo el tiempo y apoyo que me han brindado. **LOS QUIERO.**

**A Luis...** porque a pesar de nuestras diferencias existenciales, siempre me ayudaste y estuviste cuando te necesitaba, por compartir tus conocimientos conmigo, **GRACIAS.**

**A Jorge, ODT, Ma. Elena...** con ustedes he pasado miles de horas de trabajo, plática, discusiones... Por todo el tiempo compartido. **GRACIAS.**

**A mis amigos de la carrera. (Lorena, Juan Carlos, Rodolfo, Jonathan, Karina)...** aunque las circunstancias no permitieron que siguiéramos juntos, fueron parte importante de mi vida.

**A mis profesores (Talanquer, Fede, Auster)...** que con su maravillosa cátedra hicieron que me enamorara de lo que hago. **GRACIAS.**

**A todos aquellos que dejaron huella en mi vida...**

---

ADN	Ácido desoxirribonucleico
acac-	Acetonilacetato
COSY	Correlated spectroscopy
DMSO	Dimetilsulfóxido
en	Etilendiamina
gli	Glicina
HETCOR	Heteronuclear correlated spectroscopy
IR	Infrarrojo
LC	Ligand center (transferencia centro-ligante)
MeCN	Acetonitrilo
mL	Mililitro
MLCT	Metal to ligand charge transfer (transferencia de carga metal a ligante)
$\mu\text{L}$	Microlitro
ORTEP	Oak Ridged thermal ellipsoid plot
pdto	1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano
ppm	Partes por millón
$\text{P}\Phi_3$	Trifenilfosfina
RMN	Resonancia magnética nuclear
UV-Vis	Ultravioleta visible

---

---

**“Síntesis y caracterización de compuestos hexacordinados de Ru(II) con el ligante 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano (pdto) y ligantes bidentados de tipo (N-N), (N-O) y (O-O)”**

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES</b>	
2.1 Generalidades del Rutenio	4
2.2 Química del Rutenio	4
2.2.1 El estado II, $d^6$	6
2.2.1.1 Ligantes donadores S	7
2.2.1.2 Ligantes donadores N	8
2.2.1.3 Ligantes donadores $N_2S_2$	9
2.3 PDTO	11
2.4 Aplicaciones biológicas de los complejos de Ru(II)	14
2.4.1 Complejos de Ru(II) como anticancerígenos	17
<b>3. OBJETIVOS</b>	
3.1 Objetivos generales	21
3.2 Objetivos particulares	21
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
4.1 Caracterización del ligante pdto	
4.1.1 Espectroscopia de IR	22
4.1.2 Espectroscopia de RMN	24
4.2 Caracterización de la materia prima $[RuCl_2(P\Phi_3)_3]$	
4.2.1 Espectroscopia de IR	26
4.3 Caracterización de la materia prima $[RuCl(pdto)(P\Phi_3)] Cl$	
4.3.1 Espectroscopia de IR	28
4.3.2 Espectroscopia de RMN	30
4.3.3 Espectroscopia de Masas	32
4.3.4 Espectroscopia de UV-vis	33
4.3.5 Conductividad	34

---

---

4.4	Caracterización de la materia prima $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$	
4.4.1	Espectroscopia de IR	35
4.4.2	Espectroscopia de RMN	36
4.4.3	Espectroscopia de Masas	38
4.4.4	Espectroscopia de UV-vis	38
4.4.5	Conductividad	39
4.5	Caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$	
4.5.1	Espectroscopia de IR	40
4.5.2	Espectroscopia de RMN	41
4.5.3	Espectroscopia de Masas	50
4.5.4	Espectroscopia de UV-vis	50
4.5.5	Conductividad	51
4.6	Caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$	
4.6.1	Espectroscopia de IR	52
4.6.2	Espectroscopia de RMN	54
4.6.3	Espectroscopia de Masas	62
4.6.4	Espectroscopia de UV-vis	63
4.6.5	Conductividad	64
4.6.6	Espectroscopia de RX	64
4.7	Caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$	
4.7.1	Espectroscopia de IR	68
4.7.2	Espectroscopia de RMN	70
4.7.3	Espectroscopia de Masas	81
4.7.4	Espectroscopia de UV-vis	82
4.7.5	Conductividad	83
5.	CONCLUSIONES	84
6.	PARTE EXPERIMENTAL	
6.1	Reactivos	86
6.2	Síntesis	
6.2.1	Síntesis del ligante pdto	87
6.2.2	Síntesis de las materias primas de Ru(II)	87
6.2.2.1	Síntesis del complejo $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$	87
6.2.2.2	Síntesis del complejo $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$	88
6.2.2.3	Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN}_2)]\text{Cl}_2$	89
6.2.3	Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$	90
6.2.4	Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$	90
6.2.5	Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$	91

---

---

6.3	Caracterización	
6.6.1	Conductividad	93
6.6.2	Espectroscopia de IR	93
6.6.3	Espectroscopia de UV-vis	93
6.6.4	Espectroscopia de Masas	94
6.6.5	Análisis Elemental	94
6.6.6	Espectroscopia de RMN	94
6.6.6	Espectroscopia de RX	95
7.	REFERENCIAS	96
	ANEXO	99

---

## 1. INTRODUCCIÓN

Hace algunos años hablar sobre metales y ADN hubiera resultado absurdo, pues la Química inorgánica y la biología molecular eran áreas de estudio totalmente independientes. Sin embargo, el desarrollo de ambos campos ha creado una conexión entre la química de los metales de transición y los ácidos nucleicos formando una nueva e interdisciplinaria área de la ciencia.

Actualmente entender la manera de interacción de los complejos metálicos con el ADN es fundamental en:

- a) Desarrollo de sofisticadas y sensibles herramientas para el estudio estructural y funcional de sistemas genéticos. <sup>(1)</sup>
- b) Comprensión de mecanismos de acción de las metaloproteínas que regulan la expresión genética por medio de enlace con el ADN. <sup>(1)</sup>
- c) Desarrollo de complejos metálicos que funcionen como agentes quimioterapéuticos. <sup>(1)</sup>

Los compuestos de coordinación presentan diversos modos de interacción con el ADN dada su forma y estructura química. Esto es de gran importancia en el diseño de la última generación de medicamentos mutagénicos y antineoplásicos.

De acuerdo con la estructura molecular descubierta por Watson-Crick en 1953, el ADN es una doble hélice con los fosfatos hacia el exterior y los pares de bases estabilizadas por puentes de hidrógeno en el interior. Las cargas negativas de los fosfatos permiten una interacción de tipo electrostático con los complejos metálicos catiónicos. Los pares de bases agrupados perpendicularmente al eje de la doble hélice, ofrecen sitios de intercalación total o parcial para grupos aromáticos. Adicionalmente el ADN posee dos surcos, el mayor (3.4 nm) y el menor (0.34 nm) donde los complejos metálicos presentan interacciones covalentes con las bases (Fig 1.1).



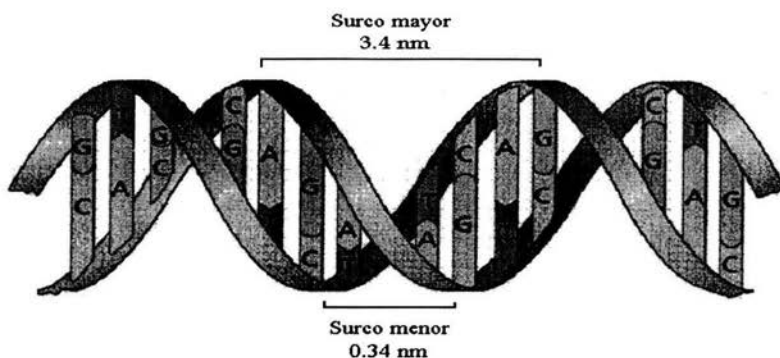


Fig 1.1. Estructura del ADN.

Entre los primeros complejos inorgánicos utilizados como agentes quimioterapéuticos que interactúan con el ADN se encuentra el *cis*-platino, que se une covalentemente al N7 de las Guaninas y ha probado ser el medicamento más efectivo para tratar ciertas líneas celulares de cáncer <sup>(1)</sup>. Sin embargo, el compuesto tiene limitaciones terapéuticas basadas en su alta toxicidad y creación de resistencia. Para solucionar estos problemas se requieren medicamentos con diferentes tipos de interacción a nivel molecular con el ADN. Una variedad de agentes alternativos como especies poli-nucleares de platino <sup>(2-4)</sup>, *trans*-platino <sup>(5)</sup>, y complejos de rutenio <sup>(6, 7)</sup> han sido investigados.

En los últimos años, el interés por los complejos de Rutenio como probables agentes antineoplásicos ha crecido sustancialmente <sup>(8)</sup>. Se han realizado estudios sistemáticos que involucran estabilidad, interacción con los ácidos nucleicos y bases, toxicidad y distribución en tejidos. Se ha observado que la toxicidad de sus complejos es un orden de magnitud menor al de sus análogos de platino <sup>(8)</sup>.

Los complejos de Ru (II) son ideales para la elaboración de pruebas de biopolímeros <sup>(9,10,11)</sup> ya que son predominantemente octaédricos, con la esfera

de coordinación saturada, inertes a la sustitución, rígidos, con una estructura bien definida además de que la banda de transición MLCT se modifica cuando el complejo se enlaza al ADN <sup>(12)</sup>.

Partiendo de este antecedente se planteó la posibilidad de sintetizar y caracterizar compuestos hexacoordinados de Ru(II) con el ligante tetradentado 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano (**pdto**) y ligantes bidentados de tipo (N-N), (N-O), (O-O) que sean catiónicos y posiblemente se intercalen con el ADN y/o presenten interacciones electrostáticas con el biopolímero.

Se seleccionó el **pdto** (**Fig. 1.2**) debido a que es un quelato tetradentado flexible que deja libre dos posiciones en *cis*. Además posee dos anillos piridínicos que pueden intercalarse parcialmente al ADN a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  con las bases púricas y pirimídicas tal y como fue descrito por Palanandiavar <sup>(13)</sup> para el complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})]^{2+}$ .

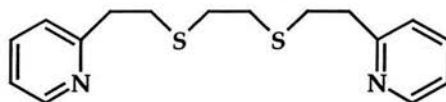


Figura 1.2. Pdto

Los ligantes bidentados escogidos fueron la etilendiamina (N-N), la glicina (N-O) y el acetilacetato (O-O). Fueron seleccionados debido a que son inocuos para el organismo y le proporcionan al Ru(II) una esfera de coordinación saturada, formando complejos octaédricos estables, además de que favorecen la solubilidad de los compuestos en agua.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Generalidades del Rutenio:

El rutenio (Ru) es un elemento que pertenece a la familia X de la tabla periódica. Tiene como número atómico 44, peso molecular de 101.07 g. y configuración electrónica de  $(\text{Kr})4d^75s^1$ . El rutenio fue identificado por primera vez en 1844 por Klaus en Estonia y lo nombró *Ruthenia* en honor a su país de origen (Rusia). <sup>(14)</sup>

### 2.2 Química del Rutenio:

En los últimos años la química del rutenio ha sido ampliamente estudiada, publicándose varios artículos sobre la misma, entre los que destacan la monografía realizada por Seddon y Seddon <sup>(14)</sup> en 1983, y el artículo escrito en 1987 por Stephenson y Schröder <sup>(15)</sup>.

El rutenio muestra el mayor intervalo de estados de oxidación del grupo de los metales preciosos, éstos van de -II a +VIII, siendo los más importantes el 0, +II y +III.

Los complejos de Ru(0) son en su mayoría carbonilos metálicos existiendo como especies mononucleares y polinucleares, los cuales experimentan reacciones de sustitución.

Los complejos de Ru (III) tienen geometría octaédrica y son de campo fuerte con un electrón desapareado. Podemos encontrar una extensa variedad de compuestos tanto con ligandos ácidos  $\pi$  como con ligandos donadores  $\sigma$ .

El  $\text{RuCl}_3$  es con frecuencia la sal de partida para la síntesis de complejos de rutenio, sean estos de coordinación u organometálicos (Fig 2.1).

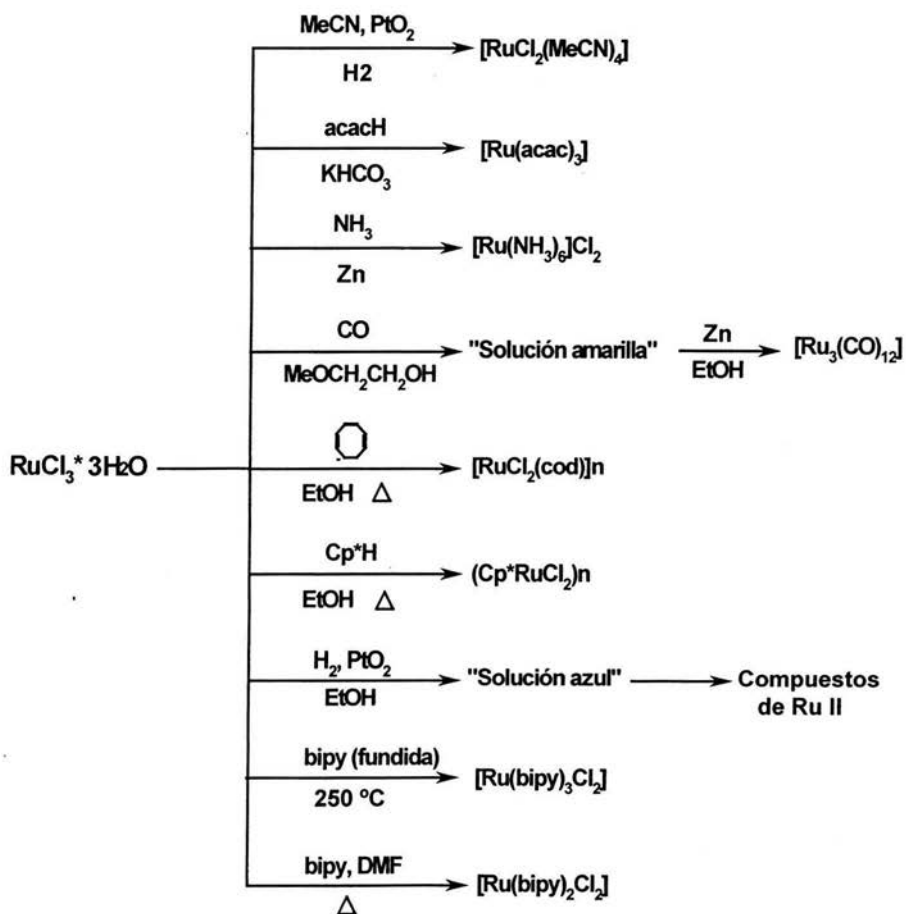


Figura 2.1. Esquema general de reactividad de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Sin embargo, el tricloruro de rutenio comercial ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) es una mezcla indefinida de especies de oxocloro e hidroxocloro en más de un estado de oxidación, encontrándose dentro de esta mezcla compuestos como  $\text{H}_3[\text{Cl}_3\text{Ru}(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-O})\text{RuCl}_3]$  y el  $\text{H}_2[\text{Cl}_3\text{Ru}(\mu\text{-O})_3\text{RuCl}_3]$ .<sup>(16)</sup>

Los complejos de Ru (IV) generalmente son neutros o aniónicos.

### 2.2.1. El estado II, $d^6$ .

Los compuestos de coordinación de Ru(II) son octaédricos y diamagnéticos debido a que tienen una configuración  $t_{2g}^6$ . Existe un número enorme de compuestos de Ru(II), sobre todo con  $\text{PR}_3$  y ligantes ácidos  $\pi$ . Sin embargo la química más importante es la de los compuestos con ligantes cloruro, sulfóxidos, amoníaco y diversas aminas heterocíclicas.

Los complejos de rutenio con fosfinas terciarias ( $\text{PR}_3$ ) han sido estudiados desde 1960, siendo el derivado más importante el  $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$ , que es el precursor más utilizado para los complejos de Ru(II) y empleado como catalizador en reacciones de hidrogenación o transferencia de hidrógeno. Generalmente es preparado a partir del  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{P}\Phi_3$  en metanol, sin embargo hay que ser cuidadosos con las condiciones de reacción, pues un gran número de compuestos pueden ser sintetizados a partir de estas materias primas (**Fig. 2.2**).<sup>(16)</sup>

Majumder y colaboradores<sup>(17)</sup>, reportan la síntesis de compuestos estables de tipo  $[\text{Ru}(\text{P}\Phi_3)_2(\text{L})_2]$   $\text{L}=\alpha$ -aminoácidos partiendo de la materia prima  $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$ . Los complejos son diamagnéticos de bajo spin que muestran una transición MLCT en la región del visible.

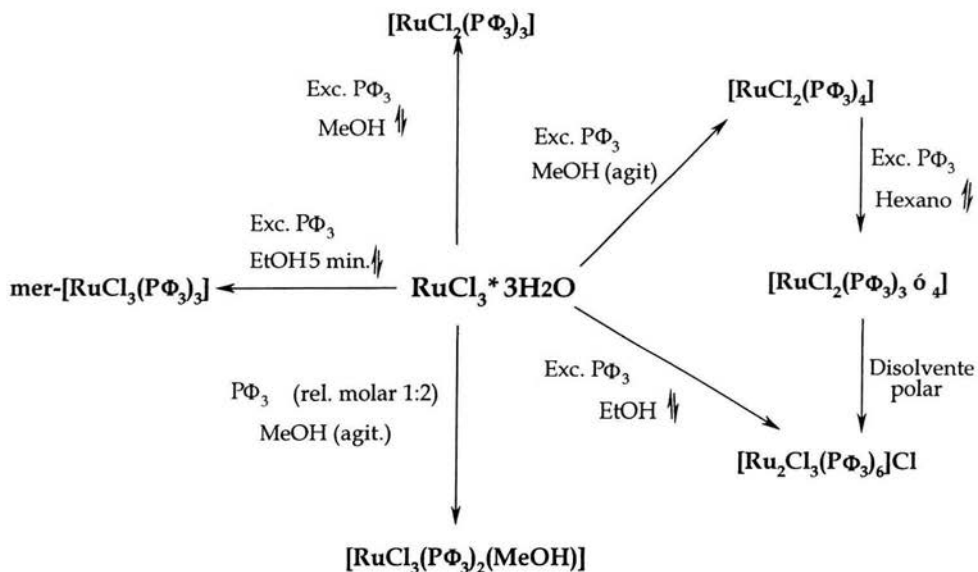


Figura 2.2. Compuestos resultantes de la interacción de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{P}\Phi_3$ .

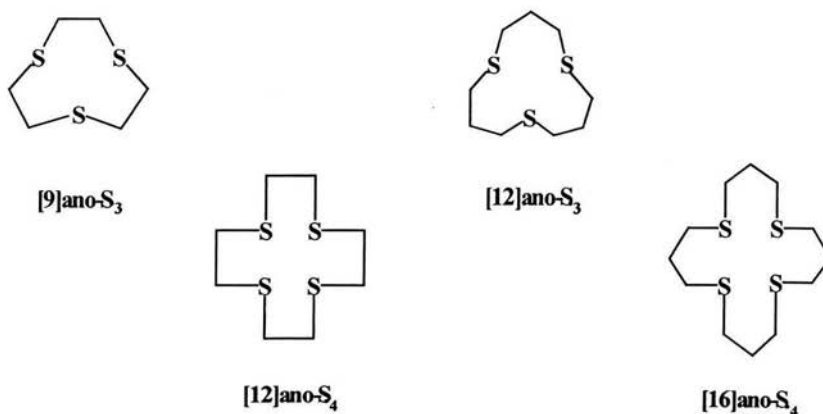
### 2.2.1.1. Ligantes donadores S.

Existen varios reportes de complejos que contienen ligantes tiolatos ya sea terminales o puente, incluyendo el polímero homoléptico  $[\text{Ru}(\text{SP}\Phi_3)_3]_n$ . El primer complejo de coordinación caracterizado estructuralmente fue  $[\text{Ru}(\text{SH})_2(\text{CO})_2(\text{P}\Phi_3)_2]$  reportado por James y colaboradores (18).

Numerosos ejemplos de complejos que contienen tioéteres cíclicos han sido estudiados por grupos dirigidos por Schröder (19) y Yoshida (20), ya que estos ligantes cíclicos se enlazan preferencialmente a iones blandos permitiendo la preparación de complejos con estereoquímicas y/o estados

de oxidación inusuales. Los más conocidos son [9]ano-S<sub>3</sub>, [12]ano-S<sub>3</sub>, [12]ano-S<sub>4</sub> y [16]ano-S<sub>4</sub>. (Fig. 2.3)

Entre los complejos con donadores por azufre, destacan los que contienen DMSO, tal es el caso del [RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>] debido a sus propiedades biológicas como agentes mutagénicos y antitumorales que han sido reportados recientemente<sup>(21)</sup>.



**Figura 2.3.** Tioéteres cíclicos que se utilizan como ligantes para compuestos de coordinación de Ru(II).

### 2.2.1.2. Ligantes donadores N.

La química del rutenio está ampliamente dominada por los compuestos con ligantes donadores por nitrógeno. Históricamente el complejo más importante de este tipo es el [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>N<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> pues fue el primer compuesto de dinitrógeno estable que se aisló, estimulando así el rápido desarrollo de la química de fijación de nitrógeno.<sup>(16)</sup>

El  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pirazina})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ , conocido como el complejo de Creutz-Taube (22), contiene dos centros metálicos de rutenio con diferentes estados de oxidación y que están unidos a través de un puente de pirazina. Esta clase de compuestos permitieron un mejor entendimiento de la transferencia electrónica en los complejos metálicos. Por este estudio Taube fue galardonado con el premio Nobel de Química en 1983.

Los complejos de rutenio con piridinas y ligantes multidentados basados en iminas aromáticas han recibido gran atención desde mediados de los 70's. Destacan el complejo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  debido a sus propiedades espectroscópicas, las cuales fueron estudiadas por Meyer (23) con el objeto de controlar la transferencia de energía de los electrones en el estado excitado.

Dentro de este rubro se encuentran también los derivados de Ru(III) y bases de Schiff tetradentadas, los cuales han sido estudiados debido a que presentan actividad como catalizadores en reacciones de hidrogenación de dobles ligaduras (24).

Se ha encontrado que muchos derivados de Ru(II) con poliaminas aromáticas se enlazan con el ADN, tal es el caso del  $[\text{Ru}(\text{fen})_3]^{2+}$  que incrementa su luminiscencia en presencia de ADN. Este complejo ha sido ampliamente estudiado por el grupo de Barton(25).

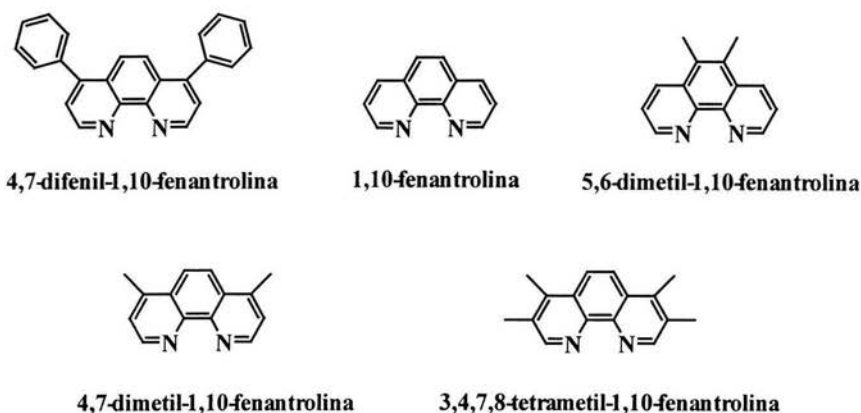
### 2.2.1.3. Ligantes donadores $\text{N}_2\text{S}_2$

Únicamente se encontraron en la literatura dos ejemplos de complejos de Ru (II) con ligantes  $\text{N}_2\text{S}_2$ . El primero reportado por Goodwin y Lions(26) siendo éste un compuesto hexacordinado de Ru(II), utilizando la bipyridina como segundo ligante.





Ortiz-Frade y colaboradores también reportan la síntesis de complejos de tipo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{fen})]\text{Cl}_2$ ,  $\text{fen} = 1,10$  fenantrolinas sustituidas (**Fig 2.5**). Se evaluaron los  $E_{1/2}(\text{fen}/\text{fen}^-)$  y  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}})$  para los compuestos sintetizados encontrándose que la modificación de los sustituyentes de las 1,10 fenantrolinas modifican los potenciales redox. Además se logró correlacionar los dos potenciales redox con el pka de las fenantrolinas libres, las  $\lambda_{\text{max}}$  de la banda MLCT, y los desplazamientos químicos de las fenantrolinas coordinadas.

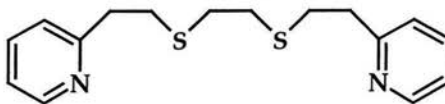


**Figura 2.7.** Estructura de las 1, 10 fenantrolinas sustituidas utilizadas para la síntesis de compuestos de Ru(II) y pdto.

### 2.3. PDTO:

En 1960 Goodwin y Lions<sup>(26)</sup> reportan el diseño de ligantes tetradentados de cadena abierta para evaluar su modo de coordinación. Es en esta publicación donde los autores introducen el concepto de quelatos

“facultativos”. Este termino se refiere a la capacidad de los átomos donadores de reorganizarse espacialmente dependiendo de las demandas del centro metálico al que se coordinen adoptando así diferentes geometrías. Dentro de esta clase de ligantes sobresale el 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano (pdto). (Fig.2.6)



**Figura 2.6.** Estructura del 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano. (pdto)

Goodwin y Lions reportan también la síntesis de los percloratos de compuestos de **pdto** con Cu(II), Ni(II), Pd(II), y Pt(II) con un número de coordinación 4.

En un intento para determinar el ambiente químico del cobre(II) en los sitios activos de enzimas azules de cobre, Amundsen y colaboradores (28) en 1977 publicaron un artículo donde utilizan diferentes tipos de ligantes con grupos tioéteres y nitrógenos con el objeto preparar una serie de complejos monoméricos de Cu(II) variando las geometrías y con permutaciones de los tioéteres para controlar la estereoquímica de los compuestos. Los autores señalan que el espectro de UV-vis del complejo  $[Cu(pdto)]^{2+}$  es muy parecido al de la oxihemocianina.

En 1979 Thompson<sup>(29)</sup> y colaboradores reportan un estudio de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X del compuesto de coordinación de **pdto** y Cu(II). Este estudio resultó ser un método simple y directo de determinación del modo de coordinación de azufre-cobre en metaloproteínas como la plastocianina y la azurina.

Palaniandavar y Manhaddevan<sup>(13)</sup> reportan una serie de estudios espectroscópicos y voltamperométricos del complejo de Cu(II) y **pdto** enlazados a ADN de timo de carnero en 1996. Los autores señalan que el cromóforo  $[\text{Cu}(\text{pdto})]^{2+}$  presenta una geometría plano cuadrada, permitiendo así una intercalación parcial de las piridinas del ligantes con los pares de bases del ADN, por lo que este complejo entra en la clasificación de agentes enlazantes "no-clásicos" del ADN.

Este comportamiento es evidenciado con la constante de enlace obtenida ( $K = 7.9 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ ) que es menor a la observada con los intercaladores clásicos como el bromuro de etidio. Se señala también que la magnitud de esta constante es similar a los típicos compuestos de metal-diiminas como el  $[\text{Ru}(\text{fen})_3]^{3+}$ , que son octaedros que no se pueden intercalar con el ADN, por lo que se cree que el enlace ocurre a través de una inserción parcial de una porción del compuesto entre un par de bases adyacentes.

