



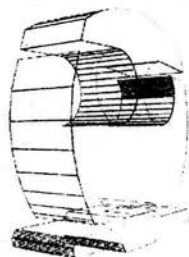
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

Síntesis de metalociclos de rutenio (II) y (III) para la
bioelectrocatalisis

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO
PRESENTA :
HEBERT JESÚS ESTÉVEZ RIVERA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F.

AÑO 2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE
VOCAL
SECRETARIO
1er. Suplente
2°. Suplente

Dr. Armando Cabrera Ortiz
Dr. Hugo Torrens Miquel
Dr. Ronan Marie Le Lagadec
Dr. Juventino García Alejandre
Dr. David Morales Morales

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

Laboratorio de Inorgánica - 2
Instituto de Química,
Universidad Nacional Autónoma México

Asesor del tema: Dr. Ronan Le Lagadec



Sustentante: Hebert Jesús Estévez Rivera



AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Ronan Le Lagadec por ser un buen ejemplo académico.

A la M. en C. Laura Rubio por enseñarme a ocupar el equipo de RMN.

A los Drs. Rubén A. Toscano y Simón Hernández por realizar difracción de rayos X de los complejos presentes en este trabajo.

Al Dr. Alexander Ryabov por realizar los estudios de electroquímica.

A los compañeros del laboratorio de Inorgánica-2 por todo lo compartido.

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

NOMBRE: Hebert Jesús Estévez

Inera

FECHA: 12/05/04

FIRMA: 

DEDICATORIAS

A mis padres, que me brindaron la oportunidad de vivir y fomentaron en mí los valores morales.

A Olga que ha sido un apoyo crucial en el transcurso de la carrera.

A los amigos que acompañan esta labor de varios años.

Y a mi abuela y рыбки que velaron el cumplimiento de la culminación de este trabajo.

INDICE

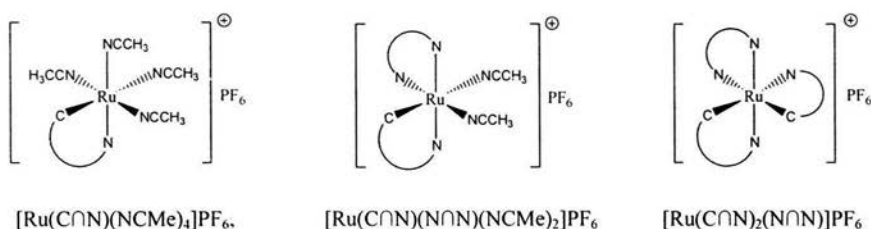
Contenido	Página
I. INTRODUCCIÓN.	1
II. ANTECEDENTES.	
2.1 Generalidades del rutenio.	3
2.2 Propiedades y características de los mediadores.	3
2.3 Complejos de rutenio como mediadores artificiales.	5
2.4 Complejos (η^6 -areno)rutenio.	6
2.5 Reacciones de ciclometalación vía activación del enlace C-H.	7
2.6 Adición de ligantes bidentados nitrogenados a los metalociclos de rutenio.	9
2.7 Complejos organomercurados.	10
III. OBJETIVOS.	11
IV. PARTE EXPERIMENTAL.	
4.1 Reactivos y disolventes.	12
4.2 Caracterización física y espectroscópica.	13
4.3 Síntesis de los metalociclos $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$.	14
4.4 Síntesis de los complejo tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{bpy})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$.	16
4.5 Síntesis de los complejo tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$.	17
4.6 Síntesis de los rutenaciclos $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})_2(\text{N}\equiv\text{N})]\text{PF}_6$.	19

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	
5.1 Rutenacidos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$.	21
5.2 Rutenacidos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{N}\equiv\text{N})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$.	29
5.3 Rutenacidos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})_2(\text{N}\equiv\text{N})]\text{PF}_6$.	35
5.4 Voltamperometría cíclica.	43
VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.	47
VII. BIBLIOGRAFÍA.	48
VIII. ANEXO I.	50

I. INTRODUCCIÓN.

Los metalociclos de metales de transición han atraído el interés de los químicos debido a que presentan aplicaciones en diversas ramas de la química; en síntesis orgánica, ya que participan en reacciones de vinilación de alquenos y en la acidólisis⁽¹⁾, en el campo de la catálisis, ya que es posible efectuar reacciones asimétricas de transferencia de hidrógeno o emplear dichos complejos como precursores catalíticos en la catálisis de reacciones asimétricas tipo Diels-Alder⁽²⁾, en el diseño de nuevos materiales como cristales líquidos⁽³⁾, en química bioinorgánica con el desarrollo de biosensores de segunda generación⁽⁴⁾.

Recientemente Ryabov y colaboradores^(4, 5) han demostrado que algunos metalociclos exhiben una elevada actividad en la transferencia asistida de electrones con oxidoreductasas, lo que permite el desarrollo de biosensores amperométricos altamente sensibles. Una de las características relevantes para que estos metalociclos sean considerados posibles candidatos como agentes redox que permitan la transferencia de electrones (mediadores), es su potencial redox, el cual debe de encontrarse en el intervalo de 0 a 300 mV (respecto al ECS). No obstante los rutenociclos preparados anteriormente han presentado un potencial cercano a los 350 mV, por lo tanto se desea modificar dicho potencial preparando para ello diversos complejos de tipo $[\text{Ru}(\text{C}\text{N})(\text{N}\text{N})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ y tipo $[\text{Ru}(\text{C}\text{N})_2(\text{N}\text{N})]\text{PF}_6$ (Esquema 1), mediante reacciones de sustitución electrofílica aromática, adición de ligantes bidentados nitrogenados y transmetalación.



Esquema 1. Nomenclatura que presentarán los metalociclos de rutenio (II) y (III) en este trabajo.

En este trabajo se lleva a cabo la síntesis de 6 complejos ciclometalados de rutenio(II) y 4 metalociclos de rutenio (III) formados a partir de arilpiridinas y del dímero $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ vía activación del enlace C-H de la posición orto a la amina correspondiente para generar el metalociclo de tipo $[\text{Ru}(\text{C}\text{N})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$. Posteriormente se lleva a

cabo el proceso de adición del ligante bidentado nitrogenado para producir los complejos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{N}\equiv\text{N})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$. Empleando como materia prima al complejo ciclometalado de rutenio(II) anteriormente señalado se le añade un compuesto organomercurado para generar los metalaciclos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})_2(\text{N}\equiv\text{N})]\text{PF}_6$ mediante una reacción de transmetalación.

Para finalizar se expondrán algunos potenciales redox de los complejos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{N}\equiv\text{N})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})_2(\text{N}\equiv\text{N})]\text{PF}_6$.

II. ANTECEDENTES.

2.1 Generalidades del rutenio⁽⁶⁾.

El rutenio pertenece a la segunda serie de transición, se encuentra en el grupo VIIIA de la tabla periódica y posee una configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^75s^1$.

Uno de los compuestos comercialmente disponible es el $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, el cual será empleado como materia prima para la formación de los metalociclos de rutenio(II) presentados en este trabajo.

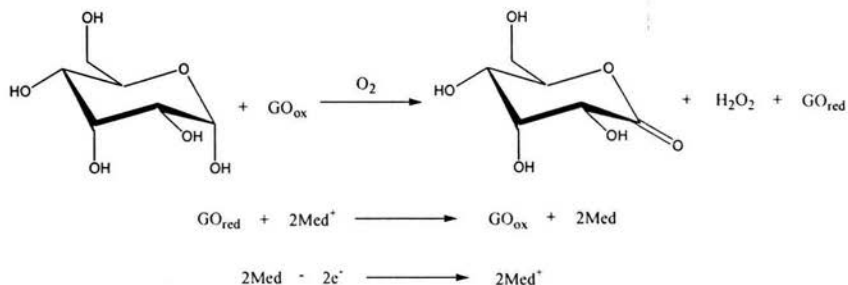
Los estados de oxidación más representativos para este elemento son el 0, +2 y +3, mientras que las geometrías presentadas por los complejos de rutenio son diversas. En el caso de complejos de rutenio(II) estos presentan una geometría generalmente de octaedro y son materiales diamagnéticos, por otro lado los complejos de rutenio(III) poseen propiedades paramagnéticas y generalmente presentan geometrías octaédricas.

2.2 Propiedades y características de los mediadores.

Una idea para desarrollar agentes oxidantes que reemplacen al oxígeno en reacciones con enzimas redox son los agentes de transferencia de electrón, las ventajas que presentan estos compuestos frente al oxígeno son las siguientes: el proceso redox llega a ser reversible, es posible manipular el potencial de oxidación y se puede controlar la concentración del agente redox. Los compuestos que presentan estas propiedades se denominan mediadores. Diversos complejos de metales de transición han sido empleados con este propósito.

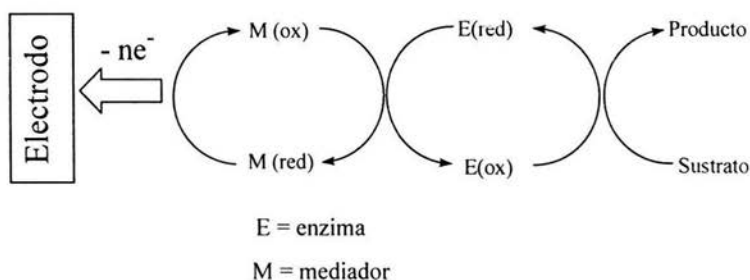
Los primeros mediadores fueron complejos de hierro(III)⁽⁷⁾. El problema de este catión radica en la formación de hidróxido de hierro(III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) en disolución, el cual es insoluble. Al observar que este catión presenta un comportamiento óptimo como mediador, se buscaron complejos de hierro que fueran estables en solución, como son los ferrocenos. Posteriormente se descubrió que complejos con otros metales de transición exhibían este mismo comportamiento de mediador, entre ellos destacan el osmio⁽⁸⁾ y el rutenio⁽⁹⁾.

Uno de los sistemas con los cuales es posible trabajar con estos mediadores es el proceso oxidativo de glucosa con glucosa oxidasa (GO) (Esquema 2).



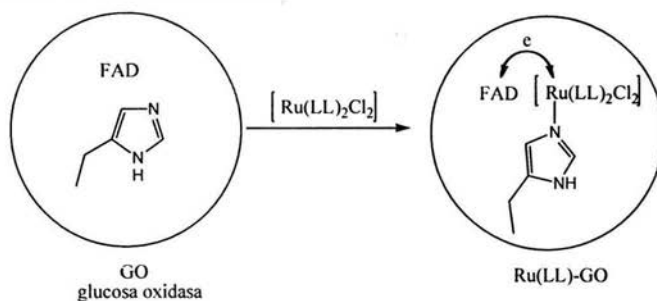
Esquema 2. Proceso oxidativo de la glucosa con glucosa oxidasa en presencia de un mediador.

En la primer reacción se efectúa la oxidación de la glucopiranososa en gluconolactona, para generar la glucosa oxidasa en su forma reducida, la glucosa oxidasa en presencia del mediador (Med) pasa a su estado oxidado, posteriormente es necesario regenerar el mediador, esto último se realiza directamente con un electrodo, con la corriente fluyendo a través de la membrana es posible determinar amperométricamente la concentración de glucosa (Esquema 3).



Esquema 3. Mecanismo de operación de un biosensor de glucosa empleando un mediador.

La forma en que se cree que interactúa el mediador con la enzima se esquematiza de la manera siguiente ⁽¹⁰⁾.



Esquema 4. Unión del complejo de rutenio a la enzima y proceso de transferencia asistida de electrones en el interior de la proteína.

A continuación se enlistan los factores que deben tomarse en cuenta para considerar óptimo a un mediador:

- ✓ Debe reaccionar rápidamente con la enzima.
- ✓ Debe mostrar reversibilidad (rápida) en la cinética de transferencia de electrón.
- ✓ Debe tener un bajo potencial de regeneración.
- ✓ Debe comportarse en forma independiente del pH.
- ✓ Debe presentar una alta estabilidad en su forma reducida y oxidada.
- ✓ No debe reaccionar con el oxígeno.
- ✓ No debe ser tóxico.

2.3 Complejos de rutenio como mediadores artificiales.

Los complejos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ y $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ fueron los primeros que exhibieron un comportamiento de mediador ⁽¹¹⁾. Como se ha mencionado con anterioridad el potencial de regeneración de un óptimo mediador debe ser bajo, ese es el problema de estos complejos de rutenio, ya que presentan una alta actividad con oxidoreductasas, pero sus potenciales redox se encuentran en el intervalo de 500 - 685 mV. Por otro lado un factor que necesariamente tiene que tomarse en cuenta es la velocidad de oxidación de la GO_{red} por el mediador. Empíricamente se ha demostrado que al tener en la esfera de coordinación ligantes donadores σ fuertes, se acrecenta la velocidad de oxidación de la forma reducida de la enzima redox, aparte de que se disminuye el potencial redox del complejo ⁽¹²⁾. A continuación se muestra una tabla con los potenciales redox y las constantes de velocidad

para la oxidación de la forma reducida de glucosa oxidasa de *Aspergillus Niger* para diversos complejos de rutenio.

Compuestos	Potencial mV (vs ECS)	$10^5 \cdot K_{10}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	Referencia.
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bpy) ₂]	300	0.54	(12)
[RuCl(py)(bpy) ₂] ⁺	490	4.1	(12)
[RuCl(imidazol)(bpy) ₂] ⁺	415	4.4	(12)
[Ru(CN) ₆] ⁴⁻	685	0.1	(11)
[Ru(NH ₃) ₆] ²⁺	-200	0.001	(13)
[Ru(Py)(NH ₃) ₅] ²⁺	500	1.0	(11)
[Ru(Pirazina)(NH ₃) ₅] ²⁺	200	1.9	(14)
[Ru(R ₁ -bpy) ₃] ²⁺	700	5.5	(15)
[Ru(R ₂ -bpy) ₃] ²⁺	275	16	(15)
[Ru(R ₃ -bpy) ₃] ²⁺	260	2.2	(15)
[Ru(R ₂ -pby) ₂ (Z ₁ -bpy)] ⁴⁺	530	30	(16)
[Ru(R ₂ -pby) ₂ (Z ₂ -bpy)] ⁴⁺	530	37	(16)
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	1044	2.1 (pH 7.4)	(17)
[Ru(phen) ₃] ²⁺	1110	1.1 (pH 7.4)	(17)
[Ru(dmba)(bpy) ₂] ²⁺	190	35	(4)

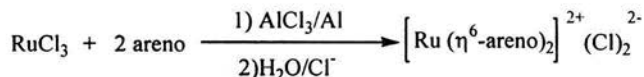
Tabla 1 Potenciales redox de varios complejos de rutenio así como sus constantes de velocidad para la oxidación de la forma reducida de gluco oxidasa de *Aspergillus Niger*

Como se observa en la tabla 1, en cuestión de potenciales redox, los que poseen un potencial que se encuentre en el intervalo de los 0 a los 300 mV suelen ser más reactivos frente la enzima redox, además de que es factible regenerar fácilmente el mediador al tener un bajo potencial, este último factor es una característica relevante para considerar al complejo como un óptimo mediador.

2.4 Complejos (η^6 -areno)rutenio.

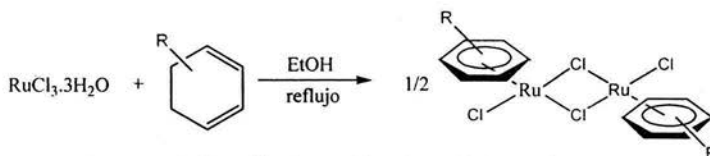
Los complejos [$(\eta^6$ -areno)RuCl₂]₂ son muy empleados en la química organometálica, ya que sirven de materia prima para la preparación de diversos complejos de rutenio (II) y

(III) ⁽¹⁸⁾. La vía sintética para la obtención de estos complejos ha sido desarrollada por Fischer y colaboradores ⁽¹⁹⁾ (Esquema 5).



Esquema 5. Obtención de complejos de rutenio (II) mediante el proceso desarrollado por Fischer y colaboradores.

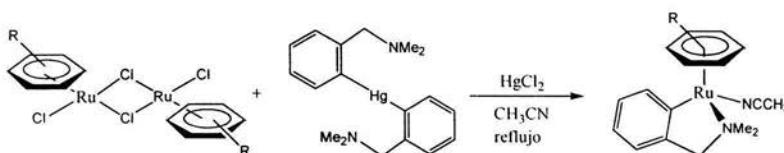
Otro método que nos permite obtener complejos de tipo $(\eta^6\text{-areno})\text{rutenio(II)}$ consiste en la deshidrogenación de derivados del ciclohexadieno en medio etanólico y en presencia del halogenuro de rutenio hidratado ⁽²⁰⁾.



Esquema 6. Obtención de complejos de rutenio (II) mediante el proceso desarrollado por Bennett y colaboradores.

2.5 Reacciones de ciclometalación vía activación del enlace C-H.

El proceso de ciclometalación ha sido estudiado por varios grupos de trabajo, un ejemplo es lo desarrollado por Abbenhuis y colaboradores ⁽²¹⁾, ya que realizan una activación del enlace C-H vía transmetalación (Esquema 7). Se hace reaccionar al complejo organomercurado con el $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}_2]_2$, para generar el rutenaciclo correspondiente, el rendimiento de la reacción es bajo (20 %).

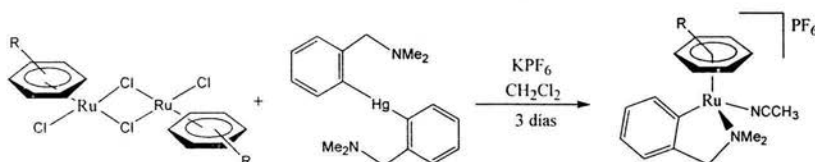


Esquema 7. Reacción de transmetalación para la obtención de rutenacilos.

Como se observa el metalociclo resultante de la transmetalación muestra un estado de oxidación del rutenio de +1, además de que la estructura del complejo metálico es de 17

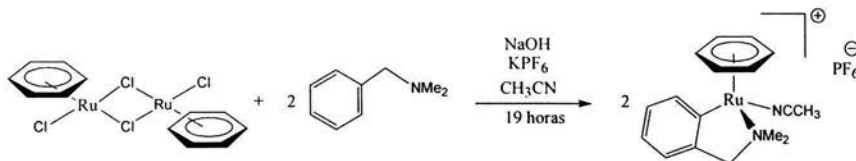
electrones, esto último se menciona ya que otros procesos de ciclometalación generan complejos de rutenio(II) y una estructura acorde con la teoría de los 18 electrones.

Últimamente se han desarrollado nuevos métodos para efectuar la ciclometalación, como el proceso realizado por Pfeffer y colaboradores⁽²²⁾ (Esquema 8), donde solamente se realizaron algunas modificaciones del descrito por Abbenhuis, ya que se emplea CH_2Cl_2 como disolvente y KPF_6 para generar el contraión en el rutenacilo y así tener un complejo de rutenio(II), la transmetalación se realiza a temperatura ambiente.



Esquema 8. Modificación a la transmetalación de Abbenhuis para la obtención de rutenacilos.

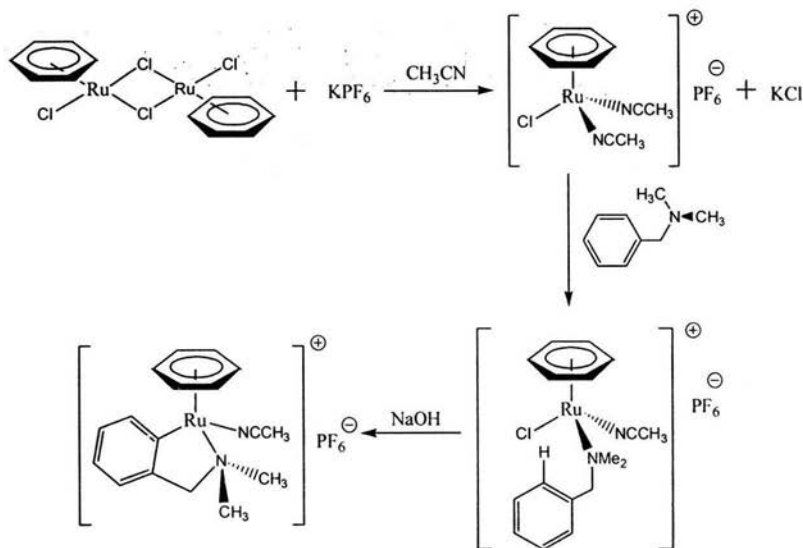
La desventaja de este proceso consiste en el tiempo de reacción, ya que consiste de 3 días, el rendimiento que presenta la reacción es del 38-45%. Recientemente Pfeffer y colaboradores desarrollaron otra ruta sintética para la obtención de rutenacilos⁽²³⁾ (Esquema 9), en el cual no se emplea un compuesto organomercurado, ya que se utiliza la amina directamente, las condiciones de reacción son relativamente suaves y el tiempo es de 19 horas, todo ello se lleva a cabo en un medio básico. El complejo resultante posee un estado de oxidación del rutenio de +2.



Esquema 9. Reacción desarrollada por Pfeffer para la obtención de metalacilos de rutenio.

Una propuesta mecanística para este proceso consiste en suponer que el enlace C-H se activa vía una sustitución electrofílica, en donde el rutenio se manifiesta como centro

electrofilico y la amina como nucleófilo, el medio básico efectúa la activación intramolecular del enlace C-H (Esquema 10).



Esquema 10. Propuesta mecanística de la ciclometalación vía activación del enlace C-H por una sustitución electrofílica aromática.

2.6 Adición de ligantes bidentados nitrogenados a los metalaciclos de rutenio.

Como se mencionó con anterioridad la esfera de coordinación del rutenio influye en las propiedades del complejo resultante. Si se desea tener un posible mediador se conoce empíricamente que los complejos que posean ligantes donadores σ fuertes en los alrededores del centro metálico reaccionan rápidamente con la glucosa oxidasa, lo que los hace óptimos candidatos como mediadores. También se sabe que los ligantes bidentados nitrogenados como la 2,2'-bipiridina y la 1,10-fenantrolina son donadores σ fuertes y llegan a ser ligantes ricos en densidad electrónica, lo que favorece la transferencia asistida de electrones.

Los ligantes como la 2,2'-bipiridina y la 1,10-fenantrolina han sido ampliamente empleados en la química de coordinación de diversos metales de transición debido a que son ligantes bidentados donadores de electrones, sirven como aceptores de electrones a través de los enlaces formados entre los orbitales d llenos del metal y los orbitales π^* de los ligantes.

2.7 Complejos organomercurados.

Históricamente la farmacología ha convertido a la química de los organomercurados en un campo poco estudiado, debido a la toxicidad de sus complejos al contener dentro de sus estructuras al mercurio. Una ventaja de los organomercurados es el carácter inerte del enlace covalente Hg-C frente al ataque por aire y agua, lo que facilita el estudio de sus complejos y la reacción con otros sustratos. Hace unas décadas algunos complejos organomercurados se empleaban como fungicidas, bactericidas y antisépticos⁽²⁴⁾, pero su uso en las últimas décadas ha ido declinando por la alta toxicidad de los mismos.

Una de las aplicaciones en la química organometálica de los complejos organomercurados es en el proceso de transmetalación, con ello se busca romper el débil enlace Hg-C, para formar un nuevo enlace M-C, donde M es un metal de transición. La forma de preparar los organomercurados suele diferir si es que se desea el RHgCl ó el R₂Hg. En este trabajo se requirió del metalociclo (C≡N)HgCl y una de las formas de obtener este tipo de complejos fue desarrollado por Berger y colaboradores⁽²⁵⁾ y consiste en emplear Hg(OAc)₂ como materia prima y la arilpiridina en medio etanólico a reflujo por un día. El rendimiento reportado para la reacción es del 80 %.

III. OBJETIVOS.

Objetivo general:

Proponer rutas de síntesis para la obtención de nuevos complejos ciclometalados de rutenio (II) y (III) cuyo potencial redox se encuentra entre los 0-300 mV, con la finalidad de ser empleados posteriormente como mediadores en la transferencia asistida de electrones con oxidoreductasas.

Objetivos particulares:

1. Obtener los rutenaciclos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\cap\text{N})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ a través de la ciclometalación entre la arilpiridina y el dimero $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ vía activación del enlace C-H de la posición orto a la amina correspondiente.
2. Generar los rutenaciclos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\cap\text{N})(\text{N}\cap\text{N})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ vía adición de un ligante bidentado nitrogenado.
3. Sintetizar los complejos ciclometalados de rutenio (III) tipo $[\text{Ru}(\text{C}\cap\text{N})_2(\text{N}\cap\text{N})]\text{PF}_6$ mediante reacciones de transmetalación.
4. Caracterizar los rutenaciclos mediante las técnicas de EM, IR, RMN (^1H y ^{31}P) y en algunos casos difracción de rayos X.
5. Determinar por voltamperometría cíclica algunos potenciales redox de los complejos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\cap\text{N})(\text{N}\cap\text{N})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{C}\cap\text{N})_2(\text{N}\cap\text{N})]\text{PF}_6$.

IV. PARTE EXPERIMENTAL.

4.1 Reactivos y disolventes.

Los reactivos 2-*p*-toluilpiridina, 2-fenil-piridina, acetato de mercurio(II), hexafluorofosfato de potasio, 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, tricloruro de rutenio(III) y ciclohexadieno fueron obtenidos comercialmente en Aldrich Chemical Co.

El metanol, diclorometano y el acetonitrilo (grado HPLC, Merck) que se emplearon en la síntesis y purificación de los metalociclos de rutenio (II) y (III), fueron destilados bajo atmósfera inerte antes de usarse. El etanol absoluto, dietil éter anhidro (99.5%) y acetonitrilo anhidro (99.8%) (Aldrich Chemical Co) se emplearon tal y como se recibieron.

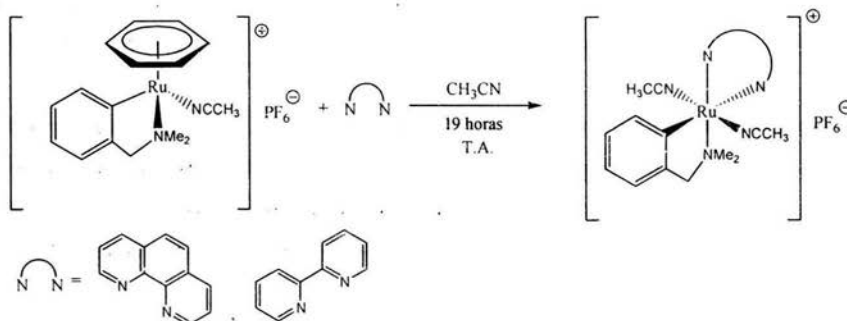
El diclorometano se purificó utilizando la técnica reportada en la literatura⁽²⁶⁾ que consiste en colocar el disolvente en un matraz redondo junto con pentóxido de fósforo para eliminar el contenido de agua que contenga el disolvente. El matraz se coloca en una canastilla calefactora, la cual se encuentra conectada a un reóstato, en la parte superior del matraz bola se acopla un colector equipado con dos llaves; una para cerrar el paso del disolvente del colector al matraz redondo y otra para extraer el disolvente ya destilado. En la parte superior del colector se le adapta un refrigerante y todo el procedimiento se realiza bajo atmósfera de nitrógeno.

El metanol se secó de acuerdo a lo reportado en la literatura⁽²⁶⁾. En un matraz redondo acoplado a un colector de dos llaves y en la parte superior de este último un refrigerante se coloca la cuarta parte del disolvente a destilar junto con el magnesio y un cristal de yodo, todo esto bajo una atmósfera de argón y sin agitación. Posteriormente se le agrega el resto de disolvente a destilar y se procede a iniciar la agitación y el calentamiento. Para eliminar el contenido de oxígeno que contenga el disolvente el proceso se realiza bajo atmósfera de argón.

La síntesis de todos los complejos ciclometalados de rutenio (II) y (III) se realizaron bajo atmósfera inerte de argón y empleando las técnicas de Schlenk⁽²⁷⁾. La síntesis del

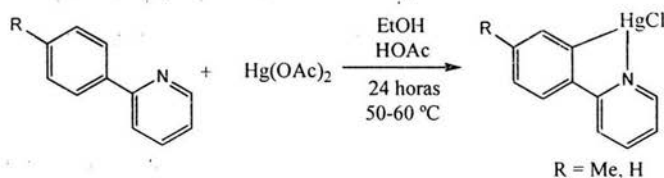
dímero $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ fue realizada de acuerdo a lo reportado en la literatura⁽²⁸⁾, partiendo de RuCl_3 y ciclohexadieno en medio etanólico a reflujo.

La síntesis de los complejos $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{N}\text{N})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ se realizó en acorde con lo reportado en la literatura⁽⁴⁾.



Esquema 11. Obtención del complejo $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{N}\text{N})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$

Los metalociclos de mercurio (II) se sintetizaron de acuerdo a lo reportado por Berger y colaboradores⁽²⁵⁾ (Esquema 12).



Esquema 12. Obtención de los metalociclos de mercurio (II) tipo $[(\text{C}\text{N})\text{HgCl}]$.

4.2 Caracterización física y espectroscópica.

La espectroscopia vibracional de infrarrojo se llevó a cabo en un espectrofotómetro Nicolet FTIR modelo MAGNA 750 en pastilla de KBr, las unidades en que se encuentran las absorciones son cm^{-1} . La espectroscopia en resonancia magnética nuclear fue llevada a cabo en un equipo JEOL GX 300 (300.5311 MHz para ^1H) empleando como disolventes CD_3CN y CD_3OD . Las unidades del desplazamiento son ppm.

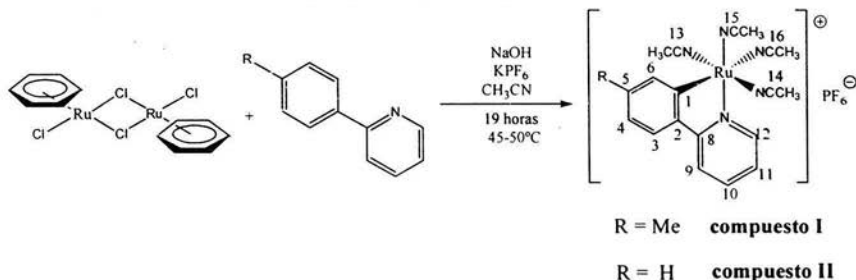
La espectrometría de masas se realizó en un espectrómetro JEOL de alta resolución modelo JMS-SX102A mediante el método de FAB⁺ (Fast Atom Bombardement) en forma de ión positivo.

La difracción de rayos X para determinar la estructura molecular de los metalociclos de rutenio (II) y (III) se llevó a cabo en un aparato Bruker Smart Apex CCD.

Los estudios de análisis elemental se realizaron en la Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo (Francia).

Los estudios de voltamperometría cíclica se realizaron en un analizador electroquímico Bioanalytical Systems IPC BAS modelo 50W acoplado a una computadora. Para realizar la VC se tomaron dos electrodos de trabajo; el de platino y carbón vítreo a las condiciones experimentales siguientes: MeOH, 0.1M (n-Bu)₄NPF₆, Pt, ECS, 20°C y a una velocidad de barrido de 100mV/s.

4.3 Síntesis de los metalociclos [Ru(C \cap N)(NCMe)₄]PF₆.



Esquema 13. Obtención de los metalociclos de rutenio (II) tipo [Ru(C \cap N)(NCMe)₄]PF₆.

En un tubo de Schlenk de 100 mL previamente purgado por triplicado mediante la línea mixta de argón-vacío y equipado con una barra magnética se colocan 1.5 g. (3.01 mmol) del complejo [Ru(η^6 -areno)Cl₂]₂, 2.22 g. (12.04 mmol) de hexafluorofosfato de potasio y 0.48 g. (6.02 mmol) de hidróxido de sodio. El sistema se purga por triplicado y posteriormente se le añade 50 mL de acetonitrilo anhidro y 6.02 mmol de la arilpiridina. Finalizada la adición de la arilpiridina se coloca en la parte superior del tubo de Schlenk un

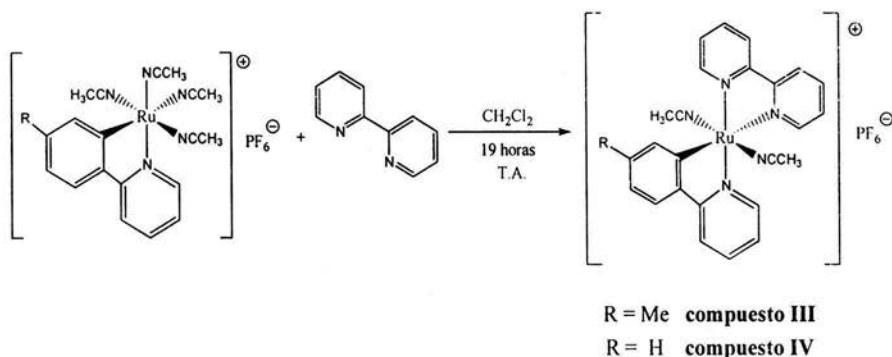
refrigerante en posición de reflujo y nuevamente se procede a purgar el sistema por triplicado mediante la línea mixta de argón-vacío y se inicia el calentamiento a 45- 50°C mediante un baño de aceite con termómetro. La mezcla de reacción se deja calentando con agitación constante por 19 horas.

Al finalizar el tiempo de reacción se deja enfriar la mezcla de reacción y se procede a evaporar el disolvente a presión reducida. La purificación de la mezcla de reacción se realizó mediante cromatografía en columna empacada de alúmina, empleando diclorometano como eluyente. La fracción amarillo canario se colecta y se concentra en un tubo de Schlenk, posteriormente se procede a recrystalizar al compuesto por difusión, la mezcla de cristalización contiene en su primera fase 5 mL de CH₂Cl₂/CH₃CN 1:1, mientras que la segunda fase contiene 2.5 mL de la mezcla 1:1 de CH₂Cl₂/CH₃CN y 2.5 mL de dietil éter, la tercera fase de la mezcla de cristalización consiste en 65 mL de dietil éter. Los cristales amarillo claro se lavan tres veces con 15 mL de dietil éter y se secan a vacío.

Compuesto I. Rendimiento 63 %. EM[FAB⁺, m/z (a.r.%): 434 (4) [M + H]⁺, 393 (30) [M + H - NCCH₃]⁺, 352 (10) [M + H - 2NCCH₃]⁺, 311 (15) [M + H - 3NCCH₃]⁺, 270 (7) [M + H - 4NCCH₃]⁺. IR[KBr, ν cm⁻¹]: 839 (f, PF₆), 2250 (m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 8.86 (dd, 1H, ³J = 6.0 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, H12), 7.75 (d, 1H, ³J = 8.5 Hz, H9), 7.75 (s, 1H, H6), 7.69 (td, 1H, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H10), 7.60 (d, 1H, ³J = 7.7 Hz, H3 ó H4), 7.10 (td, 1H, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H11), 6.76 (d, 1H, ³J = 7.7 Hz, H3 ó H4), 2.51 (s, 3H, CH₃), 2.35 (s, 3H, NCCH₃), 1.99 (s, 6H, 2NCCH₃), 1.95 (s, 3H, NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -144 (h, PF₆).

Compuesto II. Rendimiento 68 %. EM[FAB⁺, m/z (a.r.%): 419 (5) [M + H]⁺, 379 (63) [M + H - NCCH₃]⁺, 338 (37) [M + H - 2NCCH₃]⁺, 297 (45) [M + H - 3NCCH₃]⁺, 256 (36) [M + H - 4NCCH₃]⁺, 357 (15), 272 (16). IR[KBr, ν cm⁻¹]: 843 (f, PF₆), 2247 (m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 8.89 (d, 1H, ³J = 6.0 Hz, H12), 7.93 (dd, 1H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, H6), 7.84 (d, 1H, ³J = 8.2 Hz, H9), 7.74- 7.67 (m, 2H, H10 + H3), 7.12 (td, 1H, ³J = 6.0 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H11), 7.04 (td, 1H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H5), 6.91 (td, 1H, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, H4), 2.49 (s, 3H, NCCH₃), 2.13 (s, 3H, NCCH₃), 1.94 (s, 6H, NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143(h, PF₆).

4.4 Síntesis de los complejo tipo $[\text{Ru}(\text{C}\text{N})\text{N}(\text{bpy})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$.



Esquema 14. Obtención del rutenacilo tipo $[\text{Ru}(\text{C}\text{N})\text{N}(\text{bpy})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$.

En un tubo de Schlenk de 100 mL previamente purgado por triplicado mediante la línea mixta de argón-vacío se colocan en presencia de agitación 0.865 mmoles del compuesto I ó II y 143 mg (0.796 mmol) de 2-bipiridina, posteriormente se procede a purgar por triplicado al sistema. Se le añaden 30 mL de CH_2Cl_2 anhidro y nuevamente se purga el sistema. Se deja agitando a temperatura ambiente por un lapso de 19 horas.