En muchos de los sitios activos de proteínas con propiedades redox, como las CO-deshidrogenasas, se ha identificado níquel en un ambiente azufrado. Por este motivo se ha estudiado la estructura y reactividad de complejos de níquel, en particular aquellos con ligantes tiolato y tioeter. Pavlishchuk<sup>(30)</sup> reporta un complejo pseudo-octaédrico con el níquel (II) y **pdto**, siendo éste el  $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{OH}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$  (Fig 2.7). El ligante **pdto** está

quelatando al ión Niquel (II), mientras que los ligantes acuo se encuentran en posición *cis* dentro del plano  $O_2S_2$ , estando las piridinas en posición *trans*.

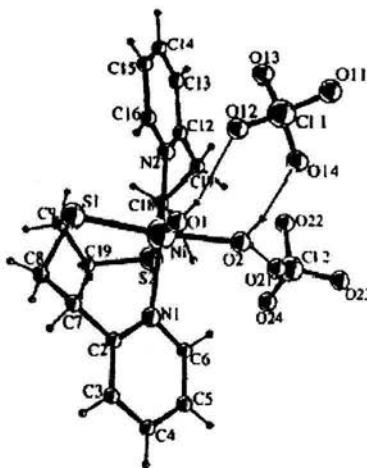


Figura 2.7. Diagrama ORTEP del complejo  $[Ni(pdto)(OH_2)_2](ClO_4)_2$ .

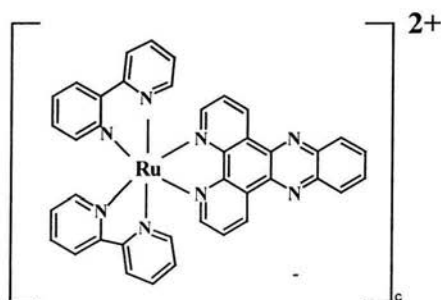
#### 2.4. Aplicaciones biológicas de los compuestos de Rutenio (II):

Durante la última década los complejos de metales de transición con polipiridinas han sido extensamente estudiados como una opción de pruebas no radioactivas para la detección y cuantificación de ADN.

Kumar, C., et al.<sup>(31)</sup>, reportaron en 1985 que el catión  $[Ru(fen)_3]^{2+}$  se intercala a la doble hélice del ADN aumentando la luminiscencia del complejo. Sin embargo, el antecedente de la luminiscencia de la forma libre del complejo así como la relativa debilidad del enlace, son pruebas

insuficientes para la extensiva aplicación de complejos de rutenio como pruebas de ADN.

Friedman A., et al. <sup>(32)</sup> reporta la síntesis de un compuesto de rutenio que funciona como un "switch" para la detección del ADN. El complejo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$  ( $\text{bpy}=2,2'$ bipiridina,  $\text{dppz}=\text{dipirido}[3,2\text{-}a:2',3'\text{-}c]\text{fenazina}$ ) (**Fig.2.8**), no muestra fotoluminiscencia en soluciones acuosas a temperatura ambiente, sin embargo presenta una intensa fotoluminiscencia en presencia de la doble hélice de ADN a la cual el complejo se enlaza ávidamente.

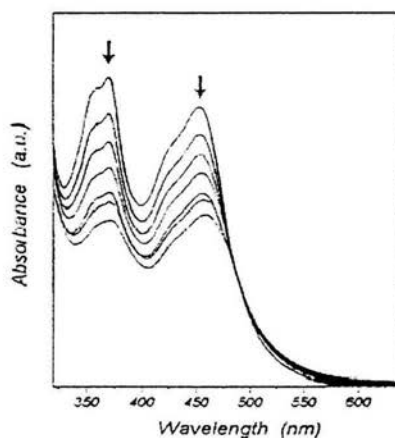


**Figura 2.8.** Estructura del compuesto  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$ .

En 1997, Moucheron C., et al.<sup>(33)</sup> publicaron un revisión de fotoreacciones de complejos de rutenio (II) y osmio (II) con ADN, donde señalan la importancia de la geometría de los complejos, la cual modifica considerablemente sus propiedades fotofísicas. Otro factor importante es la naturaleza de los ligantes, pues su variación tiene efectos importantes en los

potenciales redox de los complejos en su estado basal y excitado, así como la manera de enlace con el ADN.

Liang-Nian Ji y colaboradores<sup>(34)</sup>, hacen estudios de reconocimiento molecular en sistemas supramoleculares de complejos polipiridínicos de rutenio (II) y ADN. En el artículo mencionan que esta clase de complejos son ideales como sondas no covalentes en la detección de este biopolímero, debido a que son complejos octaédricos saturados, inertes a la sustitución, rígidos y con una estructura bien definida. Siendo lo más importante la perturbación que sufre la banda de transferencia de carga metal-ligante (MLCT) cuando interacciona con el ADN (**Fig. 2.9**). Esta interacción puede darse a través de una intercalación por las ranuras o electrostático externo.



**Figura 2.9.** Espectro de absorción del complejo  $[\text{Ru}(\text{IP})_2\text{DPPZ}]^{2+}$  en  $5 \text{ mmol dm}^{-3}$  de Tris-HCl y  $50 \text{ mmol dm}^{-3}$  de un buffer de NaCl en presencia de 0, 7, 14, 21, 28, 32 y  $42 \mu \text{ mol dm}^{-3}$  de ADN.

En 1998, Yun-Tai Hsueh, et al.<sup>(35)</sup>, reportan que es posible la detección y cuantificación de ADN utilizando un instrumento de electroquimiluminiscencia (ECL). El biopolímero es marcado con una molécula que es luminiscente cuando es electroquímicamente excitada, en este caso utilizaron el  $[\text{Ru}(2\text{-}2'\text{bipy})_3]^{2+}$  el cual al unirse al ADN posee una banda en ECL a 630 nm.

Con base en estos resultados, el diseño de complejos de Ru(II) que sean fotoreactivos en presencia de ADN representa uno de los principales objetivos en el desarrollo de nuevas herramientas moleculares en el estudio del ADN pues potencialmente pueden funcionar como medicamentos antitumorales.<sup>(1)</sup>

#### **2.4.1 Complejos de Rutenio (II) como anticancerígenos.**

Los complejos inorgánicos y de coordinación tienen una larga historia como agentes quimioterapéuticos. La exitosa aplicación de compuestos inorgánicos como medicamentos involucra el conocimiento de los mecanismos bioinorgánicos de acción aunados a los parámetros farmacocinéticos tradicionales de ingestión, distribución y excreción.

En particular los compuestos de metales de transición tienen una amplia gama de aplicaciones; tal es el caso del *cis*-platino, empleado como antineoplásico en el tratamiento de cáncer testicular, sales de oro contra la artritis reumatoide, complejos de plata como antibacteriales entre otros, son testigos de esta diversidad.

La inhibición de la división celular ha sido comúnmente asociada con agentes anticancerígenos, y dado el rol que desempeña el ADN en la



replicación celular y la transmisión de información genética lo convierten en objetivo de muchos medicamentos antineoplásicos. La interacción puede llevarse a cabo a través de un enlace o simplemente por medio de una intercalación que cause un daño a la estructura del ADN.

Haciendo una revisión de algunos aspectos interesantes de la química bioinorgánica de la familia del Rutenio se encontró que la mayoría de los compuestos de coordinación bioactivos del hierro exceptuando los análogos del *cis*-platino se caracterizan por tener ligantes azufrados. Los ligantes generalmente son bi o polidentados, con dos átomos de azufre como donantes de tipo SS o donantes con uno o dos átomos de nitrógeno, siendo estos de tipo NS. Estas dos clases de ligantes se caracterizan por presentar enlaces  $\pi$  conjugados.

Entre los ligantes con átomos donadores de azufre se encuentran las tiosemicarbazonas, ditiocarbamatos y las mercaptoaminas.

Fue en 1965 cuando French <sup>(36)</sup>, publicó los primeros resultados de la actividad antitumoral de tiocarbazonas de derivados piridínicos coordinadas al Fe(II).

En los últimos años, como respuesta al desarrollo de nuevos y excitantes medicamentos antineoplásicos se han sintetizado una variedad de compuestos de rutenio (II) y (III) con aminas e iminas. Esto se debe a que esta clase de complejos presentan las siguientes ventajas:

a) Métodos factibles al sintetizar complejos con una energía de estabilización campo-ligante grande, con estructuras generalmente octaédricas y prácticamente inertes a la sustitución.<sup>(37)</sup>

- b) La habilidad para modular afinidades de los ligantes, las transferencias electrónicas y los potenciales redox. <sup>(37)</sup>
- c) El incremento en el conocimiento de los efectos biológicos de los complejos de rutenio. <sup>(37)</sup>

Clarke<sup>(37)</sup> hace revisión de un gran número de compuestos de rutenio que han demostrado actividad antineoplásica debido a que penetran los tumores a través de un proceso mediado por la transferina que se une al ADN, entre ellos se encuentra el complejo  $[\text{Ru}(\text{fen})_3]^{2+}$ .

El primer compuesto de Ru(II) que presentó una modesta actividad antitumoral fue el *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  siendo este isómero más activo que el correspondiente isómero *cis*. Alessio<sup>(38)</sup> reporta que esta diferencia en la actividad anticancerígena entre los dos isómeros geométricos se deba probablemente a que mientras el isómero *cis* en solución acuoso sólo libera una molécula de DMSO, el *trans* libera rápidamente las dos moléculas. En 1992 Mestroni <sup>(39)</sup> reporta que el diacuocompuesto así formado presenta ambas moléculas de agua en posición *cis* entre sí, con las dos moléculas de DMSO transversales, ejerciendo un efecto *trans* sobre las moléculas de agua. Estas evidencias indican, que el *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  reacciona intercelularmente de una forma semejante a como lo hace el *cis*-platino.

Hotze y Velders<sup>(40,41)</sup> estudiaron al isómero *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{azpy})_2]$  ( $\text{azpy}=2\text{-}(\text{fenilazo})\text{piridina}$ ), el cual exhibe una actividad antitumoral sustancial contra varias líneas celulares de cáncer. Los autores señalan que dicha actividad puede deberse a tres factores: (1) El decremento en el grado de hidratación de los cloruros debido al efecto aceptor  $\pi$  de las iminas

incrementando la carga efectiva del ión metálico central de forma que este rango caiga en los de hidratación del cis-platino. (2) Incremento de la hidrofobicidad o interacciones intercalativas con el ADN, las cuales facilitan el enlace covalente. (3) Efectos geométricos ejercidos por los ligandos, los cuales pueden facilitar o inhibir el enlace de las proteínas al ADN.

En el grupo de trabajo dirigido por Sadler P.,<sup>(42,43)</sup> se están sintetizando compuestos de tipo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})(\text{diamina})]^{2+}$ , ya que estos ligandos estabilizan el Ru(II) y proveen una zona hidrofóbica que aumenta el reconocimiento y transporte a través de membranas.

Sadler<sup>(44)</sup> reporta que el compuesto  $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{Me}_2\text{-SO})]\text{Cl}_2$  inhibe la actividad de la topoisomerasa II (ADN girasa). La topoisomerasa II altera las propiedades topológicas del ADN, ayudando a mantener la estructura en el proceso de replicación, transcripción y recombinación durante la división celular.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo general:

Sintetizar y caracterizar una serie de complejos de coordinación de Ru(II) con el ligante 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano (pdto) y ligantes bidentados de tipo (N-N), (N-O) y (O-O) tal que los complejos resultantes que sean solubles en agua a pH fisiológico para que en un trabajo posterior se realicen pruebas de interacción con ADN.

#### 3.2 Objetivos particulares:

- \* Sintetizar y purificar el ligante 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano (pdto).
- \* Sintetizar y purificar las materias primas  $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$ ,  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$  y  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$
- \* Sintetizar y purificar la serie de complejos de tipo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{N-N})]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{N-O})]\text{Cl}$  y  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{O-O})]\text{Cl}$ .
- \* Caracterizar a través de diversas técnicas espectroscópicas (Conductividad, IR, UV-vis, A.E., E.Masas y RMN mono y bidimensional) la serie de complejos de Ru(II) y pdto.

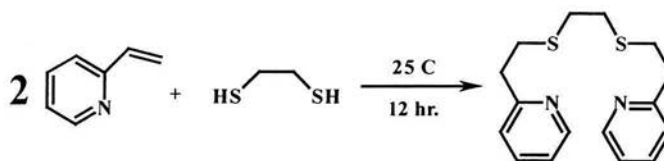
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la primera parte del presente capítulo se describe brevemente la caracterización del ligante 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano (**pdto**), de las materias primas  $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$ ,  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$  y del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$ .

En la segunda parte se analizan y discuten los resultados obtenidos a partir de la síntesis y caracterización de los compuestos de coordinación  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$  y  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$ .

### 4.1 Caracterización del ligante pdto

La síntesis del ligante se llevó a cabo través de una reacción de adición entre la 2-vinilpiridina y el etilenditiool (**Fig. 4.1**)<sup>(26)</sup>. Se obtuvieron hojuelas blancas nacaradas que son solubles en metanol. El análisis elemental del ligante concuerda con la fórmula mínima  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ .



**Figura 4.1.** Reacción para la síntesis del ligante pdto.

#### 4.1.1. Espectroscopia de IR

El espectro de infrarrojo obtenido se presenta en la Fig 4.2.

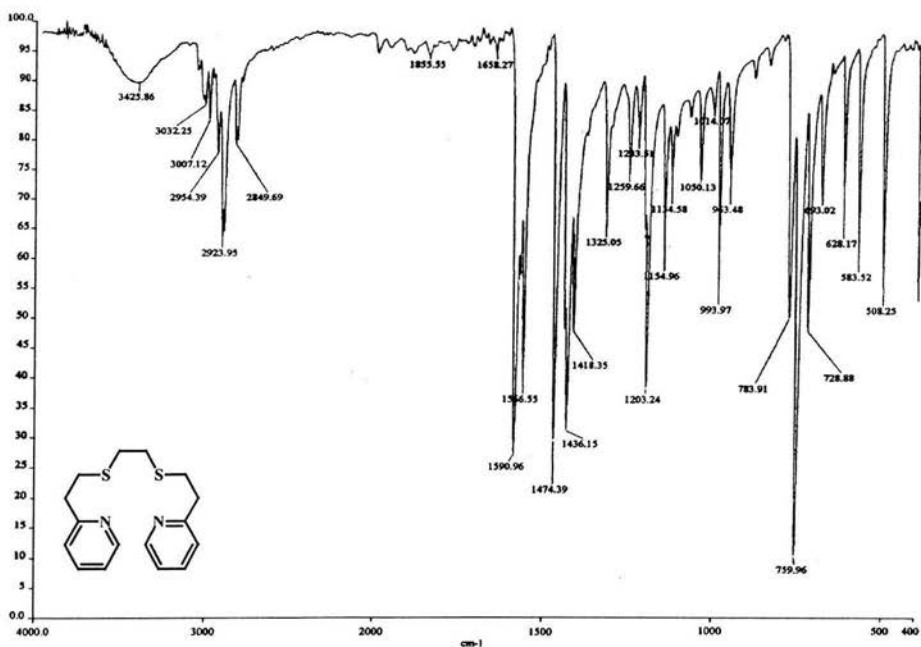


Fig. 4.2. Espectro de IR del ligante ptdo.

Las vibraciones características de los grupos funcionales corresponden a la molécula esperada y son detalladas en la tabla 4.1.

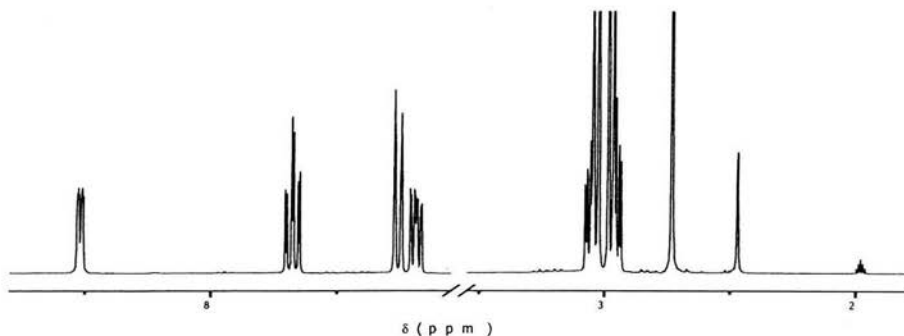
Frecuencias de absorción (cm <sup>-1</sup> )	Vibración asignada
2923.95, 2954.95, 1474.39	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$ , $\nu_s(\text{CH}_2)$ , $\delta_s(\text{CH}_2)$
3032.25, 3007.12	$\nu(\text{=CH})$
1590.96, 1566.55	$\nu(\text{C=C})$ , $\nu(\text{C=N})$
2050.23-1658.27	Sobretono aromático
759.96, 693.02	$\nu_{oop}(\text{CH}_{ar})$ monosust.
628.17 (débil)	$\nu(\text{CS})$
1325.05	$\nu(\text{S-CH}_2)$

Tabla 4.1. Asignación de las frecuencias de vibración del ptdo.

### 4.1.2. Espectroscopia de RMN

Como parte de la caracterización del ligante pdto se obtuvieron los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en acetonitrilo deuterado.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (**Fig 4.3**) se pueden distinguir 2 grupos de señales; las correspondientes a los protones unidos a  $\text{C}_{\text{sp}2}$  que tienen un desplazamiento químico entre 8.6 y 7.0 ppm y las correspondientes a los protones alifáticos entre 3.23 y 2.7 ppm.



**Fig.4.3.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el ligante pdto.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (**Fig. 4.4**) se encuentran ocho señales de las cuales 5 tienen desplazamientos químicos característicos de  $\text{C}_{\text{sp}2}$ , mientras que los otros tres corresponden a carbonos de tipo alifático. La señal de 118.26 corresponde al carbono del nitrilo del  $\text{CD}_3\text{CN}$ , el de el metilo se encuentra fuera de la escala.

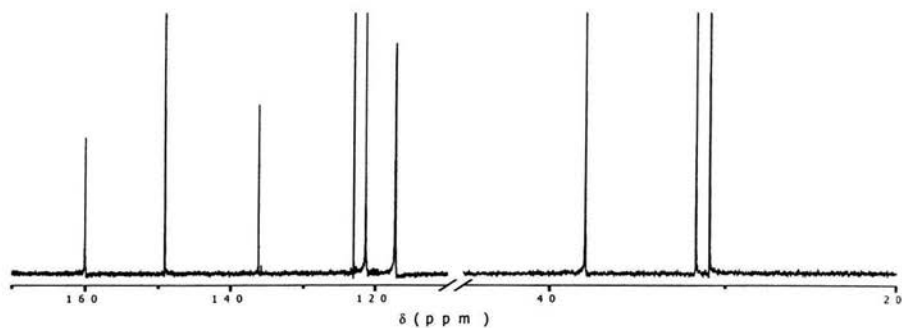


Fig. 4.4. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el ligante pdto.

Cabe destacar que dado que la molécula posee un eje  $\text{C}_2$ , aparecen únicamente la mitad de las señales esperadas. La asignación de las señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  son presentadas en la tabla 4.2.

Asignación	$\delta^1\text{H}$ en ppm	$\delta^{13}\text{C}$ en ppm
a	2.69	31.67
b	2.90	30.90
c	3.00	37.90
d	—	160.04
e	7.23	123.04
f	7.65	136.21
g	7.16	121.22
h	8.48	149.14

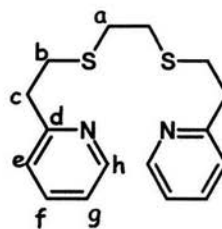


Tabla 4.2. Asignación de desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para el ligante pdto.



El desplazamiento químico de los protones y carbonos alifáticos hacia campos más bajos se debe a que están unidos a átomos electronegativos que generan su desprotección desplazándolos hacia mayores ppm.

#### 4.2 Caracterización de la materia prima [RuCl<sub>2</sub>(PΦ<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

La preparación del complejo se llevo a cabo de partiendo del tricloruro de rutenio(III) y un exceso de trifenilfosfina<sup>(45)</sup> (Fig. 4.5). El producto es un sólido color café rojizo insoluble en metanol y poco soluble en éter etílico. El análisis elemental del compuesto corresponde a la fórmula mínima RuCl<sub>2</sub>P<sub>3</sub>C<sub>54</sub>H<sub>45</sub> que concuerda con la esperada.

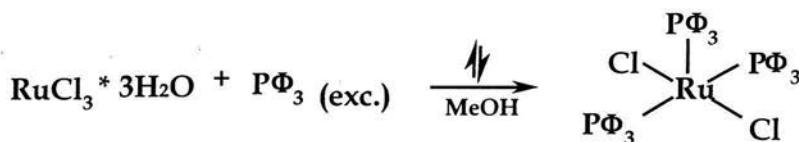


Fig. 4.5. Reacción para la síntesis del compuesto [RuCl<sub>2</sub>(PΦ<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

##### 4.2.1. Espectroscopia de IR

Para poder elucidar los grupos funcionales presentes dentro del complejo se presenta el siguiente espectro de IR (Fig 4.6):

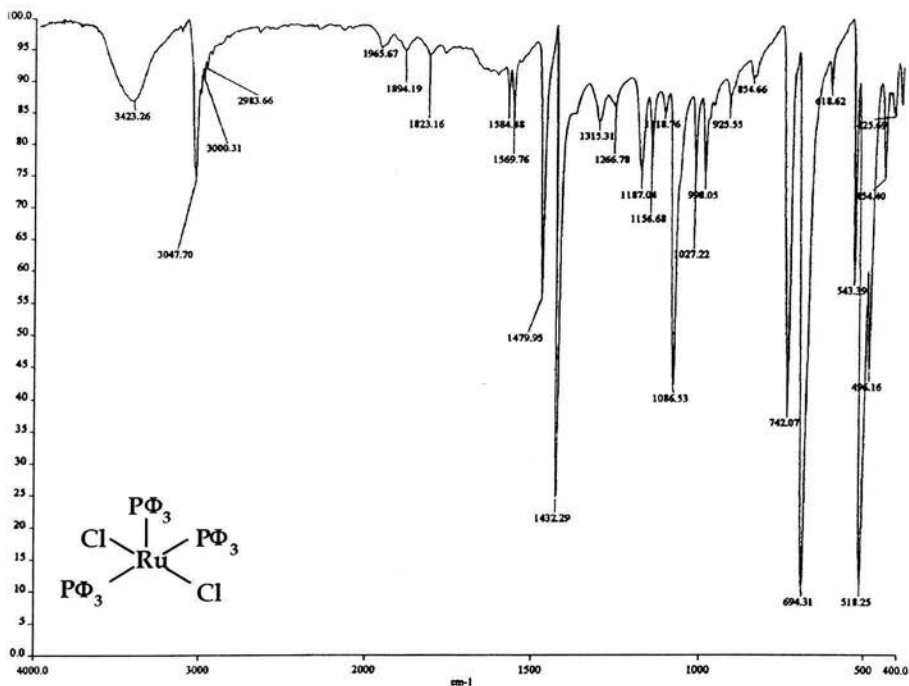


Fig. 4.6. Espectro de IR para el complejo  $[RuCl_2(P\Phi_3)_3]$ .

Se encontraron las vibraciones características de los grupos  $\nu(=CH)$ ,  $\nu(C=C)$ ,  $\nu(C-P)$  y sobretonos aromáticos que nos indican la existencia de trifenilfosfina en la molécula, por lo que podemos decir que las frecuencias de vibración obtenidas concuerdan con las reportados<sup>(50)</sup>. La asignación de las principales frecuencias de absorción se presentan en la tabla 4.3.

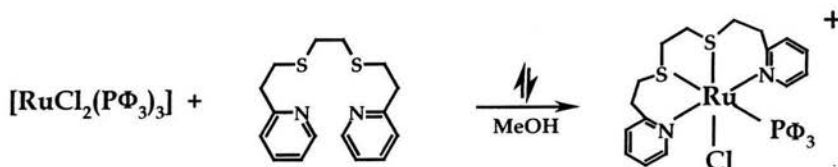
Frecuencias de absorción (cm <sup>-1</sup> )	Vibración asignada
3047.70	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1965.67, 1750.58	Sobretono aromático
1479.95, 1432.29	$\nu(=\text{CH})$
742.07, 694.31	$\nu_{\text{oop}}(\text{CH}_{\text{ar}})$ monosust
518.25	$\nu(\text{CP})$

**Tabla 4.3.** Asignación de las principales frecuencias de vibración para el complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$ .

No se realizaron pruebas de RMN, Conductividad, UV-vis. La estructura de Rayos X del complejo fue reportada en 1957 por Hepworth y Jack <sup>(48)</sup>, donde se confirmó la geometría de pirámide base cuadrada con los cloruros y fosfinas *trans*. La sexta posición se encuentra bloqueada por el hidrógeno orto de uno de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina <sup>(49)</sup>.

#### 4.3 Caracterización de la materia prima $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$

El complejo  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$  fue sintetizado a través de una reacción de sustitución entre la  $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$  y el pdto. <sup>(50)</sup> (Fig. 4.7)



**Fig. 4.7.** Reacción para la síntesis del compuesto  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$ .

El producto es un sólido amarillo, soluble en metanol, etanol, agua y MeCN. El análisis elemental obtenido corresponde a la fórmula mínima  $\text{RuC}_{34}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{S}_2\text{OPCl}_2$  que concuerda con  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

### 4.3.1. Espectroscopia de IR

Se obtuvo el espectro de infrarrojo del complejo, el cual se presenta en la figura 4.8:

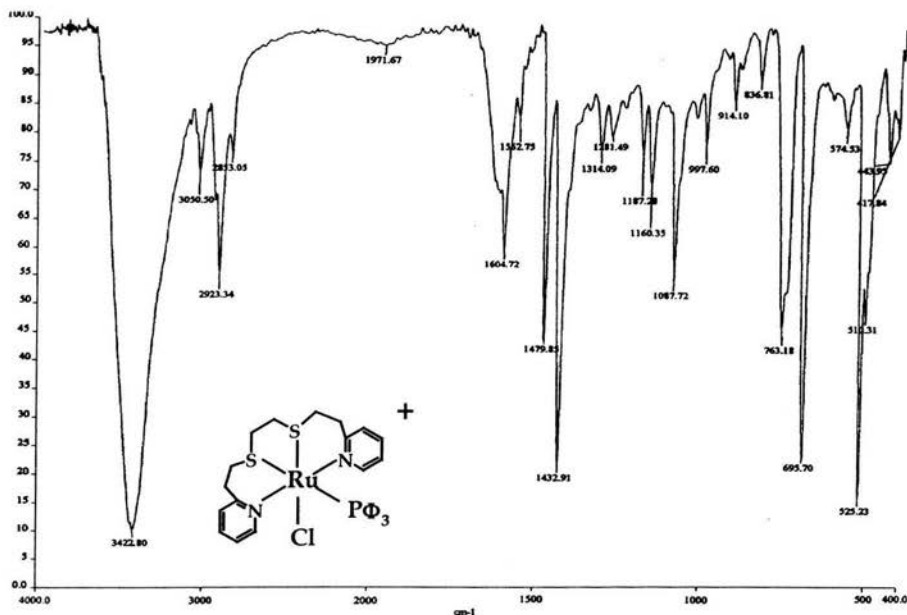


Fig. 4.8. Espectro de IR del complejo  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$

La asignación de las frecuencias de vibración se presentan en la tabla 4.4 a continuación:

Frecuencias de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibración asignada
2929.34, 2853.05	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
3050.50	$\nu(=\text{CH})$
1604.52, 1562.75	$\nu(\text{C}=\text{C})$ , $\nu(\text{C}=\text{N})$
1314.09	$\nu(\text{S}-\text{CH}_2)$
1479.85, 1452.91	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{P}\Phi_3 \text{ y Pyr.}}$
763.18, 695.70	$\nu_{\text{oop}}(\text{CH}_{\text{ar}})_{\text{mono.}}$
525.238 (débil)	$\nu(\text{CP})$
3422.80	$\nu_{\text{st}}(\text{OH})$

**Tabla 4.4.** Asignación de las principales frecuencias de vibración para el complejo  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$ .

Realizando una comparación con el espectro de IR del pdto y de la trifenilfosfina libre, se encuentra que existe un desplazamiento de las bandas características de sus grupos funcionales ( $\nu(\text{CP})$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ) hacia frecuencias más bajas lo que nos permite decir que los ligantes ya se encuentran coordinados al Ru(II).

#### 4.3.2. Espectroscopia de RMN

Se obtuvo el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto de coordinación  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$ . (**Fig. 4.9**) donde se observan dos grupos de señales; las aromáticas correspondientes a las piridinas presentes en el pdto y los grupos fenilo de la trifenilfosfina, y las señales alifáticas de las cadenas etilénicas del pdto.

En este complejo no existe ninguna operación de simetría por lo que el número de señales y la complejidad del espectro aumenta.

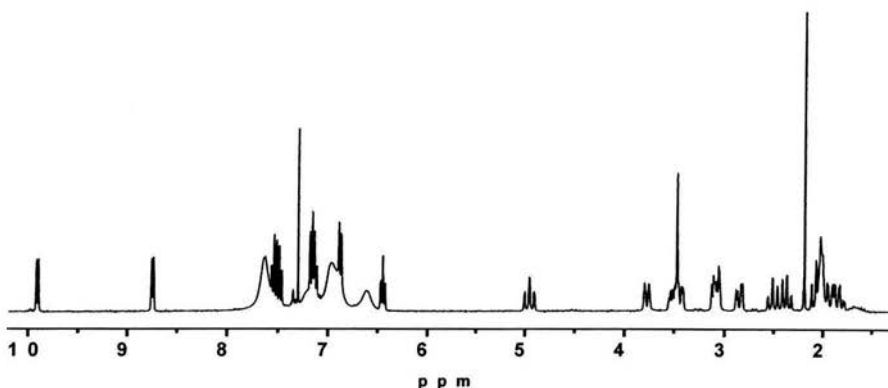


Fig 4.9. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el complejo  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$ .

La interpretación fue simplificada apoyándonos en valores de desplazamiento químico previamente reportados<sup>(50)</sup>. La asignación es presentada en la tabla 4.5.

Asig.	$\delta^1\text{H}$ ppm	Asig.	$\delta^1\text{H}$ ppm
a	9.86	m	1.95
b	7.25	n	2.82
c	7.65	ñ	3.32
d	6.91	o	2.50
e	4.80	p	7.30
f	3.18	q	7.59
g	1.95	r	6.55
h	3.50	s	8.54
i	3.05	O	6.62
j	1.84	M	7.20
k	1.95	P	7.50
l	2.82		

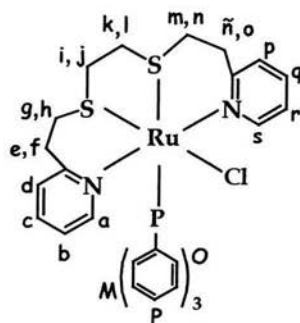
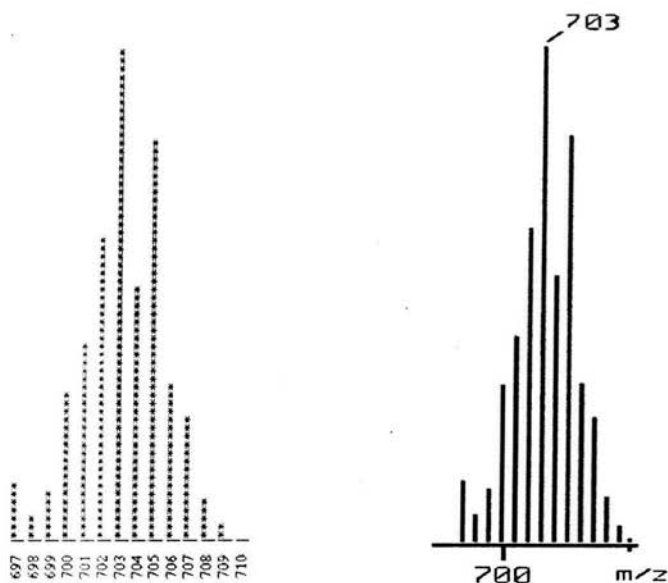


Tabla 4.5. Asignación de desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  para el complejo  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$ .

Los protones unidos a los carbonos alifáticos del pdto son diastereotópicos debido a que se encuentran fijos en el espacio y por lo mismo se encuentran en diferentes entornos químicos volviéndolos no equivalentes. La molécula no es simétrica debido a que el Ru(II) tiene dos sustituyentes monodentados diferentes, por lo que tenemos una señal para cada protón de la estructura.

#### **4.3.3. Espectroscopia de Masas**

A través de esta técnica es posible comprobar la formación del complejo de interés mediante la identificación del fragmento  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]^+$ . El espectro fue adquirido por medio de la técnica de FAB<sup>+</sup>, observándose un pico en 703 (m/z). El patrón isotópico concuerda con el esperado (obtenido con el programa MASS). El porcentaje de abundancia relativa es del 50%. El pico base del espectro se encuentra en 154 (m/z) el cual corresponde al fragmento  $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NS})^+$  del pdto. Los patrones isotópicos teóricos y experimentales se presentan en la Fig. 4.10.



**Fig. 4.10.** a) Distribución isotópica para el catión  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]^+$  con el programa MASS. b) Distribución isotópica obtenida del espectro de masas por el método de  $\text{FAB}^+$  del mismo catión.

#### 4.3.4. Espectroscopia de UV-vis

Se obtuvo el espectro electrónico del complejo  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$ , donde se puede ver dos señales en la región que corresponde al ultravioleta en 219 y 251 nm que corresponden a las transferencias electrónicas de tipo LC ( $\pi - \pi^*$ ) del ligante pdto (Fig. 4.11).

Se encontró también una señal en la región del visible en 346 nm que se agina a una transición MLCT ( $d - \pi^*$ ).



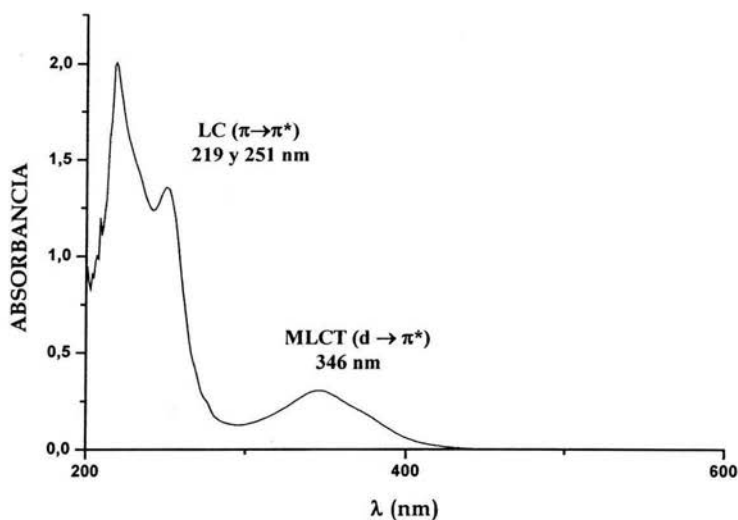


Fig. 4.11 Espectro de ultravioleta-visible del [RuCl(pdto)(PΦ<sub>3</sub>)]Cl.

#### 4.3.5. Conductividad

Como parte de la caracterización del complejo se obtuvo el valor de conductividad del mismo que fue de 82.09 Scm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup> en MeOH, que se encuentra dentro del intervalo [80-115 Scm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>], reportado<sup>(51)</sup> para un electrolito de tipo 1:1, lo que nos indica que uno de los cloruros de la molécula se encuentra dentro de la esfera de coordinación, confirmando la fórmula propuesta de [RuCl(pdto)(PΦ<sub>3</sub>)]Cl.

#### 4.4 Caracterización de la materia prima [Ru(pdto)(MeCN)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>

El compuesto se sintetizó calentando el complejo [RuCl(pdto)(PΦ<sub>3</sub>)]Cl disuelto en MeCN<sup>(50)</sup> (Fig. 4.12). Se obtuvo un sólido naranja soluble en

metanol, agua y otros disolventes polares. El análisis elemental corresponde a la fórmula  $\text{RuC}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}_2\text{OCl}_2$ . Los porcentajes equivalen a la siguiente fórmula mínima  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

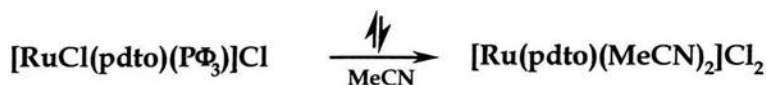


Fig. 4.12 Reacción de sustitución para la síntesis del  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$ .

#### 4.4.1. Espectroscopia de IR

El espectro de IR obtenido para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$  se muestra en la Fig. 4.13.

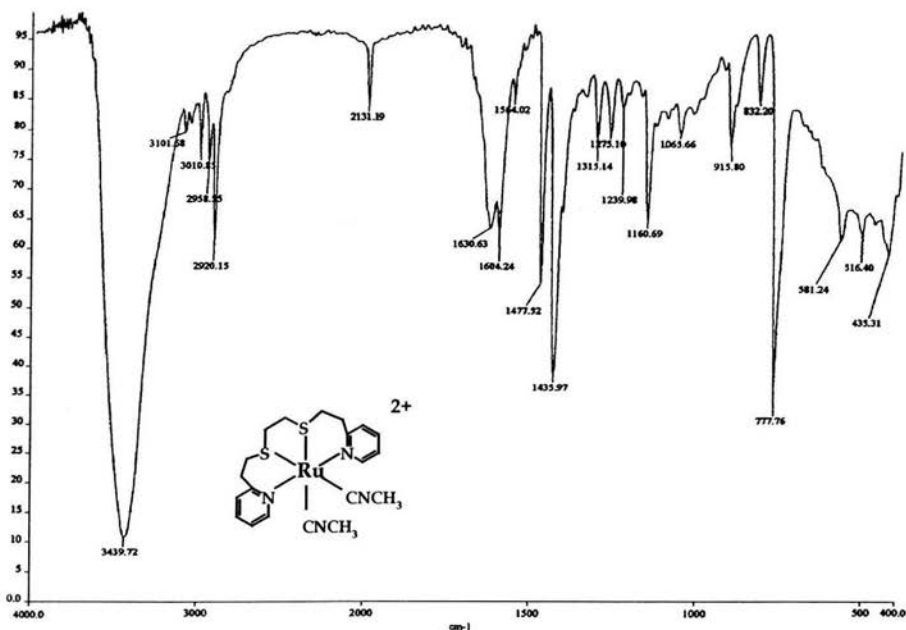


Fig. 4.13. Espectro de IR del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$ .

Las principales frecuencias de absorción encontradas dentro del espectro fueron asignadas como se describe en la tabla 4.6.

Frecuencias de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibración asignada
2920.15	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
1315.14	$\nu(\text{S-CH}_2)$
1477.52	$\nu(\text{C=C})_{\text{Pyr.}}$
777.76	$\nu_{\text{oop}}(\text{CH}_{\text{ar}})_{\text{mono}}$
581.24 (débil)	$\nu(\text{C-S})$
1435.97	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2131.19	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
3430.72	$\nu_{\text{st}}(\text{OH})$

**Tabla 4.6.** Asignación de las principales frecuencias de vibración para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$ .

En la tabla 4.6 se presentaron las vibraciones asignadas para los grupos funcionales  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ,  $\nu(\text{S-CH}_2)$  y  $\nu(\text{C-S})$  que corroboran la presencia del pdto dentro de la molécula. La banda de  $2132.12 \text{ cm}^{-1}$  es la reportada<sup>(52)</sup> para los nitrilos coordinados. La banda de  $3430.72$  corresponde a la vibración  $\nu_{\text{st}}(\text{OH})$  del agua, lo cual confirma la presencia de moléculas de agua como parte de la fórmula mínima.

#### **4.4.2. Espectroscopia de RMN**

Para confirmar que la reacción de sustitución se realizó por completo, se obtuvo la RMN de  $^1\text{H}$  (**Fig 4.14**) para el producto  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$ .

Inicialmente se esperaba que la molécula fuera simétrica debido a que los 2 ligantes monodentados eran los mismos (MeCN), sin embargo se identificaron en el espectro señales en la región aromática que corresponden a dos piridinas y en la región alifática el doble de las señales esperadas.

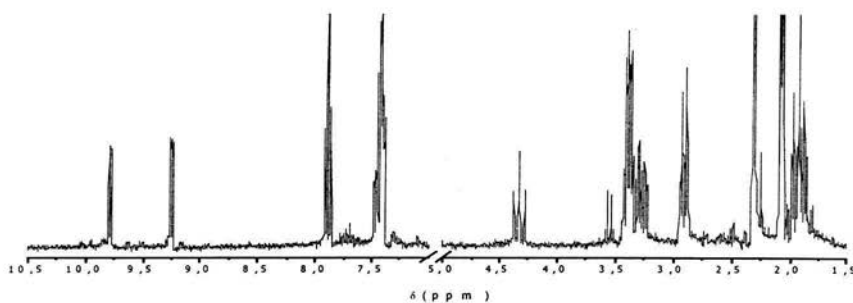
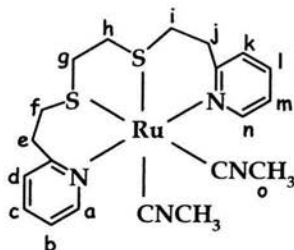


Fig. 4.14. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$ .

La falta de simetría puede deberse a dos causas; la primera es la las piridinas del pdto se encuentren coordinadas en *cis*. Esta posibilidad se descarta debido a que existe el reporte de la estructura cristalina del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$  donde se aprecia claramente que las piridinas se encuentran coordinadas en posición *trans*<sup>(27)</sup>. Por lo que la antisimetría del complejo se debe a que se lleva a cabo un intercambio entre una de las moléculas de acetonitrilo coordinados por una de acetonitrilo deuterado, por lo que pierde simetría. La asignación de los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  se realizaron basándonos en resultados previamente reportados<sup>(50)</sup>, y son enlistadas en la tabla 4.7.

Asig.	$\delta^1\text{H}$ ppm
a	9.78
b	C 7.42
c	C 7.88
d	C 7.42
e	4.32, C 1.91
f	C 3.32, C 3.32
g	C 3.32, C 3.32
h	C 3.32, C 1.91
i	C 2.90, C 2.90
j	C 1.91, C 3.32
k	C 7.42
l	C 7.88
m	C 7.42
n	9.225
o	2.30



C = señal centrada debido a la multiplicidad

**Tabla 4.7.** Asignación de desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$ .

#### 4.4.3. Espectroscopia de Masas

Se obtuvo el espectro de masas por medio de la técnica de  $\text{FAB}^+$  del  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$ . No fue posible encontrar algún pico correspondiente a fragmentos que indiquen la estructura de la molécula. El pico base del espectro es 154 ( $m/z$ ) y corresponde al fragmento  $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NS})^+$  del pdto.

#### 4.4.4. Espectroscopia de UV-vis

Se obtuvo el espectro electrónico del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$  (Fig.4.15) donde se observan 2 bandas dentro de la región del ultravioleta

en 218 y 254 nm que corresponden a las señales de transferencia electrónica de tipo LC ( $\pi - \pi^*$ ) del ligante pdto.

Dentro de la región del visible se observa una banda en 361 nm correspondiente a la transferencia electrónica de tipo MLCT ( $d - \pi^*$ ).

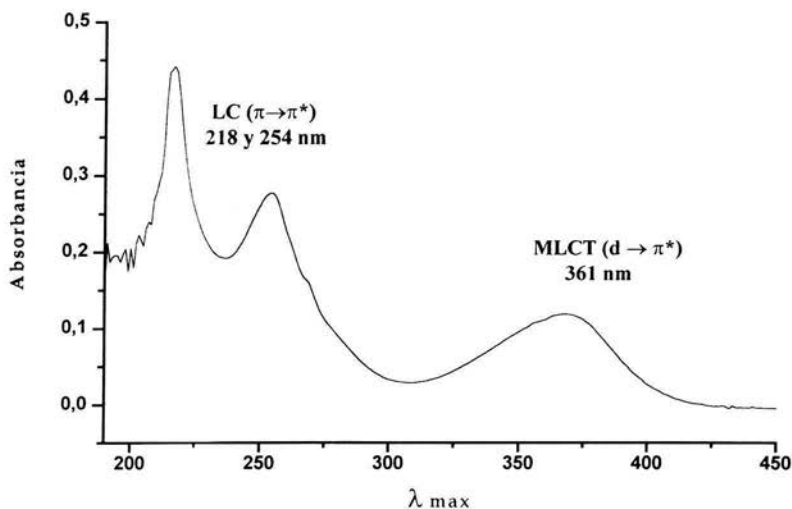


Fig. 4.15 Espectro de ultravioleta-visible del compuesto  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$ .

#### **4.4.5. Conductividad.**

La conductividad obtenida para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$  en MeOH fue de  $198.74 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$  el cual se encuentra dentro del intervalo  $[160\text{-}220 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}]$  reportado<sup>(51)</sup> para un electrolito de tipo 1:2.

#### **4.5. Caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$**

El complejo fue sintetizado a partir del  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$  y etilendiamina (Fig. 4.16). El producto es un sólido amarillo soluble en

MeOH, agua y disolventes polares. El análisis elemental confirma la fórmula  $\text{RuC}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ , la cual corresponde a la fórmula mínima  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

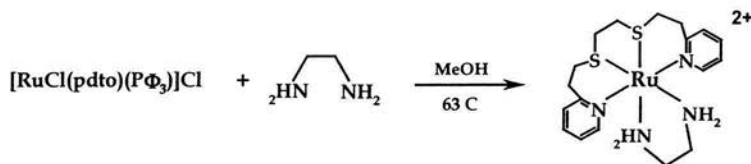


Fig. 4.16. Reacción de síntesis del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$ .

#### 4.5.1. Espectroscopia de IR.

El espectro de IR del complejo es presentado en la Fig. 4.17:

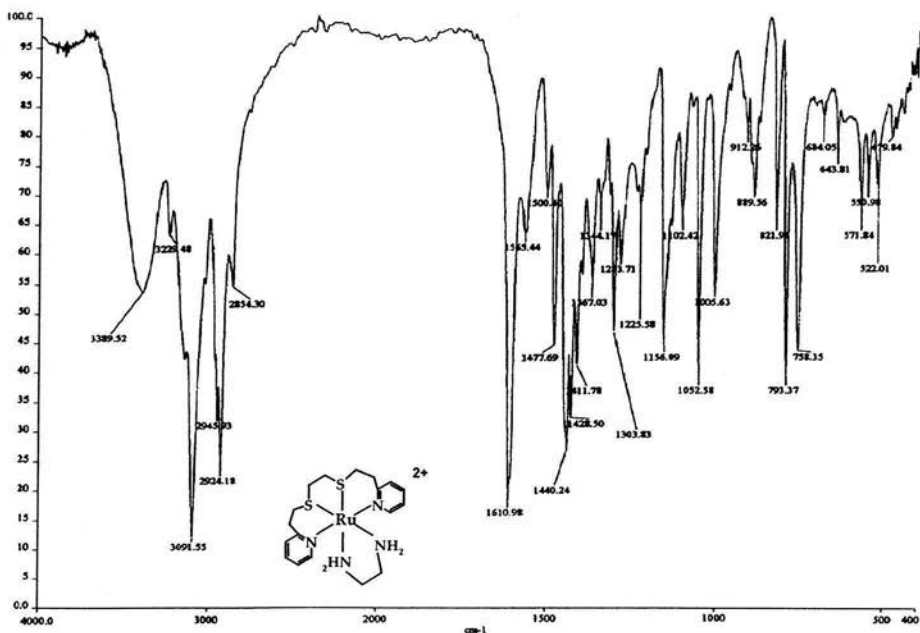


Fig. 4.17. Espectro de IR del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$ .

La asignación de las principales frecuencias de vibración se presentan en la tabla 4.8:

Frecuencias de absorción (cm <sup>-1</sup> )	Vibración asignada
2924.18, 2854.30	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$ , $\nu_s(\text{CH}_2)$
1610.98, 1565.44	$\nu(\text{C}=\text{C})$ , $\nu(\text{C}=\text{N})$
1303.83	$\nu(\text{S}-\text{CH}_2)$
1477.69, 1440.24	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Pyr.}}$
793.37, 758.35	$\nu_{oop}(\text{CH}_{ar})_{\text{mono.}}$
647.81 (débil)	$\nu(\text{C}-\text{S})$
1428.50	$\gamma_{as}(\text{CH}_2)$
3389.52	$\nu(\text{NH}_2)_{st}$
1610.98	$\delta(\text{NH}_2)$
1411.78	$\gamma(\text{NH}_2)$
3325.68	$\nu_{st}(\text{OH})$

**Tabla 4.8.** Asignación de las principales frecuencias de vibración para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$ .

Analizando los grupos funcionales presentes en el espectro podemos identificar las vibraciones  $\nu(\text{S}-\text{CH}_2)$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  características del ligante pdto, confirmándonos que forma parte de la esfera de coordinación. Se identificaron las bandas correspondientes a una amina primaria debidas a la etilendiamina coordinada. Se observa la vibración  $\nu_{st}(\text{OH})$  correspondiente al agua que se encuentra como parte de la fórmula mínima.

#### 4.5.2. Espectroscopia de RMN

Como parte de la caracterización del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$  se obtuvo el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Fig. 4.18) donde aparecen 3 señales



correspondientes al anillo piridínico del pdto entre 9 y 7 ppm. En la región alifática se observan tres grupos de señales traslapadas y dos señales anchas que integran para un protón.

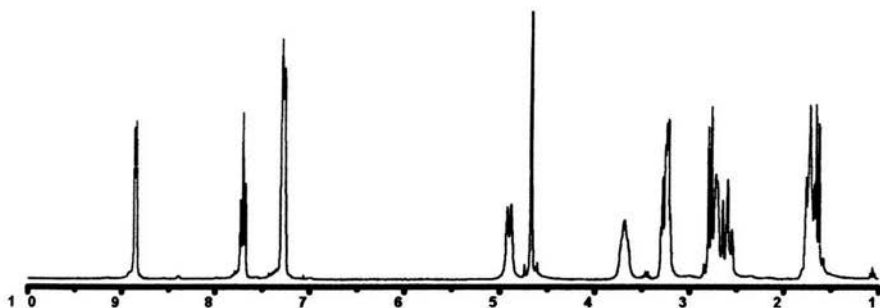


Fig 4.18. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$ .

Las asignaciones de los desplazamientos químicos se harán en función de la figura 4.19. Para poder realizar la asignación de las señales del espectro se obtuvo un experimento de correlación homonuclear COSY. Con el objeto de distinguir claramente los acoplamientos entre los protones del espectro se presenta una expansión del COSY en la región aromática (Fig. 4.20).

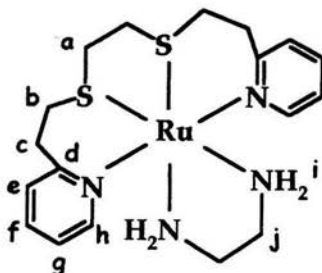
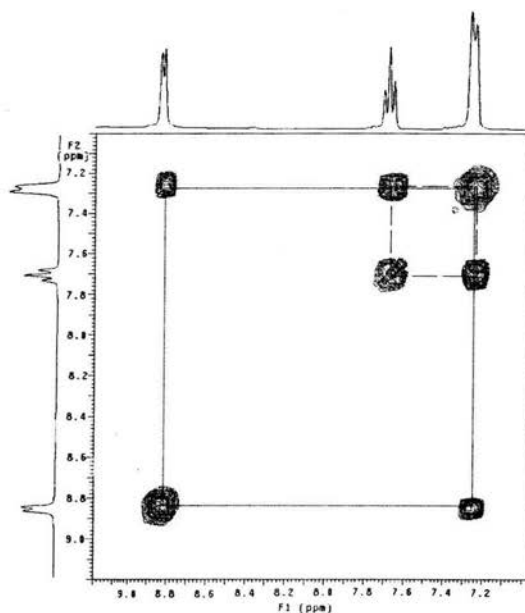


Fig 4.19. Estructura del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$ .

La señal con un desplazamiento químico de 8.85 ppm presenta un acoplamiento con la señal de 7.28 ppm. Las multiplicidades de las 2 señales son dobletes. Adicionalmente se observa un triplete con un desplazamiento químico de 7.70 ppm, el cual se encuentra acoplado con la señal de 7.28 ppm. Las integraciones tienen un valor de 1 para las señales de 8.85 y 7.70 ppm, mientras que para la señal de 7.28 la integración tiene un valor de 2.



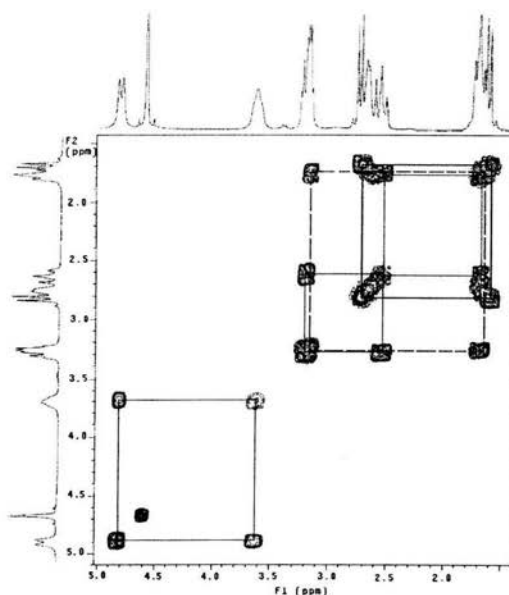
#### 4.20. Expansión del COSY en la región aromática para el complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$ .

Con base en los resultados previamente discutidos y los reportados<sup>(50)</sup>, se asigna la señal de 8.85 ppm al protón **h**, que está en posición orto al nitrógeno de la piridina, debido a que como se encuentra enlazado a un carbono enlazado a un átomo muy electronegativo, la densidad electrónica

de este protón se ve disminuida por lo que su desplazamiento químico tiende a campos bajos. La constante de acoplamiento es  $J_{h-g} = 5.4$  Hz.

La señal 7.70 ppm corresponde al protón **f**, debido a que es un triplete que integra para 1 protón y se encuentra acoplado con la señal de 7.28 ppm. Las constantes de acoplamiento de este protón son  $J_{f-g} = 15$  Hz y  $J_{f-e} = 7.6$  Hz. Mientras tanto, la señal de 7.28 integra para 2 protones y se acopla con las señales de 7.70 y 8.85 ppm, por lo que se infiere que existen dos señales traslapadas que corresponden a los protones **e** y **g** de la molécula.

En la expansión de la región alifática del COSY (**Fig. 4.21**) se aprecian 5 sistemas de spin correspondientes a los hidrógenos acoplados, de los cuales tres corresponden a los metilenos del pdto y dos a la etilendiamina.



**Fig 4.21.** Expansión del COSY en la región alifática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$ .

La señal de 4.88 ppm presenta un acoplamiento con la señal con un desplazamiento químico de 3.68 ppm. Las dos señales integran para un protón y son anchas, además de que se encuentran desplazadas a campos muy bajos, por lo que se éstas corresponden a los hidrógenos del grupo amino de la etilendiamina que se encuentra coordinada al Ru(II). La constante de acoplamiento entre estos protones diasterotópicos tiene un valor de  $J_{i-i} = 11.7$  Hz.

En la expansión del COSY en la región alifática (**Fig. 4.21**) puede verse que la señal con un desplazamiento químico centrado en 3.25, que integra para dos protones, presenta dos acoplamientos, uno con el multiplete presente en 2.64 y el de 1.72 ppm.

Dentro de los multipletes centrados en 2.64 y 1.72 ppm, se pueden distinguir dos dobletes que se acoplan entre sí. Estos corresponden al metileno **a**, debido a que como los protones del CH<sub>2</sub> son diasterotópicos se acoplan entre sí con una constante de  $J_{a-a} = 9.9$  Hz generando dobletes.