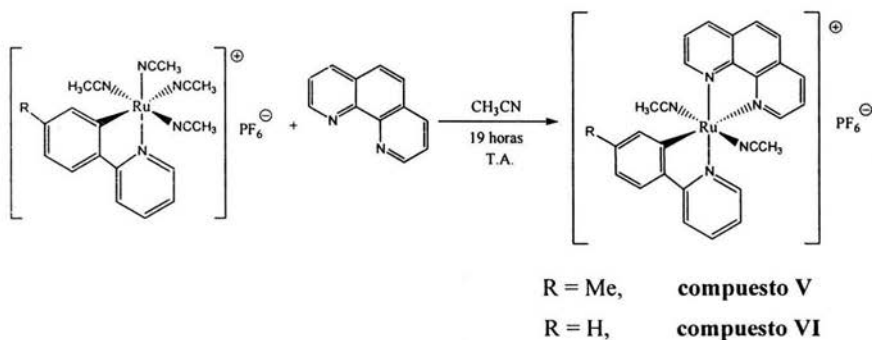
Finalizado el tiempo de reacción se procede a evaporar el disolvente a presión reducida y la purificación de la mezcla de reacción se realiza mediante una columna empacada de alúmina, como eluyente se utiliza diclorometano. La fracción color terracota se colecta en un tubo de Schlenk y se evapora el disolvente a presión reducida. Posteriormente se recrystaliza el compuesto por difusión; la mezcla de cristalización contiene en su primera fase 4 mL de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, mientras que la segunda fase contiene 2 mL de la mezcla 1:1 de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ y 2 mL de dietil éter, la tercera fase de la mezcla de cristalización consiste en 70 mL de dietil éter. Los cristales café oscuro se lavan tres veces con 15 mL de dietil éter y se secan a vacío.

Compuesto III. Rendimiento 71 %. EM[FAB⁺, m/z (a.r.)]: 653 (29%)[M + H + PF_6]⁺, 508(28%)[M + H]⁺, 467(30%)[M + H - NCCH_3]⁺, 426(98%)[M + H - 2 NCCH_3]⁺, 270(20%) [M + H - 2 NCCH_3 - Bpy]⁺. IR[pastilla/KBr, ν cm^{-1}]: 842 (f, PF_6), 2259 (m, NCCH_3). RMN-¹H[CD_3CN , 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 9.34 (dd, 1H, ³J = 6.0 Hz, ⁴J = 0.8 Hz.), 8.43 (dd, 1H, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 0.8 Hz.), 8.22-8.15 (m, 2H), 8.01 (s, 1H, H6), 7.89-

7.65 (m, 6H), 7.48 (td, 1H, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz), 7.39 (dd, 1H, $^3J = 6.0$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz), 6.99 (td, 1H, $^3J = 5.9$, $^4J = 1.4$ Hz), 6.87 (dd, 1H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz), 6.67 (td, 1H, $^3J = 5.9$, $^4J = 1.4$ Hz), 2.45 (s, 3H, CH₃), 2.20 (s, 3H, NCCH₃), 2.19 (s, 3H, NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -136(h, PF₆).

Compuesto IV. Rendimiento 74 %. EM[FAB⁺, m/z (a.r.)]: 494(4%)[M + H]⁺, 453(5%)[M + H - NCCH₃]⁺, 412(5%)[M + H - 2NCCH₃]⁺. IR[pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 839 (f, PF₆), 2245 (m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 9.35 (dd, 1H, $^3J = 6.0$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz), 8.44 (d, 1H, $^3J = 7.9$), 8.20 (m, 2H), 7.90 - 7.75 (m, 4H), 7.65 (td, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz), 7.50 (td, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz), 7.43 (d, 1H, $^3J = 6.0$ Hz), 7.22 (qd, 1H, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz), 7.08 - 6.98 (m, 2H), 6.72 (td, 1H, $^3J = 5.8$, $^4J = 1.4$ Hz), 2.21 (s, 3H, NCCH₃), 2.14 (s, 3H, NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -136(h, PF₆).

4.5 Síntesis de los complejo tipo [Ru(C∩N)(phen)(NCMe)₂]PF₆.



Esquema 15. Obtención del rutenacilo tipo [Ru(C∩N)(phen)(NCMe)₂]PF₆.

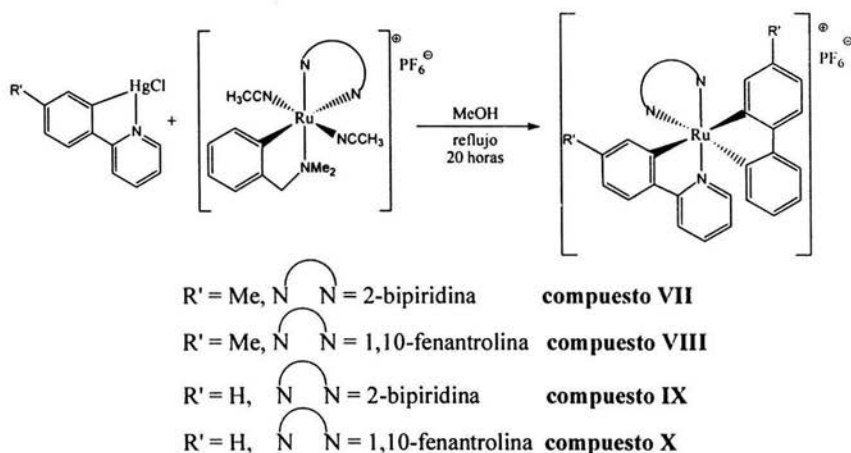
En un tubo de Schlenk de 100 mL previamente purgado por triplicado mediante la línea mixta de argón-vacío se colocan en presencia de agitación 0.865 mmoles del compuesto I ó II y 0.796 mmoles de 1,10-fenantrolina, posteriormente se procede a purgar por triplicado al sistema. Se le añaden 30 mL de CH₃CN anhidro y nuevamente se purga el sistema. Se deja agitando a temperatura ambiente por un lapso de 19 horas.

Finalizado el tiempo de reacción se procede a concentrar totalmente a presión reducida y la purificación de la mezcla de reacción se realiza mediante una columna empacada de alúmina, como eluyente se utiliza una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 5:1. La fracción color terracota se colecta y se concentra en un tubo de Schlenk, posteriormente se procede a recrystallizar al compuesto por difusión, la mezcla de cristalización contiene en su primera fase 5 mL de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 5:1, mientras que la segunda fase contiene 2.5 mL de la mezcla 5:1 de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ y 2.5 mL de dietil éter, la tercera fase de la mezcla de cristalización consiste en 65 mL de dietil éter. Los cristales café oscuros se lavan por triplicado con 15 mL de dietil éter y se secan a vacío.

Compuesto V. Rendimiento 70 %. EM[FAB⁺, m/z (a.r.)]: 677 (3%)[M + H + PF₆]⁺, 532(10%)[M + H]⁺, 491(30%)[M + H - NCCH₃]⁺, 450(30%)[M + H - 2NCCH₃]⁺, 270(20%) [M + H - 2NCCH₃ - Phen]⁺. IR[pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 836 (f, PF₆), 2264 (m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 9.69 (dd, 1H, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.4 Hz), 8.70 (dd, 1H, ³J = 8.2, ⁴J = 1.4 Hz), 8.20-8.14 (m, 4H), 8.08 (s, 1H), 8.00(d, 1H, ³J = 9.0 Hz), 7.78-7.73 (m, 2H), 7.45-7.28 (m, 3H), 6.90 (dd, 1H, ³J = 7.9 Hz ⁴J = 1.9 Hz), 6.52 (td, 1H, ³J = 5.8, ⁴J = 1.4 Hz), 2.48 (s, 3H, CH₃), 2.27 (s, 3H, NCCH₃), 2.14(s, 3H, NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ (ppm)]: -136(h, PF₆).

Compuesto VI. Rendimiento 67 %. EM[FAB⁺, m/z (a.r.)]: 518(4%)[M + H]⁺, 477(4%)[M + H - NCCH₃]⁺, 436(5%)[M + H - 2NCCH₃]⁺. IR[pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 838 (f, PF₆), 2243 (m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 9.70 (dd, 1H, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.4 Hz), 8.71 (dd, 1H, ³J = 8.2, ⁴J = 1.4 Hz), 8.28 (dd, 1H, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.3 Hz), 8.22 - 8.13 (m, 4H), 8.02 (d, 1H, ³J = 9.0 Hz), 7.85 (td, 2H, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 0.8 Hz), 7.46 (td, 1H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.5 Hz), 7.36 - 7.32 (m, 2H), 7.27 (dd, 1H, ³J = 7.2, ⁴J = 1.1 Hz), 7.10 (td, 1H, ³J = 7.7, ⁴J = 1.1 Hz), 6.57 (td, 1H, ³J = 7.2, ⁴J = 1.3 Hz), 2.28 (s, 3H, NCCH₃), 2.06(s, 3H, NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ (ppm)]: -136(h, PF₆).

4.6 Síntesis de los rutenaciclos $[\text{Ru}(\text{C}\text{O}\text{N})_2(\text{N}\text{O}\text{N})]\text{PF}_6$.



Esquema 16. Síntesis de los rutenaciclos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\text{O}\text{N})_2(\text{N}\text{O}\text{N})]\text{PF}_6$.

En un tubo de Schlenk de 100 mL previamente purgado por triplicado mediante la línea mixta de argón-vacío y equipado con un refrigerante en la parte superior se colocan 0.313 mmoles del metalociclo $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{N}\text{O}\text{N})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ y 0.313 mmoles del complejo $[(\text{C}\text{O}\text{N})\text{HgCl}]$. Posteriormente se procede a purgar por triplicado al sistema con los sólidos. Al finalizar se le añaden 30 mL de CH_3OH anhidro y nuevamente se purga el sistema por medio de la línea mixta de argón-vacío con la finalidad de eliminar el oxígeno que contenga la mezcla de reacción. Se deja agitando a reflujo de metanol por un lapso de 20 horas.

Finalizado el tiempo de reacción se procede a concentrar totalmente a presión reducida y la purificación de la mezcla de reacción se realiza mediante una columna empacada de alúmina, como eluyente se utiliza una mezcla de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:6). La fracción color verde oscuro se colecta en un tubo de Schlenk y se procede a evaporar el disolvente a presión reducida, se recristaliza el compuesto por difusión; la mezcla de cristalización contiene en su primera fase 4 mL de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, mientras que la segunda fase contiene 2 mL de la mezcla 1:1 de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ y 2 mL de dietil éter, la tercera fase de la mezcla de cristalización consiste en 60 mL de dietil éter. Los cristales negros se lavan tres veces con 15 mL de dietil éter y se secan a vacío.

Compuesto VII. Rendimiento 50 %. EM[FAB⁺, m/z (a.r.)]: 594(55%)[M + H]⁺, 438(20%)[M + H - Bpy]⁺. 426(10%)[M + H - Tolpy]⁺. IR[pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 836 (f, PF₆). Anal. Calc. para C₃₄H₂₈F₆N₄PRu: C = 55.29, H = 3.82, N = 7.59; Encontrada C = 55.20, H = 3.91, N = 7.69. 762

Compuesto VIII. Rendimiento 54 %. EM[FAB⁺, m/z (a.r.)]: 618(65%)[M + H]⁺, 450(10%)[M + H - Tolpy]⁺. 438(13%)[M + H - Phen]⁺. IR[pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 840 (f, PF₆). Anal. Calc. para C₃₆H₂₈F₆N₄PRu: C = 56.71, H = 3.77, N = 7.44; Encontrada C = 56.97, H = 3.59, N = 7.41.

Compuesto IX. Rendimiento 52 %. EM[FAB⁺, m/z (a.r.)]: 566(13%)[M + H]⁺, 410(20%)[M + H - Bpy]⁺, 255(4%)[M + H - Phen - Phpy]⁺. IR[pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 839 (f, PF₆).

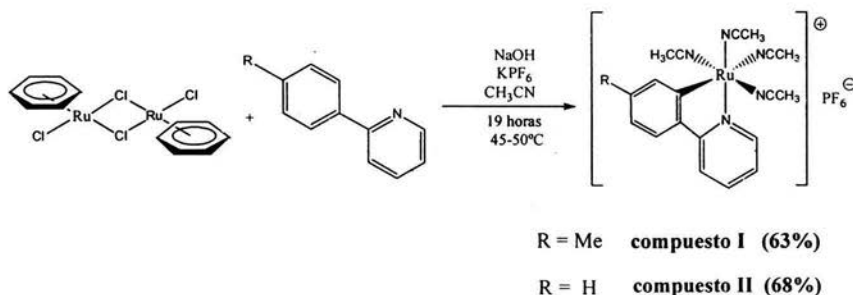
Compuesto X. Rendimiento 57 %. EM[FAB⁺, m/z (a.r.)]: 590(100%)[M + H]⁺, 436(23%)[M + H - Phpy]⁺, 410(35%)[M + H - Phen]⁺, 255(7%)[M + H - Phen - Phpy]⁺. IR[pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 841 (f, PF₆). Anal. Calc. para C₃₄H₂₄F₆N₄PRu: C = 55.29, H = 3.29, N = 7.63; Encontrada C = 55.10, H = 3.29, N = 7.51.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En esta parte se analizarán los resultados obtenidos para la síntesis y la caracterización de los complejos ciclometalados de rutenio (II) y (III), mostrando su espectrometría de masas FAB⁺, espectroscopia de infrarrojo, RMN (¹H y ³¹P), en algunos casos difracción de rayos X y para finalizar se mostrarán los potenciales redox de algunos de los complejos ciclometalados de rutenio obtenidos.

5.1 Rutenaciclos tipo [(C \cap N)(NCMe)₄Ru]PF₆.

Para la obtención de estos rutenaciclos fue necesario emplear el proceso de ciclometalación vía activación del enlace C-H de la posición *orto* a la amina, por medio de una sustitución electrofílica aromática en medio básico. Las aminas que se utilizaron para llevar a cabo este proceso fueron la 2-*p*-toluil-piridina y la 2-fenil-piridina, las cuales se hicieron reaccionar frente al dímero [(η^6 -C₆H₆)RuCl₂]₂ para originar los rutenaciclos correspondientes.



Esquema 17. Síntesis de los rutenaciclos tipo [Ru(C \cap N)(N \cap N)PF₆.

Estos complejos se obtuvieron en buenos rendimientos, si se compara con otras rutas alternas para la obtención de metalociclos⁽²²⁾.

El aspecto físico de los compuestos obtenidos en su forma amorfa son amarillos, mientras que en su estado cristalino suelen generar agujas de color amarillo-naranja, las cuales en disolución (CH₂Cl₂ ó CH₃CN) suelen ser inestables, ya que descomponen en un lapso de 8 horas, generando un aceite insoluble de color negro verdoso, sin embargo en

estado sólido descomponen en un sólido verde en cuestión de días. Por ello es necesario almacenar estos metalociclos en tubos de Schlenk con atmósfera inerte de argón para evitar la descomposición.

Estos rutenociclos son solubles en acetonitrilo, diclorometano, acetona y parcialmente solubles en etanol.

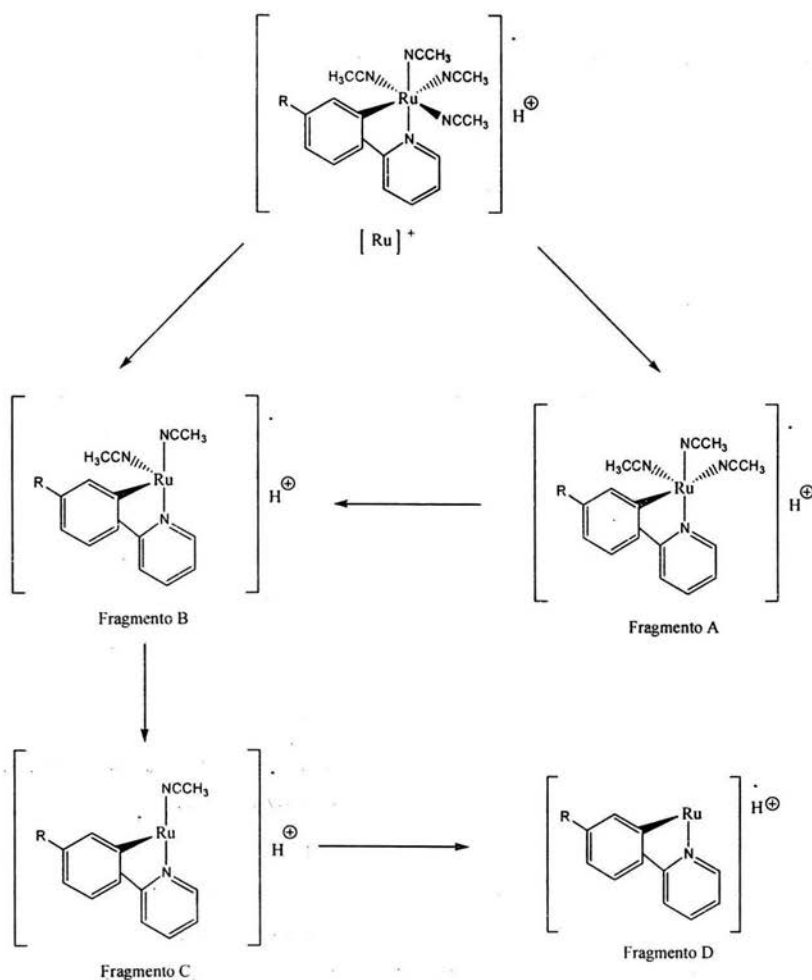
➤ Espectrometría de masas FAB⁺.

En este tipo de espectrometría generalmente se observa la parte catiónica del complejo, el cual está en acorde con el peso molecular de la fórmula propuesta para el fragmento catiónico de los metalociclos sintetizados.

Para complementar el análisis de la espectrometría de masas se observan diversos fragmentos que guardan una relación con el ión molecular en su forma catiónica, ya que es posible visualizar una pérdida de 41 unidades, la cual correspondería a una pérdida del ligante NCCH₃ y la presencia del fragmento A. Posteriormente se tienen otras 3 pérdidas de 41 unidades, lo cual nos indica la pérdida de otros 3 ligantes acetonitrilo que se encuentran en la esfera de coordinación del rutenio, teniendo como consecuencia los fragmentos B, C y D, este último ya no contendría ningún ligante acetonitrilo en la esfera de coordinación del centro metálico, solamente tendría a la arilpiridina unida al centro metálico. En base a lo anterior mencionado es posible proponer un patrón de fragmentación característico considerando la peculiaridad que para todos los metalociclos presentes en este trabajo el ión y los fragmentos generados están también ionizados (+1 unidades). (Esquema 18).

Compuesto	[Ru] ⁺		Fragmento A		Fragmento B		Fragmento C		Fragmento D	
	m/z	%a.r.	m/z	%a.r.	m/z	%a.r.	m/z	%a.r.	m/z	(%a.r.)
I	434	13%	393	30%	352	10%	311	45%	270	7%
II	420	20%	379	63%	338	37%	297	45%	256	36%

Tabla 2. Ión molecular y fragmentos observados para los rutenociclos tipo [Ru(C≡N)(NCMe)₂]PF₆



Esquema 18. Propuesta para el patrón de fragmentación generalizado para los metalociclos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\cap\text{N})(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$

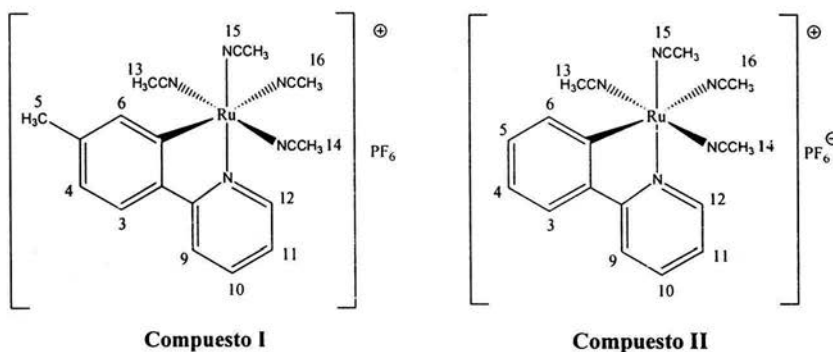
➤ Espectroscopia de Infrarrojo.

Mediante este tipo de estudio es posible describir cualitativamente los grupos funcionales que estén presentes en una molécula. En el caso de estos rutenociclos se observa una banda intensa a 837 cm^{-1} , la cual corresponde al anión hexafluorofosfato, también se observa a 1596 cm^{-1} la presencia de carbonos aromáticos, esto es posible de corroborar por la bandas de mediana intensidad presentes a 3050 cm^{-1} . Una banda de

mediana intensidad se presenta a 2259 cm^{-1} , la cual corresponde al estiramiento del triple enlace C-N de los acetonitrilos que se encuentran en la esfera de coordinación del rutenio.

➤ Resonancia Magnética Nuclear.

Para el caso de estos rutenacilos se observan señales correspondientes a protones aromáticos y a metilos. A continuación se exhiben las estructuras moleculares de los dos metalaciclos sintetizados (Esquema 19), enumerando los átomos de carbono que soporten hidrógenos para así poder relacionar sus respectivos desplazamientos químicos y la multiplicidad que presenten las señales (tabla 3).



Esquema 19. Estructuras moleculares de los compuestos I y II.

Compuesto	H-12 (ppm)	H-5 (ppm)	H-13 y H-14 (ppm)	H-15 (ppm)	H-16 (ppm)
I	8.86 (dd)	2.35 (s)	1.99 (s)	2.51 (s)	1.95 (s)
II	8.89 (dd)	7.04 (td)	1.98 (s)	2.49 (s)	2.13 (s)

Tabla 3. Desplazamientos químicos en RMN ^1H de los rutenacilos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$, realizados en CD_3CN

Como se puede observar en la tabla, el protón H-12 para ambos metalociclos es el más desplazado hacia campos bajos, debido a que el enlace N-Ru desprotege al protón *orto* a este enlace, esta desprotección genera que el desplazamiento de esta señal se encuentre a campos bajos. Para el **compuesto I** se presenta una señal a 2.35 ppm, la cual correspondería al metilo en la posición *meta* al enlace C-Ru.

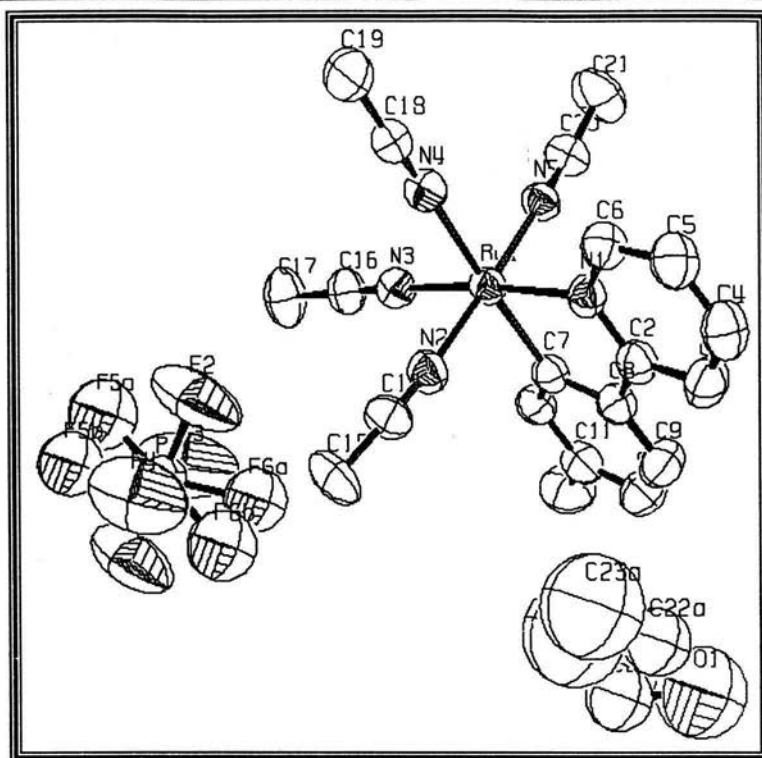
En la zona de 3.0 a 2.0 ppm se observan las señales de los ligantes acetonitrilos, es posible discernir que la señal más desplazada a campos bajos (~2.5 ppm) para ambos rutenaciclos correspondería a H-16, esto se debe al efecto *trans* generado por el enlace C-Ru hacia el ligante acetonitrilo, por otro lado, H-15 sería la siguiente señal a H-16, mientras que los protones en H-13 y H-14 para ambos rutenaciclos generarían una sola señal, debido a que los protones pertenecientes a estos ligantes acetonitrilos son químicamente equivalentes.

En RMN de ^{31}P es posible confirmar la presencia del anión hexafluorofosfato, ya que se observa un hepteto de señales en -146.5 ppm para el **compuesto I** y en el **compuesto II** se visualiza el mismo número de señales en -141 ppm, debido al acoplamiento existente entre el fósforo y los seis átomos de flúor.

➤ **Difracción de rayos X.**

Las estructuras de los **compuestos I** y **II** fueron confirmadas por la técnica de difracción de rayos X. En este caso se constata que el complejo ciclometalado es mononuclear, además de que en los alrededores del metalociclo se encuentra el contraión hexafluorofosfato. Por otro lado, estos complejos ciclometalados cristalizan con una molécula de dietil éter.

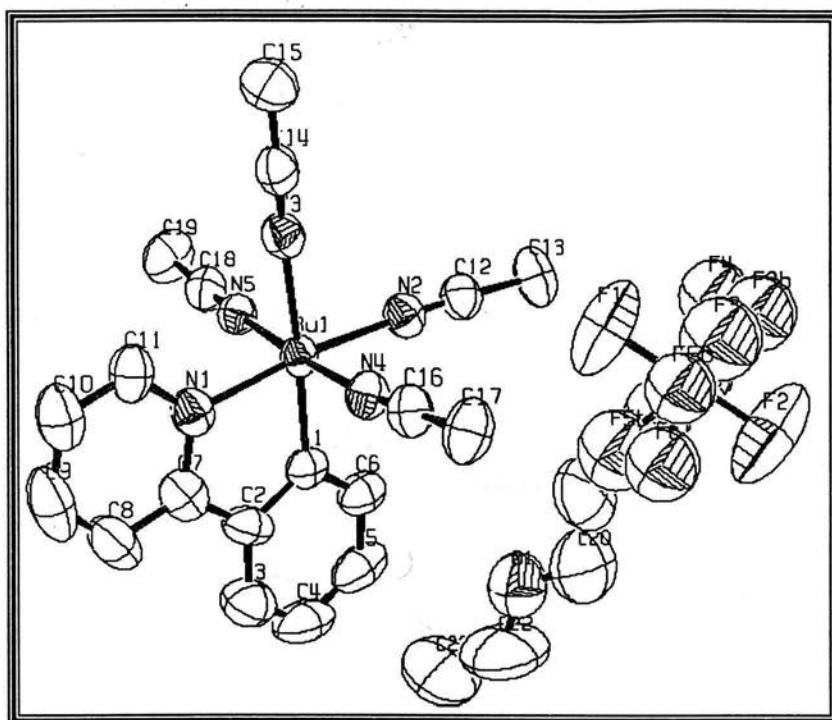
La geometría que presentan ambos rutenaciclos es la de un octaedro distorsionado, Para el caso de la estructura molecular del **compuesto II** se observa que el enlace Ru1-N3 en posición *trans* al enlace Ru-C tiene la mayor longitud, esto se debe al efecto *trans* que sufre el ligante acetonitrilo. Las longitudes correspondientes a los enlaces Ru-N de los demás ligantes acetonitrilos son ligeramente más cortas en comparación con el enlace Ru1-N4.



Esquema 20. Estructura molecular del compuesto I.

Parámetros		
Difractómetro		Bruker
Temperatura		291 K
Fórmula empírica		$C_{22} H_{27} F_6 N_5 O_{0.50} PRu$
Peso fórmula		615.53g/mol
Sistema cristalino		triclinico
Grupo espacial		P-1
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 8.5645 \text{ \AA}$	$\alpha = 97.1170^\circ$
	$b = 8.7292 \text{ \AA}$	$\beta = 95.4670^\circ$
	$c = 18.5882 \text{ \AA}$	$\gamma = 98.5230^\circ$
Z		2
Densidad		1.509 Mg/m^3
Coefficiente de absorción		0.700 mm^{-1}
Intervalo Θ		2.22 a 25.00 $^\circ$
Reflexiones colectadas		11218
Método de refinamiento		Mínimos cuadrados-matriz completa
R_{final}	$R_1=0.0534$	$wR_2=0.1466$

Tabla 4. Parámetros cristalográficos para el compuesto I.



Esquema 21. Estructura molecular del compuesto II.

Parámetros		
Difractómetro	Bruker	
Temperatura	293 K	
Fórmula empírica	$C_{23}H_{30}F_6N_5OPRu$	
Peso fórmula	638.56 g/mol	
Sistema cristalino	triclinico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 8.598 \text{ \AA}$	$\alpha = 80.027^\circ$
	$b = 8.603 \text{ \AA}$	$\beta = 78.933^\circ$
	$c = 20.172 \text{ \AA}$	$\gamma = 81.877^\circ$
Z	2	
Densidad	1.480 Mg/m^3	
Coefficiente de absorción	0.666 mm^{-1}	
Intervalo Θ	$2.08 \text{ a } 25.04^\circ$	
Reflexiones colectadas	16972	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa	
R_{final}	$R_1=0.0636$ $wR_2=0.1559$	

Tabla 5. Parámetros cristalográficos para el compuesto II.

Enlace seleccionado	Longitudes de enlace (Å)
Ru1- N2	2.021 (4)
Ru1- N5	2.009 (4)
Ru1- C7	2.024 (5)
Ru1- N1	2.062 (4)
Ru1- N4	2.162 (4)
Ru1- N3	2.034 (4)

Tabla 6. Longitudes de enlace más representativas para el compuesto I.

Ángulos seleccionados	grados	Ángulos seleccionados	grados
N(3)-Ru(1)-C(7)	95.65 (17)	C(7)-Ru(1)-N(5)	175.46 (16)
N(2)-Ru(1)-N(3)	88.09 (16)	N(1)-Ru(1)-N(5)	92.47 (15)
N(3)-Ru(1)-N(4)	90.14 (15)	N(4)-Ru(1)-N(2)	87.52 (16)
N(3)-Ru(1)-N(5)	90.08 (15)	N(4)-Ru(1)-N(5)	90.63 (16)
C(7)-Ru(1)-N(1)	79.95 (17)	N(1)-Ru(1)-N(4)	94.17 (15)
C(7)-Ru(1)-N(5)	91.03 (17)	N(5)-Ru(1)-N(2)	177.94 (15)
N(4)-Ru(1)-C(7)	173.95 (16)	N(1)-Ru(1)-N(2)	88.79 (16)
N(1)-Ru(1)-N(3)	174.56 (14)		

Tabla 7. Ángulos de enlace más representativos para el compuesto I

Enlace seleccionado	Longitudes de enlace (Å)
Ru1- N2	2.047 (5)
Ru1- N5	2.003 (5)
Ru1- C1	2.014 (6)
Ru1- N1	2.049 (5)
Ru1- N4	2.010 (4)
Ru1- N3	2.147 (5)

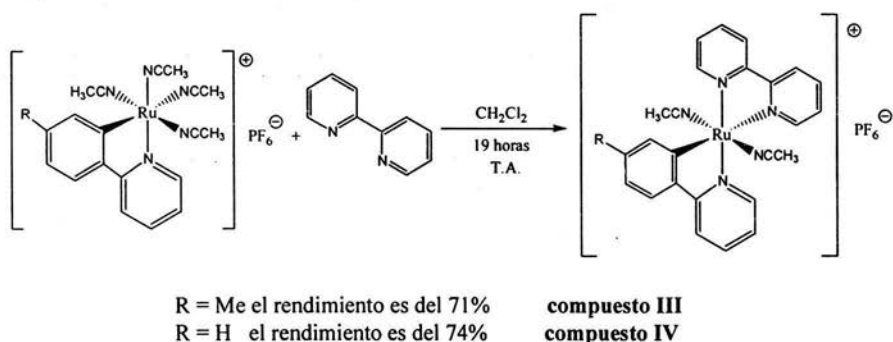
Tabla 8. Longitudes de enlace más representativas para el compuesto II.

Ángulos seleccionados	grados	Ángulos seleccionados	grados
N(2)-Ru(1)-N(2)	90.36 (17)	C(1)-Ru(1)-N(5)	91.03 (19)
N(2)-Ru(1)-N(3)	90.01 (18)	N(3)-Ru(1)-N(5)	89.92 (18)
N(2)-Ru(1)-C(1)	94.41 (2)	N(4)-Ru(1)-N(3)	87.06 (18)
N(2)-Ru(1)-N(4)	88.27 (18)	N(1)-Ru(1)-N(5)	91.39 (17)
C(1)-Ru(1)-N(1)	79.99 (2)	N(1)-Ru(1)-N(4)	90.07 (18)
C(1)-Ru(1)-N(4)	92.07 (19)	N(1)-Ru(1)-N(3)	95.57 (18)
N(4)-Ru(1)-N(5)	176.76 (17)	N(1)-Ru(1)-N(2)	174.09 (18)
C(1)-Ru(1)-N(3)	175.4 (19)		

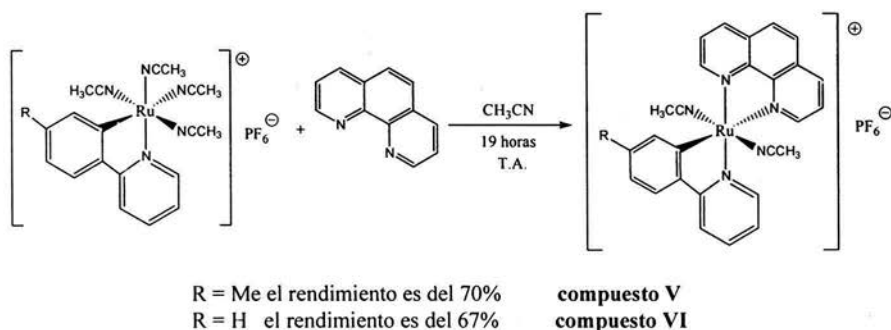
Tabla 9. Ángulos de enlace más representativos para el compuesto II.

5.2 Rutenacilos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{N}\equiv\text{N})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$.

Como se mencionó con anterioridad, los complejos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ son sensibles al O_2 , lo cual no los hace óptimos candidatos como mediadores en la transferencia asistida de electrones sobre oxidoreductasas, por lo que, los **compuestos I y II** solamente servirán en este presente trabajo como materias primas para la preparación de otros metalociclos de rutenio(II). Para obtener los complejos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{N}\equiv\text{N})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ es necesario tener como base un rutenacilo de la forma $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ y a un ligante bidentado donador σ fuerte, para generar un proceso de adición-eliminación, en el que los ligantes acetonitrilos sean desplazados por los ligantes bidentados nitrogenados, en el que el producto de la reacción sea el metalociclo de nuestro interés. Los rendimientos para esta reacción son buenos y un factor que influirá en la formación de estos complejos es el medio de reacción (Esquemas 22 y 23).



Esquema 22. Reacción de adición-eliminación entre el metalociclo tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ y la 2,2'-bipiridina.



Esquema 23. Reacción de adición-eliminación entre el metalociclo tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ y la 1,10-fenantrolina.

Como se observa en el esquema 13 y en las reacciones de obtención de los **compuestos I y II**, el acetonitrilo tiene dos funciones; una como el medio en que se efectúa la reacción y otra como ligante. Un aspecto relevante consiste en que la reacción exhibida en el esquema 23, al efectuarse en acetonitrilo como medio de reacción, el proceso no se lleva a cabo, es por ello que se eligió un disolvente que facilitará la labilización de los ligantes acetonitrilo en los **compuestos I y II**, de tal manera que sea posible realizar el proceso de adición del ligante bidentado nitrogenado (2-bipiridina) al centro metálico; el disolvente que permitió que se efectuara este proceso fue el diclorometano.

Estos cuatro metalociclos son estables a temperatura ambiente e inertes al oxígeno molecular y al agua, tanto en fase sólida como en disolución. Los complejos son solubles en acetonitrilo, diclorometano, acetona y metanol. En estado amorfo presentan un color terracota, mientras que en su forma cristalina poseen un color guinda.