Basándonos en los desplazamientos que presentan las cadenas etilénicas del pdto en los complejos reportados <sup>(50)</sup>, podemos decir que las señales de 3.25 y 1.72 corresponden a los protones del metileno **b** del pdto. De la misma forma se asignaron los desplazamiento químicos de los protones del metileno **c** de la cadena alifática del pdto, que corresponden a las señales de 3.25 y 2.64 ppm, que se encuentran acopladas en el COSY.

Por diferencia se realizó la asignación de los protones del metileno de la etilendiamina, que corresponden a las señales que presentan un acoplamiento de spin con un desplazamiento de 2.64 y 1.72 ppm.

Adicionalmente se obtuvo el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Fig 4.22) del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$  para lograr la caracterización completa del producto. En el espectro aparecen 9 señales, cinco de ellas en la región aromática y las restantes en la alifática. El resultado experimental concuerda con lo esperado.

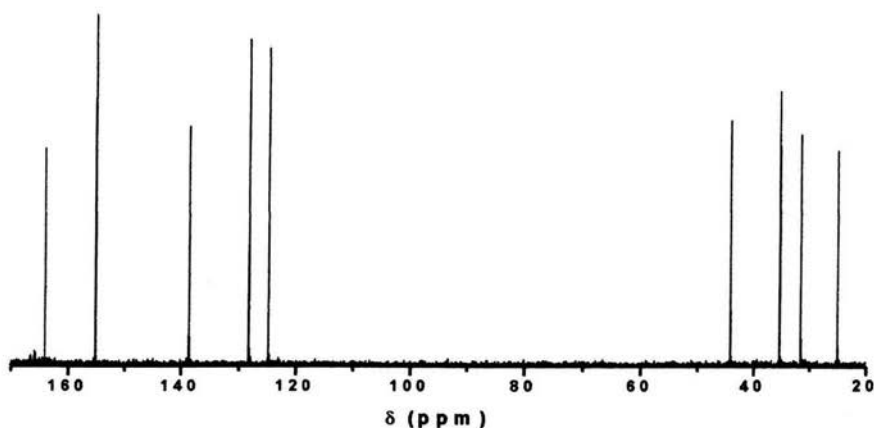
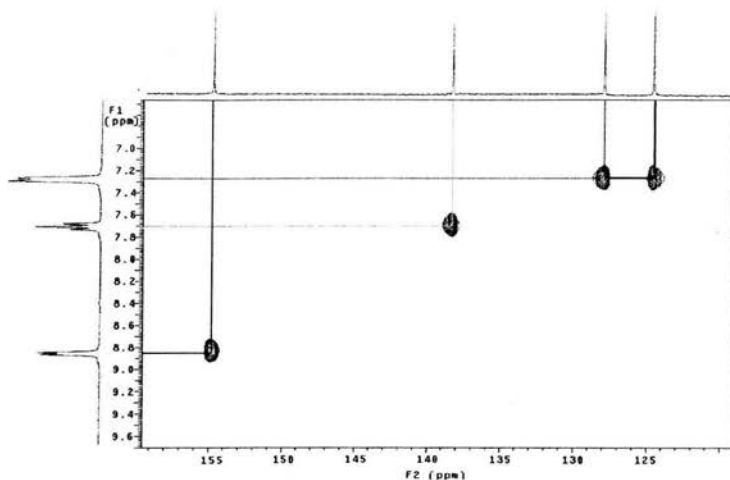


Fig 4.21. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$ .

Para facilitar la interpretación del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  se obtuvo una correlación heteronuclear HETCOR, donde se puede apreciar claramente el número de protones enlazados a los diferentes tipos de carbono.

En la ampliación del HETCOR de la zona aromática (Fig 4.22), se observan cuatro señales de carbono con una hibridación  $\text{sp}^2$ .



**Fig 4.22.** Expansión del HETCOR en la región aromática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$ .

Con base en los resultados previamente discutidos para protón, se infiere que el carbono con un desplazamiento químico de 155.184 ppm se encuentra enlazado al hidrógeno **h**, que corresponde al carbono orto al nitrógeno en la piridina del pdto. El desplazamiento hacia campos bajos concuerda con lo esperado, debido a que el carbono está unido a un átomo muy electronegativo que lo desprotege y por lo tanto desplaza considerablemente la señal.

Posteriormente, encontramos que la señal de 138.61 ppm se acopla con el triplete de 7.70 ppm del espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , el cual corresponde al protón **f** del pdto dentro del complejo.

Las señales de 124.76 y 128.18 se encuentran acopladas con la señal de 7.28 ppm del espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , por lo que corresponden a los

carbonos meta al nitrógeno de la piridina, siendo e y g respectivamente. La señal que aparece en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  que tiene un desplazamiento químico de 164.079 ppm no presenta acoplamiento con ningún protón en el HETCOR, por lo que corresponde al carbono cuaternario de la piridina.

En la ampliación de la región alifática del HETCOR (Fig 4.23) podemos observar que todos los carbonos son metilenos y se infiere que tienen una hibridación de tipo  $\text{sp}^3$ .

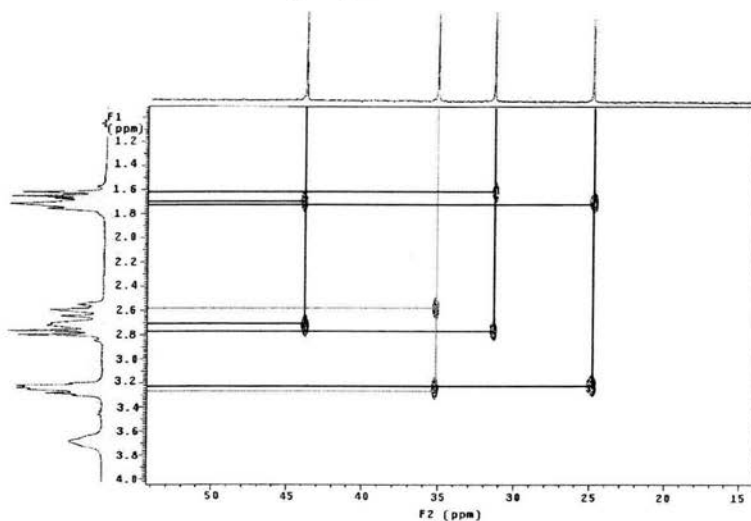


Fig 4.23. Expansión del HETCOR en la región alifática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$ .

La señal con un desplazamiento químico de 44.14 ppm presenta un acoplamiento con los protones diastereotópicos con un desplazamiento de 1.72 y 2.64. La señal se encuentra desplazada hacia campos muy bajos, lo que nos indica que el carbono se encuentra unido a un átomo muy

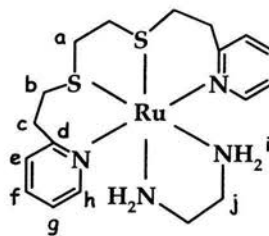
electronegativo, siendo éste el nitrógeno del grupo amino de la etilendiamina coordinada al Ru(II).

La señal de 35.424 ppm se encuentra acoplada a los protones con un desplazamiento químico de 2.64 y 3.25 ppm, los cuales fueron asignados al carbono **c** del ligante pdto, el cual se encuentra enlazado a la piridina del quelato tetradentado.

En 31.637 ppm aparece una señal que se encuentra acoplada a los dos dobletes de 2.64 y 1.72 ppm en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , que corresponden a los protones asignados para el carbono **a** que se encuentra enlazado al azufre del pdto.

Por diferencia podemos decir que la señal de  $^{13}\text{C}$  que se encuentra en 25.100 ppm, corresponde al carbono **b** del pdto. En la Tabla 4.9 se enlistan las asignaciones de desplazamientos químicos tanto de  $^{13}\text{C}$  como de  $^1\text{H}$  previamente discutidas.

Asignación	$\delta \text{ } ^1\text{H}$ en ppm	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}$ en ppm
<b>a</b>	1.72, 2.64	31.637
<b>b</b>	3.25, 1.72	25.100
<b>c</b>	3.25, 2.72	35.424
<b>d</b>	—	167.079
<b>e</b>	7.28	124.760
<b>f</b>	7.70	138.613
<b>g</b>	7.28	128.177
<b>h</b>	8.85	155.84
<b>i</b>	4.88, 3.68	—
<b>j</b>	2.64, 1.72	44.141



**Tabla 4.9.** Asignación de desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$ .



### 4.5.3. Espectroscopia de Masas.

En el espectro de masas obtenido a través de la técnica de FAB<sup>+</sup> fue posible identificar el fragmento que corresponde al [Ru(pdto)(en)]Cl<sup>+</sup> en 501 (m/z). El patrón isotópico es igual al calculado a través del programa MASS y la abundancia relativa es del 50% (Fig. 4.24).

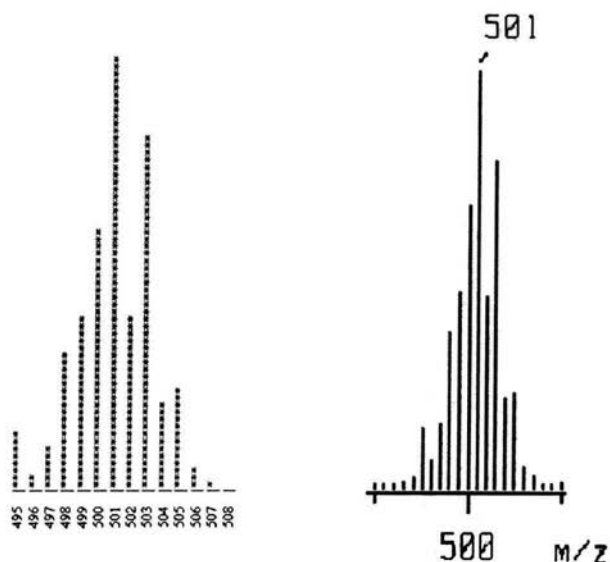


Fig. 4.24. a) Distribución isotópica para el catión [Ru(pdto)(en)]Cl<sup>+</sup> con el programa MASS. b) Distribución isotópica obtenida del espectro de masas por el método de FAB<sup>+</sup> del mismo catión.

### 4.5.4. Espectroscopia de UV-vis

En el espectro electrónico del complejo [Ru(pdto)(en)]Cl<sub>2</sub> (Fig. 4.25) donde se puede ver dos bandas en la región del ultravioleta en 214 y 252 nm que corresponden a las transferencias electrónicas de tipo LC ( $\pi - \pi^*$ ) del pdto.

Adicionalmente se observa una tercera banda dentro de la región del visible en 364 nm, que corresponde a la transición MLCT ( $d - \pi^*$ ).

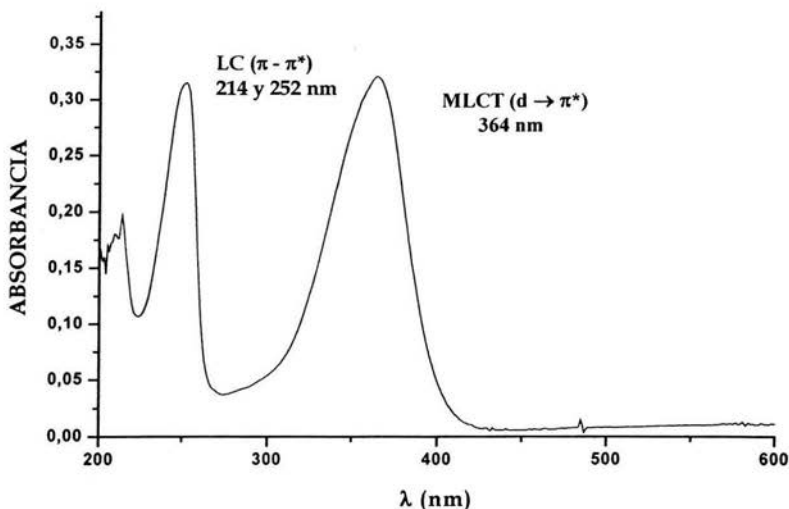


Fig. 4.25. Espectro de ultravioleta-visible del compuesto  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$ .

#### 4.5.5. Conductividad.

El valor de conductividad registrado en MeOH para el complejo fue de  $174,09 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$  que se dentro del intervalo  $[160-220 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}]$  que corresponde al reportado<sup>(52)</sup> para un electrolito 2:1, confirmando que los dos cloruros presentes en la molécula se encuentran fuera de la esfera de coordinación y que la etilendiamina está actuando como un ligante bidentado neutro tal y como se esperaba.

#### 4.6. Caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$ .

La síntesis del complejo se llevo a cabo partiendo del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$  y un equivalente de 2,4-pentanodiona previamente desprotonada (Fig. 4.26). Se obtuvo un sólido amarillo soluble en metanol,

agua y Acetonitrilo. Del análisis elemental se obtiene la fórmula  $\text{RuC}_{21}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}$  que concuerda con la fórmula mínima  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

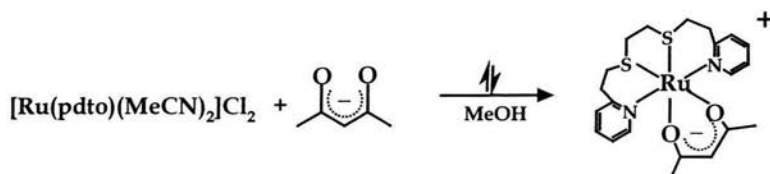


Fig. 4.26. Reacción de síntesis para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$ .

#### 4.6.1. Espectroscopia de IR

Se obtuvo el espectro de IR del compuesto, el cual es presentado en la Fig. 4.27:

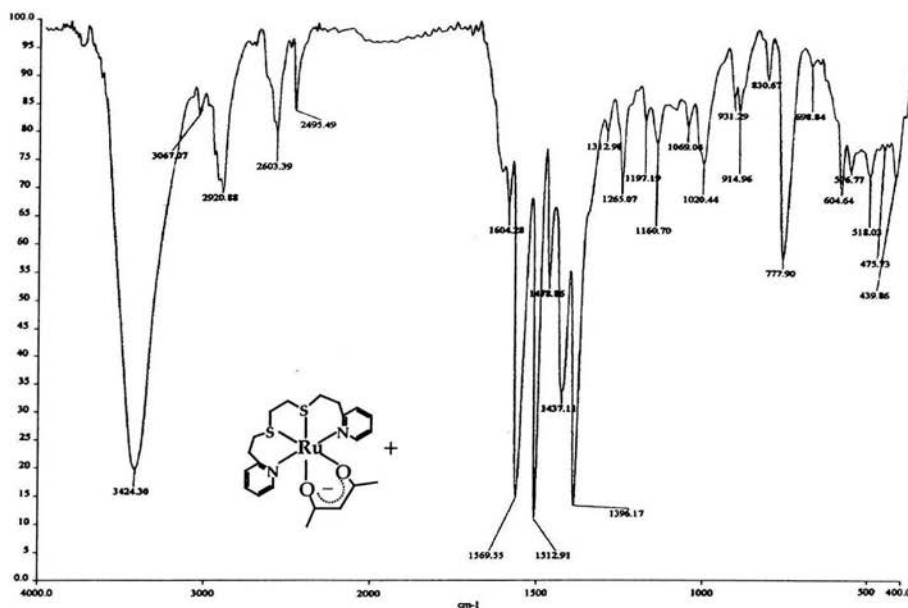


Fig. 4.27. Espectro de IR del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$ .

La asignación de las principales frecuencias de absorción se enlista en la tabla 4.10:

Frecuencias de absorción (cm, <sup>-1</sup> )	Vibración asignada
2920.88	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
1604.28	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1312.98	$\nu(\text{S}-\text{CH}_2)$
1478.86	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Pyr.}}$
777.90	$\nu_{oop}(\text{CH}_{ar})_{\text{mono.}}$
604.64 (débil)	$\nu(\text{C}-\text{S})$
1437.11	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
1569.55, 1512.91	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\alpha,\beta \text{ insaturadas}}$
1396.17	$\delta_s(\text{CH}_3)$
3424.30	$\nu_{st}(\text{OH})$

**Tabla 4.10.** Asignación de las principales frecuencias de vibración para el complejo [Ru(pdto)(acac)]Cl.

Fue posible asignar las frecuencias de absorción correspondientes a los grupos funcionales característicos del pdto. Realizando una comparación entre las frecuencias reportadas para la acetilacetona y las encontradas en este espectro se puede distinguir un desplazamiento hacia menores longitudes de onda debido a que en el complejo la dicetona se encuentra desprotonada, presentándose el fenómeno de conjugación por lo que se le puede considerar como una dicetona  $\alpha,\beta$  insaturada. Con la vibración  $\nu_{st}(\text{OH})$  se puede corroborar la presencia de moléculas de agua como parte de la fórmula mínima.

#### 4.6.2. Espectroscopia de RMN

Se obtuvo el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Fig. 4.28) para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$ , donde se pueden distinguir tres señales en la región aromática que corresponden a los hidrógenos de la piridina del pdto y cinco señales en la región alifática debido a las cadenas etilénicas del quelato tetradentado y del acetnilacetonato coordinado.

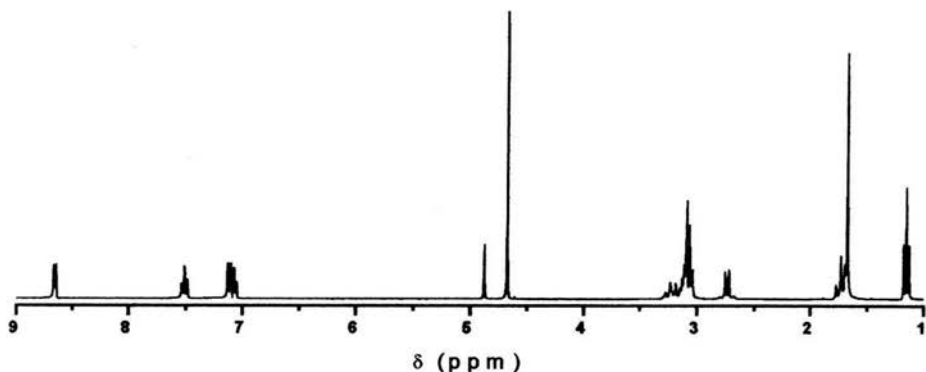


Fig 4.28. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$ .

Con el objeto de identificar rápidamente a los átomos de la molécula se nombraron de acuerdo a la Fig. 4.29.

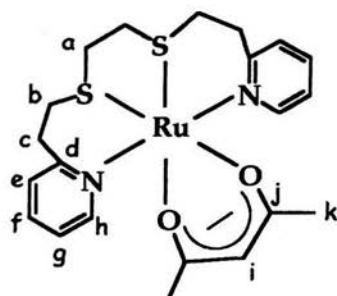
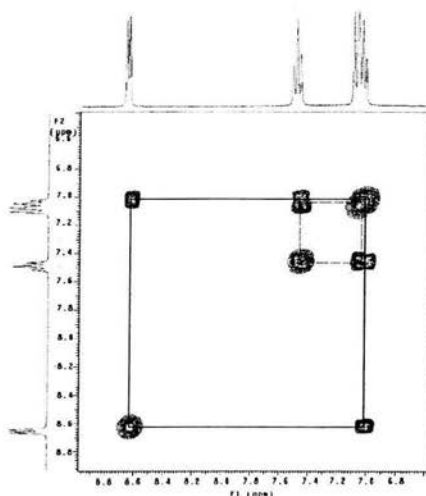


Fig 4.29. Estructura del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$ .

Para facilitar la asignación de las señales del espectro de protón se realizó una correlación homonuclear COSY. En la ampliación de la región aromática del COSY (**Fig. 4.30**) se aprecian los acoplamientos correspondientes a los protones de la piridina del pdto.



**Fig 4.30.** Expansión del COSY en la región aromática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$ .

La señal centrada de 8.66 ppm es un doblete que integra para un protón y se encuentra acoplado con el multiplete centrado en 7.08. Esta señal, por ser la desplazada a mayores partes por millón, corresponde al protón **h** que se encuentra en posición orto al nitrógeno de la piridina del pdto.

El triplete que posee un desplazamiento químico de 7.51 ppm presenta acoplamiento en el COSY con el multiplete de 7.08 ppm. La señal integra para un hidrógeno y corresponde al protón **f** de la piridina del pdto.

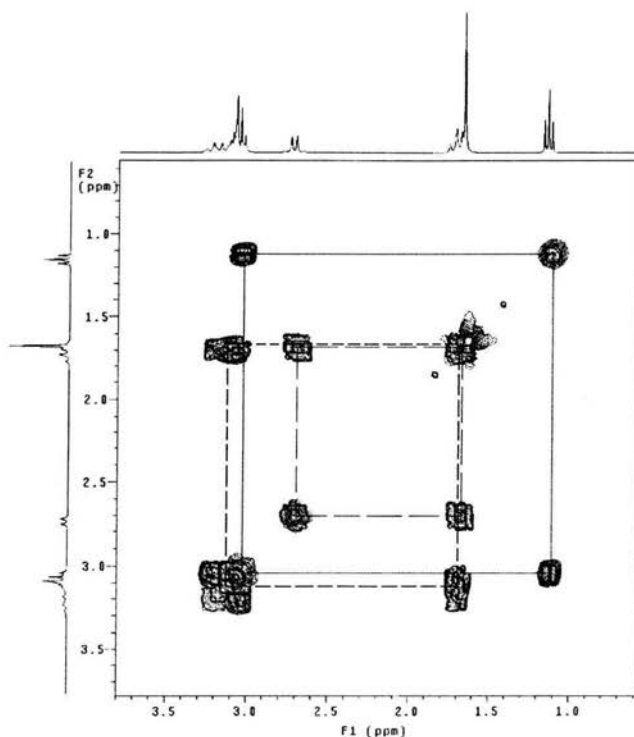
El multiplete centrado en 7.09 ppm integra para dos protones y su multiplicidad se debe a que se encuentran traslapados un doblete y un triplete. El doblete tiene un desplazamiento químico de 7.11 ppm y corresponde al protón e del pdto. Esta asignación se corrobora al observar en el COSY un acoplamiento con la señal del protón f y medir la constante de acoplamiento ( $J_{e-f} = 7.50$  Hz).

El triplete restante posee un desplazamiento químico de 7.07 ppm. Esta señal se acopla con los protones f y h del anillo piridínico del pdto. Las constantes de acoplamiento son de  $J_{f,g} = 15$  Hz y  $J_{h,g} = 5.4$  Hz respectivamente.

En la zona alifática del espectro aparece un singulete con un desplazamiento químico de 4.87 ppm, y que integra para uno. Esta señal corresponde al protón i del acetnilacetato coordinado. El desplazamiento químico hacia campos bajos se debe a que el protón se encuentra entre dos carbonilos que lo desprotegen.

En la ampliación del COSY de la región alifática del espectro (**Fig 4.31**) se distinguen cuatro grupos de señales, de las cuales dos de ellas son multipletes, un doblete y la última un triplete.

El doblete que tiene un desplazamiento químico de 2.74 ppm corresponde a uno de los protones diasterotópicos a de la cadena etilénica del pdto. Esta señal se encuentra acoplada con el multiplete centrado en 1.72 ppm. Analizando la multiplicidad y la intensidad de las señales, se puede distinguir un singulete con un desplazamiento de 1.67 ppm y un doblete en 1.71. Esta señal corresponde al otro protón a. La constante de acoplamiento entre los protones diasterotópicos del metileno es de  $J_{a-a} = 9.9$  Hz.



**Fig 4.31.** Expansión del COSY en la región alifática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$ .

El singulete de 1.65 ppm forma parte del multiplete centrado en 1.72 ppm y corresponde a  $k$ , que son los grupos metilo del acetnilacetato coordinado.

Como parte del multiplete centrado en 1.72 ppm se alcanza a distinguir otra señal traslapada. En el COSY (**Fig. 4.31**) se observa un acoplamiento entre ésta señal y el multiplete centrado en 3.15 ppm. La constante de acoplamiento de la señal de 1.72 es de  $J_{\text{h-h}} = 12.5$  Hz. Midiendo



las constantes del multiplete de 3.15 ppm observamos un triplete con la misma constante. Por lo que los desplazamientos químicos de estos protones no equivalentes magnéticamente es de 1.73 y 3.23 ppm, sin embargo no es posible asignarlos como b o c debido a que no tenemos suficiente información debido a la complejidad del espectro en esta zona.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Fig. 4.32) observamos 15 señales de carbono, 5 de ellos en la región aromática, dos en la zona de los carbonilos y los restantes en la parte alifática del espectro.

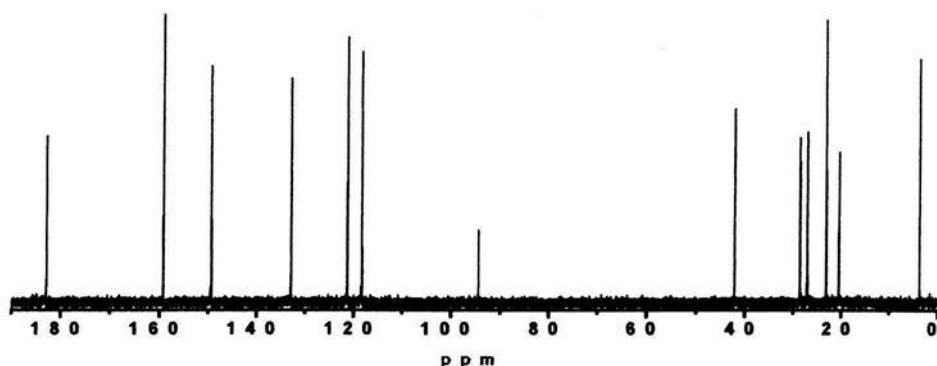


Fig 4.32. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$ .

Con el objeto de facilitar la interpretación de las señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se realizó un experimento de correlación heteronuclear HETCOR, y ver de esta manera los acoplamientos entre los dos núcleos. En la ampliación del HETCOR en la zona aromática (Fig 4.33) podemos ver a cuatro carbonos con hibridación  $\text{sp}^2$  que se acoplan con un protón cada uno.

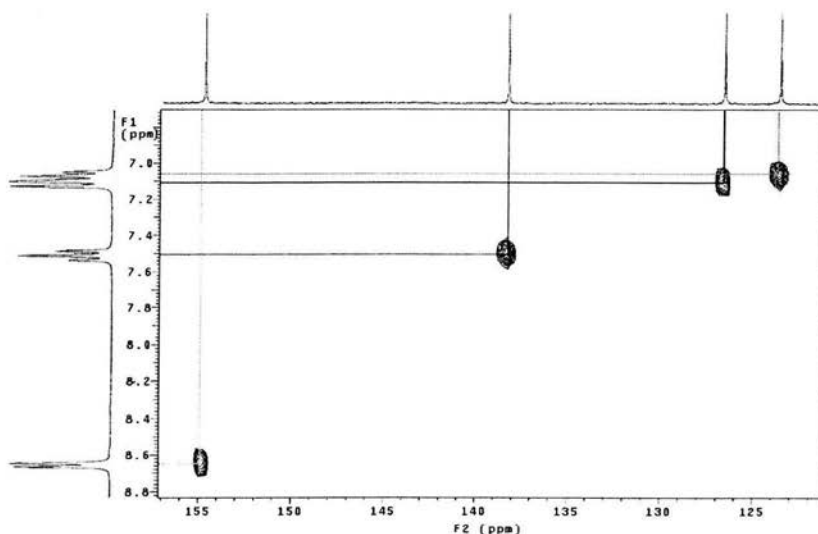


Fig 4.33. Expansión del HETCOR en la región aromática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$ .

El carbono con un desplazamiento químico de 154.805 ppm se acopla con la señal de protón **h**, que es el orto al nitrógeno de la piridina, por lo que se encuentra muy desprotegido y la señal está desplazada a campos bajos.

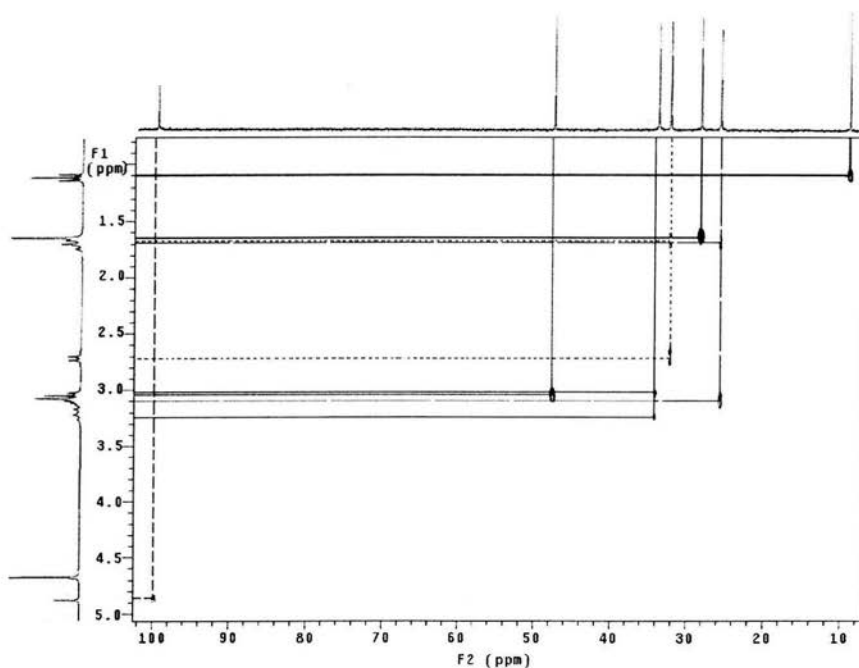
El triplete de 7.07 ppm en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se acopla con la señal de 138.386 ppm del espectro de  $^{13}\text{C}$ , por lo que corresponde al carbono **f** del anillo piridínico del pdto.

Las señales de 126.748 y 123.737 ppm se acoplan con el doblete y triplete traslapados del espectro de protón y corresponden a los carbonos **e** y **g** respectivamente.

La señal de carbono con un desplazamiento químico de 99.845 ppm corresponde al metino del acetnilacetonato. Esto se puede comprobar con

el acoplamiento existente entre esta señal y el protón de 4.87 ppm que se observa en el HETCOR. El desplazamiento anómalo de este carbono se debe a que se encuentre entre dos carbonilos que lo desplazan a campos muy bajos.

La señal más desplazada de los carbonos aromáticos en 164.710 ppm, corresponde al carbono cuaternario del anillo piridínico del pdto. Esto se puede ver claramente debido a que no existe acoplamiento en el HETCOR. En la ampliación de la zona alifática del HETCOR (**Fig. 4.34**) se observa la correlación de seis carbonos en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .



**Fig 4.34.** Expansión del HETCOR en la región alifática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$ .

La señal de  $^{13}\text{C}$  con un desplazamiento químico de 32.539 ppm presenta un acoplamiento en el HETCOR (Fig. 4.34) con los dobletes de 2.7365 y 1.7125 ppm, por lo que corresponde al carbono del metileno **a** de la cadena alifática del pdto.

En 25.979 ppm existe una señal de carbono que presenta un acoplamiento con los protones de 1.73 y 3.23 ppm. Este carbono corresponde al carbono **b** del pdto de acuerdo a los datos reportados para complejos de coordinación de Ru(II) y pdto<sup>(52)</sup>.

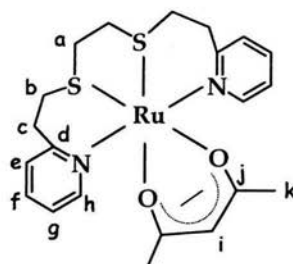
El carbono **c** de la cadena alifática del ligante tetradentado corresponde a la señal de  $^{13}\text{C}$  de 34.059 ppm. Esta señal se encuentra acoplada con dos protones dentro del multiplete centrado en 3.15 ppm.

La señal de carbono de 9.201 ppm se encuentra acoplada con el triplete con un desplazamiento químico de 1.15 ppm que no fue asignado previamente y que integra para tres protones. En el COSY (Fig. 4.31) se puede ver que este triplete se encuentra acoplado con el multiplete centrado en 3.15 ppm. Adicionalmente existe otra señal en el espectro de  $^{13}\text{C}$  en 47.646 ppm que se acopla con el multiplete. La presencia de estas señales se debe a que se utilizó éter etílico en la precipitación del compuesto y quedó ocluido en el producto.

A pesar de que la molécula es simétrica, en el espectro de  $^{13}\text{C}$  se alcanzan a ver ligeras diferencias entre los desplazamientos químicos de los metilos y carbonilos del acetnilacetato coordinado. Los carbonos de 28.565 y 28.503 ppm que se acoplan con el singulete de 1.67 ppm que corresponde a los metilos del ligante bidentado. Los carbonilos corresponden a los carbonos con un desplazamiento químico de 188.381 y

188.335 ppm. Los desplazamientos químicos tanto de protón como de carbono son enlistados en la tabla 4.11.

Asignación	$\delta^1\text{H}$ en ppm	$\delta^{13}\text{C}$ en ppm
a	2.74, 1.71	32.539
b	3.23, 1.73	25.979
c	C 3.11, C 3.11	34.059
d	—	164.719
e	7.11	126.748
f	7.07	138.386
g	7.51	123.737
h	8.65	154.805
i	4.87	99.845
j	—	188.381 188.335
k	1.65	28.565 28.503



C = señal centrada.

**Tabla 4.11.** Asignación de desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$ .

#### 4.6.3. Espectroscopia de Masas.

Se obtuvo el espectro de masas para el compuesto de coordinación  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$  a través de la técnica de  $\text{FAB}^+$ . En 505 ( $m/z$ ) se identificó el fragmento  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]^+$ . La abundancia relativa del mismo es del 100% y el patrón isotópico concuerda con el teórico calculado con el programa MASS. Este fragmento es también el pico base del espectro. Los patrones isotópicos teóricos y experimentales se presentan en la Fig. 4.35.

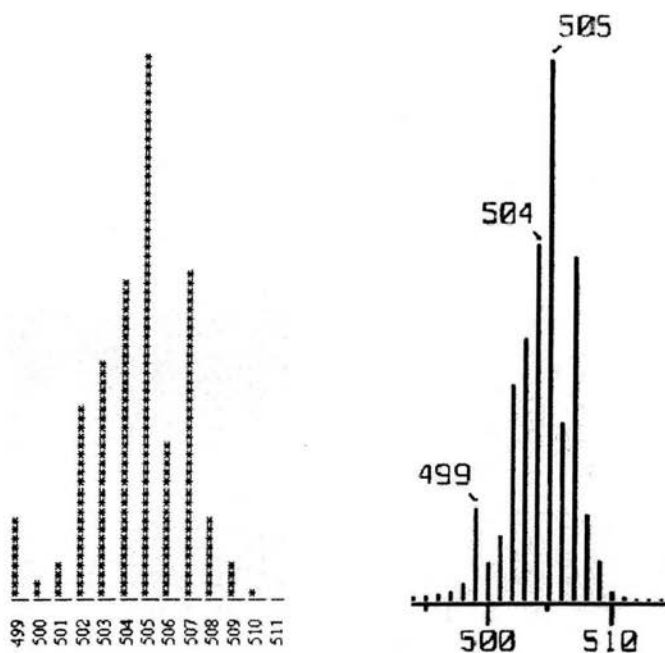


Fig. 4.35. a) Distribución isotópica para el catión  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]^+$  con el programa MASS. b) Distribución isotópica obtenida del espectro de masas por el método de  $\text{FAB}^+$  del mismo catión.

#### 4.6.4. UV-vis.

En el espectro de absorción del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$  (Fig. 4.36) se observan 4 bandas. Las bandas de 218 y 251 corresponden a las de transferencia electrónica de tipo LC ( $\pi - \pi^*$ ) del ligante pdto dentro de la región del ultravioleta.

La bandas de 349 y 380 que se encuentran en la región del visible corresponden a una transferencia electrónica de tipo MLCT ( $d - \pi^*$ ).

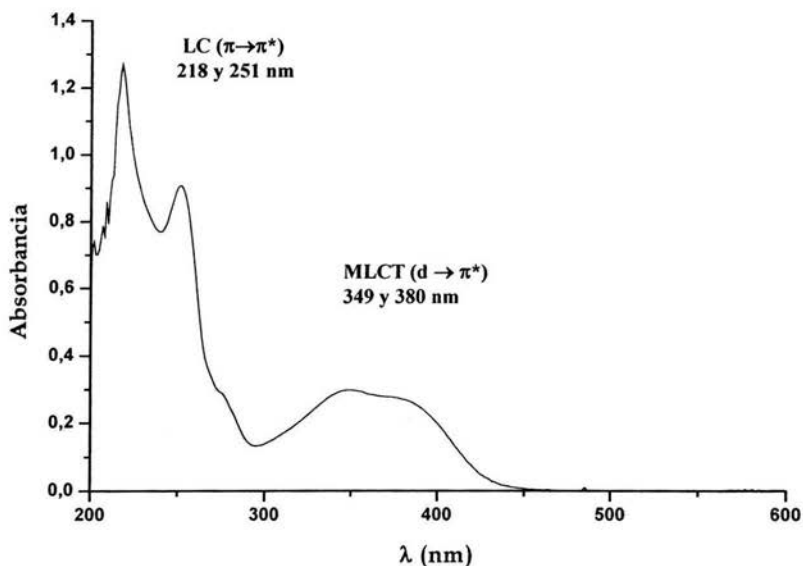


Fig. 4.36. Espectro de ultravioleta-visible del compuesto  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$ .

#### 4.6.5. Conductividad

El valor de conductividad obtenido para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$  fue de  $85.50 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ , el cual se encuentra dentro del intervalo  $[80\text{-}155 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}]$  reportado<sup>(52)</sup> para un electrolito de tipo 1:1. Ésto corrobora que la dicetona se encuentra desprotonada y actuando como un ligante bidentado cargado y la función del cloruro como contraión.

#### 4.6.6. Espectroscopia de RX

Fue posible determinar la estructura cristalina del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{PF}_6$  a través de la técnica de Difracción de Rayos X de monocristal. El complejo cristaliza en un sistema ortorrómbico.

El compuesto tiene una estructura octaédrica distorsionada alrededor del Ru (II). Se evidencia la orientación *cis* de los átomos de azufre [S(1)-Ru(1)-S(2) 88.15(8)°] y la *trans* de los nitrógenos de las piridinas del pdto [N(1)-Ru(1)-N(2) 176.0(2)°]. El segundo arreglo *cis* existente es el que corresponde a los átomos de oxígeno de la dicetona coordinada [O(1)-Ru(1)-O(2) 89.51(19)°]. En la Fig. 4.37 se presenta el diagrama ORTEP de la parte catiónica del complejo [Ru(pdto)(acac)]<sup>+</sup>.

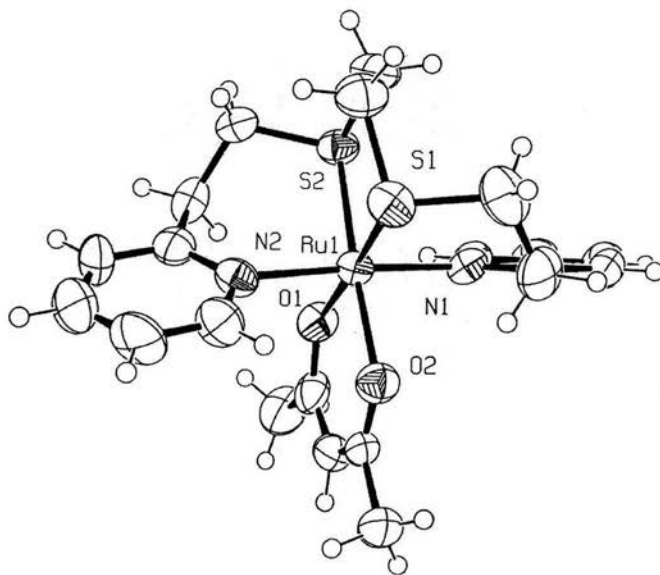


Fig. 4.37. Diagrama ORTEP del catión [Ru(pdto)(acac)]<sup>+</sup> con un 50% de probabilidad con elipsoides de desplazamiento .

En las tablas 4.12 y 4.13 se presentan los datos cristalográficos, distancias y ángulos de enlace. Con base en estos datos podemos decir que



los ángulos [N(1)-Ru(1)-S(1) 94.97(17)°], [N(1)-Ru(1)-S(2) 97.04(18)°], [N(2)-Ru(1)-S(1) 88.29(16)°] y [N(2)-Ru(1)-S(2) 88.39(17)°] presentan distorsiones entre los 2 y 4° con respecto a la geometría octaédrica. Realizando una comparación con los valores de ángulos de complejos de coordinación de Ru (II) y pdto<sup>(27, 50)</sup> se puede apreciar que las distorsiones del ligante pdto en torno al centro metálico son ligeramente inferiores a los reportados.

---

Ru (1) - N (1)	2.099 (6)
Ru (1) - N (2)	2.107 (6)
Ru (1) - O (1)	2.079 (4)
Ru (1) - O (2)	2.080 (5)
Ru (1) - S (1)	2.271 (2)
Ru (1) - S (1)	2.283 (2)
O (1) - Ru (1) - O (2)	89.5 (2)
O (1) - Ru (1) - N (1)	88.8 (2)
O (2) - Ru (1) - N (1)	89.0 (2)
O (1) - Ru (1) - N (2)	87.9 (2)
O (2) - Ru (1) - N (2)	88.7 (2)
O (1) - Ru (1) - S (1)	176.2 (2)
O (2) - Ru (1) - S (1)	90.4 (2)
O (1) - Ru (1) - S (2)	92.2 (2)
O (2) - Ru (1) - S (2)	176.8 (2)
N (1) - Ru (1) - N (2)	176.0 (2)
N (1) - Ru (1) - S (1)	95.0 (2)
N (2) - Ru (1) - S (1)	88.3 (2)
N (1) - Ru (1) - S (2)	88.4 (2)
N (2) - Ru (1) - S (2)	94.0 (2)
S (1) - Ru (1) - S (1)	88.2 (8)

---

**Tabla 4.12.** Ángulos y distancias seleccionadas para el complejo [Ru(pdto)(acac)]PF<sub>6</sub>.

Fórmula Empírica	$C_{21}H_{27}F_6N_2O_2PRuS_2$
Peso Fórmula	649.61 u.m.a.s
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Tamaño de cristal	0.2 x 0.17 x 0.1 mm
Reflexiones colectadas	2608
Reflexiones independientes	2225 [R(int) = 0.0443]
Grupo espacial	$P_{2(1)2(1)2(1)}$
Parámetros de celda	a = 13.212 (2) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 13.5524 (15) Å, $\beta = 90^\circ$ c = 14.3834 (15) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2575.5 (6) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	1.675 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	0.899 mm <sup>-1</sup>
GOOF en F <sup>2</sup>	1.063
R índices finales, [ I > 2 $\sigma$ (I)]	R1= 0.0426, wR2= 0.1170
R índices (todos los datos)	R1= 0.0434, wR2= 0.1185

**Tabla 4.13.** Datos cristalográficos del complejo [Ru(pdto)(acac)]PF<sub>6</sub>.

Comparando los valores de ángulos y distancias de enlace de complejos reportados de Ru (II) y acac<sup>(53)</sup>, encontramos que son muy similares a los encontrados para el [Ru(pdto)(acac)]PF<sub>6</sub>.

La existencia de anillos quelatos generados por los ligantes polidentados pdto y acac, sugieren la presencia de centros quirales y por lo mismo la existencia de una mezcla racémica. La asignación del grupo puntual P<sub>2(1)2(1)2(1)</sub> en la resolución de la estructura molecular obtenida por Difracción de Rayos X puede ser característica de la cristalización de una mezcla enantiomérica.

#### 4.7 Caracterización del complejo [Ru(pdto)(gli)]Cl

El complejo se sintetizó a partir del [Ru(pdto)(MeCN)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> y un equivalente de glicina previamente desprotonada (Fig. 4.38). El producto de reacción es un sólido color amarillo claro, soluble en agua, metanol, acetonitrilo y disolventes polares. El análisis elemental nos confirma la fórmula RuC<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl que corresponde a la fórmula mínima [Ru(pdto)(gli)]Cl\*2H<sub>2</sub>O.

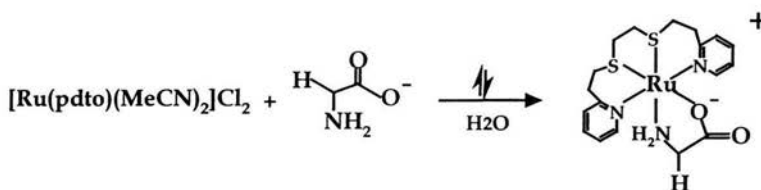


Fig. 4.38. Reacción de síntesis del complejo [Ru(pdto)(gli)]Cl.

##### 4.7.1. Espectroscopia de IR

El espectro de IR del complejo de coordinación es presentado en la fig. 4.39:

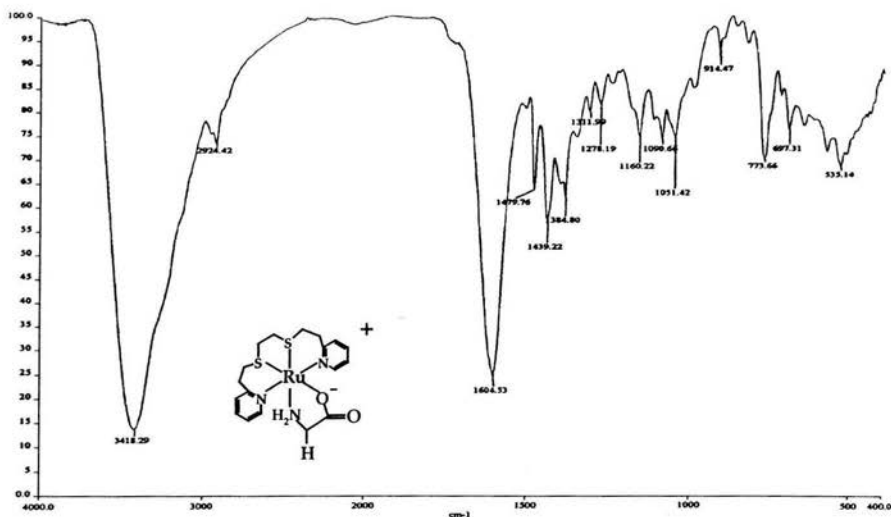


Fig. 4.39. Espectro de IR del complejo [Ru(pdto)(gli)]Cl.

Las principales frecuencias de absorción son asignadas y agrupadas en la tabla 4.14:

Frecuencias de absorción (cm <sup>-1</sup> )	Vibración asignada
2993.39	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
1311.18	$\nu(\text{S-CH}_2)$
1479.34	$\nu(\text{C=C})_{\text{Pyr.}}$
779.71	$\nu_{oop}(\text{CH})_{\text{mono}}$
648.32 (débil)	$\nu(\text{C-S})$
1603.95 (intensa)	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{coor}}$
1443.01	$\delta_{as}(\text{CH}_2)$
1347.81	$\omega(\text{CH}_2)$
3233.46, 3141.67	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$
831.58 (débil)	$\delta(\text{NH}_2)$
3415.50	$\nu_{st}(\text{OH})$

Tabla 4.14. Asignación de las principales frecuencias de vibración para el complejo [Ru(pdto)(gli)]Cl.

Dentro de las frecuencias asignadas se encontraron las vibraciones  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ ,  $\nu(\text{S-CH}_2)$ ,  $\nu(\text{C-S})$ , que son características del pdto. La banda más intensa del espectro corresponde al carboxilo ( $\text{COO}^-$ ) de la glicina. Esta señal se encuentra desplazada hacia menor longitud de onda del valor reportado<sup>(47)</sup> debido a que el aminoácido se encuentra coordinado.

#### 4.7.2. Espectroscopia de RMN

Se obtuvo el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$  (Fig 4.40). Se alcanzan a ver 4 señales en la región aromática características del pdto y la zona alifática donde se encuentran los protones de la glicina como a las cadenas metilénicas del pdto.

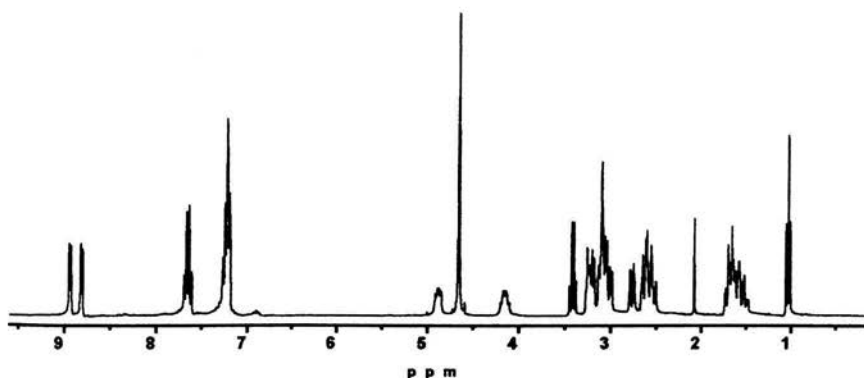


Fig 4.40. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$ .

La resonancia protónica del compuesto de coordinación es muy compleja debido a que la molécula no es simétrica como en el caso del  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$  y  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$ . Con el objeto de facilitar la identificación de los átomos se utilizó la nomenclatura descrita en la fig. 4.41

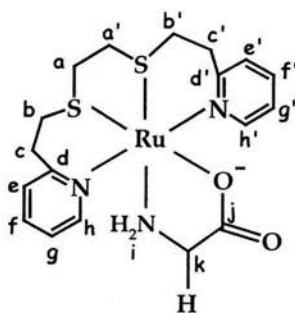
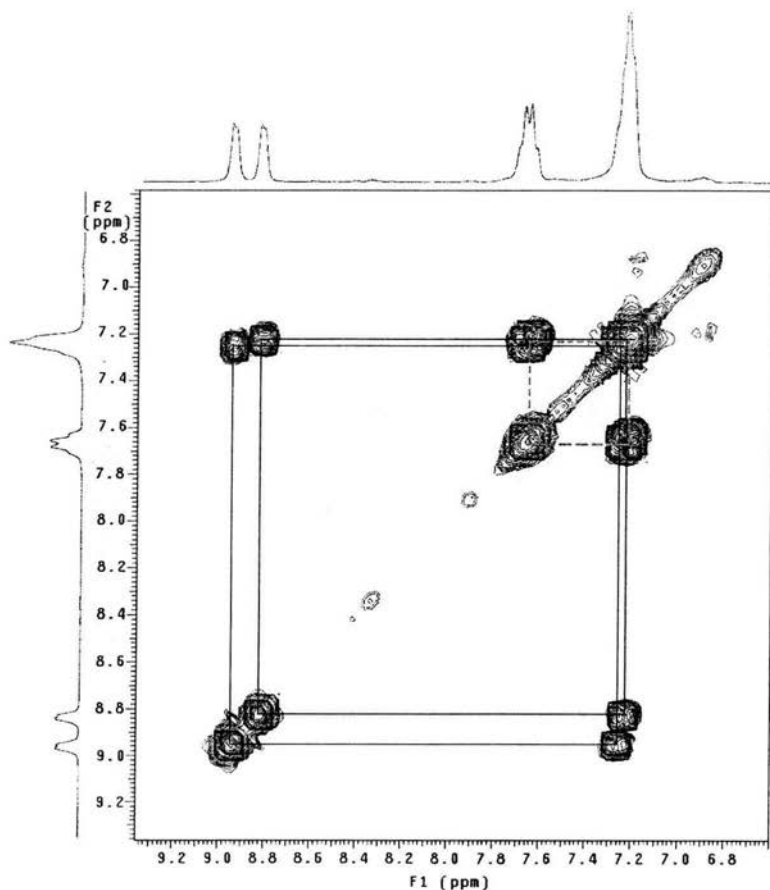


Fig 4.41. Estructura del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$ .

Para poder interpretar el espectro se obtuvo una correlación homonuclear COSY. En la expansión de la zona aromática del COSY (Fig 4.42) se pueden ver 4 grupos de señales. Los dobletes de 8.54 y 8.82 ppm integran para un protón y ambas señales presentan acoplamiento en el COSY con el multiplete de 7.25. Debido a que las señales se encuentran desplazadas a mayores partes por millón, corresponden a los protones **h** y **h'** del anillo piridínico del pdto. Basándonos en los resultados previamente discutidos para los complejos  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$  y  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$  que poseen ligantes bidentados de tipo (N-N) y (O-O), asignamos a la señal de 8.95 como la del protón **h'** debido a que su desplazamiento químico es muy parecido al discutido previamente para el compuesto con  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$ . De la misma forma se asigna la señal de 8.82 al protón **h**. Las constantes de acoplamiento  $J_{\text{h-g}} = 5.4 \text{ Hz}$  y  $J_{\text{h'-g'}} = 5.7 \text{ Hz}$ . Los demás protones y carbonos se asignarán basándonos en el mismo criterio de desplazamientos químicos similares con los complejos previamente discutidos en el presente trabajo.



**Fig 4.42.** Expansión del COSY en la región aromática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$ .

Posteriormente observamos un aparente cuadruplete con un desplazamiento químico de 7.66 ppm, que integra para 4 protones. En el COSY se aprecia un acoplamiento de esta señal con el multiplete centrado en 7.25 ppm. Debido a que la molécula es asimétrica esta señal corresponde a dos tripletes traslapados que se asignan a los protones  $f$  y  $f'$  del pdto. Los

desplazamientos químicos son 7.68 ppm para el protón  $f'$  y la señal de 7.65 ppm para el protón  $f$ .

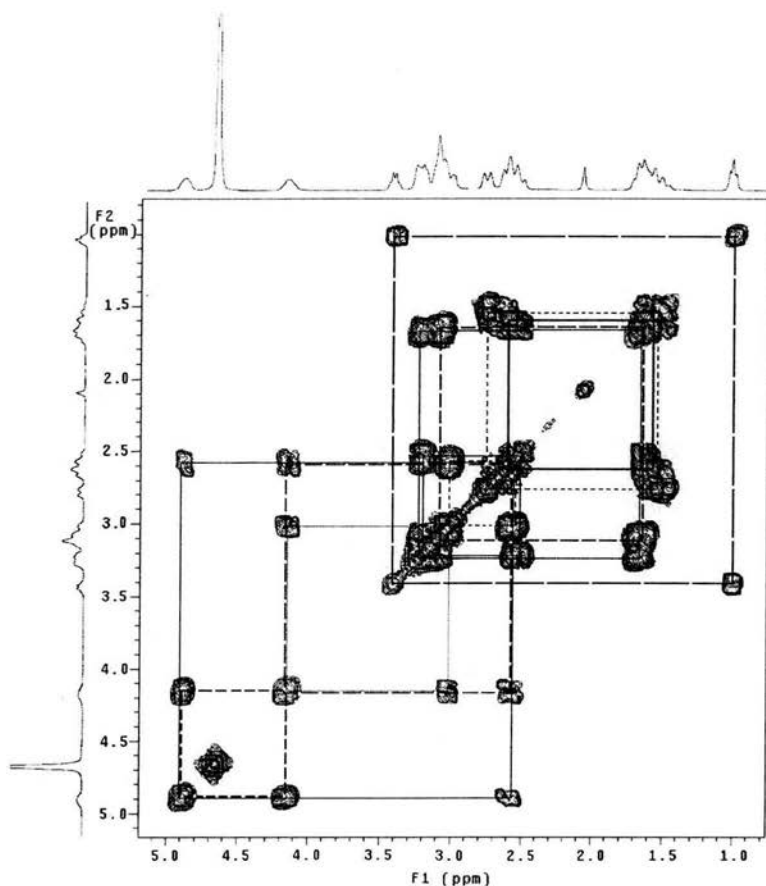
El multiplete de 7.25 integra para 4 protones. En el COSY se puede apreciar un acoplamiento con las 3 señales restantes de la región aromática, por lo que corresponde a los protones  $e$ ,  $e'$ ,  $g$  y  $g'$ . El desplazamiento químico para los protones  $e$  y  $e'$  es de 7.23 ppm, mientras que para los protones  $g$  y  $g'$  tiene un valor de 7.26 ppm. Las constantes de acoplamiento son  $J_{e-f} = 7.8$  Hz y  $J_{f-g} = 15.6$  Hz.