➤ **Espectrometría de masas FAB⁺**

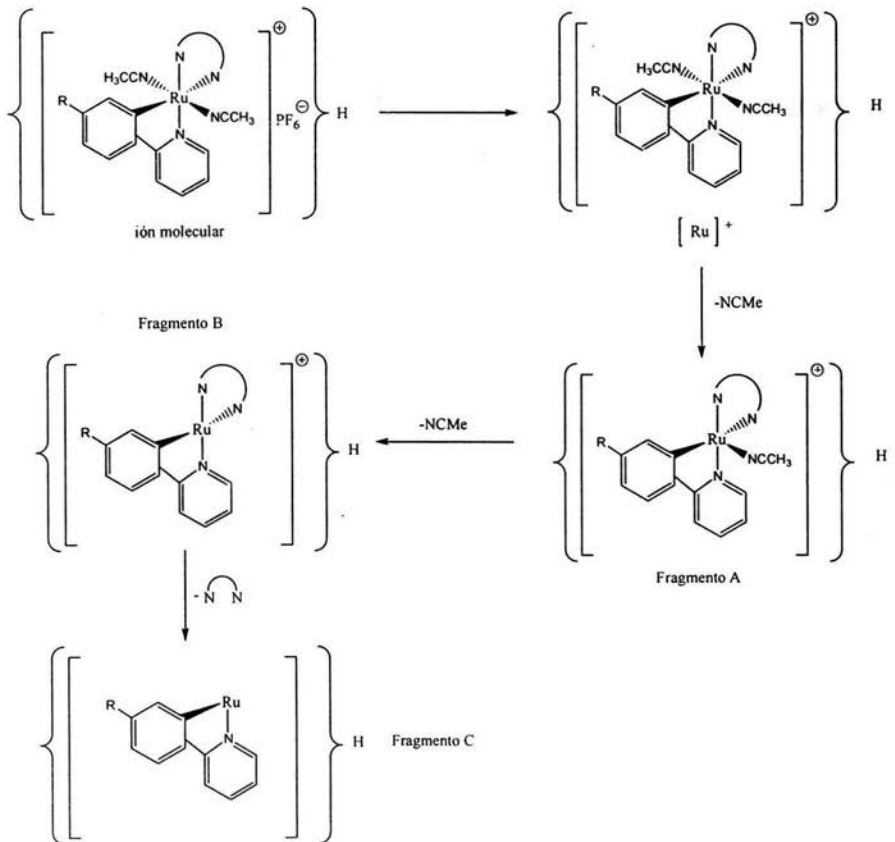
Para estos metalociclos el ión molecular que aparece en espectrometría de masas corresponde a la parte catiónica de la molécula, concordando este valor con el peso molecular de la fórmula propuesta para los cuatro metalociclos.

Para los cuatro rutenociclos se pueden observar diversos fragmentos, los cuales guardan una cierta relación con el ión molecular del fragmento catiónico (Esquema 24), ya que existen dos pérdidas correspondientes a los ligantes acetonitrilos, de tal manera que se tendrían los fragmentos A y B, también se observa la pérdida de un ligante bidentado nitrógeno de tal manera que se tendría el fragmento C.

Acorde con la propuesta de patrón de fragmentación es posible escribir las relaciones m/z para los 4 metalociclos (tabla 10).

Compuesto	Ión molecular		[Ru] ⁺		Fragmento A		Fragmento B		Fragmento C	
	m/z	(%a.r.)	m/z	(%a.r.)	m/z	(%a.r.)	m/z	(%a.r.)	m/z	(%a.r.)
III	653	15%	508	52%	467	30%	426	30%	270	20%
IV	-	-	494	15%	453	5%	412	5%	-	-
V	677	7%	532	14%	491	7%	450	12%	270	20%
VI	-	-	518	10%	477	4%	436	5%	-	-

Tabla 10. Ión molecular y fragmentos observados para los rutenociclos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\ddot{\text{O}}\text{N})(\text{N}\ddot{\text{O}}\text{N})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$



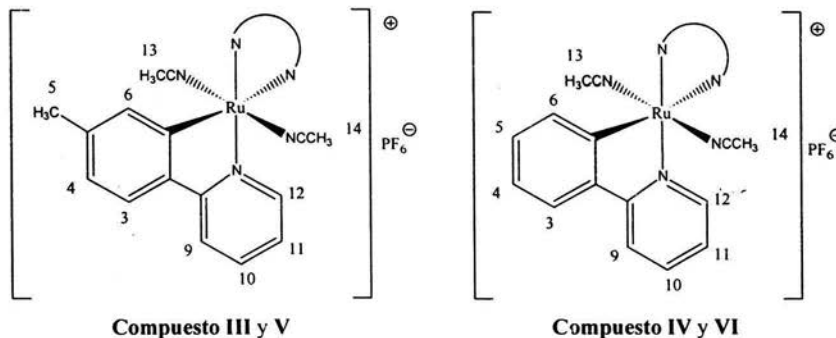
Esquema 24. Propuesta para el patrón de fragmentación generalizado para los metalociclos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\ddot{\text{O}}\text{N})(\text{N}\ddot{\text{O}}\text{N})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$

➤ Espectroscopia de infrarrojo.

Este análisis permite identificar los grupos funcionales que están presentes en la molécula bajo estudio. Para el caso de estos cuatro rutenacilos la banda intensa correspondiente al anión hexafluorofosfato está presente a los 830-842 cm^{-1} , también se observa a 1596 cm^{-1} la presencia de anillos aromáticos, esto se constata por la bandas de mediana intensidad presentes a 3050 cm^{-1} , una banda de gran intensidad se visualiza entre los 2260 y 2263 cm^{-1} , la cual corresponde al estiramiento C-N de los ligantes acetonitrilos que se encuentran unidos al centro metálico.

➤ Resonancia Magnética Nuclear.

Para estos dos tipos de rutenacilos se muestran sus estructuras moleculares (esquema 25), enumerando los átomos de carbono que soportan protones para facilitar la asignación de desplazamientos químicos y la multiplicidad perteneciente a cada señal.



Esquema 25. Estructuras moleculares generalizadas para los rutenacilos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\text{N}\text{N})(\text{N}(\text{N})\text{N})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ enumerando las posiciones que soportan protones dentro de la molécula.

Compuesto	H-12 (ppm)	H-5 (ppm)	H-14 (ppm)	H-13 (ppm)
III	9.34 (dd)	2.45 (s)	2.20 (s)	2.19 (s)
IV	9.35 (dd)	7.48 (td)	2.21 (s)	2.14 (s)
V	9.69 (dd)	2.48 (s)	2.27 (s)	2.14 (s)
VI	9.70 (dd)	7.46 (td)	2.28 (s)	2.06 (s)

Tabla 11. Desplazamientos químicos en RMN ^1H de los rutenacilos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\text{N}\text{N})(\text{N}(\text{N})\text{N})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$, realizados en CD_3CN

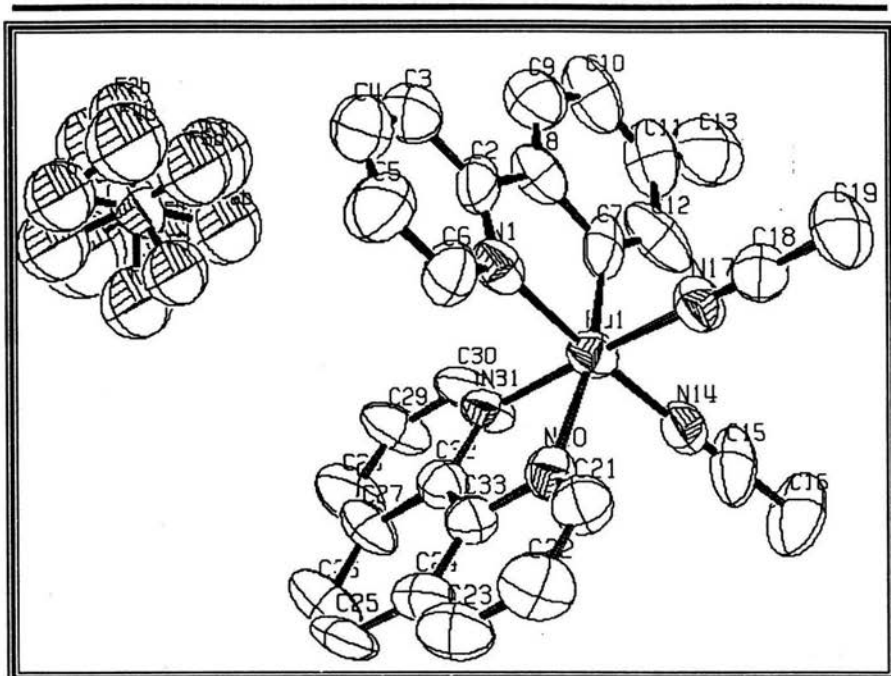
La señal que está más desplazada hacia campos bajos corresponde al protón orto al enlace N-Ru, debido a la desprotección generada por el centro metálico. En todos los metalociclos las señales que se encuentran entre los 8.0 y los 6.5 ppm corresponden a los protones aromáticos restantes que se encuentran dentro de la molécula, para el caso de los **compuestos IV y VI** el número de protones aromáticos es igual a 16, mientras que en los **compuestos III y V** el valor es de 15, concordando con la estructura molecular propuesta para los 4 complejos preparados. Los protones del metilo bencílico para los **compuestos III y V** se observan a campos altos (2.4 ppm). Las dos señales que se encuentran a campos muy altos (2.2-2.06 ppm) corresponden a los protones pertenecientes a los ligantes acetonitrilo (H-13 y H-14), los cuales no son químicamente equivalentes debido a la geometría de octaedro distorsionado que presenta el complejo metálico en los cuatro metalociclos preparados.

En RMN de ^{31}P es posible confirmar la presencia del anión hexafluorofosfato, ya que se observa un hepteto de señales en -138 ppm para los cuatro rutenociclos.

➤ **Difracción de rayos X.**

Solamente la estructura del **compuesto V** fue confirmada por la técnica de difracción de rayos X. Es posible observar el anión hexafluorofosfato dentro de la estructura molecular, además de que este rutenociclo cristaliza con una molécula de dietil éter.

La geometría que presenta este rutenociclo es la de un octaedro distorsionado, en este metalociclo también se observa que el enlace Ru-N en posición *trans* al enlace Ru-C tiene el valor más grande en cuestión de longitud, esto se debe al efecto *trans* que sufre este ligante acetonitrilo. Las distancias de Ru1-N1 y Ru1-N14 son muy semejantes, debido al semejante carácter retrodonador π de los ligantes. Para las longitudes de enlace de Ru-N14 y Ru-N31, llegan a ser diferentes debido a que la fenantrolina es un pobre donador π con respecto al ligante acetonitrilo, teniendo como consecuencia que el enlace Ru-N14 sea más corto, respecto a la longitud del enlace Ru-N31.



Esquema 26. Estructura molecular del compuesto V.

Parámetros		
Difractómetro	Bruker	
Temperatura	293 K	
Fórmula empírica	$C_{28}H_{24}F_6N_5PRu$	
Peso fórmula	676.56 g/mol	
Sistema cristalino	monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/n$	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 15.195 \text{ \AA}$	$\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 12.169 \text{ \AA}$	$\beta = 113.26^\circ$
	$c = 16.885 \text{ \AA}$	$\gamma = 90.00^\circ$
Z	4	
Densidad	1.569 Mg/m^3	
Coefficiente de absorción	0.670 mm^{-1}	
Intervalo Θ	$1.53 \text{ a } 32.63^\circ$	
Reflexiones colectadas	38385	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa	
R_{final}	$R_1=0.0690$	$wR_2=0.0832$

Tabla 12. Parámetros cristalográficos para el compuesto V.

Enlace seleccionado	Longitudes de enlace (Å)
Ru1- N14	1.989 (5)
Ru1- N1	1.996 (5)
Ru1- C7	1.997 (8)
Ru1- N17	2.002 (4)
Ru1- N31	2.047 (4)
Ru1- N20	2.137 (4)

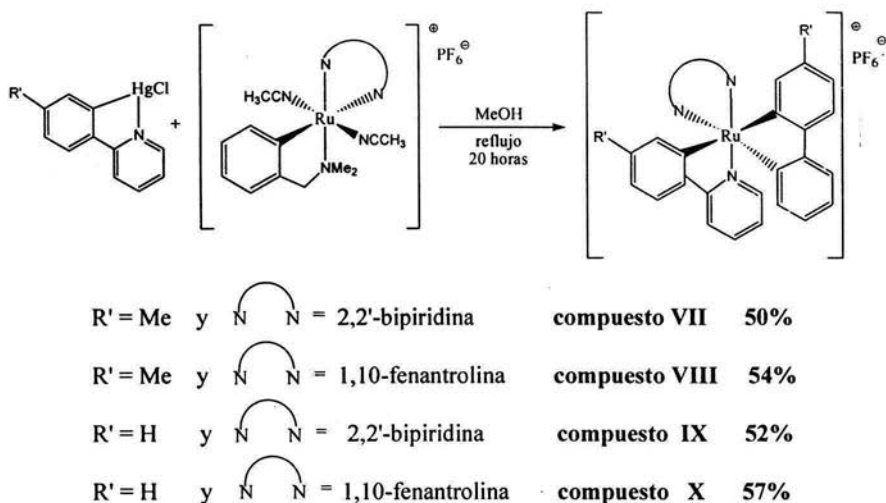
Tabla 13. Longitudes de enlace más representativas para el compuesto V.

Ángulos seleccionados	grados	Ángulos seleccionados	grados
N(14)-Ru(1)-C(7)	92.60 (3)	N(14)-Ru(1)-N(20)	94.34 (19)
N(1)-Ru(1)-C(7)	82.20 (2)	N(1)-Ru(1)-N(20)	90.94 (19)
N(14)-Ru(1)-N(17)	89.62 (18)	C(7)-Ru(1)-N(20)	169.40 (2)
N(1)-Ru(1)-N(17)	89.91 (18)	N(17)-Ru(1)-N(20)	96.90 (2)
C(7)-Ru(1)-N(17)	91.10 (2)	N(31)-Ru(1)-N(20)	78.23 (19)
N(14)-Ru(1)-N(31)	90.63 (19)	N(14)-Ru(1)-N(1)	174.70 (2)
N(1)-Ru(1)-N(31)	90.28 (17)	N(17)-Ru(1)-N(31)	175.10 (2)
C(7)-Ru(1)-N(31)	93.70 (2)		

Tabla 14. Ángulos de enlace más representativos para el compuesto V.

5.3 Rutenaciclos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\text{N})_2(\text{N}\text{N})]\text{PF}_6$.

En este tipo de complejos el rutenio exhibe un estado de oxidación de 3+, de tal manera que este tipo de metalociclos presentan propiedades paramagnéticas. Para llevar a cabo la obtención de estos complejos es necesario realizar una transmetalación (Esquema 27). En este proceso se va a llevar a cabo una oxidación del complejo ciclometalado de rutenio(II) así como una reducción del mercurio(II) presente en el compuesto organomercurado, para obtener como producto de reacción al metalociclo de rutenio(III) de interés y al mercurio metálico.



Esquema 27. Reacción de transmetalación para la obtención de los metalociclos de rutenio(III) tipo $[\text{Ru}(\text{C}\text{N})_2(\text{N}\text{N})]\text{PF}_6$.

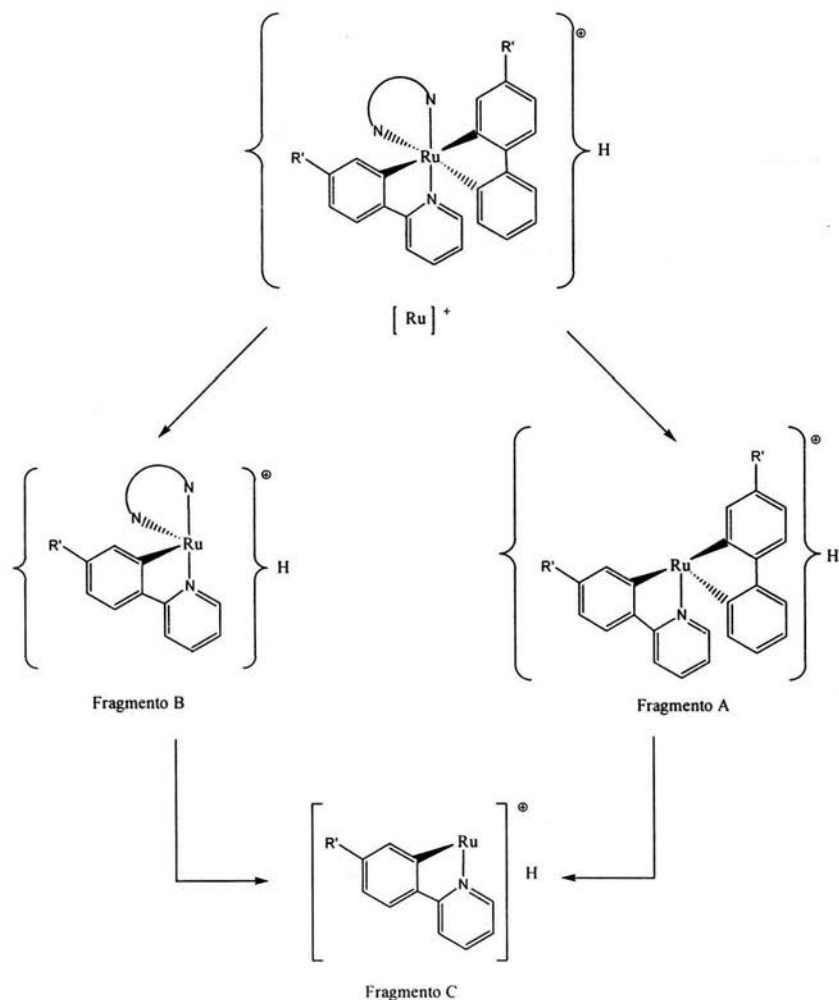
Cabe señalar que este tipo de complejos poseen estructuras moleculares de 17 electrones, las cuales no cumplen con la regla de los 18 electrones. Por otro lado, la reacción de transmetalación tiende a formar complejos con un alto grado de simetría. Los rendimientos de las reacción son moderados, si se compara con los procesos alternos para la obtención de metalociclos de rutenio(III) vía transmetalación, un factor que favoreció al proceso fue el uso de metanol como medio de reacción, ya que en este medio se ve favorecida la activación de los enlaces C-Ru, debido a la polaridad que presenta este disolvente.

Estos metalociclos de rutenio(III) son solubles en acetonitrilo, diclorometano, acetona y metanol, son estables tanto en estado sólido como en disolución a condiciones ambientales. La coloración que presentan en general estos complejos en su estado sólido es negra, ya sea en su forma cristalina o amorfa.

➤ Espectrometría de masas FAB⁺.

En la mayoría de los casos el ión molecular que esta presente en espectrometría de masas corresponde a la parte catiónica de la molécula. Proponer un patrón de

fragmentación para este tipo de metalociclos no es tan fácil como lo observado en los anteriores metalociclos, ya que las pérdidas no llegan a ser consecutivas, de tal manera que es posible tener una fragmentación del ligante bidentado nitrogenado ó en su contraparte del fragmento de la arilpiridina, generándose así el fragmento A ó el fragmento B respectivamente. El fragmento C es producto de la pérdida de una arilpiridina y de un ligante bidentado. Enseguida se muestra la propuesta del patrón de fragmentación para los metalociclos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\ddot{\text{O}}\text{N})_2(\text{N}\ddot{\text{O}}\text{N})]\text{PF}_6$, solventando la propuesta con los espectrogramas de los cuatro complejos ciclometalados obtenidos (Esquema 28)



Esquema 28. Propuesta para el patrón de fragmentación generalizado para los metalociclos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\ddot{\text{O}}\text{N})_2(\text{N}\ddot{\text{O}}\text{N})]\text{PF}_6$.