En la expansión del COSY de la región alifática (**Fig 4.43**) se aprecia un acoplamiento entre las señales de 4.90 y 4.17 ppm, las cuales integran para un protón. Debido a su desplazamiento químico y morfología corresponden a los protones del grupo amino del glicinato. La constante de acoplamiento entre los protones  $i$  es de  $J_{i-i} = 10.5$  Hz.

El cuadruplete que se encuentra en 3.43 ppm y que presenta un acoplamiento en el COSY con el triplete de 1.05 ppm corresponde al metileno del éter etílico que quedó ocluido al momento de precipitar el producto, mientras que la señal de 1.05 ppm es la del metilo de la misma molécula.

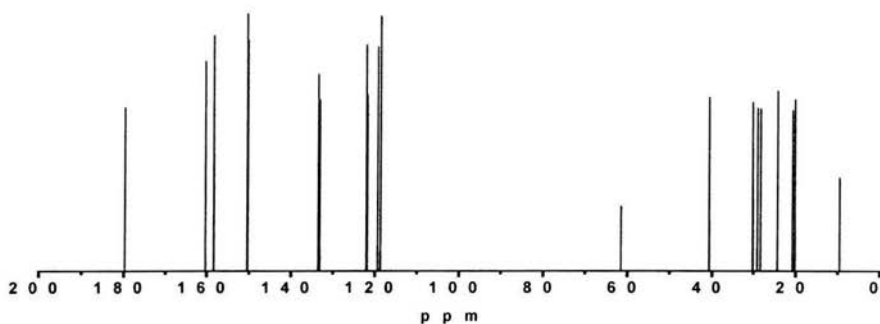
Debido a la falta de simetría en la molécula, se esperan siete acoplamientos entre los protones diasterotópicos correspondientes a los 6 metilenos del pdto y uno para el  $CH_2$  de la glicina. Sin embargo, resulta complicado asignar los desplazamientos químicos sólo con el COSY debido al traslape de las señales y la existencia de múltiples acoplamientos.





**Fig. 4.43.** Expansión del COSY en la región alifática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$ .

Con el fin de caracterizar el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$  se obtuvo el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Fig 4.44), donde aparecen 20 señales de carbono, de los cuales diez se encuentran dentro de la región de aromáticos, nueve en la zona alifática y un carbonilo.

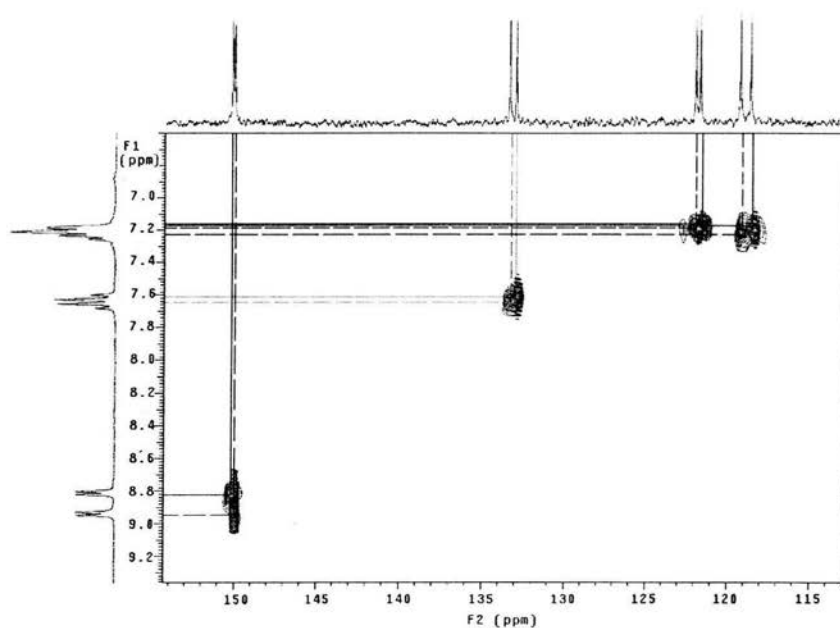


**Fig 4.44.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$ .

En la zona aromática del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  encontramos dos señales en 160.320 y 158.280 ppm que debido a su intensidad y desplazamiento corresponden a los carbonos cuaternarios del anillo piridínico del pdto. La señal de 160.320 corresponde al carbono **d** y la señal de 158.280 es la señal del carbono **d'**.

La señal de 179.732 es un carbono cuaternario que tiene un desplazamiento químico característico de los carbonilos, por lo que corresponde al carbono **j** del glicinato.

Se realizó un experimento de correlación heteronuclear HETCOR para poder facilitar la interpretación de las señales tanto de  $^1\text{H}$  como de  $^{13}\text{C}$ . En la expansión de la región aromática (**Fig 4.45**) se puede ver el acoplamiento entre los carbonos aromáticos y las señales de protón.



**Fig 4.45.** Expansión del HETCOR en la región aromática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$ .

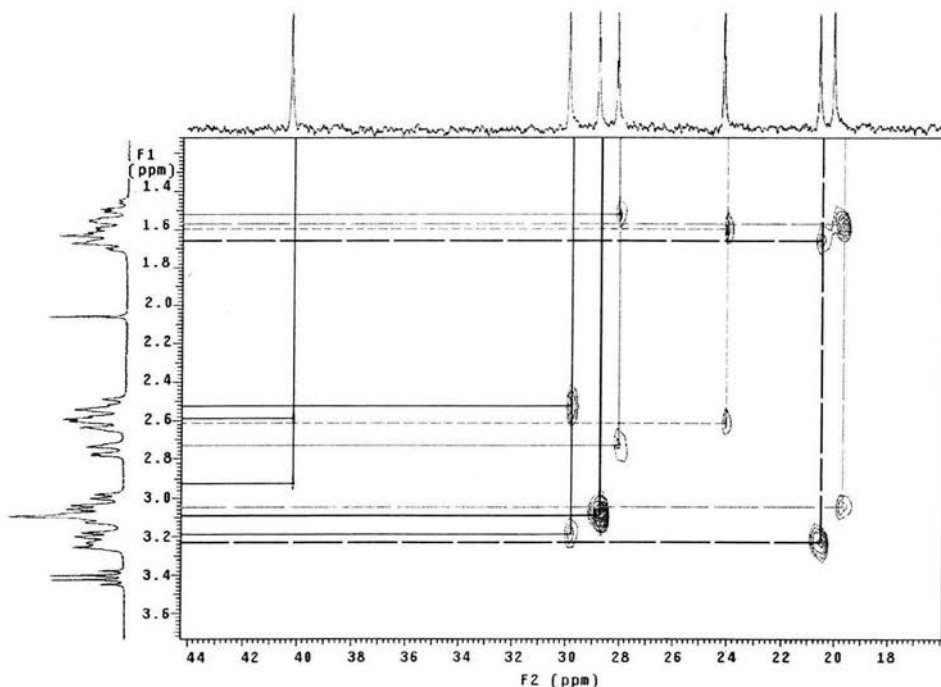
Las señales de carbono de 150.464 y 150.327 ppm correlacionan con los protones de 8.95 y 8.82 ppm que corresponden a los protones *h* y *h'* respectivamente del pdto coordinado.

El cuadruplete formado por el traslape de las señales correspondientes a *f* y *f'* correlaciona con las señales de carbono de 133.534 y 133.138 ppm respectivamente.

En la expansión del HETCOR de la zona aromática (**Fig. 4.45**) se puede ver claramente que cuatro señales de carbono correlacionan con el multiplete de 7.25 ppm. Este hecho confirma que los protones *e*, *e'*, *g* y *g'* corresponden a esta señal. Basándonos en los desplazamientos químico

previamente discutidos para los complejos  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$  y  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$ , las señales de carbono de 122.048 y 121.793 corresponden a e y e', mientras que los de 119.333 y 118.709 son f y f'.

En la expansión de la zona alifática del HETCOR (Fig. 4.46) se ve claramente que las señales de carbono correlacionan para dos protones como habíamos esperado. Para este complejo en particular resulta más sencillo comparar los desplazamientos químicos reportados<sup>(50)</sup> y previamente discutidos con los del espectro del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$  y de esta manera asignar las señales para posteriormente elucidar los desplazamientos químicos en protón.



**Fig 4.46.** Expansión del HETCOR en la región alifática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$ .

La señal de 40.656 ppm en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  corresponde al metileno de la glicina, debido a que se encuentra desplazado a campos muy bajos. Esto se debe a la desprotección generada por que esta enlazado a un carbonilo y a un grupo amino en posición  $\alpha$ . Este carbono correlaciona con el multiplete centrado en 2.62 y el multiplete de 3.08 ppm. Viendo el COSY en la región alifática (**Fig. 4.43**), observamos el acoplamiento entre estos dos protones, así como se observa un acoplamiento con los protones del grupo amino. Al analizar el espectro de  $^1\text{H}$  se puede ver un doble de doble en 3.04 ppm que corresponde a los protones  $k$  del metileno de la glicina. Esta multiplicidad se debe al acoplamiento de los protones diasterotópicos  $k$  cuya constante es  $J_{k-k} = 6.0$  Hz y el acoplamiento con uno de los hidrógenos del grupo amino donde la constante de acoplamiento es  $J_{i-k} = 10.5$  Hz.

Los protones  $i$  correspondientes al grupo amino del glicinato poseen un desplazamiento químico de 4.90 ppm y 4.17 ppm. Se encuentran acoplados entre si con una constante de  $J_{i-i} = 16.8$  Hz.

La señal de  $^{13}\text{C}$  con un desplazamiento químico de 30.167 ppm, de acuerdo a los datos previamente discutidos corresponde al carbono  $c'$ , que se encuentra trans al nitrógeno del grupo amino de la glicina. En el HETCOR (**Fig. 4.46**), se ve la correlación de esta señal con los multipletes centrados en 3.24 y 2.57 ppm.

En la correlación homonuclear COSY (**Fig. 4.43**) se ve el acoplamiento entre los protones de 3.24 y 2.60 ppm, donde adicionalmente se observa el acoplamiento con una señal ubicada en el multiplete de 1.67 ppm. La

constante de acoplamiento entre los protones de  $c'$  es igual a  $J_{c'-c}=6.3$  Hz. Los desplazamientos químicos se encuentran centrados en 2.57 y 3.24 ppm.

La señal de 29.065 corresponde al carbono  $c$ . En la ampliación del HETCOR en la zona alifática (**Fig. 4.46**), observamos una señal muy intensa que se debe al traslape de la correlación con los dos protones del metileno  $c$  del pdto. El desplazamiento químico de estos protones es de 3.11 ppm y no se alcanza a distinguir multiplicidad alguna.

En 28.350 ppm encontramos al carbono, que basándonos en los resultados previamente discutidos corresponde al carbono  $a$ . En el HETCOR (**Fig. 4.46**), vemos que esta señal correlaciona con el cuadruplete de 1.59 y el multiplete de 2.76 ppm.

En la ampliación alifática del COSY (**Fig. 4.43**), observamos el acoplamiento de estos protones, sin que sea posible observar algún otro. En el espectro de  $^1\text{H}$  (**Fig. 4.40**), podemos observar que la señal de 1.60 es un cuadruplete y la de 2.76 un doblete. La constante de acoplamiento entre estos protones es de  $J_{a-a} = 2.4$  Hz.

La señal con un desplazamiento químico de 24.341 ppm corresponde entonces al carbono  $a'$ , presenta acoplamientos en el HETCOR (**Fig. 4.46**), con el multiplete centrado en 1.66 y el doblete de 2.80 ppm. En el COSY (**Fig. 4.43**), se confirma el acoplamiento entre estas señales y nuevamente no se puede ver ningún otro acoplamiento.

La señal de 2.80 ppm es un doblete con una constante de acoplamiento  $J_{a'-a'} = 3.3$  Hz. Dentro del multiplete centrado en 1.66 se encontró un doblete con la misma constante de acoplamiento por lo que el desplazamiento químico de éste protón es de 1.16 ppm.

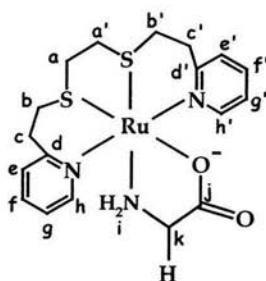
De acuerdo con los resultados anteriores, la señal de  $^{13}\text{C}$  de 20.766 ppm correspondería al carbono **b'** que se encuentra trans al nitrógeno del ligante bidentado. En el HETCOR (Fig. 4.46), se distingue la correlación de esta señal con los multipletes centrados en 3.26 y el aparente doblete de 1.75 ppm.

En el COSY (Fig. 4.43), se corrobora el acoplamiento de los dos protones con desplazamiento químico de 3.26 y 1.75 ppm. Adicionalmente se observa que la señal de 1.75 se acopla con la de 2.57 ppm, por lo que su multiplicidad es un doble de doble.

En el espectro de RMN para  $^1\text{H}$  (Fig. 4.40), no se distingue la multiplicidad de la señal centrada en 3.26 ppm. La otra señal corresponde a un doble de doble donde se distingue que la constante de acoplamiento  $J_{b'-b'} = 3.0$  Hz, y la constante de acoplamiento entre los protones de **b'** y **c'** es igual a  $J_{b'-c'} = 10.8$  Hz.

Por último, la señal de 20.215 ppm corresponde al carbono **b**. En el HETCOR (Fig. 4.46) se observa la correlación de ésta señal con los protones dentro de los multipletes centrados en 3.10 y 1.67 ppm. En el espectro de  $^1\text{H}$  no es posible discernir las multiplicidades de las señales, ni las constantes de acoplamiento debido al traslape de señales. Las dos señales de carbono de 9.58 y 61.45 ppm corresponden a la cadena etilénica del éter presente en la muestra. En la Tabla 4.15 se presentan los desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdt})_2(\text{gli})]\text{Cl}$ .

Asig.	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	Asig.	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
a	1.59, 2.76	28.35	f	7.68	133.534
a'	1.64, 2.80	24.341	f'	7.66	133.138
b	1.73, 3.26	20.766	g	C 7.25	119.933
b'	C 1.67, C 3.10	20.215	g'	C 7.25	118.709
c	3.11, 3.11	29.065	h	8.95	150.464
c'	C 2.57, C 3.26	30.167	h'	8.82	150.327
d	—	158.280	i	4.90, 4.17	—
d'	—	160.320	j	—	179.732
e	C 7.25	122.048	k	2.62, 3.04	40.652
e'	C 7.25	121.793			

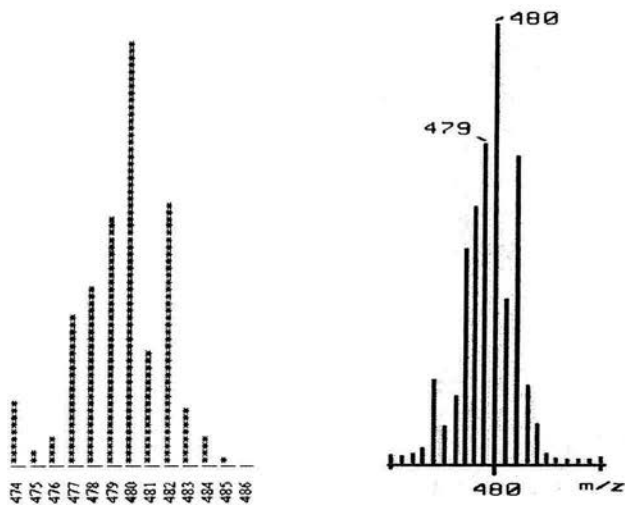


**Tabla 4.15.** Asignación de desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$ .

#### 4.7.3. Espectroscopia de Masas

Se realizó el espectro de masas a través de la técnica de  $\text{FAB}^+$  del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$ . Se identificó el fragmento  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]^+$  en 480 ( $m/z$ ). La abundancia relativa de éste es del 100% y el patrón isotópico concuerda con el teórico calculado con el programa MASS (Fig 4.47). El fragmento de 480  $m/z$  es también el pico base del espectro.





**Fig. 4.47.** a) Distribución isotópica para el catión  $[Ru(pdto)(gli)]^+$  con el programa MASS. b) Distribución isotópica obtenida del espectro de masas por el método de FAB<sup>+</sup> del mismo catión.

#### 4.7.4. Espectroscopia de UV-visible.

Dentro del espectro de absorción del complejo  $[Ru(pdto)(gli)]Cl$  (Fig. 4.48) se pueden apreciar 2 bandas en la región del Ultravioleta que corresponden a las de transferencia electrónica de tipo LC ( $\pi - \pi^*$ ) del ligante pdto. Estas bandas se encuentran en 215 y 250 nm.

En la región del visible se observa una banda en 369 nm correspondiente a la transferencia electrónica de tipo MLCT ( $d - \pi^*$ ).

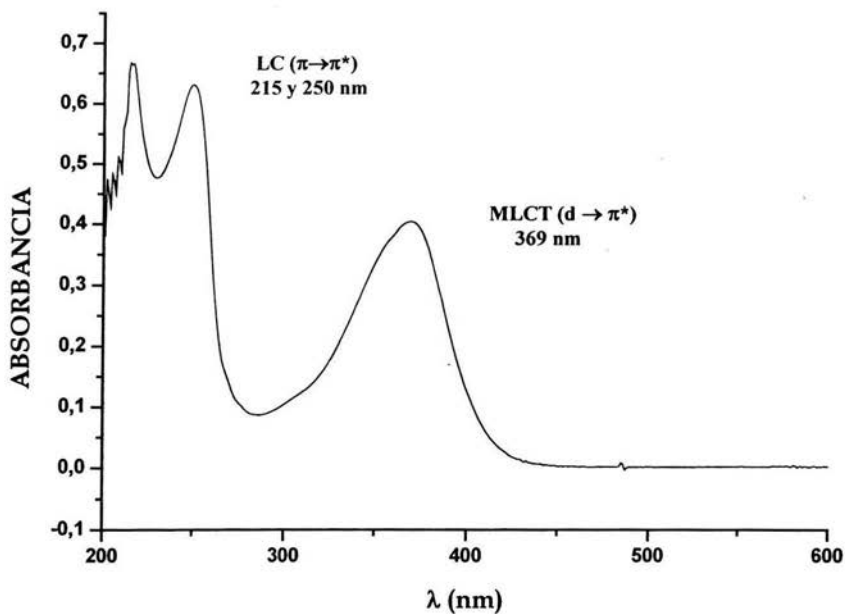


Fig. 4.48. Espectro de ultravioleta-visible del compuesto [Ru(pdto)(gli)]Cl.

#### 4.7.5. Conductividad.

Se obtuvo la conductividad en metanol para el complejo [Ru(pdto)(gli)]Cl, que fue de  $108.90 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ , que entra dentro del intervalo [ $80\text{-}115 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ ] reportado<sup>(51)</sup> para los electrolitos de tipo 1:1. Esto confirma que el aminoácido se encuentra desprotonado y coordinado como glicinato.

## 5. CONCLUSIONES:

- ❖ Se comprobó la utilidad del complejo  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$  en la síntesis de complejos de Ru(II) con ligantes bidentados de tipo (N-N), debido a la facilidad que presenta esta materia prima para intercambiar los dos ligantes monodentados.
- ❖ Se propuso una nueva ruta sintética utilizando el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$  como materia prima, la cual permitió que se llevara a cabo las reacciones de sustitución con los ligantes (N-O) y (O-O).
- ❖ Se cubrieron los objetivos planteados, pues se logró sintetizar tres nuevos complejos quirales de Ru(II) y pdto con etilendiamina (N-N), glicina (N-O) y acetilacetona (O-O).
- ❖ La caracterización de la nueva serie de complejos de Ru(II) y pdto se llevó a cabo satisfactoriamente a través de las técnicas de Análisis elemental, IR, RMN mono y bidimensional, UV-Vis, Espectroscopia de masas y Conductividad .
- ❖ Fue posible caracterizar al compuesto  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{PF}_6$  por medio de la técnica de Difracción de Rayos X de monocristal, confirmando la

presencia de una mezcla racémica debido al grupo puntual al que pertenece la muestra.

- ❖ Se sintetizó un complejo de Ru(II) y glicinato estable utilizando agua como disolvente.
  
- ❖ Los quelatos heterolépticos de Ru(II) y pdto sintetizados son catiónicos, solubles en agua a pH fisiológico y disolventes polares. Esta característica facilitará el estudio de interacción de esta clase de complejos con el ADN.
  
- ❖ Se propone para un trabajo posterior el estudio de las interacciones de esta serie de complejos de Ru(II) y pdto con bases púricas y pirimídicas.

## 6. PARTE EXPERIMENTAL:

### 6.1 Reactivos:

Para la síntesis y purificación de los diversos productos de rutenio se utilizaron las siguientes materias primas y disolventes sin purificación previa:

Cloruro de rutenio (III) trihidratado	Aldrich
Trifenilfosfina 99%	Aldrich
2-vinilpiridina 97 %	Aldrich
Etilenditiol 90+%,	Aldrich
Etilendiamina 99%	Aldrich
Acetonilacetato 99.9%	Aldrich
Glicina 99.9%	Sigma
Hidróxido de amonio 30%	Aldrich
Trietilamina 99%	Aldrich
Alumina neutra activada 150 mesh	Aldrich
Hexafluorofosfato de amonio	Aldrich
Bromuro de Potasio 99+%	Aldrich
Metanol R.A. 99.9%	J. T. Baker
Acetonitrilo HPLC 99.9%	J. T. Baker
Éter etílico anhidro R.A 99.9%	J. T. Baker
Diclorometano R.A. 99%	J. T. Baker
Éter de petróleo R. A. 99%	J. T. Baker

## 6.2 Síntesis.

### 6.2.1. Síntesis del ligante 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano, pdto

La metodología seguida fue la descrita por Goodwin y Lions <sup>(26)</sup>. Se destilan 76 mL. (0.70 mol) de 2-vinilpiridina en línea de vacío para separarla del 4-terbutilcatecol que evita su polimerización. A la 2-vinilpiridina destilada se le añaden 30 mL (0.35 mol) de etilenditiol. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y se dejó bajo agitación constante durante 12 horas (Fig. 6.1). El producto crudo es un sólido blanco, el cual fue recrystalizado con éter de petróleo, obteniéndose hojuelas blancas nacaradas. El rendimiento de la reacción fue del 83.96%. El análisis elemental encontrado/calculado es: %C= 63.1/63.1, %H= 6.2/6.6, %N= 9.7/9.2, %S=20.1/20.5.

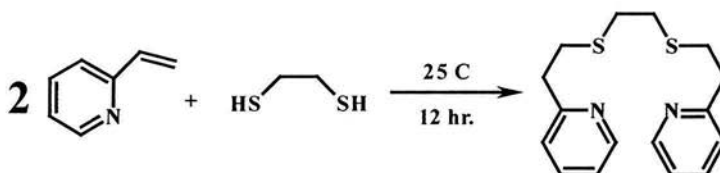


Figura 6.1. Reacción de adición para la síntesis del ligante pdto.

### 6.2.2. Síntesis de las materias primas de rutenio (II)

#### 6.2.2.1 Diclorotris(trifenilfosfina)rutenio(II), [RuCl<sub>2</sub>(PΦ<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

La metodología seguida es una modificación realizada a la técnica original de Stephenson y Wilkinson<sup>(45)</sup> utilizando un exceso de trifenilfosfina

( $P\Phi_3$ ). Se disuelven parcialmente 6.00 g (22.86 mmol) de  $P\Phi_3$  en 100 mL de metanol, calentando ligeramente. Posteriormente se le adiciona 1.00g. (3.83 mmol) de  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  previamente disuelto en 50 mL de metanol. La mezcla se deja a reflujo durante 3 horas con agitación constante. Al final de la reacción se forma un precipitado color café oscuro rojizo y una disolución de color azul verdoso. Se filtra al vacío y el precipitado se lava varias veces con éter etílico frío hasta que las aguas de lavado sean prácticamente incoloras (**Fig. 6.2**). Se dejó secar al vacío. El rendimiento de esta reacción fue del 92.4%. El análisis elemental encontrado/calculado: %C= 67.0/67.7, %H= 4.9/4.7.

#### 6.2.2.2. Cloruro de (1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano)(cloro) (trifenilfosfina)rutenio(II), $[RuCl(pdto)(P\Phi_3)]Cl$ .

La síntesis de este complejo se realiza de acuerdo a la metodología descrita por Ortíz-Frade<sup>(27)</sup> y colaboradores. Se disuelven en 25 mL de metanol 0.34 g. (1.00 mmol) de pdto, y se le adiciona una suspensión hecha con 0.96 g. (1.00 mmol) de  $[RuCl_2(P\Phi_3)_3]$  y 25 mL de metanol. La mezcla se calienta a reflujo durante 3 hrs. en agitación constante. Se concentra la disolución para su posterior precipitación con éter etílico. Se filtra el precipitado amarillo y se lava con éter etílico frío, dejándolo secar al vacío (**Fig. 6.2**). Posteriormente se purifica a través de una columna cromatográfica hecha con alúmina neutra utilizando  $CH_2Cl_2$  como disolvente y una mezcla de  $CH_2Cl_2$  : MeOH (5:1) como eluyente. El rendimiento fue del 87.3%. El análisis elemental encontrado/calculado: %C= 55.1/55.3, %H= 4.8/4.8, %N= 3.9/3.8, %S=8.5/8.7.

### 6.2.2.3. Cloruro de (1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano)bis(acetonitrilo)rutenio(II), [Ru(pdto)(MeCN)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>.

Se siguió el procedimiento reportado en la literatura <sup>(27)</sup>. En 150 mL. de acetonitrilo se disuelven 0.7387 g. (1 mmol) de [Ru(pdto)Cl(PΦ<sub>3</sub>)]Cl y se deja a reflujo durante 24 hr. Se concentra la disolución hasta que aparezca un precipitado naranja, el cual se filtra y se lava con éter etílico frío (Fig.6.2). El rendimiento de la reacción fue del 90.4%. Análisis elemental encontrado/calculado: %C= 43.1/43.0, %H= 4.7/4.7, %N= 10.1/10.0, %S=11.5/11.5.

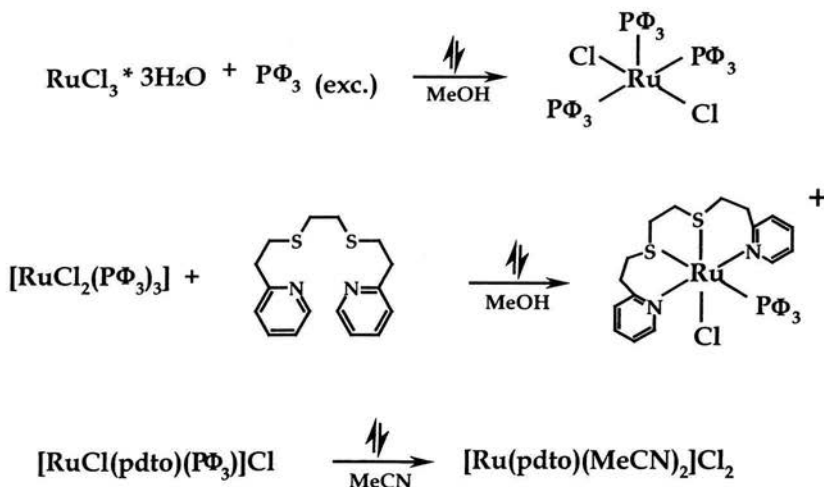


Figura 6.2. Esquema general de las reacciones de síntesis de materias primas de Ru(II).