De acuerdo a la propuesta realizada es posible señalar las relaciones m/z para estos complejos ciclotmetalados de rutenio (III) (tabla 15).

Compuesto	[Ru] ⁺		Fragmento A		Fragmento B		Fragmento C	
	m/z	(%a.r.)	m/z	(%a.r.)	m/z	(%a.r.)	m/z	(%a.r.)
VII	594	32%	438	20%	426	10%	-	-
VIII	617	20%	438	13%	450	10%	-	-
IX	566	26%	410	20%	-	-	255	4%
X	590	38%	410	35%	436	23%	255	7%

Tabla 15. Ión molecular y fragmentos observados para los rutenociclos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\ddot{\text{O}}\text{N})_2(\text{N}\ddot{\text{O}}\text{N})]\text{PF}_6$.

➤ Espectroscopia de infrarrojo.

En los cuatro metalociclos de rutenio (III) existe la banda que corresponde al anión hexafluorofosfato a los $831\text{-}844\text{ cm}^{-1}$, de igual manera es posible corroborar la existencia de anillos aromáticos, por presentarse una banda de mediana intensidad a los 1585 cm^{-1} y una banda de mediana-baja intensidad presente a los 3000 cm^{-1} .

➤ Resonancia Magnética Nuclear.

Como se mencionó anteriormente las estructuras propuestas corresponden a un estado de oxidación del rutenio de $3+$, por lo que no es posible realizar RMN sobre este tipo de compuestos, ya que presentan propiedades paramagnéticas.

➤ Análisis Elemental.

Como no fue posible realizar RMN fue necesario emplear otra técnica de caracterización para estos rutenociclos; siendo análisis elemental la que permitió confirmar las estructuras moleculares de los complejos de rutenio (III) presentados en este trabajo. A continuación se comparan los porcentajes elementales calculados para las estructuras moleculares propuestas contra los obtenidos experimentalmente para el caso de los metalociclos de rutenio presentados en este trabajo (Tabla 16).

	%C _{calc.} / %C _{obt.}	%H _{calc.} / %H _{obt.}	%N _{calc.} / %N _{obt.}
compuesto VII	55.29 / 55.20	3.82 / 3.91	7.59 / 7.69
compuesto VIII	56.71 / 56.97	3.77 / 3.59	7.44 / 7.04
compuesto X	55.59 / 55.10	3.29 / 3.29	7.63 / 7.51

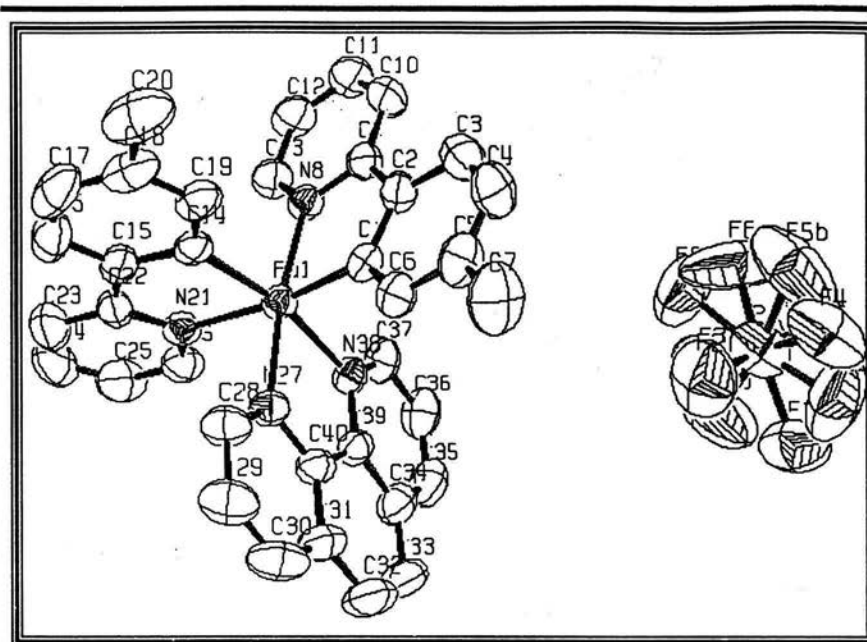
Tabla 16. Análisis elemental de los rutenociclos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})_2(\text{N}\equiv\text{N})]\text{PF}_6$.

Con ello se constata que las estructuras moleculares propuestas para estos 3 complejos ciclometalados de rutenio(III) son correctas, dados los porcentajes calculados y los obtenidos mediante análisis elemental.

➤ Difracción de rayos X.

Las estructuras de los **compuesto VIII** y del **compuesto IX** fueron confirmadas por la técnica de difracción de rayos X. Dentro de la celda unitaria de los dos complejos se visualiza al anión hexafluorofosfato, así como moléculas de dietil éter, indicando que dichos metalociclos tienden a cristalizar con una molécula de este disolvente.

El **compuesto VIII** presenta una geometría de octaedro distorsionado, los enlaces más cortos son Ru(1)-C(1) y Ru(1)-C(14), esto se debe a que estos dos carbonos ejercen una retrodonación π sobre el rutenio, provocando que la distancia entre estos dos átomos se acorte. Las longitudes de enlace más largas dentro de la molécula corresponden a los enlaces C-N que se encuentran en posición *trans* a los enlaces C-Ru, el efecto *trans* es el que origina que estas longitudes de enlace sean más largas.



Esquema 29. Estructura molecular del compuesto VIII.

Enlace seleccionado	Longitudes de enlace (Å)
Ru1- C1	1.999 (3)
Ru1- C14	2.029 (3)
Ru1- N8	2.059 (2)
Ru1- N27	2.067 (2)
Ru1- N38	2.164 (2)
Ru1- N21	2.174 (2)

Tabla 17. Longitudes de enlace más representativas para el compuesto VIII

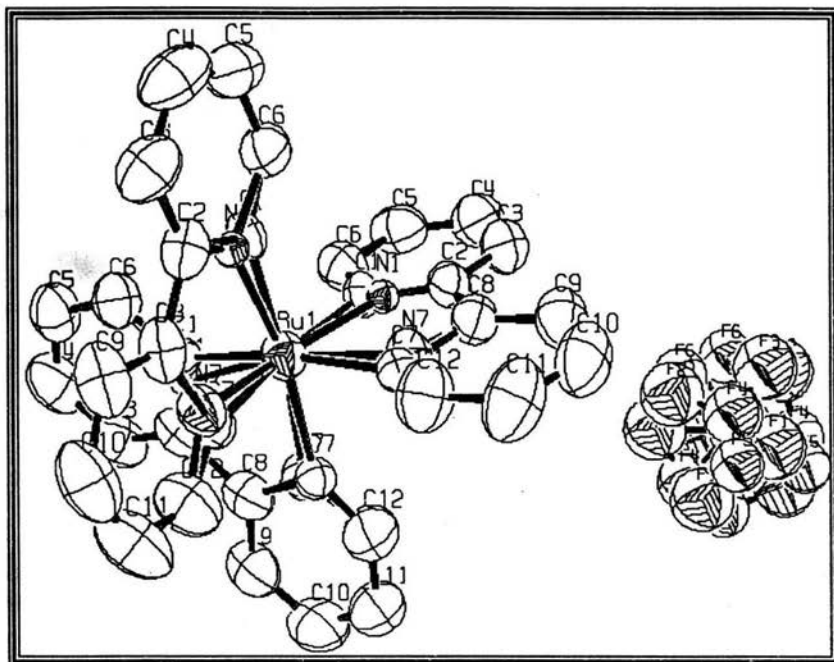
Ángulos seleccionados	grados	Ángulos seleccionados	grados
C(1)-Ru(1)-C(14)	94.18 (11)	N(8)-Ru(1)-N(38)	96.84 (8)
N(8)-Ru(1)-C(1)	80.49 (10)	N(27)-Ru(1)-N(38)	78.22 (8)
C(14)-Ru(1)-N(8)	92.02 (9)	C(1)-Ru(1)-N(21)	171.79 (9)
C(1)-Ru(1)-N(27)	93.52 (10)	C(14)-Ru(1)-N(21)	78.37 (10)
C(14)-Ru(1)-N(27)	93.81 (9)	N(8)-Ru(1)-N(21)	96.19 (8)
N(8)-Ru(1)-N(27)	171.93 (9)	N(27)-Ru(1)-N(21)	90.45 (8)
C(1)-Ru(1)-N(38)	95.19 (9)	N(38)-Ru(1)-N(21)	92.65 (8)
C(14)-Ru(1)-N(38)	168.04 (10)		

Tabla 18. Ángulos de enlace más representativos para el compuesto VIII.

Parámetros		
Difractómetro	Bruker	
Temperatura	293 K	
Fórmula empírica	C ₃₆ H ₂₈ F ₆ N ₄ PRu	
Peso fórmula	762.66 g/mol	
Sistema cristalino	triclinico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 10.607 Å	α = 73.154 °
	b = 11.339 Å	β = 88.900 °
	c = 14.279 Å	γ = 79.598 °
Z	2	
Densidad	1.568 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.603 mm ⁻¹	
Intervalo Θ	1.91 a 30.11 °	
Reflexiones colectadas	27665	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa	
R _{final}	R ₁ =0.0521	wR ₂ =0.0795

Tabla 19. Parámetros cristalográficos para el compuesto VIII.

La geometría que presenta el **compuesto IX** es la de un octaedro, mientras que la simetría de la estructura molecular de este compuesto llega a ser alta, por como se puede observar en el esquema 19 y tablas 20 y 21, además de que no fue posible discernir entre un átomo de carbono y el del nitrógeno dentro de la molécula, ya que los ligantes 2-bipiridina y 2-fenilpiridina son muy semejantes. Debido a la alta simetría de la molécula solamente se reportaron dos longitudes de enlace, así como 4 ángulos de enlace.



Esquema 30. Estructura molecular del compuesto IX.

Enlace seleccionado	Longitudes de enlace (Å)
Ru1- C1	2.046 (9)
Ru1- N7	2.130 (11)

Tabla 20. Longitudes de enlace más representativas para el compuesto IX.

Ángulos seleccionados	grados
C(1)-Ru(1)-N(5)	90.36 (14)
C(1)-Ru(1)-N(7)	90.01 (10)
C(1)-Ru(1)-N(1)	94.41 (13)
N(7)-Ru(1)-N(7)	88.27 (14)

Tabla 21. Ángulos de enlace más representativos para el compuesto IX.

Parámetros		
Difractómetro	Bruker	
Temperatura	293 K	
Fórmula empírica	C ₃₂ H ₂₄ F ₆ N ₄ PRu	
Peso fórmula	710.59 g/mol	
Sistema cristalino	romboédrico	
Grupo espacial	R-3c	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 13.8309 Å	α = 90.00 °
	b = 13.8309 Å	β = 90.00 °
	c = 52.807 Å	γ = 120.00 °
Z	12	
Densidad	1.619 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.661 mm ⁻¹	
Intervalo Θ	1.87 a 25.03 °	
Reflexiones colectadas	22517	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa	
R _{final}	R ₁ =0.0561	wR ₂ =0.1387

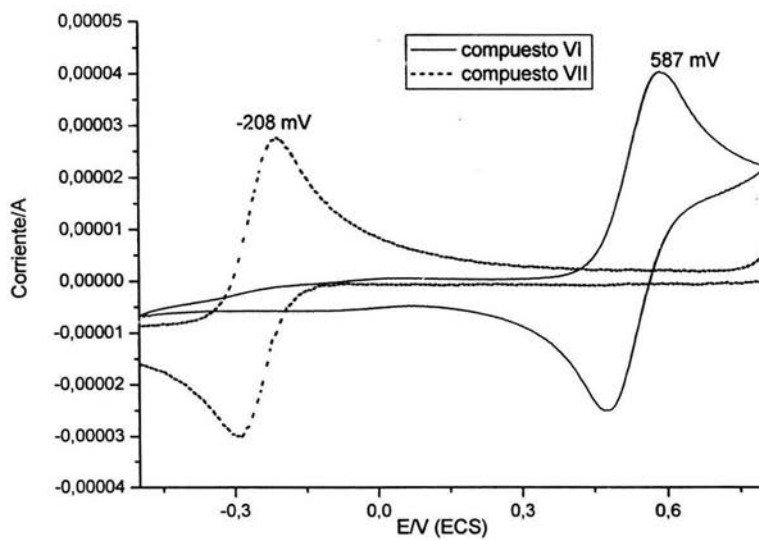
Tabla 22. Parámetros cristalográficos para el compuesto IX.

5.4 Voltamperometría cíclica.

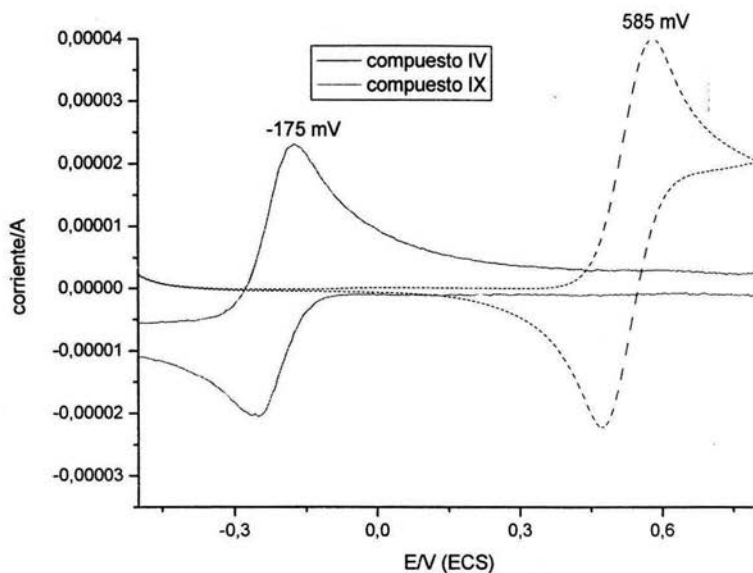
Para que un complejo sea un posible candidato como mediador en la transferencia asistida de electrones sobre oxidoreductasas es necesario que presenten estabilidad en disolución a condiciones ambientales y que no generen compuestos de descomposición o que exista una modificación dentro de la estructura del metalociclo. Es por ello que los posibles candidatos para dicho proceso son los rutenaciclos tipo [Ru(C \equiv N)₂(N \equiv N)]PF₆ y tipo [Ru(C \equiv N)(N \equiv N)(CH₃CN)₂]PF₆, en acorde con su estabilidad. Otra propiedad que hay que tomar en cuenta es el potencial redox de estos rutenaciclos, el cual debe de ser relativamente bajo para poder regenerar fácilmente el mediador, ya que se evita la oxidación o reducción secundaria de la enzima o el sustrato. Otra característica que se relaciona con el potencial redox es la fuerza de conducción que deben tener los mediadores para garantizar una alta velocidad en la transferencia asistida de electrones en la enzima, dicho parámetro debe de ser elevado. Se determinaron los potenciales redox de algunos metalociclos tipo [Ru(C \equiv N)₂(N \equiv N)]PF₆ y tipo [Ru(C \equiv N)(N \equiv N)(CH₃CN)₂]PF₆ (Tabla 23) y también se muestran los voltamperogramas para estos complejos (Esquemas 31, 32 y 33 y Anexo I).

Compuesto	E° Ru ^{II} /Ru ^{III}
III	538 mV
IV	585 mV
V	577 mV
VI	587 mV
VII	-208 mV
IX	-175 mV
X	-186 mV

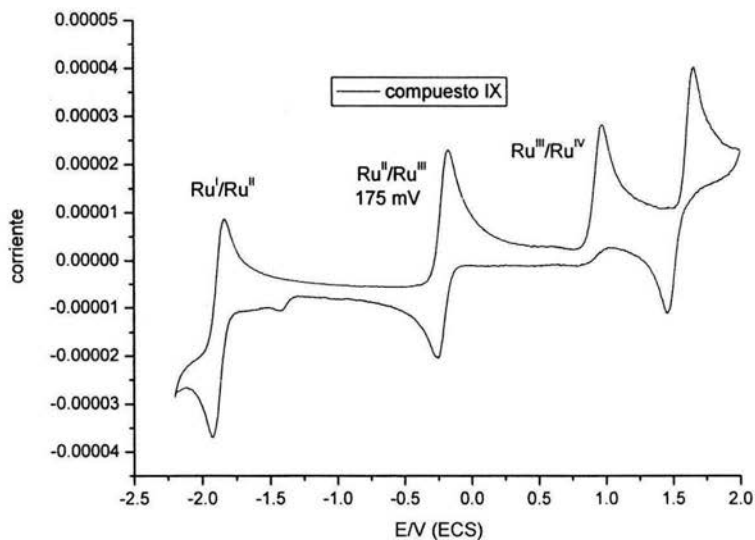
Tabla 23. Potenciales redox de los complejos. $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})_2(\text{N}\equiv\text{N})]\text{PF}_6$ y tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{N}\equiv\text{N})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$.



Esquema 31. Voltamperometría cíclica de los compuesto VI y VII.



Esquema 32. Voltamperometría cíclica de los compuesto IV y IX.



Esquema 33. Voltamperometría cíclica del compuesto X.

Como se logra observar en los voltamperogramas se ha podido modificar el potencial redox de los rutenacilos, ya que los complejos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{N}\equiv\text{N})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ poseen potenciales redox arriba de los 500 mV, mientras que los complejos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})_2(\text{N}\equiv\text{N})]\text{PF}_6$ presentan bajos potenciales redox (-200 mV aproximadamente).

Como se ha ido mencionado en este trabajo, los potenciales redox óptimos para presentar una alta actividad como mediadores en la transferencia asistida de electrón están en el intervalo de 0 – 300 mV, mas no obstante, no se esperaba obtener potenciales redox tan bajos, como lo mostrado en los metalociclos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})_2(\text{N}\equiv\text{N})]\text{PF}_6$, pese a que se salen del intervalo señalado, estos tipos de complejos pueden servir como mediadores en la transferencia asistida de electrones, ya que presentan bajos potenciales de regeneración, siendo esto último una característica importante para el diseño de biosensores. Para los complejos tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{N}\equiv\text{N})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$, que exhiben potenciales redox de 500 mV, pese a que puedan presentar alguna actividad en la transferencia de electrones con enzimas redox, ya que sus altos valores de potencial hacen difícil su aplicación como mediadores en la transferencia asistida de electrones con enzimas redox,.

VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

1. Se propuso una ruta sintética para la obtención de nuevos complejos ciclotmetalados de rutenio(II) tipo $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{N}\equiv\text{N})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$, a partir de reacciones de ciclotmetalación, en el que se involucra una previa activación del enlace C-H de la arilamina.
2. Se propuso una ruta de síntesis para complejos ciclotmetalados de rutenio(III), a partir de reacciones de transmetalación con complejos organomercurados.
3. Se logró modificar el potencial redox de los metalociclos de rutenio, ya que fue posible disminuir el potencial redox de los complejos a valores menores a 0, lo cual es óptimo para la transferencia asistida de electrones con oxidoreductasas.
4. Posteriormente se procederá a realizar pruebas de actividad en transferencia asistida de electrones con enzimas redox (glucosa oxidasa y peroxidasa) de los complejos ciclotmetalados de rutenio presentados en este trabajo.

VII. BIBLIOGRAFÍA.

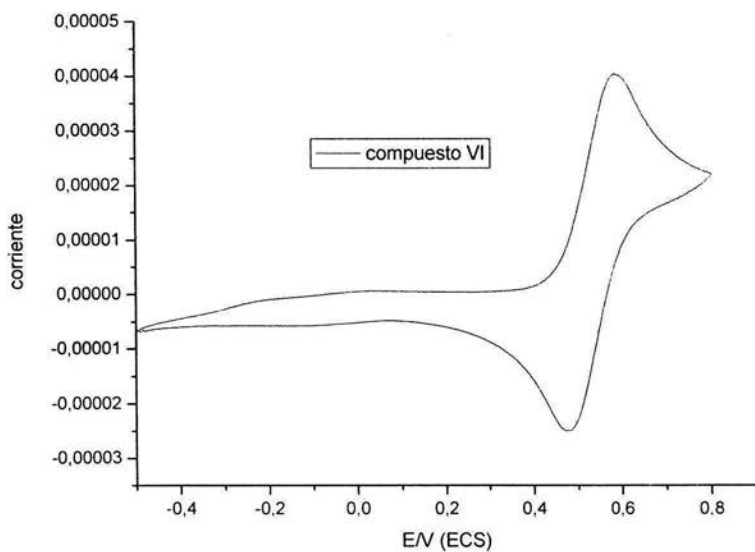
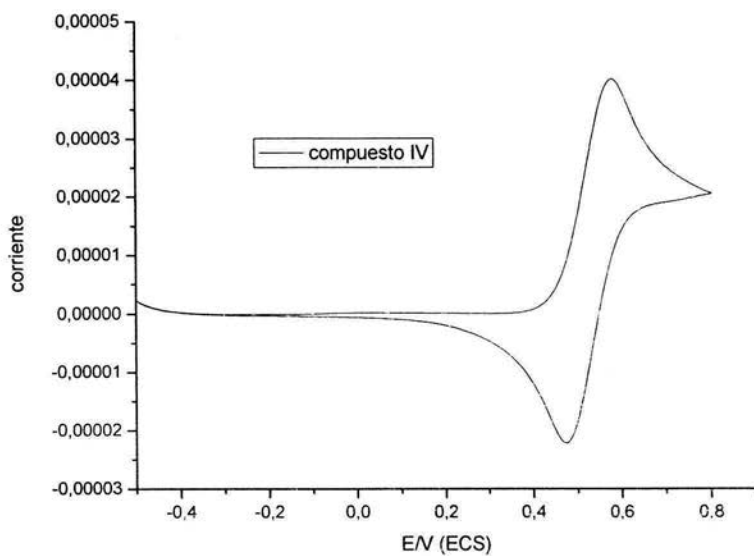
1. Ryabov, A.D. *Synthesis* **1985**, 233.
2. Kundig, E. P.; Bourdin, B.; Bernardinelli, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1856.
3. Hudson, S. A.; Maitlis, P.M. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 861- 885.
4. Ryabov, A. D.; Sukharev, V, S; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6529.
5. Ryabov, A. D.; Sukharev, V, S; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6598.
6. Seddon, E. A.; Seddon, K. R. *The chemistry of ruthenium*. Elsevier, Amsterdam, Paises Bajos **1984**.
7. Cass, A. E. G.; Davis, G.; Francis, G. D.; Hill, H. A. O.; Aston, W. J.; Higgins, I. J.; Plotkin, E. O.; Scott, L. D. L.; Turner, A. P. F. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 667.
8. Allen, L. R.; Craft, P. P.; Durham, B.; Walsh, J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 53.
9. Zakeeruddin, S. M.; Fraser, D. M.; Nazeeruddin, M.-K.; Grätzel, M. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *337*, 253.
10. Ryabova, E. S.; Goral, V. N.; Csöregi, E.; Mattiasson, B.; Ryabov, A. D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl* **1999**, *38*, 804-807.
11. Crumbliss, A. L.; Hill, H. A. O.; Page, D. J. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *206*, 327.
12. Ryabova, E. S.; Csöregi, E.; Ryabov, A. D. *J. Mol. Catal. B: Enzymatic* **2000**, *11*, 139.
13. Morris, N. A.; Cardosi, M. F.; Birch, B. J.; Turner, A. P. F. *Electroanalysis* **1992**, *4*, 1.
14. Battaglini, F.; Calvo, E. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 987.
15. Zakeeruddin, S. M.; Fraser, D. M.; Nazeeruddin, M.-K.; Grätzel, M. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *337*, 253.
16. Fraser, D. M.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *359*, 125.
17. Zhang, C.; Haruyama, T.; Kobatake, E.; Aizawa, M. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *408*, 225.
18. Le Bozec, H.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H. *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 163.
19. Fischer, E. O.; Elschenbroich, C.; Kreiter, C. G. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 481.
20. Bennett, A. M.; Huang, T. N.; Matheson, T. W.; Smith, A. K. *Inorg. Synt.* **1982**, *21*, 74.

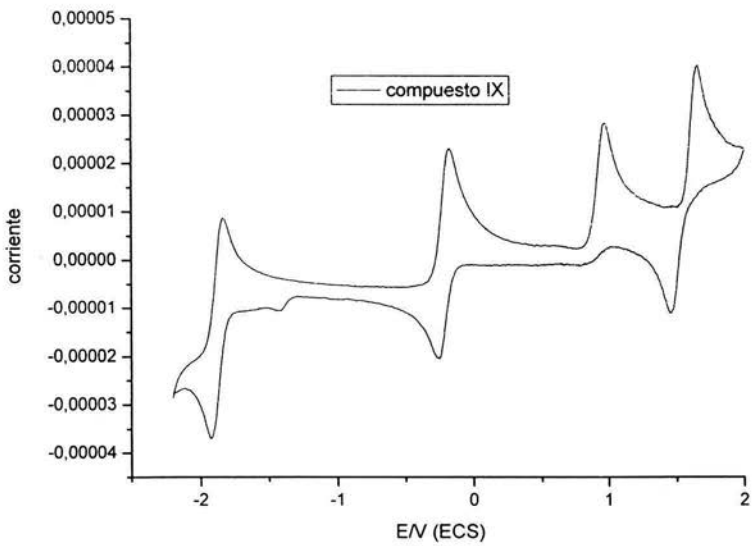
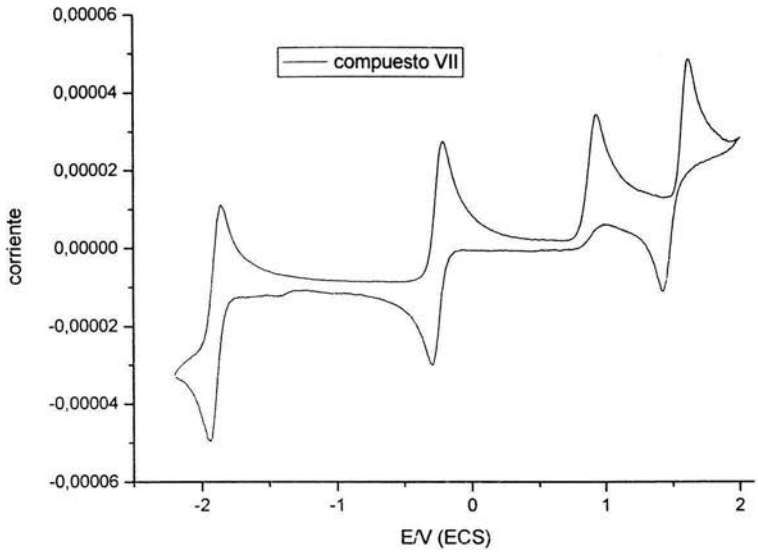
21. Abbenhuis, H. C. L.; Pfeffer, M.; Sutter, J. P.; de Cian, A.; Fischer, J.; Li Ji, H.; Nelson, J. H. *Organometallics*. **1993**, *12*, 4464.
22. Pfeffer, M.; Sutter, J. P.; Urriolabeitia, E. P. *Inorg. Chim. Acta*. **1996**, *249*, 63.
23. Fernández, S.; Pfeffer, M.; Rittleng, V. Sirlin, C. *Organometallics*. **1999**, *18*, 2390.
24. Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallics. A Concise Introduction*. Segunda edición, VCH, Weinheim, Alemania, **1992**.
25. Berger, A.; de Cian, A.; Djukic J. P.; Fischer, J.; Pfeffer, M. *Organometallics*. **2001**, *20*, 3230.
26. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, third edition, Pergamon, Press, Londres, Gran Bretaña, **1988**.
27. Shriver, D. F.; Dredzon, M. A. *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*. John Wiley & Sons, New York, Estados Unidos, **1986**.
28. Zelanka, R. A.; Barid, M. C. *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3063.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

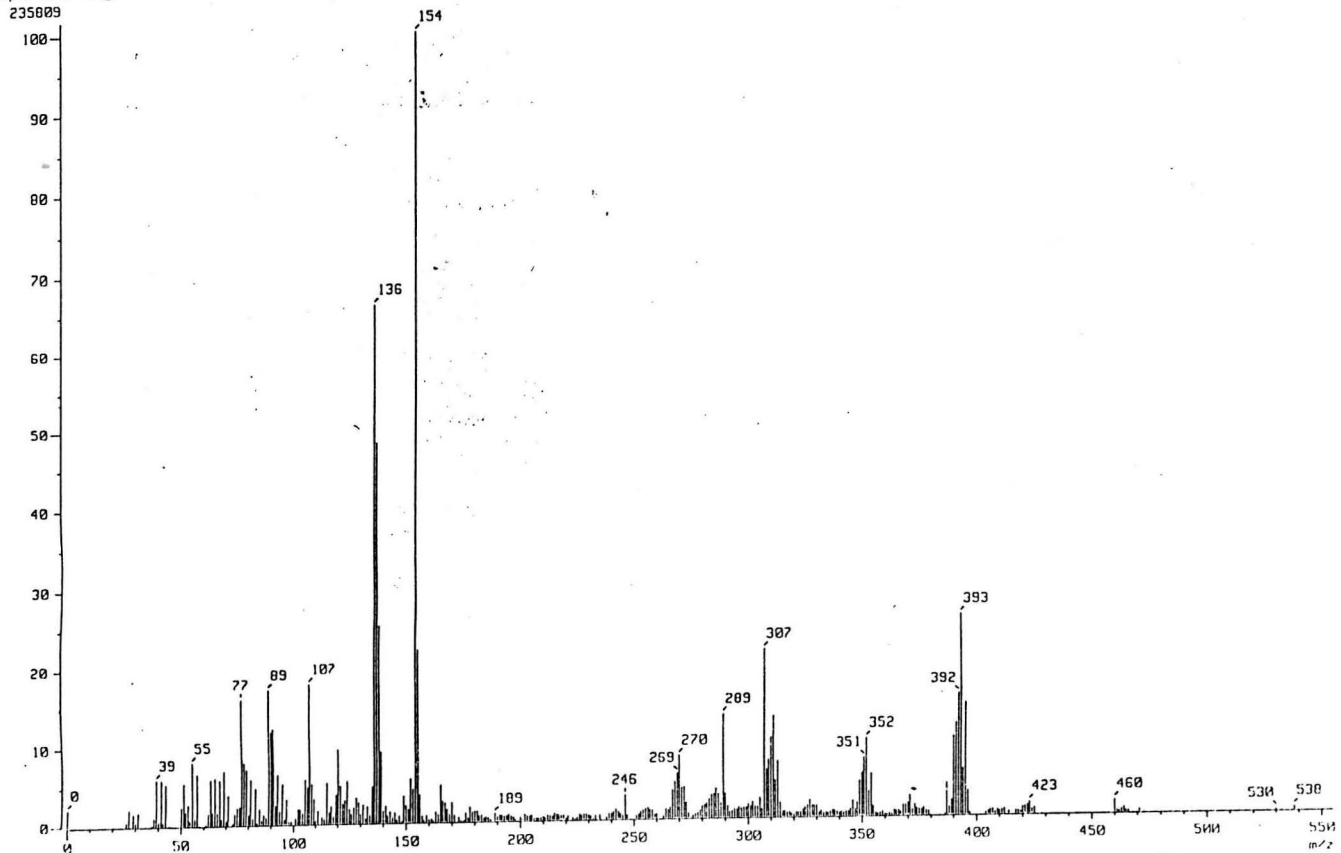
VIII. ANEXO I.

Voltamperogramas para los **compuestos IV, VI y VII.**

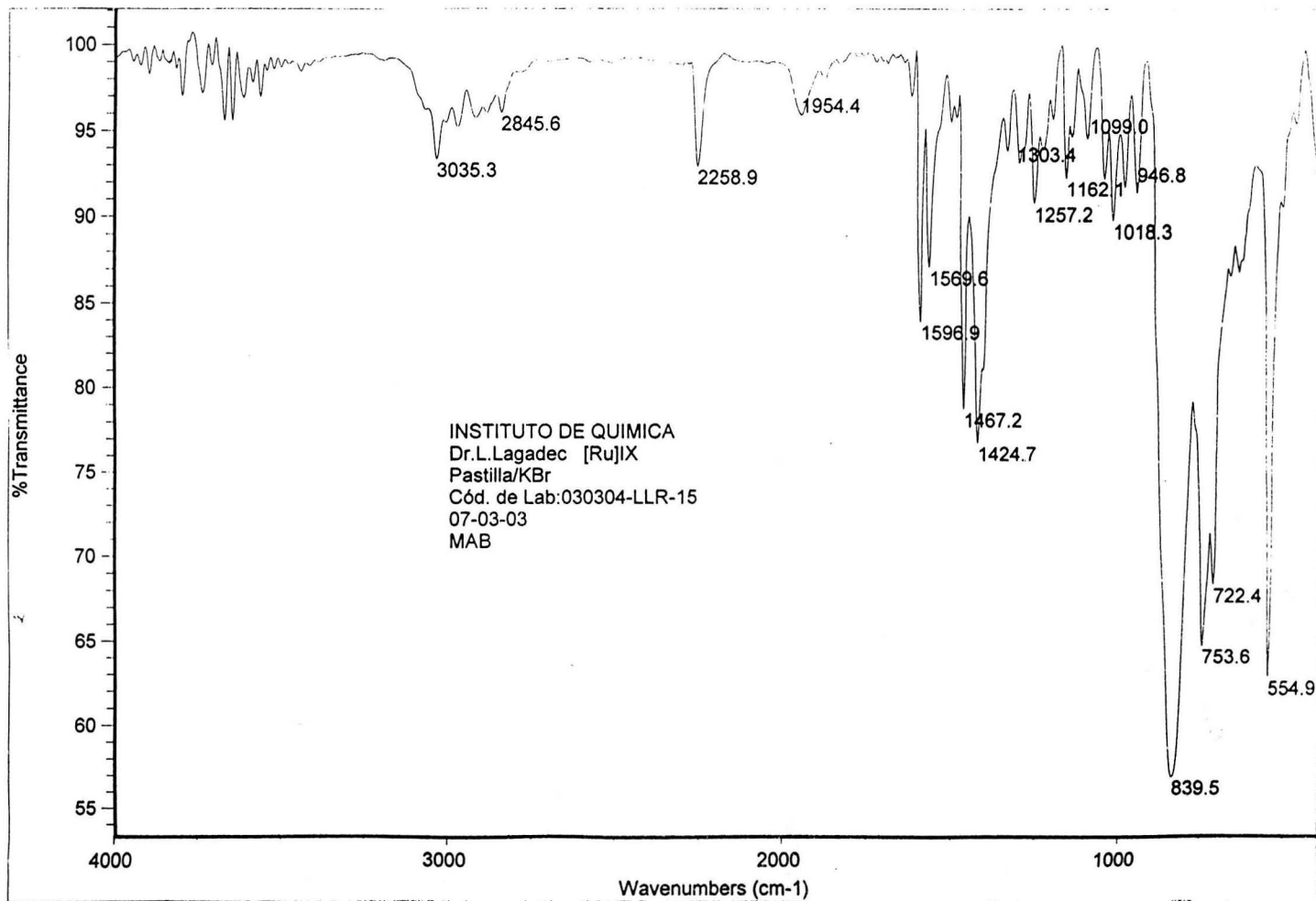




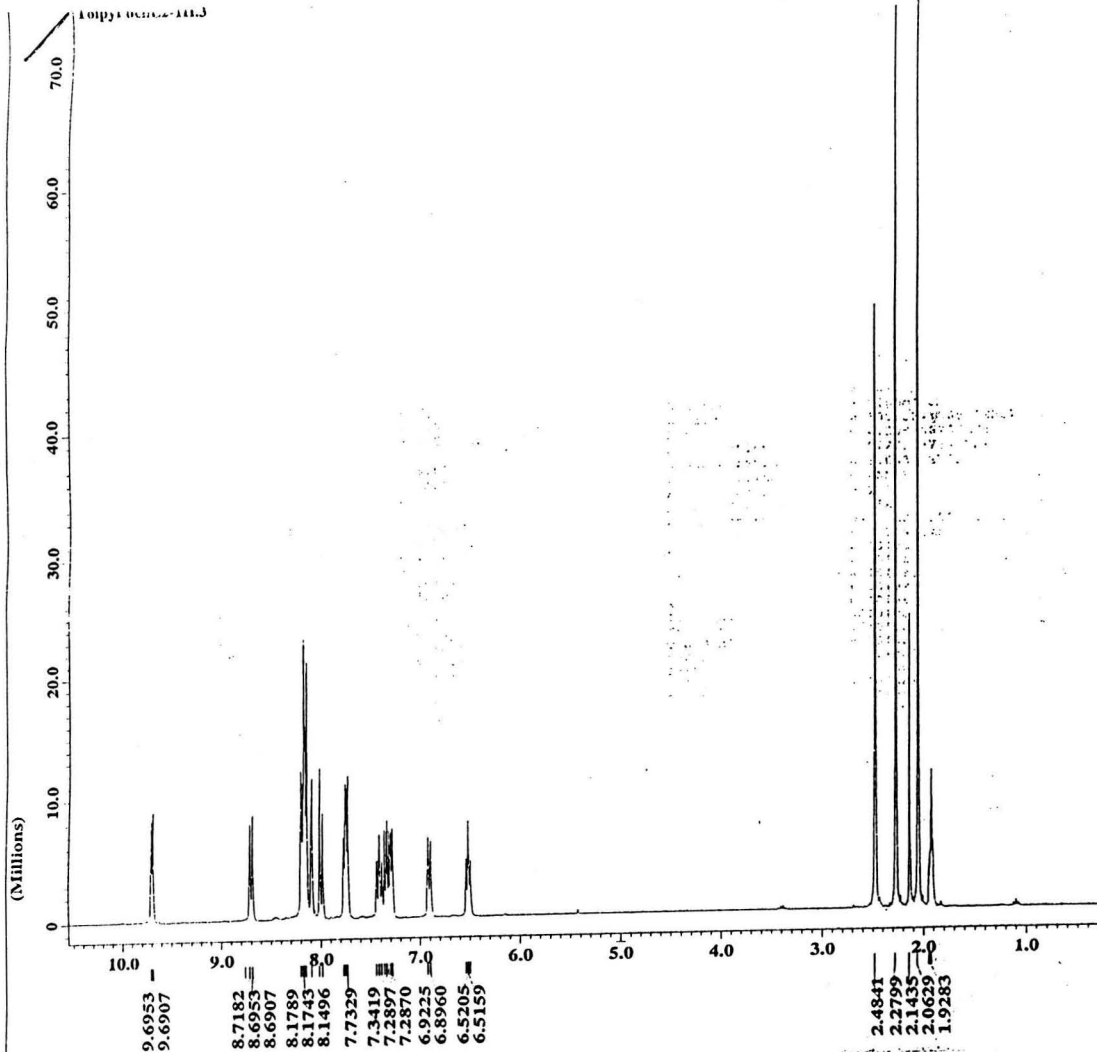
[Mass Spectrum]
Data : Dr-Ronan-Le-Lagadec111 Date : 03-Dec-2002 10:36
Sample: 270104-16 TolpyL4
Note : Luis-Velasco Ion Mode : FAB+
Inlet : Direct
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
RT : 1.51 min Scan# : (3,10)
BP : m/z 154.0000 Int. : 22.11
Output m/z range : 0.0000 to 554.8961 Cut Level : 0.00 %



Espectro 2. Espectrometría de masas (FAB⁺) del compuesto I.



Espectro 3. IR ($\nu = \text{cm}^{-1}$, pastilla/KBr) del compuesto I.



```

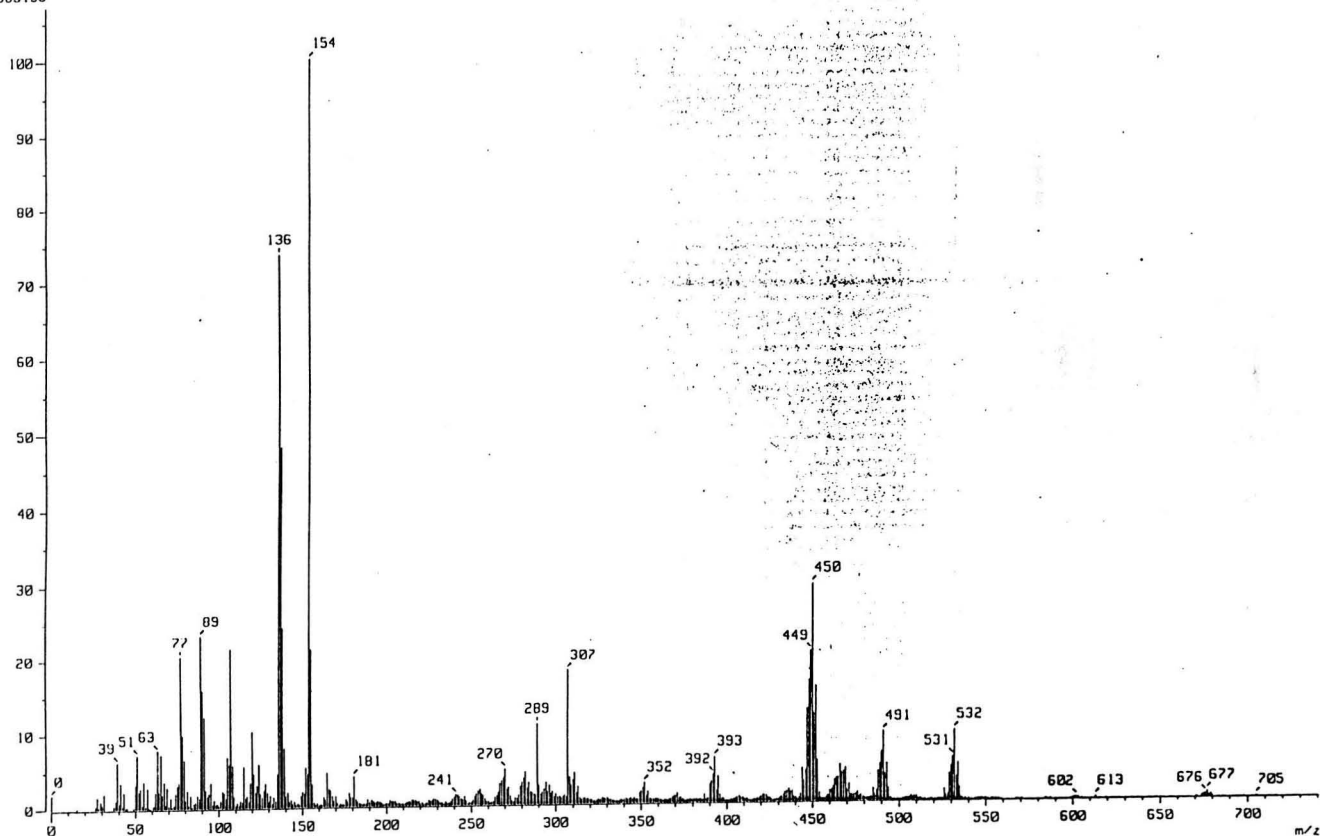
----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = TolpyPhenL2-1H.3
Author        =
Sample ID     = hebart
Content       = Single Pulse Experiment
Creation Date  = 12-NOV-2003 13:20:26
Revision Date  = 12-NOV-2003 13:34:42

Spec Site     = Kollipac 300
Spec Type     = DELTA_NMR

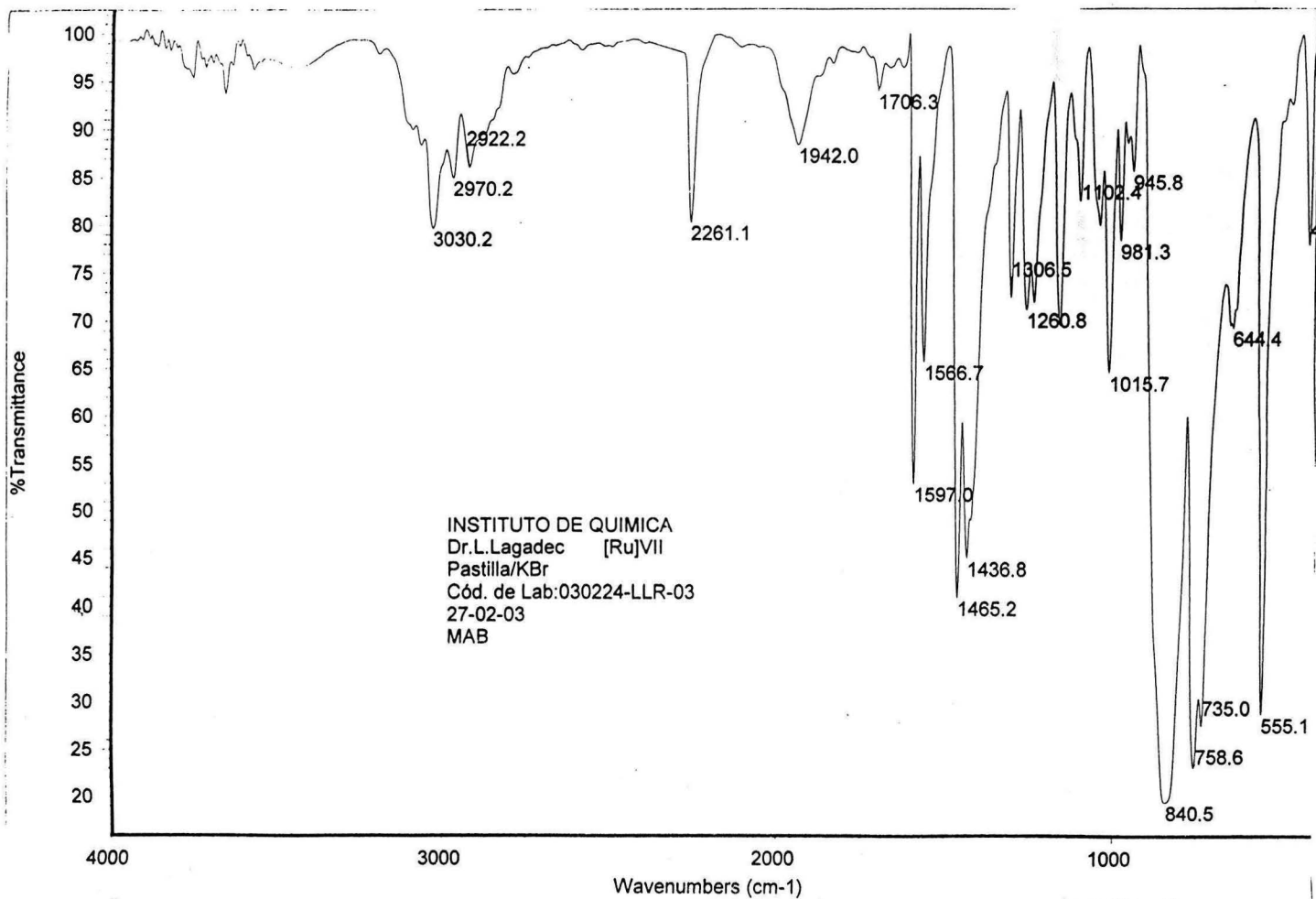
Data Format    = 1D COMPLEX
Dimensions    = X
Dim Title     = 1H
Dim Size      = 16384
Dim Units     = [ppm]
Scans         = 32
Mod_return    = 1
X_points      = 16384
X_prescans    = 0
X_domain      = 1H
X_offset      = 5[ppm]
X_freq        = 300.53115858[MHz]
X_sweep       = 4.50856628[kHz]
X_resolution  = 0.27519784[Hz]
X_acq_duration = 3.6339712[s]
Digital_filter = FALSE
Filter_factor = 1
Delay_of_start = 1[s]
Actual_start_time = 12-NOV-2003 13:17
Acq_delay     = 0.2193[ms]
X90           = 10[us]
Irr90         = 10[us]
Tri90         = 10[us]
Qua90        = 10[us]
X90_hi        = 10[us]
Irr90_hi     = 10[us]
Tri90_hi     = 10[us]
Qua90_hi     = 10[us]
X90_lo        = 36[us]
Irr90_lo     = 36[us]
Tri90_lo     = 10[us]
Qua90_lo     = 10[us]
Spin_lock_90  = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 29[db]
Deut_grad_shim_90 = 1[us]
Deut_grad_shim_attn = 10[db]
Adc_card      = 16/LMHS/20
Field_strength = 7.0586013[T]
Filter_mode    = BUTTERWORTH
Filter_width   = 2.25397242[kHz]
Recvr_gain     = 23
Irr_code       = 146
Obs_pwidth     = 1[us]
Obs_noise      = MAUGH
Irr_pwidth     = 36[us]
Irr_noise      = MALTZ
Tri_pwidth     = 1[us]
Tri_noise      = MALTZ
Qua_pwidth     = 1[us]
Qua_noise      = MAUGH
Solvent        = ACETONITRILE-D3
Lock_strength  = 605
Lock_level     = 160
Lock_gain      = 28
Lock_offset    = 25.4067[kHz]
Lock_phase     = 16.8[deg]
Lock_obs_state = 2H OSC ON
Lock_state     = LOCK ON
Autolock_level = 160
  
```

Spectro 4. RMN ¹H [CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)] del compuesto V.

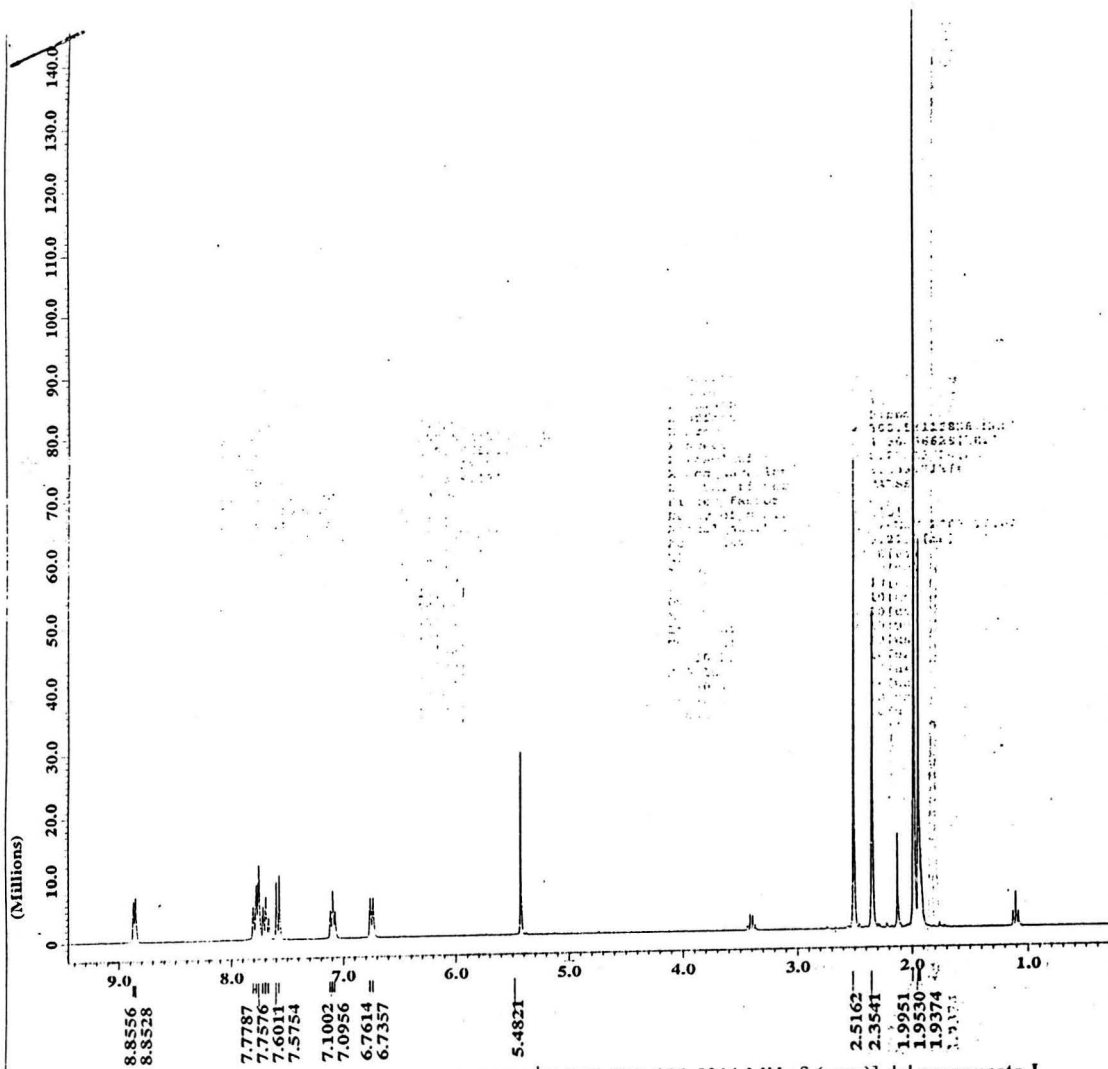
Data : Dr-Ronan-Le-Lagadech034 Date : 21-Nov-2002 10:25
Sample: 150104-13 (Tolpy)(Phen)L2
Note : Luis-Velasco-J
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
RT : 1.21 min Scan# : (2,0)
BP : m/z 154.0000 Int. : 388.60
Output m/z range : 0.0000 to 740.9496 Cut Level : 0.00 %
4369138



Espectro 5. Espectrometría de masas (FAB⁺) del compuesto V.



Espectro 6. IR ($\nu = \text{cm}^{-1}$, pastilla/KBr) del compuesto V.



Espectro 1. RMN ¹H [CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)] del compuesto I.

```

----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = tolypL4Ru-1H.3
Author        =
Sample ID     = hebert
Content       = Single Pulse Experiment
Creation Date  = 7-NOV-2003 17:07:06
Revision Date  = 7-NOV-2003 17:10:15

Spec Site     = Eclipse+ 300
Spec Type     = DELTA_RMR

Data Format    = 1D COMPLEX
Dimensions   = X
Dim Title     = 1H
Dim Size      = 16384
Dim Units     = [ppm]
Scans         = 32
Mod_return    =
X_points      = 16384
X_preprocs    = 0
X_domain      = 1H
X_offset      = 5[ppm]
X_freq        = 300.53115858[MHz]
X_sweep       = 4.5085628[kHz]
X_resolution   = 0.27519784[Hz]
X_acq_duration = 3.6339712[s]
Digital filter = FALSE
Filter_factor = 1
Delay_of_start = 1[s]
Actual_start_time = 7-NOV-2003 17:04
Acq_delay      = 0.2133[ms]
X90            = 10[us]
Irr90          = 10[us]
Tr190          = 10[us]
Qua90          = 10[us]
X90_hi         = 10[us]
Irr90_hi       = 10[us]
Tr190_hi       = 10[us]
Qua90_hi       = 10[us]
X90_lo         = 16[us]
Irr90_lo       = 16[us]
Tr190_lo       = 10[us]
Qua90_lo       = 10[us]
Spin_lock_90   = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 29[dB]
Deut_grad_shim_90 = 1[us]
Deut_grad_shim_attn = 10[dB]
Adc_card       = 16/1MHz/20
Field_strength = 7.0586013[T]
Filter_mode    = BUTTERWORTH
Filter_width   = 2.25397242[kHz]
Recvr_gain     = 23
Irr_code       = 146
Obs_width      = 1[us]
Obs_noise      = NAUGH
Irr_width      = 36[us]
Irr_noise      = WALTZ
Tri_width      = 1[us]
Tri_noise      = WALTZ
Qua_width      = 1[us]
Qua_noise      = NAUGH
Lock_strength  = ACETONITRILE-D3
Lock_level     = 280
Lock_gain      = 160
Lock_osc_offset = 27
Lock_osc_state = 25.4067[kHz]
Lock_phase     = 16.8[deg]
Lock_osc_on    = IN OSC ON
Lock_state     = LOCK ON
Autolock_level = 160
  
```