### 6.2.3. Síntesis del Cloruro de (1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano) (etilendiamina)rutenio(II), $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$

Se disuelven 0.76 g. (1.00 mmol) de  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$  en 50 mL de metanol. Posteriormente se añaden 60  $\mu\text{L}$ . (1.00 mmol) de etilendiamina. La mezcla se calienta a reflujo durante 3 hr. bajo agitación constante. Se concentra la disolución para precipitar el producto con éter etílico (Fig. 6.3). El polvo amarillo es lavado varias veces con éter etílico frío. La purificación se lleva a cabo a través de una columna cromatográfica de alumina neutra utilizando como disolvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : MeOH (4:1) como eluyente. El rendimiento de la reacción fue del 89.6%. Análisis elemental encontrado/calculado: %C= 36.8/37.1, %H= 5.6/5.7, %N= 9.4/9.6, %S= 10.9/11.0.

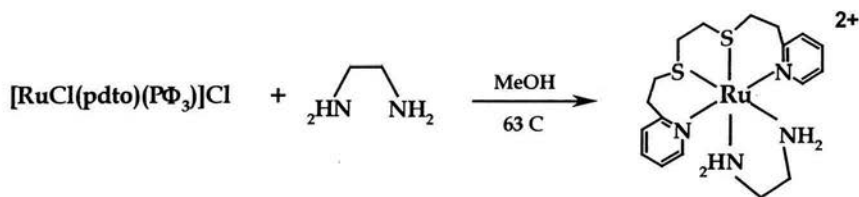
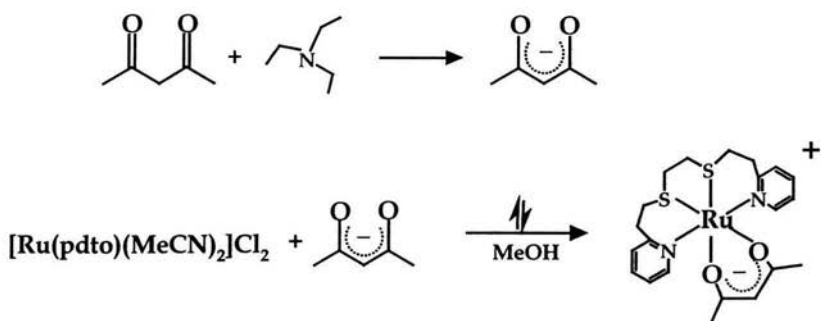


Figura 6.3. Reacción de sustitución para la síntesis de compuestos de coordinación de Ru(II) y etilendiamina.

### 6.2.4. Síntesis del Cloruro de (1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano) (acetoniacetato) rutenio (II), $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$

Se disuelven 100 $\mu\text{L}$ . (1.00 mmol) de acetoniacetona en 10 mL. de metanol, después se le adiciona un equivalente de trietilamina [61  $\mu\text{L}$ . (1.00 mmol)] para desprotonar a la dicetona. Esta mezcla es añadida a una

disolución previamente preparada con 0.54 g. (1.00 mmol) de  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$  y 40 mL. de metanol. Esta mezcla se calienta a reflujo durante 3 hr. bajo agitación constante. La disolución se concentra en el evaporador rotatorio para precipitar posteriormente con éter etílico. El producto de color amarillo se filtra al vacío (**Fig. 6.4**). La purificación se lleva a cabo a través de una columna cromatográfica utilizando alumina neutra como soporte y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente, el eluyente es una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  :  $\text{MeOH}$  (5:1). El rendimiento fue del 89.8%. Análisis elemental encontrado/calculado: %C= 44.2/43.7, %H= 5.7/5.4, %N= 5.1/4.8, %S= 10.7/11.0.

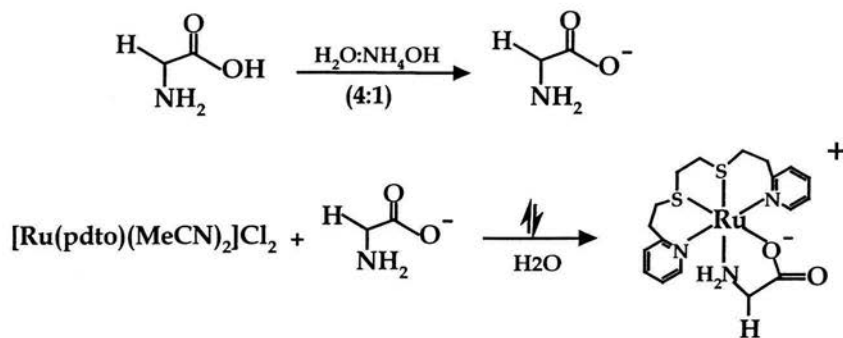


**Figura 6.4.** Esquema general de reacción para la preparación del Complejo de Ru(II) y acetoniacetona.

### 6.2.5. Síntesis del Cloruro de (1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano) (glicinato)rutenio (II), $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$

Para sintetizar este compuesto se pesaron 0.75 g. (1.00 mmol) de glicina y se disolvieron en 10 mL de una mezcla de  $\text{NH}_4\text{OH}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  (1:4) logrando de esta forma su desprotonación.

Esta mezcla es adicionada a una disolución que contiene 0.54 g. (1.00 mmol) del compuesto  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$  y 40 mL. de agua. La mezcla final se dejó calentando a reflujo durante 3 hr. con agitación constante. Se concentró a sequedad y posteriormente se redisolvió en 1.5 mL. de metanol para su posterior precipitación con éter etílico. Se purificó el complejo a través de una recristalización por par de disolventes. El producto se disolvió en 2 mL. de metanol, se filtró la disolución por gravedad y lo que se recolectó se colocó dentro de una cámara con éter etílico. Se cerró el frasco y se dejó en el refrigerador durante 24 horas para que la difusión del agente precipitante fuera más lenta. El precipitado obtenido se filtró al vacío y se dejó secar (Fig. 6.5). El rendimiento fue del 82.4%. Análisis elemental encontrado/calculado: %C= 38.2/38.6, %H= 5.00/5.2, %N= 7.2/7.5, %S= 10.9/11.4.



**Figura 6.5.** Esquema general de reacciones para la preparación del compuesto de coordinación de Ru(II) con glicina.

### **6.3. Caracterización**

#### **6.3.1. Conductividad**

Para la medición de las conductividades se empleó un conductímetro modelo YSI 3100 calibrado con una disolución estándar de KCl 1000mg/L. La constante de celda del equipo es de  $1\text{ cm}^{-1}$ . Se colocaron 5 mL. de cada muestra con una concentración del orden de 1 mM y se midió su conductancia. A estos valores se les restó la conductancia del metanol puro. Posteriormente los datos corregidos fueron multiplicados por la constante de celda para obtener la correspondiente conductividad  $\kappa$ .

Los valores de conductividad obtenidos fueron utilizados para obtener la conductividad molar  $\Lambda_m$ , de acuerdo con la ecuación  $\Lambda_m = 1000/M$ , donde  $\kappa$  es la conductividad de la disolución y M es la concentración del compuesto en mol/L. Este procedimiento se repitió para asegurarse que el comportamiento observado era reproducible.

#### **6.3.2. Espectroscopia de Infrarrojo**

Los espectros de infrarrojo de todos los compuestos fueron adquiridos en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI). Todos fueron realizados en pastillas de KBr y 5 mg. de muestra. El equipo utilizado fue un espectrómetro Perkin Elmer con transformada de Fourier (FTIR 1600). La ventana espectral fue de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

#### **6.3.3. Espectroscopia de ultravioleta-visible**

El equipo utilizado fue un Espectrofotómetro Hewlett-Packard 8452 A de arreglo de diodos.

Se midió un blanco con metanol puro para después analizar las diferentes muestras en celdas de cuarzo con longitud de paso óptico de 1 cm. La concentración inicial de todas las disoluciones fue de  $1 \times 10^{-3}$  M. La ventana espectral es de 190 a 820 nm.

#### **6.3.4. Espectroscopia de Masas**

Los espectros de masas fueron realizados en la USAI, con un espectrómetro de masas JEOL JMS-SX102A. La técnica utilizada fue FAB<sup>+</sup>, utilizando una matriz de alcohol nitrobenfílico, utilizando CH<sub>3</sub>CN como disolvente.

#### **6.3.5. Análisis Elemental**

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se realizaron en la USAI, donde se utilizó un analizador elemental FISON EA 1108. Se empleó un estándar de sulfanilamida.

#### **6.3.6. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)**

Los espectros fueron realizados dentro de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), utilizando el equipo VARIAN UNITY Inova de 300 MHz. Se disolvieron 20 mg. de muestra en agua deuterada para los complejos con ligantes (N-N), (N-O) y (O-O) y de Acetonitrilo deuterado para las materias primas. Se obtuvieron espectros monodimensionales de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C al igual que correlaciones bidimensionales <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H (COSY) y <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C (HETCOR) de cada uno de los compuestos. Los desplazamientos químicos están referidos a TMS:  $\delta$  <sup>1</sup>H = 0.00 ppm.

### 6.3.7. Espectroscopia de Rayos X (RX)

Se obtuvieron cristales adecuados del complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{PF}_6$  a partir de una disolución de  $5 \times 10^{-4}$  mol de  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$  en 3 mL de metanol, posteriormente se le agregó un equivalente de hexafluorofosfato de amonio disuelto en 2 mL de metanol. Se dejó evaporar el disolvente a una temperatura de 15 °C. Los datos cristalográficos fueron obtenidos con un difractómetro Siemens P4 utilizando el sistema XSCAnS, versión 2.10, con fuente de radiación Mo- $K_\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). La resolución y refinación de la estructura se llevó a cabo utilizando el programa ShelXS. Todos los átomos, con excepción de los hidrógenos, fueron refinados anisotrópicamente. Las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron generadas geométricamente e incluidos en el refinamiento con parámetros térmicos isotópicos. El factor de dispersión para cada átomo y las correcciones a las dispersiones anómalas fueron tomadas de las Tablas Internacionales de Cristalografía. Los gráficos de las estructuras moleculares fueron generados usando el programa ORTEP3 para Windows.<sup>(46)</sup>

1. Admiraal, G., Van der Veer, J.L., *Journal of the American Chemical Society*, (1987), **109**, 592.
2. Farrell N., Spinelli S., Dinuclear and Trinuclear Platinum Anticancer Agents, 1999, Royal Society of Chemistry, England.
3. Kraker AJ., Hoeschele JD., *Journal of Medical Chemistry*, (1992), **35**, 4526.
4. Hills CA., Kelland LR., *British Journal of Cancer*, (1989), **59**, 527.
5. Fichtinger-Schepman, A.M.J., Van der Veer, J.L., *Biochemistry*, (1985), **24**, 707.
6. Sadler PJ., *Metal Based Drugs*, (1997), **2**, 698.
7. Clarke MJ., Bailey VM., Doan PE., *Inorganic Chemistry*, (1996), **35**, 4896.
8. Tullius T., *Journal of the American Chemical Society*, (1989), **97**, 6156.
9. Clarke MJ., *Coordination Chemistry Reviews*, (2001), **232**, 69-93.
10. Clarke MJ., Stubbs M., *Metal Ions in Biological Systems*, (1996), **32**, 727.
11. Ali H., Van Lier JR., *Chemical Reviews*, (1999), **99**, 2379.
12. Toufni E., *Coordination Chemistry Reviews*, (2000), **196**, 281.
13. Palaniandavar, M., Mahandevan, S., *Inorgánica Chimica Acta*, (1997), **254:2**, 291-302.
14. Seddon & Seddon, "The Chemistry of ruthenium", 1984, Elsevier, Amsterdam.
15. Stephenson, T.A., et.al, *Journal of Inorganic Chemistry* (1996), **28**, 945.
16. Bruce, R., Encyclopedia of Inorganic Chemistry, 1994, John Wiley & Sons Ltd., New York, Vol. 6.
17. Majumder Kanchan, *Polyhedron* (1999), **18**, 3669-3673.
18. James, B. R., *Journal of Molecular Catalysis*, (1976), **1: 6**, 439-441.

- 
19. Schröder M., Blake, A.J., *Ad. Inorganic Chemistry*, (1990), **62**, 1.
  20. Yoshida, T., Adashi, T., *Pure Applied Chemistry*, (1990), **62**, 1121.
  21. Sadler, P.J., Sue R.E., *Metal Based Drugs* (1994), **1:107**.
  22. Creutz, C., Taube, A., *Journal of the American Chemical Society*, (1969), **91**, 3988.
  23. Meyer, T. J., *Chemical Physics Letters*, (1978), **58:3**, 389-393.
  24. Jayabalakrishnan C., *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organometallic-chemistry*, (2001), 983-995.
  25. Barton, J., Lolis, E., *Journal of the American Chemical Society*, (1985), **107**, 708.
  26. Goodwin, H.A., Lions, F., *Journal of the American Chemical Society*, (1960), **82**, 5013-5023.
  27. Ortiz Frade, L.A., Ruiz-Ramirez L., *Inorganic Chemistry*, (2003), **42:6**, 1825-1834.
  28. Amundsen, J.W., *Journal of the American Chemical Society*, (1977) **99:20**, 585.
  29. Thompson M., Whelan, J., *Journal of the American Society*, (1979), **101:9**, 2482-2483.
  30. Pavlischuk V.V., Kolotilov, S.V., *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, (2000), **45:4**, 544-550.
  31. Kumar, C.V., Barton, J., *Journal of the American Chemical Society*, (1985), **107**, 5518.
  32. Friedman, A.E., Chambron, J.C., *Journal of the American Chemical Society*, (1990), **112**, 4960-4962.
  33. Moucheron, C., *Journal of Biochemistry and Photobiology*, (1997), **B:Biological** **40**, 91-106.
  34. Liang-Nian Ji, Jin-Gan Liu, *Journal of Inorganic Biochemistry*, (1999), **73**, 117-122.



- 
35. Yun Tai Hsueh, Collins S.D., *Sensors and actuators*, (1998), **B 49**, 1-4.
  36. French, F.A., Blanz E.J., *Journal of Medical Chemistry*, (1966), **9**, 585.
  37. Clarke, M.J., *Coordination Chemistry Reviews*, (2002), **232**, 69-93.
  38. Alessio E., Mestroni G., Sava G., "Cytotoxic, Mutagenic and Carcinogenic Potential of Heavy Metals Related to Human Enviroment", 1997, NATO\_ASI Series Book, 457-466.
  39. Mestroni G., Alessio E., *Inorganica Chimica Acta*, (1998), **273**, 62-71.
  40. Hotze A.C.G., Velders A.H., *Inorganic Chemistry*, (2000), **39**, 3838.
  41. Velders, A.H., Kooijman, H., *Inorganic Chemistry*, (2000), **39**, 2966.
  42. [http://science.cancerresearchuk.org/research/loc/edinburgh/western\\_general\\_hosp/jodrelld/jodrelldproj?version=1](http://science.cancerresearchuk.org/research/loc/edinburgh/western_general_hosp/jodrelld/jodrelldproj?version=1)
  43. Sadler P. J., Beatty E. J., *Journal of Inorganic Biochemistry*, (1993), **51:1-2**, 115.
  44. Sadler P. J., *Journal of Inorganic Biochemistry*, (1997), **67:4**, 1-4.
  45. Stephenson TA., Wilkinson JG., *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, (1996), **28**, 945-956.
- ORTEP3 for Windows , Farrugia L., *Appl. Crystallogr.* (1997), 30.565.
47. Pouchert JC., The Aldrich Library of Infrared Spectra, 3<sup>a</sup> ed, 1981, Aldrich Chemical Company.
  48. Hepworth MA., Jack KH., *Acta Cryst.* (1957), **10**, 63.
  49. La Placa SJ, Ibers JA, *Inorganic Chemistry*, (1965) **4**, 778.
  50. Ortiz-Frade, LA., *Síntesis y Caracterización de compuestos de Ru(II) con ligantes tetradentados y bidentados N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> y NN*, Tesis de Doctorado, (2003).
  51. Angelici RJ., Sinthesys and techniques in Inorganic Chemistry, 1986, University Science Books, California.
  52. Nakamoto K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5<sup>a</sup> ed, 1997, Wiley Interscience, Canada.
-

53. Wu A., Kennedy C., *Inorganic Chemistry Communications*, (2003), **6**, 996-1000.

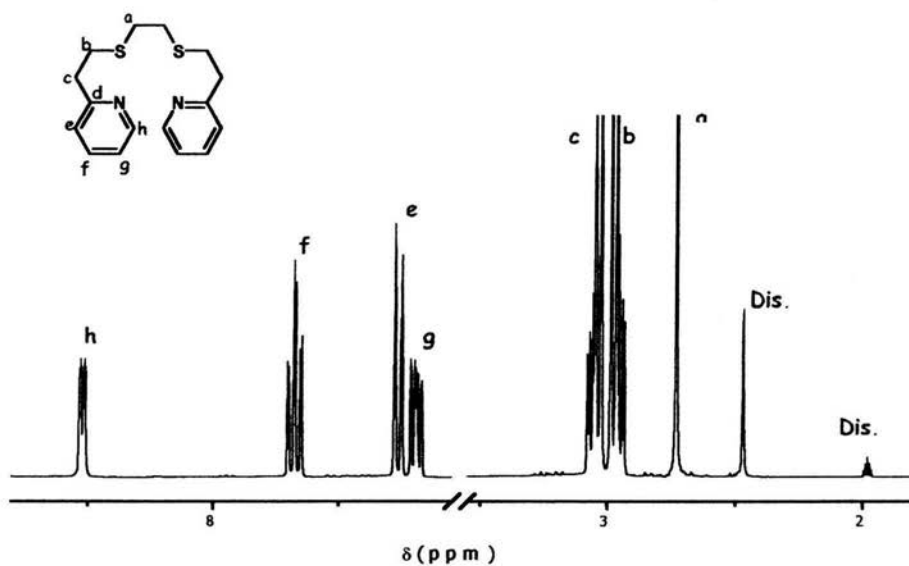


Fig. 4.3. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el ligante pdto en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

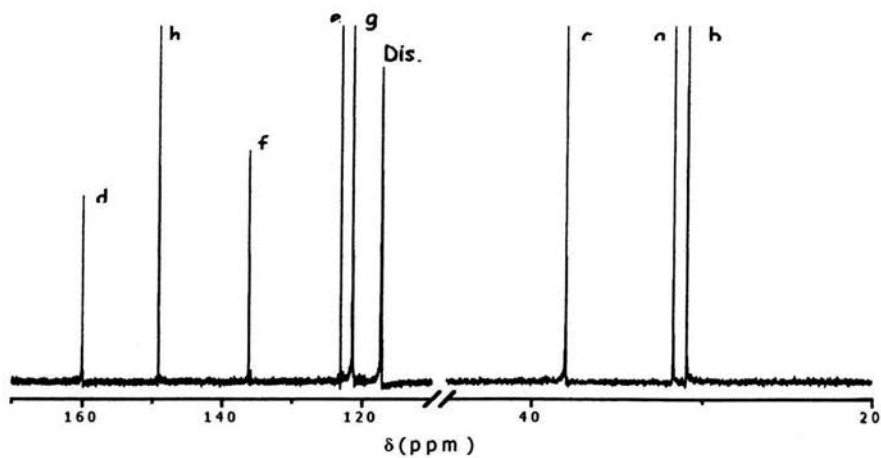


Fig. 4.4. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el ligante pdto en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

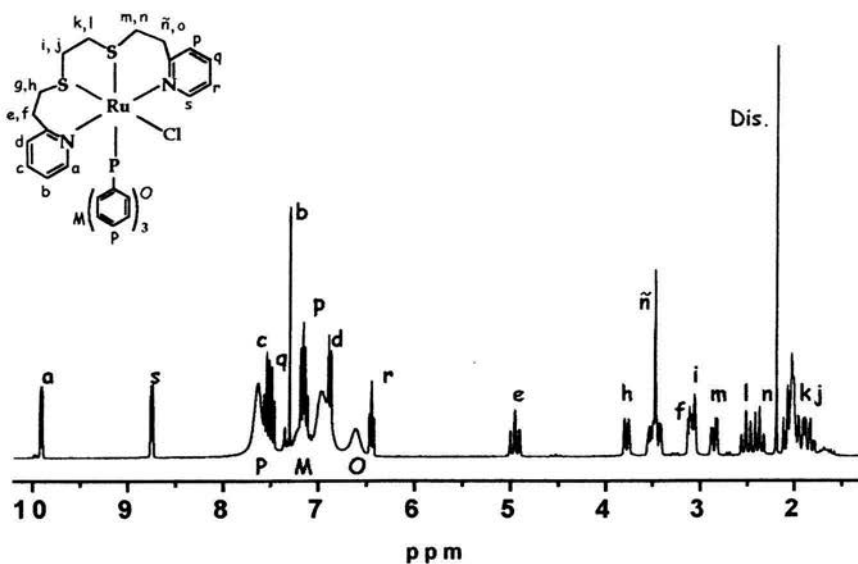


Fig 4.9. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$  en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

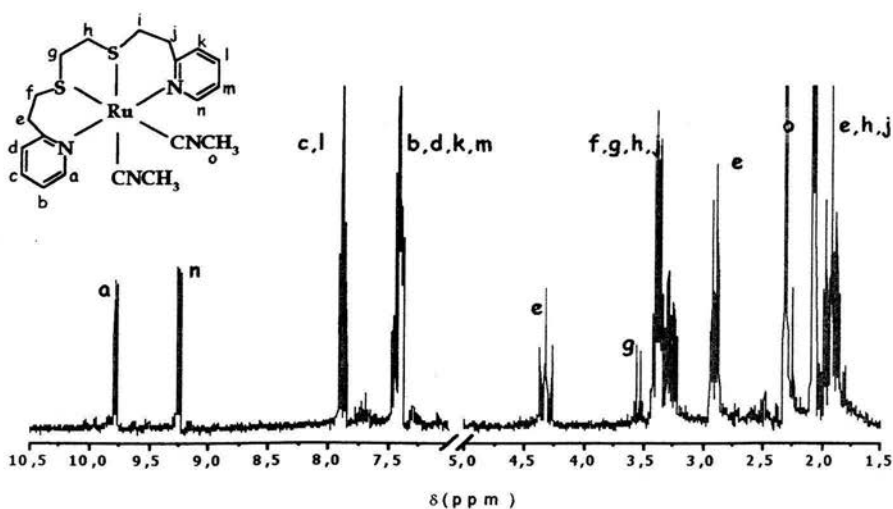


Fig 4.14. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2$  en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

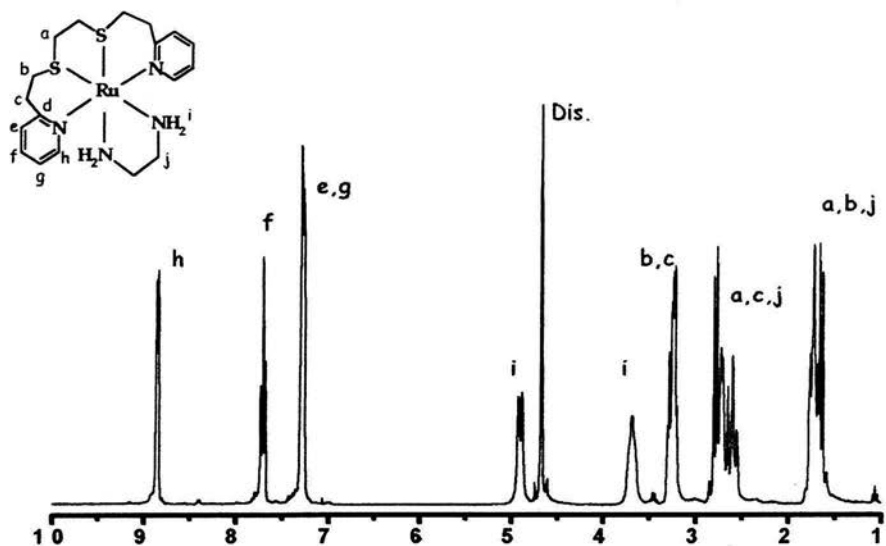


Fig 4.18. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .

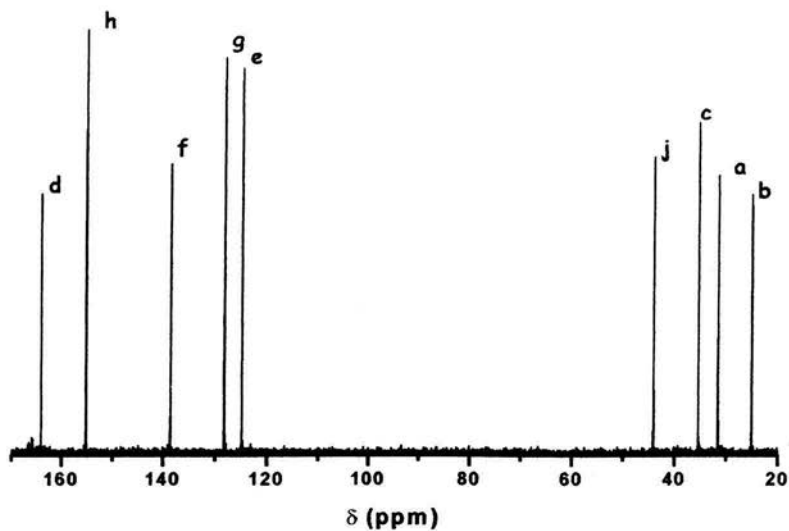
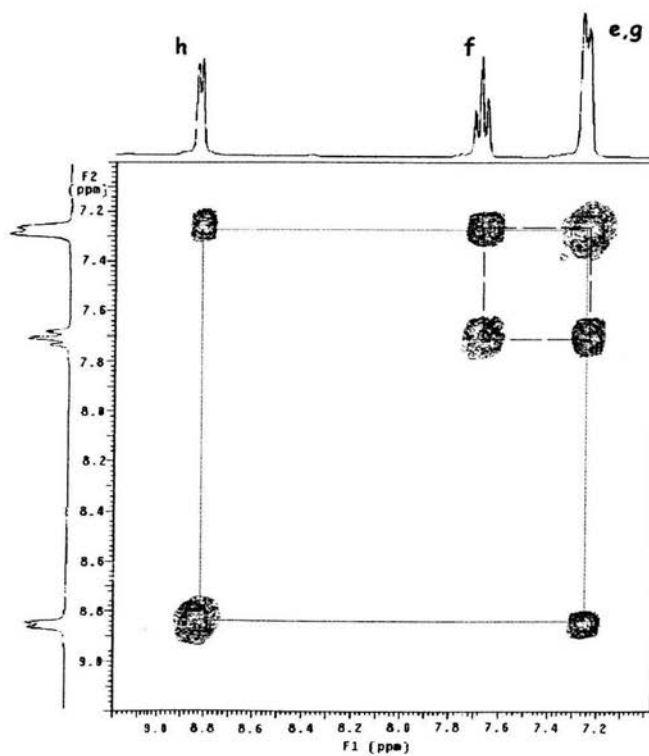
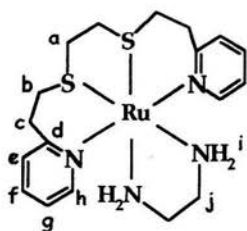


Fig 4.21. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .



4.20. Expansión del COSY en la región aromática para el complejo  $[Ru(pdto)(en)]Cl_2$  en  $D_2O$ .

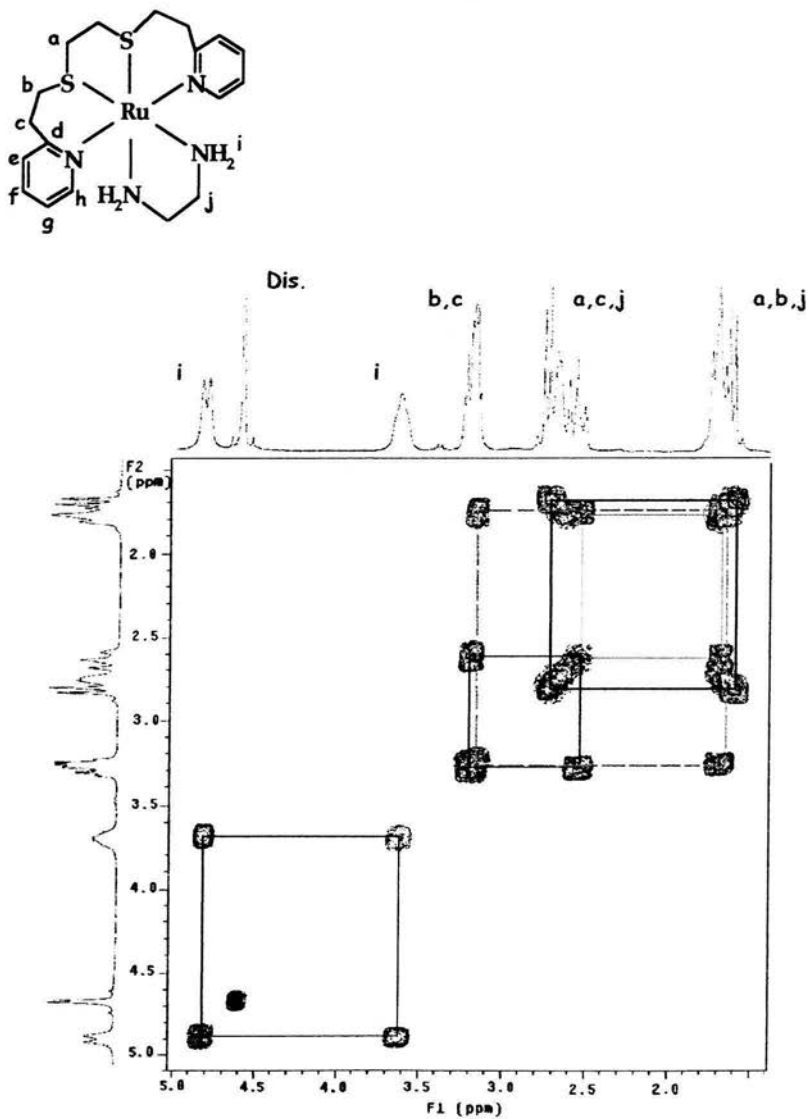


Fig 4.21. Expansión del COSY en la región alifática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .

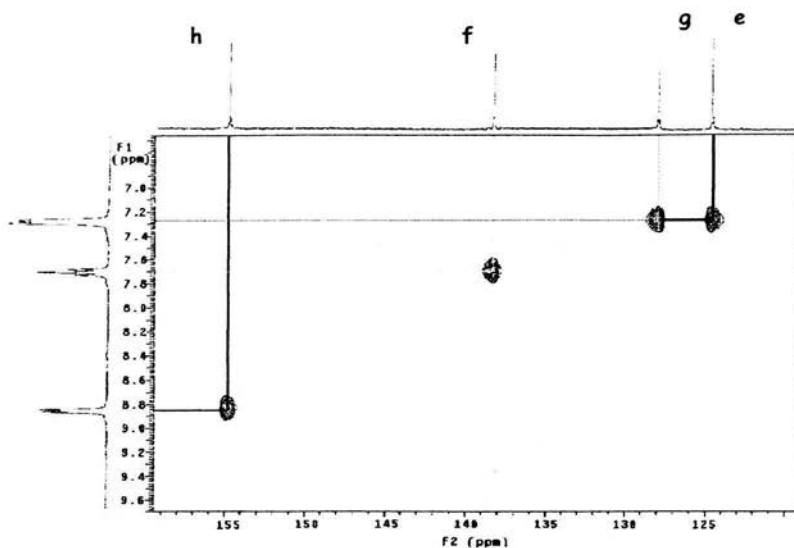


Fig 4.22. Expansión del HETCOR en la región aromática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .

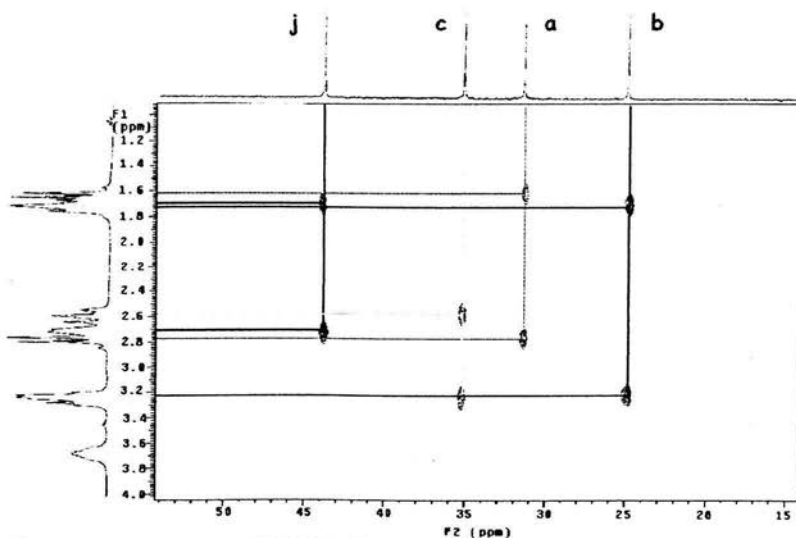


Fig 4.23. Expansión del HETCOR en la región alifática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .



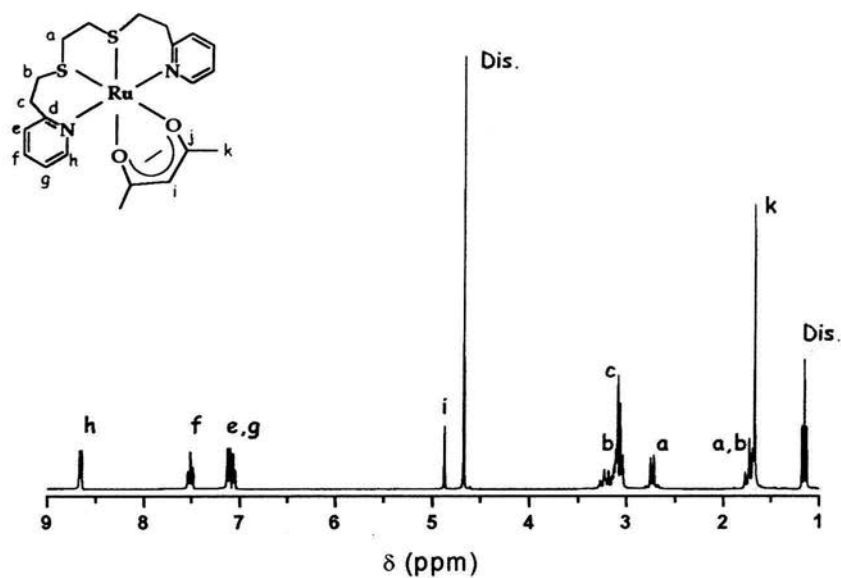


Fig 4.28. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el [Ru(pdto)(acac)]Cl en  $\text{D}_2\text{O}$ .

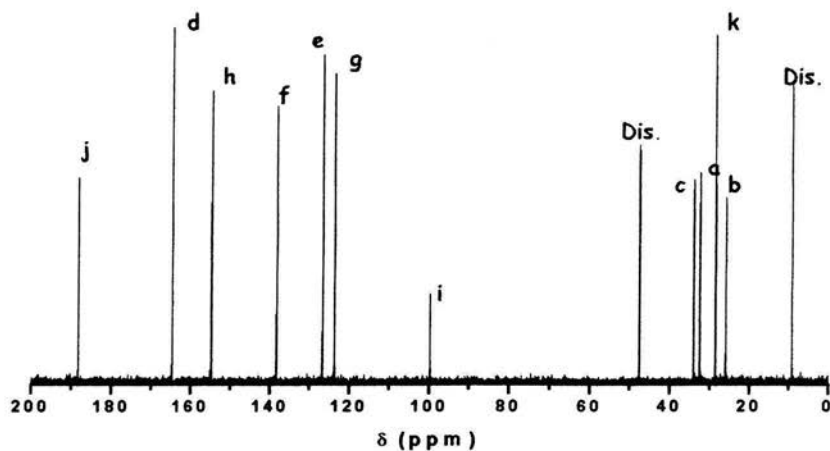


Fig 4.32. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el [Ru(pdto)(acac)]Cl en  $\text{D}_2\text{O}$ .

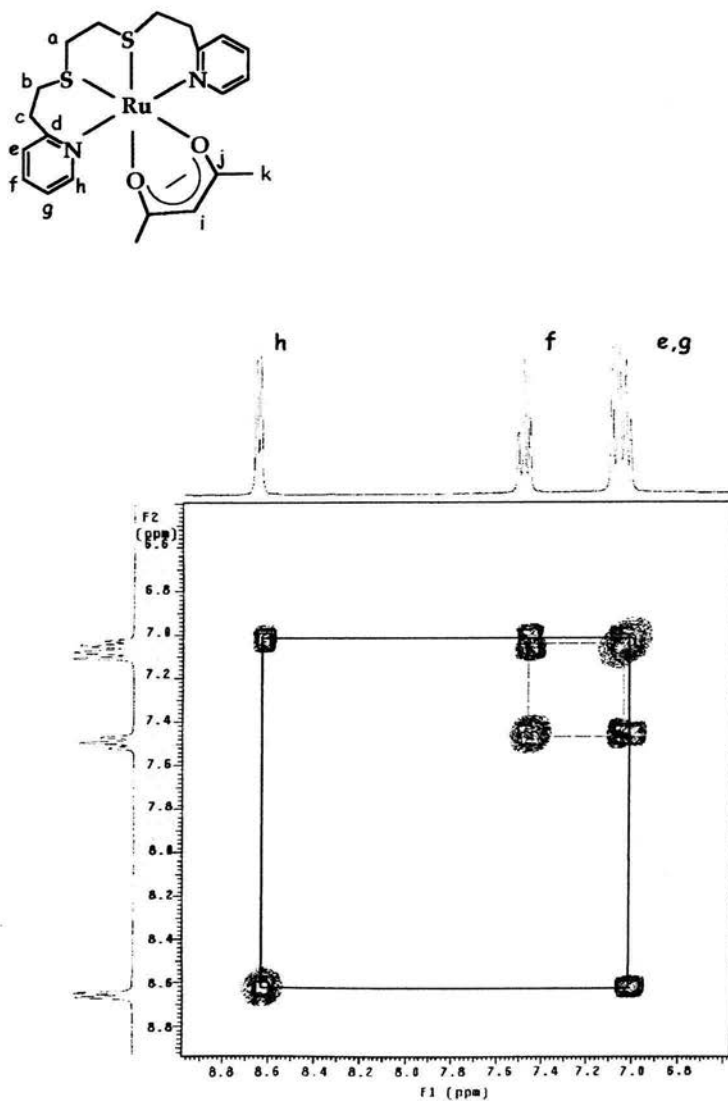


Fig 4.30. Expansión del COSY en la región aromática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .

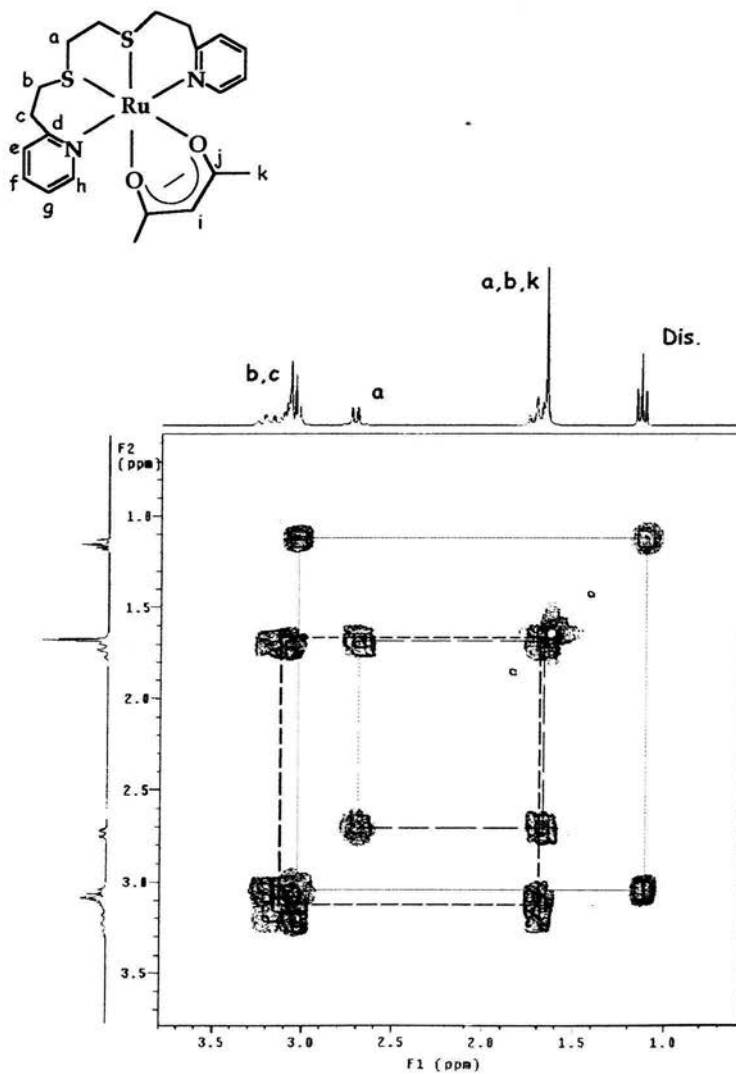


Fig 4.31. Expansión del COSY en la región alifática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .

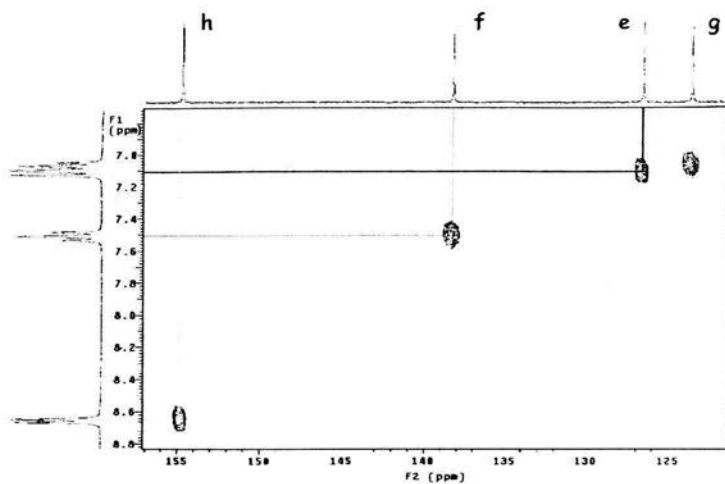


Fig 4.33. Expansión del HETCOR en la región aromática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .

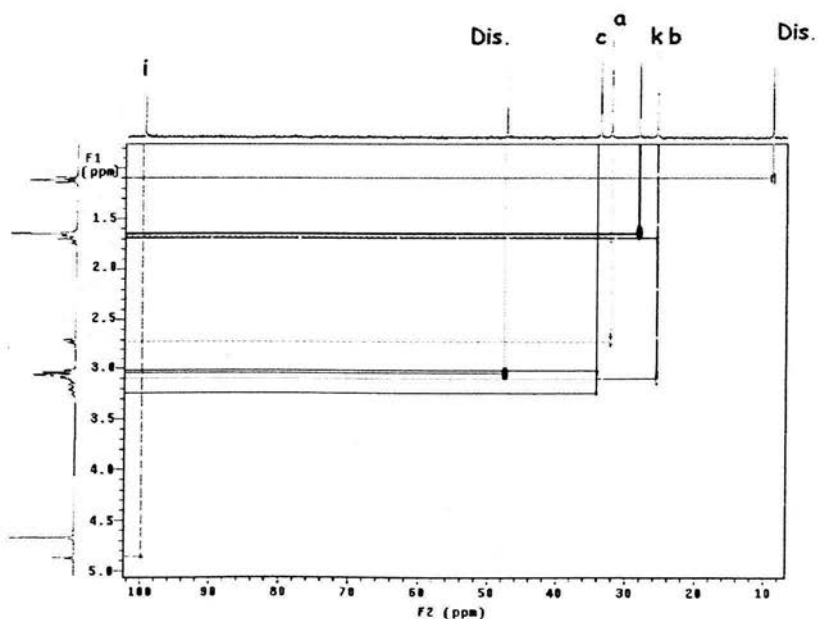


Fig 4.34. Expansión del HETCOR en la región alifática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .

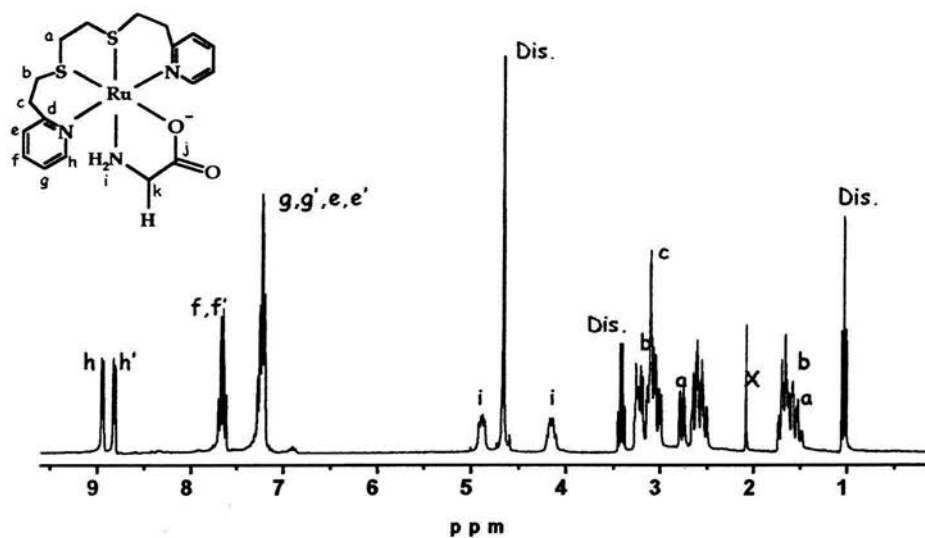


Fig 4.40. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .

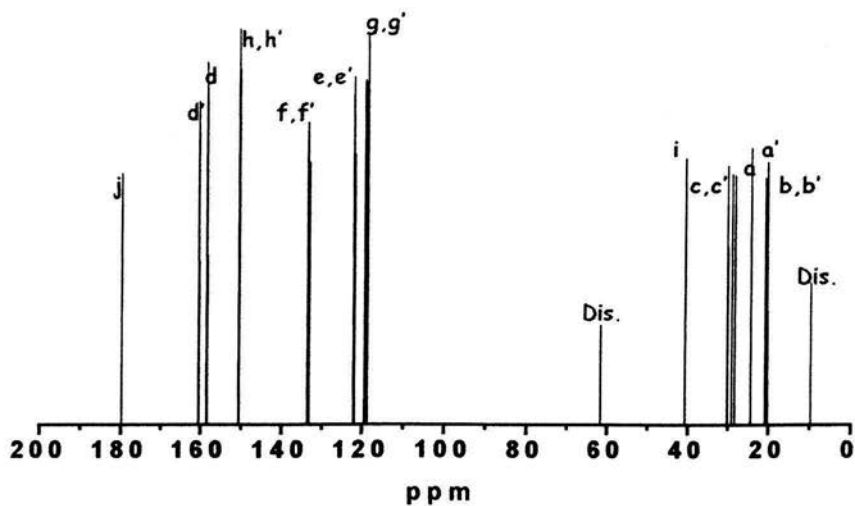


Fig 4.44. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .

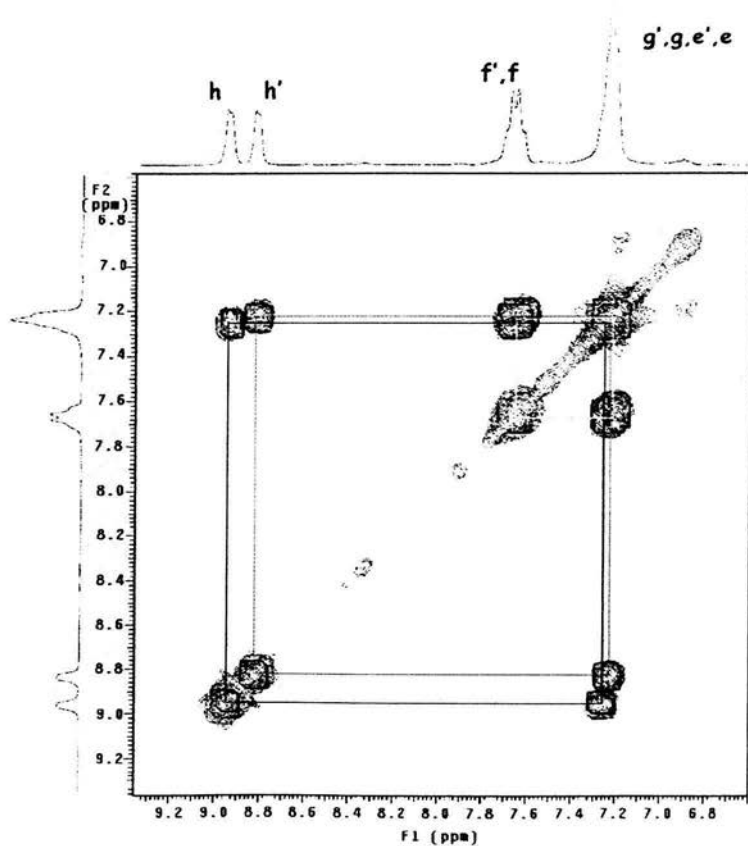
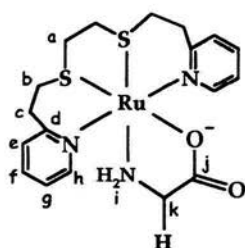


Fig 4.42. Expansión del COSY en la región aromática para el complejo  $[Ru(pdto)(gli)]Cl$  en  $D_2O$ .

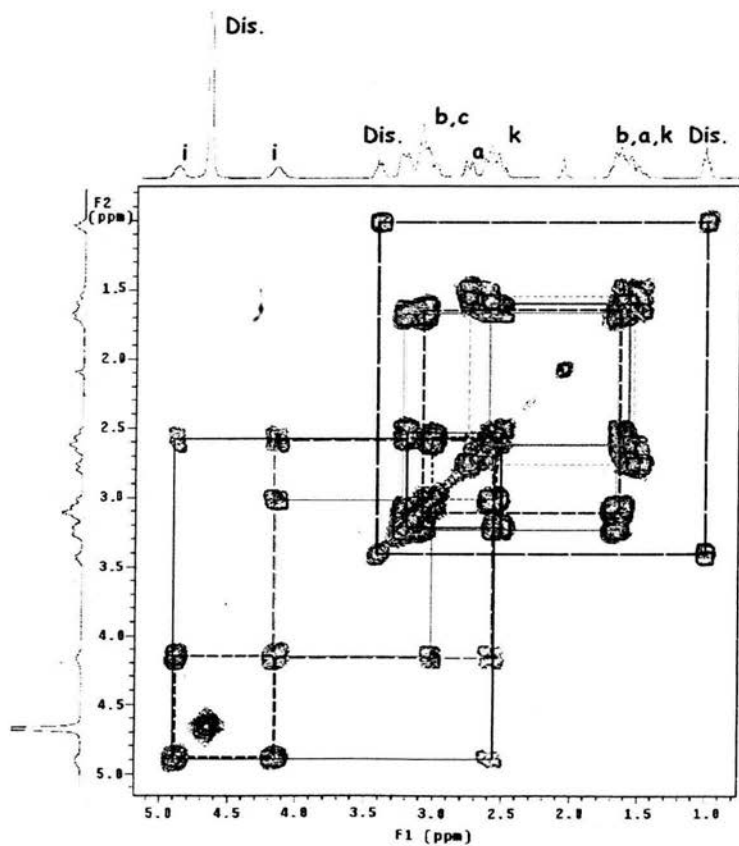
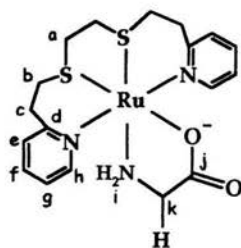


Fig. 4.43. Expansión del COSY en la región alifática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .

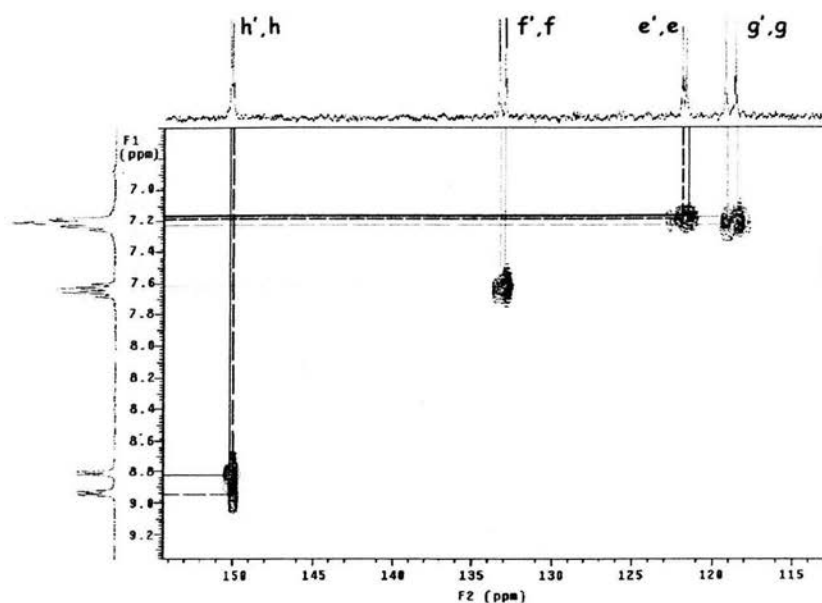


Fig 4.45. Expansión del HETCOR en la región aromática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .

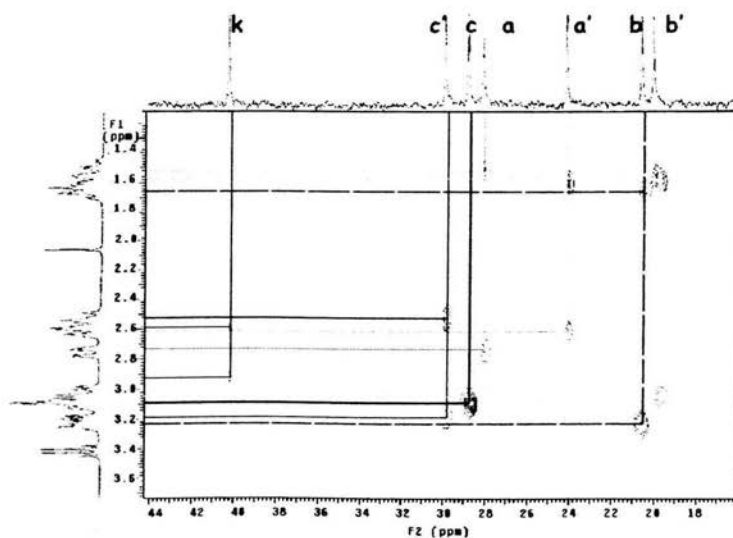


Fig 4.46. Expansión del HETCOR en la región alifática para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gli})]\text{Cl}$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .