



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

---

---

FACULTAD DE QUIMICA

“ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES DE  
COMPUESTOS DE RU(II)-(PDTO) Y  
DIFERENTES FENANTROLINAS CON  
BASES PÚRICAS Y PIRIMÍDICAS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C A

P R E S E N T A :

IRMA SÁNCHEZ LOMBARDO



MEXICO, D.F.

EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

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:

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.  
NOMBRE: Irma Sánchez Lombardo  
FECHA: 13-Oct-04  
FIRMA: Irma

Presidente: Profra. Lena Ruiz Azuara.  
Vocal: Prof. Armando Marín Becerra  
Secretario: Profra. Ana María Sosa Reyes  
1er. Suplente: Prof. Pandiyan Thangarasu  
2do. Suplente: Prof. Luis Antonio Ortiz Frade.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 210, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear,  
División de Estudios de Posgrado,  
Facultad de Química, U.N.A.M.



Dra. Lena Ruiz Azuara  
Asesora



Dr. Luis A. Ortiz Frade  
Asesor Técnico



Irma Sánchez Lombardo  
Sustentante

A la Dra. Lena Ruiz Azuara por su asesoría y por permitirme formar parte de su equipo de trabajo.

Al Dr. Luis Antonio Ortiz Frade que desde el principio me ayudo a realizar este proyecto.

Al Dr. Armando Marín Becerra y a la Q. Ana María Sosa Reyes por sus aportaciones al leer y corregir este trabajo.

Al proyecto PAPIIT IN212500 y al proyecto PAPIIT IN224203 por el financiamiento otorgado para la realización de los estudios.

Al Laboratorio 213 por el uso del equipo de fluorescencia.

A la UNAM y a la Facultad de Química por tenerme dentro de los privilegiados que cursan una educación superior.

---

A mi mamá Irma  
A mi papá Roberto  
A mis hermanas Jimena y Azul  
A mis abuelitas Carlota y Celia  
A todos mis amigos

Sin ustedes este trabajo no sería posible

---

<b>1.INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2.ANTECEDENTES</b>	<b>2</b>
<b>2.1.Interacción de complejos de Ru(II) y ligantes polipiridínicos con el ADN</b>	<b>2</b>
<b>2.2.Complejos de pdto</b>	<b>4</b>
2.2.1.Complejos de [Cu(pdto)] y su interacción con ADN	5
2.2.2.Complejos de Ru(II) con pdto y diversas 1,10-fenantrolinas	5
<b>2.3.Técnicas espectroscópicas empleadas en el estudio de las interacciones de los complejos de Ru(II) y ADN</b>	<b>6</b>
2.3.1.Espectroscopía UV-vis	6
2.3.2.Espectroscopía de fluorescencia	7
2.3.3.Proceso de abatimiento en la fluorescencia	9
2.3.4.Efecto del disolvente en los espectros de emisión	10
<b>3.OBJETIVO</b>	<b>13</b>
<b>4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>14</b>
<b>4.1.Espectroscopía Uv-vis de las bases púricas y pirimídicas</b>	<b>14</b>
<b>4.2.Espectroscopía de emisión de las bases</b>	<b>14</b>
<b>4.3.Espectroscopía electrónica Uv-vis de los complejos [Ru(pdto)(N-N)]Cl<sub>2</sub></b>	<b>16</b>
<b>4.4.Espectroscopía de emisión de los complejos [Ru(pdto)(N-N)]Cl<sub>2</sub></b>	<b>18</b>
<b>4.5.Estudio espectroscópico de la interacción de los complejos [Ru(pdto)(N-N)]Cl<sub>2</sub> y bases púricas y pirimídicas mediante Uv-vis</b>	<b>19</b>
<b>4.6.Estudio espectroscópico de la interacción de los complejos [Ru(pdto)(N-N)]Cl<sub>2</sub> y bases púricas y pirimídicas mediante espectroscopía de emisión</b>	<b>22</b>
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>28</b>
<b>6. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>29</b>
<b>6.1 Reactivos</b>	<b>29</b>

---

---

<b>6.2 Síntesis</b>	<b>30</b>
6.2.1 Síntesis del ligante 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano, pdto	30
6.2.2 Síntesis de las materias primas de rutenio (II)	30
6.2.2.1 [RuCl <sub>2</sub> (PΦ <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	30
6.2.2.2 [RuCl(pdto)(PΦ <sub>3</sub> )Cl]	31
6.2.3 Síntesis de [Ru(pdto)(1,10fen)]Cl <sub>2</sub>	32
6.2.4 Síntesis de [Ru(pdto)(R-1,10-fen)]Cl <sub>2</sub>	33
<b>6.3. Caracterización</b>	<b>34</b>
6.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo	34
6.3.2 Análisis Elemental	34
<b>6.4 Mediciones Físicas</b>	<b>34</b>
6.4.1 Espectroscopía de ultravioleta-visible	34
6.4.1.1 Espectros de absorción	35
6.4.2 Espectroscopía de fluorescencia	35
<b>7. REFERENCIAS</b>	<b>36</b>

---

---

ADN	Ácido desoxirribonucleico
bipi	2, 2' bipyridina
bzimpi	2,6-bis(benzimidazol-2-il)
dppz	dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina
fen	1,10-fenantrolina
MC	Metal center (transferencia centro-metal)
LC	Ligand center (transferencia centro-ligante)
NADH	Dinucleótido de nicotinamida y adenina
pdto	1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano
$P\Phi_3$	Trifenilfosfina
Ru	Rutenio
TCLM	Transferencia de carga metal ligante
Uv-vis	Ultravioleta visible
V/Fc-Fc <sup>+</sup>	Volts con respecto al par ferroceno-ferrocino

---

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la bioinorgánica tiene como uno de sus focos principales de estudio, las interacciones de algunos compuestos de coordinación y ADN. Los cuales presentan distintos modos de interacción con el ADN dependiendo de su estructura química. Lo antes mencionado es de gran importancia en el diseño de fármacos que actúen a nivel de ácidos nucleicos. Adicionalmente se sabe que los complejos de Ru(II) pueden actuar como marcadores luminiscentes del ADN en vez de marcadores radioactivos.

La modificación en los ligantes unidos al Ru(II) puede ocasionar cambios en el modo de interacción con el ADN.

Las interacciones del ADN con compuestos, fluorescentes o con compuestos que se intercalen, se dan en las bases que constituyen al ADN, las bases púricas y pirimídicas.

El presente trabajo consiste en el estudio de las interacciones de compuestos de Ru(II) con bases púricas y pirimídicas. Dichos compuestos de Ru (II) tienen dos tipos de ligantes en su esfera de coordinación uno tetradentado (pdto) y otro bidentado (fen).

Las técnicas de caracterización para ver las interacciones entre los compuestos y las bases púricas y pirimídicas son la espectroscopía electrónica Uv-vis y la espectroscopía de fluorescencia.

---

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Interacción de complejos de Ru(II) y ligantes polipiridínicos con el ADN

Durante la década pasada los complejos de metales de transición con polipiridinas han sido extensamente estudiados en química bioinorgánica, especialmente en presencia de ácidos nucleicos y sus derivados. En estos compuestos el metal juega un papel importante de acuerdo a su reactividad y su geometría. Los complejos de metales de transición con carga positiva y con ligantes planos han sido empleados como sondas en la detección de ácidos nucleicos ya que dichos ácidos nucleicos son polianiones bajo las condiciones fisiológicas.

Uno de los objetivos de la química bioinorgánica es el desarrollo de nuevos complejos con actividad biológica (citostática, citotóxica o antineoplásica) y el estudio de su interacción con ADN. Los complejos de Ru(II) pueden actuar como marcadores luminiscentes y se utilizan en vez de marcadores radioactivos<sup>(1)</sup>, ya que son fáciles de manipular y relativamente baratos.

En 1999 Xiong y Nian <sup>(2)</sup> reportaron un estudio de diferentes complejos de Ru(II) con donadores por nitrógeno como fenantrolinas, bipyridinas, encontrando que la modificación en el ligante ocasiona un cambio sustancial en el modo de unión, localización y afinidad por el ADN proponiendo tres modos de interacción: el primero es de naturaleza puramente electrostática, el segundo es de enlace al ADN y el tercero es por intercalación con las bases que conforman el ADN.

En 1998 Jin-Gang, et. al, <sup>(3)</sup> reportaron que el complejo  $[Ru(IP)_2(DPPZ)]^{2+}$  en solución acuosa solo presentaba el fenómeno de luminiscencia en presencia de ADN por ello denominaron al complejo

---

como un “switch” para el ADN. Las interacciones propuestas en este trabajo fueron predominantemente de tipo hidrofóbico, atribuyendo así que la existencia del fenómeno de luminiscencia se da como una prueba de que el ligante (DPPZ) se intercala entre las bases del ADN.

En el caso de complejos de Ru(II) con ligantes tridentados como el [Ru(bzimpi)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> la interacción con el ADN modifica la transición  $\pi-\pi^*$  del complejo al incrementar la concentración de ADN.<sup>(4)</sup>

Se sabe que tanto el apilamiento de las bases como los puentes de hidrógeno son cruciales para la estabilización de las hélices del ADN, Liang-Nian<sup>(3)</sup> utilizaron un ligante funcionalizado con un grupo capaz de formar puentes de hidrógeno lo cual incrementó la estabilidad del complejo al unirse al ADN en comparación con los complejos que no tenían el ligante funcionalizado.

En general se ha propuesto que los derivados de 1,10-fenantrolinas se intercalan al ADN, debido a que poseen una estructura plana la cual ayuda a que el complejo se apile entre las bases del ADN. La intercalación de moléculas planas heteroaromáticas entre las bases del ADN fue reconocida por primera vez por Lerman en 1961.<sup>(5)</sup>

El fenómeno de intercalación depende del tipo de doble hélice del ADN, las más comunes son la forma A y B que difieren en su grado de hidratación, de entre estas la forma mas común es la B que aparece en condiciones normales de salinidad.<sup>(5)</sup>

El complejo de [Ru(1,10-fen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> tiene una esfera de coordinación saturada, es un complejo estable, es decir inerte a la sustitución, por su carga positiva es soluble en agua, dicho complejo posee una estructura rígida, con isómeros ópticos, lo cual da la posibilidad de estudios enantioselectivos con ADN.<sup>(5)</sup>

---

Se ha demostrado que el complejo  $[Ru(1,10-fen)_3]^{2+}$  es luminiscente mostrando una fuerte TCLM en el estado excitado, la cual es perturbada por los cambios al intercalarse al ADN. La intercalación por lo general produce un incremento en la luminiscencia.<sup>(5)</sup>

La presencia de sustituyentes en la 1,10-fenantrolina como el 4,7-dimetil no dan intercalación pero el derivado 4,7-difenil se comporta de manera similar a la 1,10-fenantrolina, es decir se intercala. Esto se debe a que en la intercalación están presentes interacciones  $\pi-\pi$  entre los ligantes del complejo y las bases que constituyen al ADN, pero dichas interacciones entre moléculas aromáticas requieren de fuertes requerimientos geométricos como la coplanaridad en las moléculas para hacerse presentes.<sup>(6)</sup>

## 2.2. Complejos de pdto

En 1960 Goodwin y Lions<sup>(7)</sup> reportaron el diseño de ligantes tetradentados de cadena abierta para evaluar su modo de coordinación. Dentro del estudio de los diferentes modos de coordinación se introduce el concepto de quelatos "facultativos". Este término se refiere a la capacidad de los átomos donadores de reorganizarse espacialmente dependiendo de las demandas del centro metálico al que se coordinen.

Dentro de esta clase de ligantes un ejemplo de interés para la bioinorgánica es el 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano (pdto), (Fig.2.1) debido a su uso en la simulación de sitios activos de proteínas de cobre.<sup>(8)</sup>

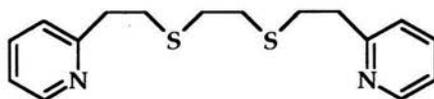


Figura 2.1. Estructura del 1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano. (pdto)

### 2.2.1. Complejos de [Cu(pdto)] y su interacción con ADN

La interacción de  $[\text{Cu}(\text{pdto})]^{2+}$  con ADN fue probada por Mahadevan, Palaniandavar<sup>(9)</sup>, los autores señalan que el  $[\text{Cu}(\text{pdto})]^{2+}$  es un cromóforo y por su geometría cuadrada permite una intercalación parcial de las piridinas del ligante con los pares de bases del ADN.

Además señalan que las moléculas pequeñas como  $[\text{Cu}(\text{pdto})]^{2+}$  se estabilizan para interactuar con el ADN mediante fuerzas débiles como apilamientos  $\pi$  entre los grupos heterocíclicos aromáticos y los pares de bases, fuerzas de van der Waals y puentes de hidrógeno a lo largo de toda la hélice de ADN y los complejos.

### 2.2.2. Complejos de Ru(II) con pdto y diversas 1,10-Fenantrolinas

Con la finalidad de obtener nuevos complejos que puedan funcionar como sondas en la detección de biomoléculas en el 2003 Ortiz-Frade y colaboradores<sup>(10)</sup> reportan la síntesis de complejos de tipo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{fen})]$ , fen= 1,10 fenantrolinas sustituidas (Fig 2.2). 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 ambos potenciales redox. Además se logró correlacionar los dos potenciales electroquímicos con el pKa de las fenantrolinas libres, las  $\lambda_{\text{max}}$  de la banda TCML, y los desplazamientos químicos de las fenantrolinas coordinadas.

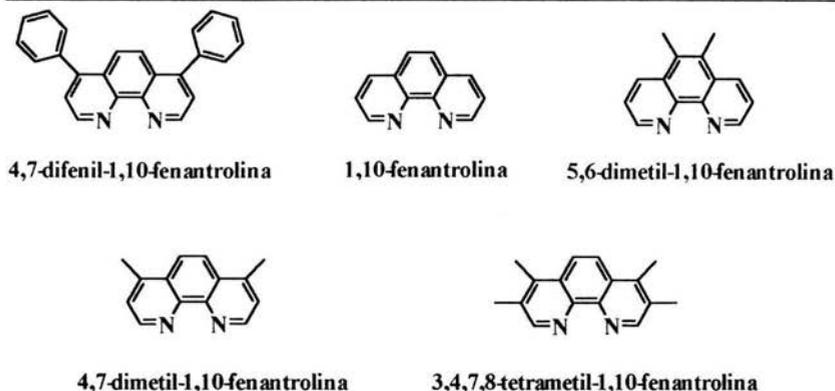


Figura 2.2. Estructura de las 1, 10 fenantrolinas sustituidas utilizadas para la síntesis de compuestos de Ru(II) y ptdo.

### 2.3. Técnicas espectroscópicas empleadas en el estudio de las interacciones de los complejos de Ru(II) y ligandos polipiridínicos con ADN

En general el estudio de las interacciones de los complejos de rutenio se hace por medio de técnicas como espectroscopía electrónica Uv-Visible o espectroscopía de fluorescencia, las cuales se describen a continuación.

#### 2.3.1. Espectroscopía Uv-visible

La espectroscopía electrónica Uv-visible se utiliza porque los complejos de rutenio con polipiridinas o con fenantrolinas presentan transiciones TCLM en la región del visible, dichas transiciones se modifican cuando el complejo interactúa con ADN.

La intercalación de una molécula de complejo en el ADN se caracteriza por importantes cambios en la absorbancia (hipocromismo), y un desplazamiento en la longitud de onda. En el caso del complejo  $[\text{Ru}(\text{bzimpi})_2]\text{Cl}_2$  Ganesan y Balachandran<sup>(4)</sup> señalan un 13% de

hipocromicidad en la banda en 498 nm asignada a la TCLM lo cual es atribuido a la interacción con ADN.

El complejo  $[\text{Ru}(\text{fen})_2(\text{dppz})]^{2+}$  presenta un 8% de hipocromicidad y la banda que aparece en 437 nm del complejo libre se recorre a 440 nm cuando el complejo interactúa con ADN.<sup>(2)</sup>

### 2.3.2. Espectroscopía de fluorescencia<sup>(1)</sup>

La fluorescencia se utiliza en la actualidad en áreas como el monitoreo ambiental, química clínica, secuencias de ADN, y análisis genético, debido a su sensibilidad en la detección.

Cuando una molécula absorbe radiación electromagnética de cierta longitud de onda, en el estado excitado la molécula puede experimentar distintos comportamientos, tener una reacción química, cambios en los modos de vibración con lo cual la energía se perderá en forma de calor, o puede presentar el fenómeno de luminiscencia.

La luminiscencia se define como la emisión de luz por cualquier sustancia desde los estados electrónicos excitados, la luminiscencia formalmente se divide en dos categorías fluorescencia y fosforescencia, dependiendo de la naturaleza del estado excitado.

La fluorescencia se presenta cuando la emisión de luz se lleva a cabo desde el estado excitado singulete, es decir el electrón en el estado excitado tiene un espín contrario al espín del segundo electrón en el estado basal, como consecuencia cuando el electrón regresa al estado basal la transición es permitida y ocurre con la emisión de un fotón. El tiempo de vida media de la fluorescencia es de 10 ns.

Algunas moléculas, particularmente aquellas con una estructura conjugada tienen la habilidad de irradiar desde un estado electrónico que

---

es intermedio entre el estado basal y el estado de fluorescencia, este tipo de luminiscencia se le llama fosforescencia.

La fosforescencia se presenta cuando la emisión de luz se lleva a cabo desde el estado excitado triplete, es decir el electrón en el estado excitado tiene el mismo espín al espín del electrón en el estado basal. Las transiciones al estado basal son prohibidas y la emisión se hace mas lenta, los tiempos de vida media son entre milisegundos y segundos.

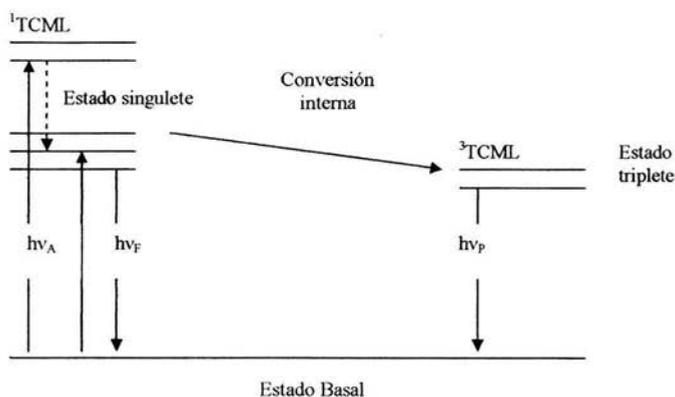


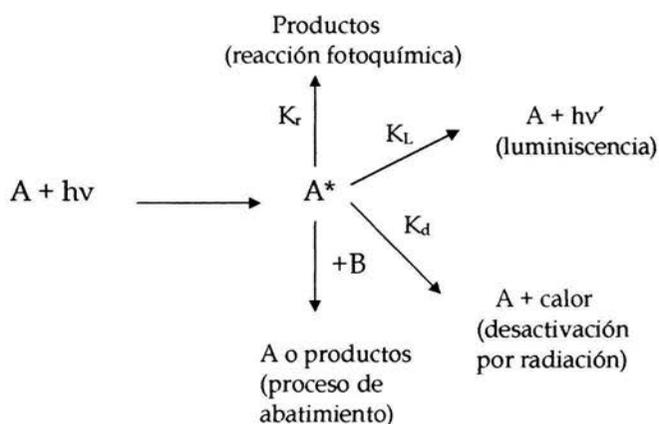
Figura 2.3. Diagrama de Jablonski para la absorción y emisión de luz.

Los complejos de metales de transición presentan estados singlete-triplete mezclados, por ello es mas común referirse al fenómeno como luminiscencia.

Si examinamos el diagrama de Jablonski (Fig.2.3) podemos ver que la energía de la emisión ( $h\nu_P$ ) es menor a la energía de la absorción ( $h\nu_A$ ), la fluorescencia ocurre a menores energías o mayores longitudes de onda, a este fenómeno se le llama el desplazamiento de Stoke.

Una de las moléculas mas estudiadas para los complejos de rutenio es  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ , debido a su estabilidad química, sus propiedades redox, su luminiscencia y su tiempo de vida en el estado excitado.

Juris y Balzani<sup>(12)</sup> proponen para el complejo  $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ , que cuando una molécula absorbe un fotón el estado excitado resultante es de alta energía, por ello el regresar al estado basal puede ocurrir mediante diferentes vías: una reacción fotoquímica, emisión de luz (luminiscencia), que el exceso de energía se convierta en calor, o algún tipo de interacción con otras especies presentes en la solución. (Fig.2.4)



**Figura 2.4.** Representación esquemática de los procesos de desactivación en el estado excitado.

### 2.3.3. Proceso de abatimiento en la fluorescencia

El abatimiento en la fluorescencia se refiere a cualquier proceso que decrece la intensidad de la fluorescencia de una muestra. Una variedad de interacciones moleculares pueden resultar en dicho abatimiento. Estas incluyen reacciones en el estado excitado, rearrreglos moleculares, transferencias de energía, formación de complejos en el estado basal, y abatimiento por colisión.

El abatimiento en la fluorescencia ha sido extensamente estudiado como un fenómeno fundamental y como fuente de información en sistemas bioquímicos.

Existen una amplia variedad de sustancias que abaten la fluorescencia, una de las moléculas más estudiadas es el oxígeno molecular, también dentro de esta clasificación se encuentran las aminas tanto aromáticas como alifáticas, las bases púricas y pirimídicas.

Como ejemplo de dicho abatimiento tenemos que los cofactores de las enzimas frecuentemente presentan fluorescencia, NADH tiene un máximo de absorción en 340 nm y de emisión en 460 nm, en este caso el grupo que es responsable de la fluorescencia es el anillo de la nicotinamida en su forma reducida. En solución la fluorescencia de NADH es parcialmente abatida por colisiones o apilamiento con el anillo de la adenina.

El complejo  $[\text{Ru}(\text{bzimpi})_2]^{2+}$  presenta luminiscencia en agua pero al agregarle ADN el abatimiento en la fluorescencia se hace presente ya que en el estado excitado se transfiere un electrón de la base guanina del ADN al complejo.<sup>(4)</sup>

#### 2.3.4. Efectos del disolvente en los espectros de emisión

La polaridad del disolvente y el ambiente local tienen un profundo efecto en los espectros de emisión de los fluoróforos polares.

Fluoróforo es aquella sustancia que presenta el fenómeno de fluorescencia.

Generalmente los fluoróforos tienen un mayor momento dipolar en el estado excitado ( $\mu_E$ ) que en el estado basal ( $\mu_B$ ) (Fig.2.5), después de la excitación los momentos dipolares del disolvente se pueden reorientar o relajar alrededor de  $\mu_E$ , teniendo de esta manera una menor energía del

---

estado excitado, a medida que la polaridad del disolvente aumenta, este efecto se hace mayor, resultando en la emisión a menores longitudes de onda.

En general solo los fluoroforos que son polares muestran una larga sensibilidad a la polaridad del disolvente.

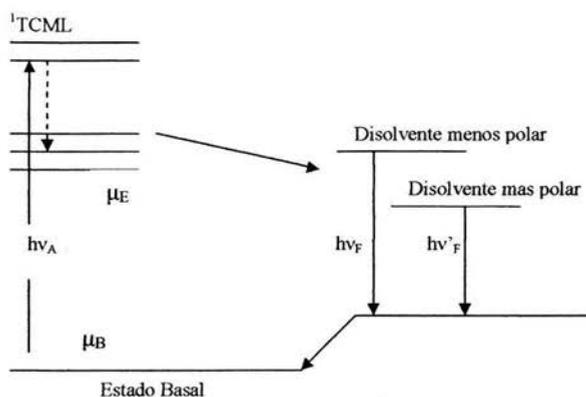


Figura 2.5. Diagrama de Jablonski con relajación del disolvente

La interpretación de cómo dependen los espectros de emisión del disolvente es un tema muy complejo, esto resulta dada la variedad de interacciones entre el disolvente y el fluoróforo.

Dichas interacciones pueden resultar en desplazamientos en la emisión (Desplazamiento de Stoke), estos desplazamientos muestran los cambios en el momento dipolar que ocurren después de la excitación.

Los momentos dipolares tendrán diferentes energías en disolventes de diferentes constantes dieléctricas. En general los efectos del disolvente ocurren cuando el fluoróforo se disuelve en cualquier disolvente y son independientes de las propiedades químicas tanto del fluoróforo como del disolvente.

En este trabajo se presenta el estudio espectroscópico para establecer el tipo de interacciones de los compuestos  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{N}-\text{N})]^{2+}$ , N-N = 1,10 fenantrolinas y derivados, con bases púricas y pirimídicas. Lo cual indicará si estos complejos podrán ser utilizados posteriormente como sondas en detección de ADN.

---

## 3. OBJETIVOS

### 3.1 Objetivo General

Estudiar la interacción de compuestos de  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{N-N})]^{2+}$  con las bases constituyentes de ADN.

### 3.2 Objetivos Particulares

- Probar por medio de espectroscopía Uv-visible la interacción entre los compuestos de  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{N-N})]^{2+}$  y bases púricas y pirimidicas.
  - Estudiar la interacción de los compuestos de  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{N-N})]^{2+}$  con las bases que presenten interacción en el estudio del punto anterior por medio de espectroscopía de fluorescencia.
-

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Espectroscopía Uv-vis de las bases púricas y pirimídicas

En la figura 4.1 se muestran los espectros de absorción de las cuatro bases: adenina, citosina, guanina, timina en concentración  $1 \times 10^{-4}$  M en metanol. Para todas las bases se observa un máximo de absorción en la región del ultravioleta, en 260 nm para adenina y la timina, en 268 nm para la citosina, en el caso de guanina la banda se encuentra en 277 nm, estos máximos de absorción corresponden a las transiciones del tipo ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) de las bases.<sup>(13)</sup>

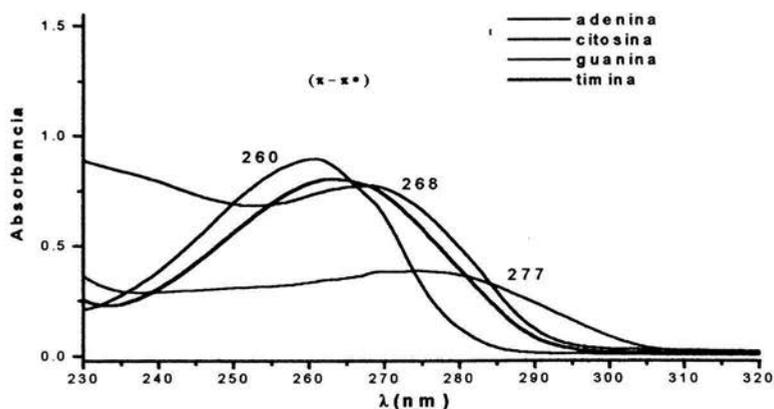


Figura 4.1 Espectros de absorción para adenina, citosina, guanina y timina  $1 \times 10^{-4}$  M en metanol.

### 4.1.2 Espectroscopía de emisión de las bases

Los espectros de emisión, empleando una  $\lambda$  de excitación de 300 nm, adquiridos para la adenina en diferentes concentraciones (Fig.4.2) presentan un máximo de emisión en 354 nm.

El valor de intensidad de emisión, para este máximo se incrementa conforme aumenta la concentración de adenina.

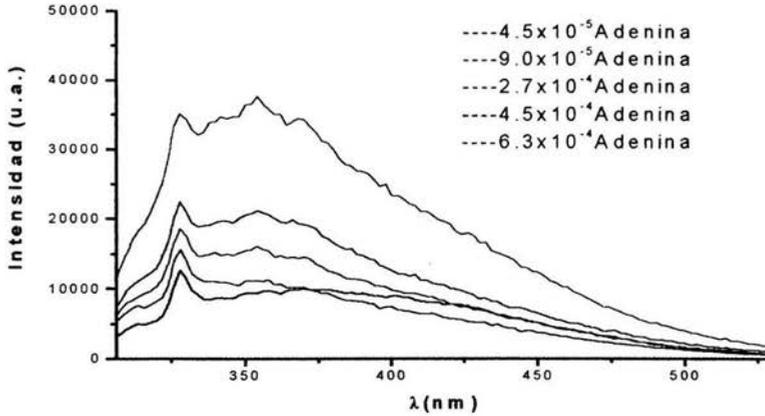


Figura 4.2. Espectro de emisión de la adenina a diferentes concentraciones en metanol,  $\lambda$  excitación 300 nm.

La gráfica de intensidad de emisión a 354 nm en función de la concentración de adenina (Fig 4.3) es una línea recta lo que nos habla de la dependencia lineal de la intensidad de emisión al incrementar la concentración de adenina.

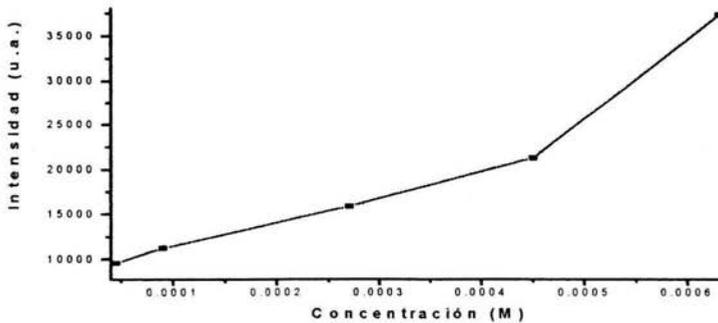


Figura 4.3. Gráfica de intensidad vs concentración de adenina en metanol, máximo de emisión en 354nm.

En la figura 4.2 se observa que la adenina presenta el fenómeno de fluorescencia en metanol, esto se debe a los apilamientos ( $\pi$ - $\pi$ ) entre las moléculas de adenina, ya que la adenina en agua no presenta fluorescencia<sup>(11)</sup>, al aumentar la concentración de adenina el fenómeno de apilamiento intermolecular entre adeninas se hace presente, ya que las interacciones intermoleculares entre bases púricas se presentan a partir de concentraciones  $9 \times 10^{-5} \text{ M}$ <sup>(14)</sup>.

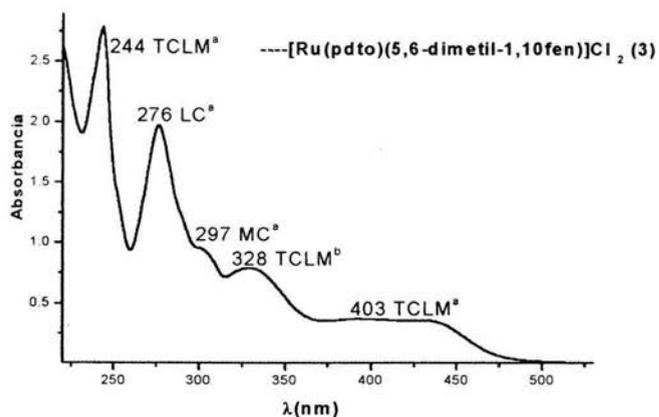
Además de que la interacción con el metanol mediante puentes de hidrógeno ayuda a estabilizar los apilamientos adenina-adenina a elevadas concentraciones.

#### 4.3. Espectroscopía electrónica Uv-vis de los complejos [Ru(pdto)(N-N)]Cl<sub>2</sub>

Los complejos del tipo [Ru(pdto)(N-N)]<sup>2+</sup> (Tabla 4.1) presentan espectros de absorción del tipo de [Ru(pdto)(5,6-dimetil-1,10-fen)]Cl<sub>2</sub> (3) (Fig.4.4). El espectro del complejo presenta cinco bandas, cuatro debidas a la coordinación con Ru(II) de la 5,6-dimetil-1,10 fenantrolina éstas son una banda en 244 nm debida a una TCML ( $d \rightarrow \pi^*$ ), una banda LC ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) en 276 nm, una banda MC ( $\sigma_M \rightarrow \pi^*_M$ ) en 297 nm y una banda TCML ( $d \rightarrow \pi^*$ ) en 403 nm. Se observa una sola banda debida a la coordinación con Ru(II) del pdto, esta aparece en 328 nm y se debe a una TCML ( $d \rightarrow \pi^*$ ).

Compuesto	
1	[Ru(pdto)(4,7-difenil-1,10-fen)]Cl <sub>2</sub>
2	[Ru(pdto)(1,10-fen)]Cl <sub>2</sub>
3	[Ru(pdto)(5,6,-dimetil-1,10-fen)]Cl <sub>2</sub>
4	[Ru(pdto)(4,7-dimetil-1,10-fen)]Cl <sub>2</sub>
5	[Ru(pdto)(3,4,7,8-tetrametil-1,10-fen)]Cl <sub>2</sub>

Tabla 4.1. Compuestos estudiados mediante espectroscopia Uv-vis



**Figura 4.4.** Espectro de absorción de  $[\text{Ru}(\text{pdto})(5,6\text{-dimetil-1,10-fen})]\text{Cl}_2$ ,  $1 \times 10^{-4}$  M en metanol. <sup>a</sup> Transiciones debidas a la fenantrolina coordinada. <sup>b</sup> Transiciones debidas al pdto.

	TCML <sup>a</sup> $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	LC <sup>b</sup> $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	LC <sup>a</sup> $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	MC <sup>a</sup> $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	TCML <sup>b</sup> $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	TCML <sup>a</sup> $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$
1	238	253	282	no	320	412
2	235	251	269	295	330	400
3	244	no	276	297	328	403
4	239	253	269	294	337	397
5	232	252	273	304	334	392

<sup>a</sup> Transiciones debidas a las fenantrolinas coordinadas, <sup>b</sup> transiciones debidas al pdto coordinado, no no se observa.

**Tabla 4.2.** Datos espectroscópicos en la región UV-Visible de los compuestos  $[\text{Ru}(\text{pdto})(n\text{-n})]\text{Cl}_2$  (1-5)

#### 4.4 .Espectroscopía de emisión de los complejos [Ru(pdto)(N-N)] Cl<sub>2</sub>

El espectro de emisión del complejo [Ru(pdto)(4,7-dimetil-1,10-fen)] Cl<sub>2</sub> (**4**) en concentración  $3.6 \times 10^{-5}$  M con una  $\lambda$  de excitación de 300 nm (Fig. 4.5) presenta dos máximos de emisión uno en 328 nm atribuido al metanol y otro en 363 nm dado por las bandas de TCLM<sup>(14)</sup> del pdto.

La intensidad del máximo en 363 nm sugiere que el complejo no presenta luminiscencia en metanol a una concentración de  $3.6 \times 10^{-5}$  M, este mismo comportamiento lo presentan los complejos **1,2** y **5**.

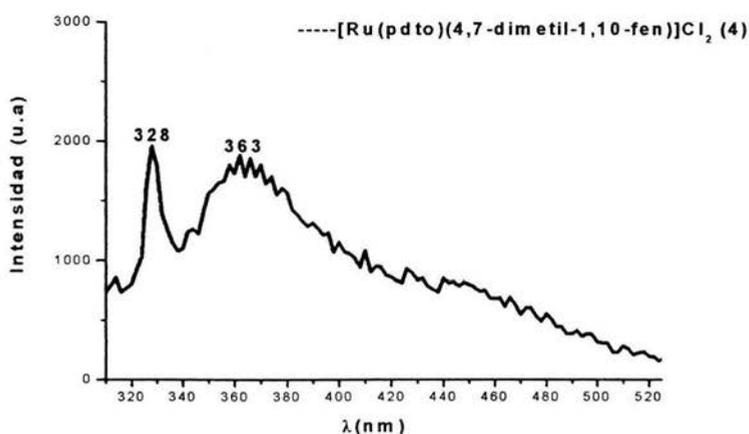


Figura 4.5. Espectro de emisión del compuesto [Ru(pdto)(4,7-dimetil-1,10-fen)] Cl<sub>2</sub>  $3.6 \times 10^{-5}$  M en metanol.

En cambio el espectro de emisión del compuesto [Ru(pdto)(5,6-dimetil-1,10-fen)]Cl<sub>2</sub> (**3**) en una concentración  $3.6 \times 10^{-5}$  M en metanol con una  $\lambda$  de excitación de 300 nm presenta 2 máximos uno en 328 nm debida al metanol y otro en 367 nm dada por una TCML del pdto al coordinarse con el Ru(II) (Fig.4.6). Pero la intensidad del máximo en 367 nm de (**3**) es 7.5 veces mayor que la intensidad del máximo en el caso de

(4) por lo que se considera que (3) presenta el fenómeno de luminiscencia en metanol.

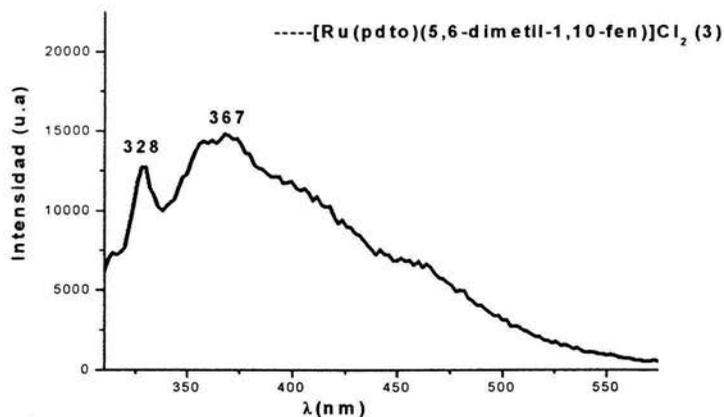


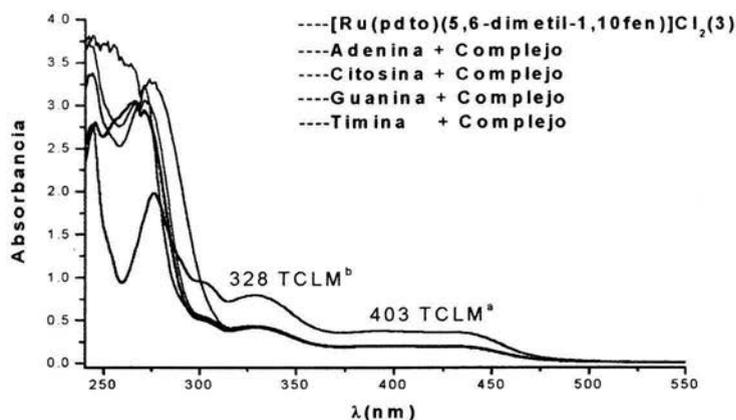
Figura 4.6. Espectro de emisión del compuesto  $[\text{Ru}(\text{pdto})(5,6\text{-dimetil-1,10-fen})]\text{Cl}_2$   $3.6 \times 10^{-5}$  M en metanol

#### 4.5. Estudio espectroscópico de la interacción de los complejos

##### $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{N-N})]\text{Cl}_2$ y bases púricas y pirimidicas mediante Uv-vis

Los espectros electrónicos de los complejos 1,2,4 al mezclarlos con las cuatro bases adenina, citosina, guanina y timina dan como resultados espectros electrónicos del tipo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(5,6\text{-dimetil-1,10-fen})]\text{Cl}_2$  (3) al mezclarlo con las cuatro bases por separado. Las 5 bandas del complejo libre desaparecen dando lugar a tres bandas una en 276 nm, otra en 328 nm y la última en 403 nm. En general se ve que la banda en 276 nm aumenta su anchura y su intensidad debido a que algunas transiciones del complejo como las de las bases se encuentran en la región del ultravioleta. La banda del complejo situada en 328 nm disminuye su absorbancia al agregarle la base ya sea púrica o pirimidica disminuye de 0.7 a 0.4, sin importar que base sea, esta banda corresponde a TCML dada por la coordinación del Ru(II) con el pdto. La banda que esta en

403 nm también disminuye su absorbancia de 0.4 a 0.2, dicha banda es una TCML por la coordinación del Ru(II) con la fenantrolina.



**Figura 4.7.** Espectros de absorción para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(5,6\text{-dimetil-1,10fen})]\text{Cl}_2(3)$   $10^{-4}$  M en metanol con las distintas bases púricas y pirimídicas  $1 \times 10^{-4}$  M en metanol. <sup>a</sup> Transiciones debidas a la fenantrolina coordinada. <sup>b</sup> Transiciones debidas al pdto.

En la **tabla 4.3** se muestran los cambios de absorbancia para las bandas que corresponden a las TCML tanto de las fenantrolinas como del pdto de los distintos compuestos de Ru (II), ya que al igual que en el caso anterior son las únicas que se distinguen por estar en la región del visible.

Compuesto	TCLM <sup>b</sup> (Absorbancia)	TCLM <sup>a</sup> (Absorbancia)
1	0.73-0.42	0.47-0.23
2	0.9-0.45	0.48-0.21
3	0.7-0.4	0.4-0.2
4	0.77-0.48	0.51-0.26

<sup>a</sup> Transiciones debidas a las fenantrolinas coordinadas, <sup>b</sup> transiciones debidas al pdto coordinado.

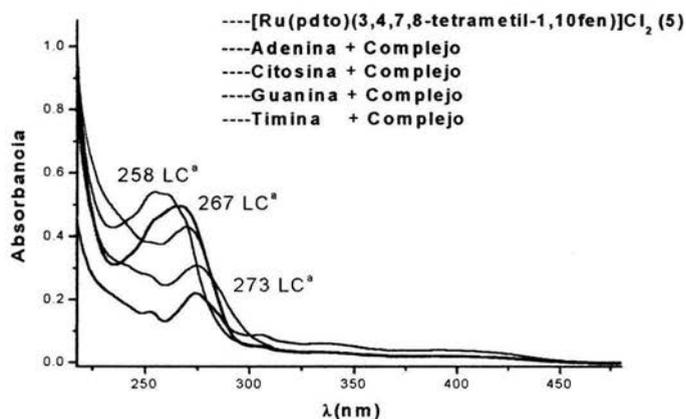
**Tabla 4.3.** Cambios de absorbancia de los compuestos  $[\text{Ru}(\text{pdto})(n\text{-n})]\text{Cl}_2(1\text{-4})$

Para todos los complejos en presencia de bases púricas o pirimídicas ambas bandas TCLM disminuyen en intensidad, por lo cual sugerimos que el complejo cede densidad electrónica ya que la intensidad de la transferencia en ambos casos disminuye. Este tipo de comportamiento se debe a fenómenos de apilamiento entre las bases y el complejo interacciones del tipo ( $\pi$ - $\pi$ ) entre los ligantes (pdto y fenantrolinas) con las bases<sup>(4)</sup>.

Para el compuesto (5) el espectro electrónico en presencia de las bases difiere a los casos anteriores (Fig. 4.8.) ya que se ven tres bandas en lugar de seis, las TCLM tanto de la fenantrolina como del pdto en 392 nm y 334 nm respectivamente no sufren cambios significativos de absorbancia. Pero la banda en 273 nm dada por la interacción LC de la fenantrolina ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) presenta cambios de distinta magnitud, el mayor corrimiento en la banda se da con la adenina ya que en presencia de ésta la banda se desplaza hasta 255 nm, es decir se va a mayor energía con un incremento en la absorbancia de 0.2 a 0.55, para el caso de la timina la banda se recorre hasta 265 nm con un incremento de absorbancia de 0.2 a 0.48. Para la citosina la banda aparece en 273 nm lo que no se considera un corrimiento en la banda y el cambio de absorbancia va desde 0.2 hasta 0.42, y para la guanina la banda aparece en 273 nm con una absorbancia de 0.3.

El tipo de interacción en este caso es ( $\pi$ - $\pi$ ) entre el ligante fenantrolina con las bases<sup>(4)</sup>. Ya que los corrimientos en las bandas como los cambios en la absorbancia aparecen en la región que corresponde a una LC ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) de la fenantrolina. Una medida de que ha aumentado la magnitud de la interacción del complejo con las bases es el desplazamiento de la banda a mayores energías<sup>(15)</sup>, ya que la transición ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) de la fenantrolina en el complejo requiere de mas energía porque

los electrones que ocupan el orbital  $\pi$  de la fenantrolina están interactuando con los electrones  $\pi$  de la adenina haciendo que la promoción al estado excitado  $\pi^*$  de la fenantrolina se haga mas difícil y por lo tanto requiera de mas energía.



**Figura 4.8.** Espectros de absorción para el complejo  $[\text{Ru}(\text{pdto})(3,4,7,8\text{-tetrametil-1,10fen})\text{Cl}_2] \times 10^{-4}$  M en metanol con las distintas bases purínicas y pirimidínicas  $1 \times 10^{-4}$  M en metanol. \* Transiciones debidas a la fenantrolina coordinada.

#### 4.6. Estudio espectroscópico de la interacción de los complejos [Ru(pdto)(N-N)] Cl<sub>2</sub> y bases púricas y pirimídicas mediante espectroscopía de emisión

Como se demostró en la sección 4.4. la adenina en diferentes concentraciones en metanol presenta el fenómeno de fluorescencia mientras que los complejos 1,2,4,5 en concentración  $3.6 \times 10^{-5}$  M en metanol no presentan el fenómeno de luminiscencia. Al mezclar los complejos 1,2,4,5 con adenina en diferentes concentraciones y tomar los espectros a una  $\lambda$  de excitación de 300 nm los espectros de emisión obtenidos son del tipo [Ru(pdto)(1,10-fen)]Cl<sub>2</sub> (2) (Fig.4.9). En esta figura se observan cuatro espectros de emisión uno el de la adenina  $6.3 \times 10^{-4}$  M en metanol, el [Ru(pdto)(1,10-fen)]Cl<sub>2</sub>  $3.6 \times 10^{-5}$  M en metanol, la mezcla del complejo  $3.6 \times 10^{-5}$  M más la adenina  $6.3 \times 10^{-4}$  M en metanol y el espectro del metanol. Podemos ver que la fluorescencia debida a la adenina en la mezcla complejo mas adenina se abate. Este espectro muestra a la adenina en una sola concentración  $6.3 \times 10^{-4}$  M pero si adicionamos distintas concentraciones de adenina, y graficamos intensidad de emisión a 354 nm vs la concentración de adenina (Fig. 4.10) se observan tres líneas: una es la adenina disuelta en metanol, otra es el metanol solo y la tercera es el compuesto con adenina en metanol, en todas las concentraciones la adenina no presenta fluorescencia al entrar en contacto con el complejo en metanol en este caso el comportamiento no es lineal con respecto a la concentración de adenina. Esto se atribuye a que el complejo rompe las interacciones intermoleculares entre adenina y adenina y metanol-adenina ( $\pi$ - $\pi^*$ , puentes de hidrógeno) y forma nuevas interacciones entre la adenina y el complejo.

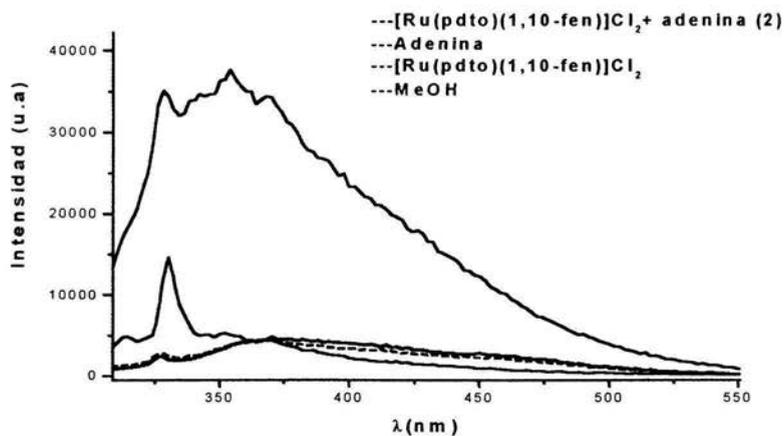


Figura 4.9. Espectro de emisión de [Ru(pdto)(1,10-fen)]Cl<sub>2</sub> 3.6 × 10<sup>-5</sup> M, adenina 6.3 × 10<sup>-4</sup> M en metanol.

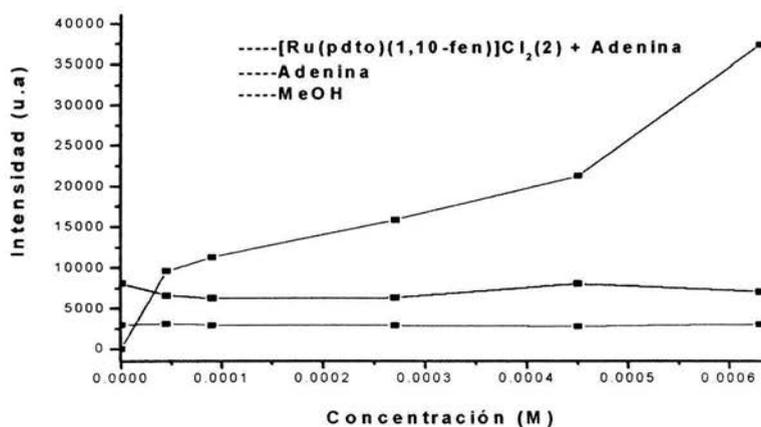


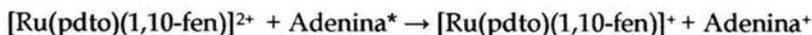
Figura 4.10. Intensidad vs concentración de adenina, [Ru(pdto)(1,10-fen)]Cl<sub>2</sub> 3.6 × 10<sup>-5</sup> M en metanol a una longitud de onda de excitación de 300 nm y de emisión en 354 nm.

El abatimiento en la fluorescencia de la adenina puede ser explicado en términos de la capacidad para aceptar electrones de los

compuestos de  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{N-N})]^{2+}$  en el estado excitado o en el estado basal como ha sido descrito para el complejo  $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ (13).

Por ello se puede decir que los complejos  $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{N-N})]^{2+}$  ya sea en el estado excitado o en el estado basal son aceptores de electrones, esto se puede correlacionar con los potenciales de óxido-reducción del Ru (II) (Tabla 4.2) en presencia de las fenantrolinas reportados por Ortiz Frade(10).

Al oxidarse una molécula de adenina(16) la nueva especie ya no puede interactuar con el metanol ni con las demás moléculas de adenina de la misma manera por lo que la fluorescencia debida a los apilamientos  $\pi$ - $\pi$  desaparece en presencia de los complejos 1,2,4,5 en metanol.



Compuesto	$E_{1/2}(\text{phen}/\text{phen}^-)$ vs $\text{Fc}^+/\text{Fc}(\text{V})$	$E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}})$ vs $\text{Fc}^+/\text{Fc}(\text{V})$
(1)	-1.644	1.042
(2)	-1.689	1.037
(4)	-1.805	1.020
(5)	-1.911	0.997

Tabla 4.2. Potenciales de oxidación de los complejos de Ru(II) y de reducción de las fenantrolinas(9).

A diferencia de todos los demás compuestos el  $[\text{Ru}(\text{pdto})(5,6\text{-dimetil-1,10 fenantrolina})]$  (3)  $3.6 \times 10^{-5}$  M en metanol presenta luminiscencia, al agregarle adenina la luminiscencia de ambos se incrementa (Fig.4.11) esto se debe a que el compuesto interactúa con la

adenina en el estado excitado, esta interacción es del tipo  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos de las fenantrolinas y los de la adenina haciendo que para ambos la densidad electrónica se vea favorecida dando como resultado un aumento en la luminiscencia. Tanto la capacidad de la adenina para formar apilamientos mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$ , como el elevado potencial de oxidación de (3) (1.050V)<sup>(10)</sup> hacen que los apilamientos entre la adenina y el compuesto se vean favorecidos evitando de este modo el abatimiento en la luminiscencia.

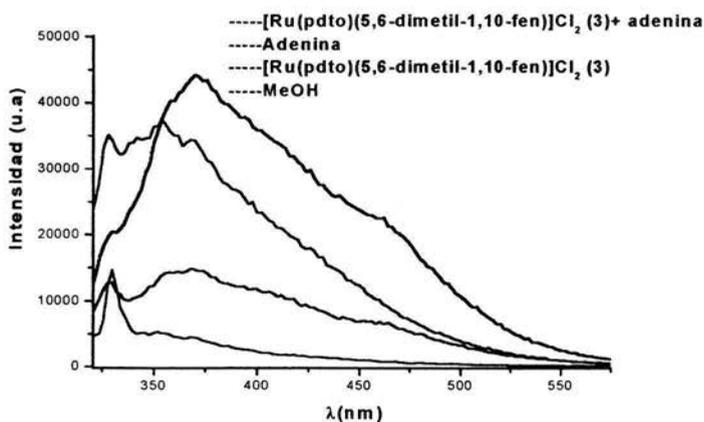
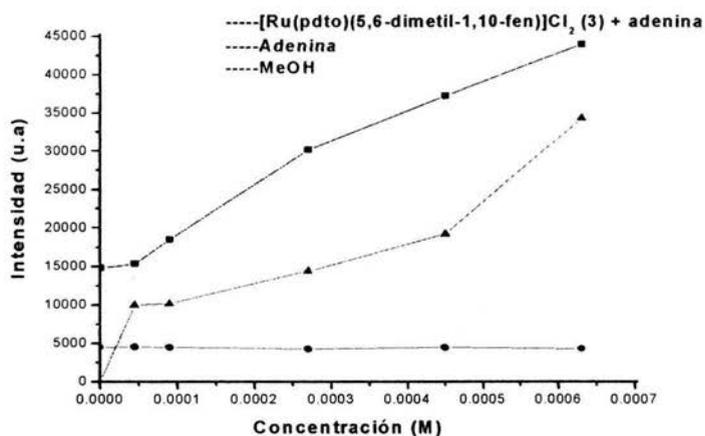


Figura 4.11 Espectro de emisión de  $[\text{Ru}(\text{pdto})(5,6\text{-dimetil-1,10-fen})\text{Cl}_2]$   $3.6 \times 10^{-5}$  M y adenina  $6.3 \times 10^{-4}$  M en Metanol.

Si graficamos la intensidad de la emisión vs la concentración de adenina a una longitud de onda de 354 nm (Fig.4.12) lo que tenemos en este caso es que el comportamiento de la intensidad de la emisión a diferentes concentraciones de adenina es lineal con respecto a la concentración de adenina, lo que da evidencia de que a mayor cantidad de moléculas de adenina presentes en la disolución los apilamientos

serán mayores lo que refleja la interacción  $\pi$ - $\pi$  de la adenina con los anillos de las fenantrolinas.



**Figura 4.12.** Intensidad vs concentración de adenina,  $[\text{Ru}(\text{pdto})(5,6\text{-dimetil-1,10-fen})\text{Cl}_2]$   $3.6 \times 10^{-5}$  M en metanol a una longitud de onda de excitación de 300 nm y de emisión en 354 nm.

## 4. CONCLUSIONES

- Se estudio la interacción de bases tanto púricas y pirimídicas con los complejos de Ru(II), resultando que solo el [Ru(pdto)(3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina)] presenta interacciones de mayor magnitud del tipo  $\pi$ - $\pi$  con adenina y timina, por ello lo podemos clasificar como complejo selectivo a adenina y a timina.
  - Los otros complejos con diferentes fenantrolinas (1), (2), (3), (4) presentan interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$  con las cuatro bases pero dicha interacción es de la misma magnitud por ello los podemos clasificar como complejos no selectivos a las bases.
  - Se encontró que la adenina en metanol presenta el fenómeno de fluorescencia al excitar al sistema en 300 nm, arrojando un comportamiento lineal en la emisión al incrementar la concentración de adenina. Esto se debe a fenómenos de apilamiento intermolecular entre las moléculas de adenina y a puentes de hidrógeno entre la adenina y el metanol.
  - En los espectros de emisión se observan dos comportamientos el primero es que se apaga la emisión de la adenina por los complejos (1), (2), (4), (5) debido a la formación de nuevas especies en la disolución que rompen las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre moléculas de adenina, lo cual hace que dichos complejos puedan actuar como switch molecular ya que hay un cambio en la emisión de luz por parte de la adenina que se puede monitorear fácilmente y el segundo que solo sucede con el complejo (3) donde se aumenta la emisión tanto de la adenina como la del complejo, debido a interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$  entre la adenina y el complejo por ello permite utilizar al complejo (3) como fotosensor.
-

## 6. PARTE EXPERIMENTAL

### 6.1 Reactivos:

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

Cloruro de rutenio (III) trihidratado	Aldrich
Trifenilfosfina 99%	Aldrich
1,10 fenantrolina	Sigma
5,6-dimetil-1,10-fenantrolina 99%	Aldrich
4,7-dimetil-1,10-fenantrolina 98%	Aldrich
3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina 99+ %	Aldrich
4,7-difenil-1,10-fenantrolina 97%	Aldrich
Adenina 99%	Aldrich
Citosina 99%	Aldrich
Guanina 98%	Aldrich
Timina 99%	Aldrich
Hidróxido de potasio	Aldrich
2-vinilpiridina 97 %	Aldrich
Etilenditiol 90+ %,	Aldrich
Alumina neutra activada 150 mesh	Aldrich
Metanol R.A. 99.9%	J. T. Baker
Éter etílico anhidro R.A 99.9%	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>(7)</sup>. Se destilan 76 mL. (0.7000 mol) de 2-vinilpiridina en línea de vacío para separarla del 4-terbutilcatecol. A la 2-vinilpiridina destilada se le añaden 30 mL (0.3500 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 recristalizado 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.

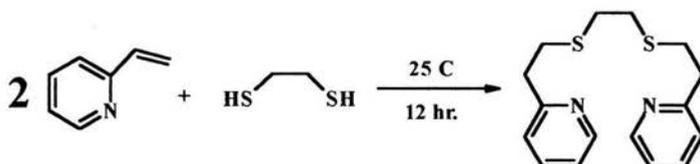


Figura 6.1. Reacción de adición para la síntesis del ligante pdto.

### 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>(17)</sup> utilizando un exceso de trifenilfosfina (PΦ<sub>3</sub>). 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 g. (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>(10)</sup> y colaboradores. Se disuelven en 25 mL de metanol 0.3405 g. (1 mmol) de pdto, y se le adiciona una suspensión hecha con 0.9587 g. (1 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.

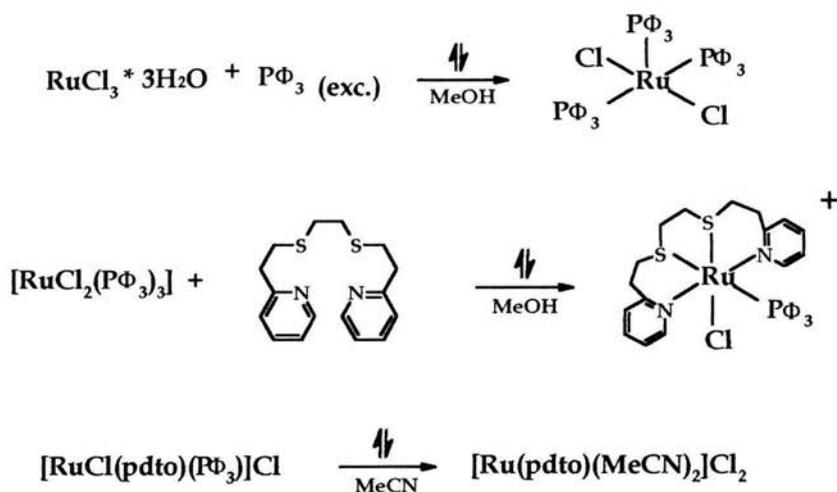


Figura 6.2. Esquema general de las reacciones de síntesis de materias primas de Ru (II).

### 6.2.3. Síntesis del Cloruro de (1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano)

#### (1,10-fenantrolina)rutenio(II), $[\text{Ru}(\text{pdto})(1,10\text{fen})]\text{Cl}_2$

La síntesis de este complejo se realiza de acuerdo a la metodología descrita por Ortiz-Frade<sup>(9)</sup> y colaboradores.

Se disuelven 0.0738 g. (0.1 mmol) de  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$  en 50 mL de metanol. Posteriormente se añaden 0.02g (0.1 mmol) de 1,10-fenantrolina. 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 naranja es lavado varias veces con éter etílico frío. La purificación se lleva a cabo en cámara de difusión disolviendo el complejo en metanol y precipitándolo con éter. El rendimiento fue del 94%. Análisis elemental encontrado/calculado: %C= 45.6/45.2, %H= 5.1/5.1, %N= 7.5/7.5, %S= 8.6/8.5.

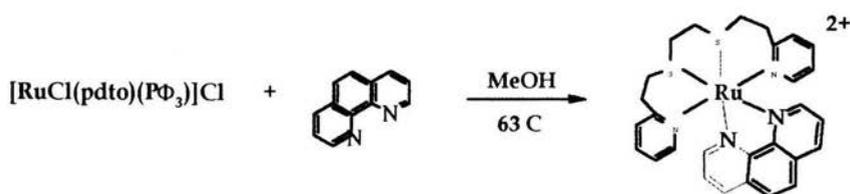


Figura 6.3. Reacción de sustitución para la síntesis de compuestos de coordinación de Rutenio (II) y ligante (1,10 fenantrolina).

#### 6.2.4. Síntesis del Cloruro de (1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano)

##### (R-1,10-fenantrolina)rutenio(II), $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{R-1,10-fen})]\text{Cl}_2$

La síntesis de estos complejos se realiza de acuerdo a la metodología descrita por Ortíz-Frade<sup>(10)</sup> y colaboradores.

Se disuelven 0.0738 g. (0.1 mmol) de  $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$  en 50 mL de metanol. Posteriormente se añaden 0.02g (0.1 mmol) de R-1,10 fenantrolina. La mezcla se calienta a reflujo durante 3 hr. bajo agitación constante. Se concentra la disolución para precipitar el producto con éter etílico (Fig. 6.4). El polvo naranja es lavado varias veces con éter etílico frío. La purificación se lleva a cabo en cámara de difusión disolviendo el complejo en metanol y precipitándolo con éter. Los rendimientos y análisis elementales de las distintas fenantrolinas se muestran en la tabla 6.1.

R	Rendimiento %	%C*	%N*	%H*	%S*
5,6,-dimetil	65	46.4/46.0	7.2/7.2	5.5/5.3	8.3/8.5
4,7-dimetil	70	45.6/45.2	7.5/7.5	5.1/5.1	8.6/8.5
3,4,7,8tetrametil	91	49/49.1	7.1/7	5.7/5.6	8.2/8.1
4,7-difenil	75	54.5/54.8	6.4/6.3	4.9/4.9	7.3/7.4

\*encontrado/calculado

Tabla 6.1. Distintas fenantrolinas rendimiento y análisis elemental.

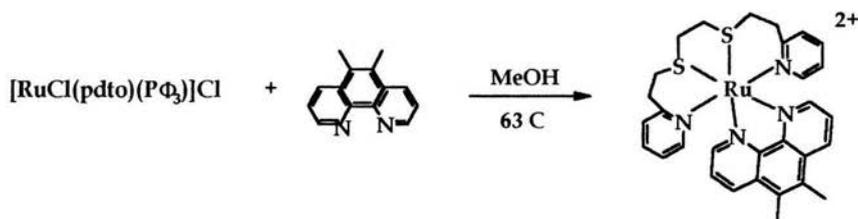


Figura 6.4. Reacción de sustitución para la síntesis de compuestos de coordinación de Rutenio (II) y ligante (5,6-dimetil-1,10 fenantrolina).

## 6.3. Caracterización

### 6.3.1. Espectroscopía 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 cm<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos concuerdan con los obtenidos por Ortiz Frade y colaboradores<sup>(12)</sup>.

### 6.3.2. 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.

## 6.4 Mediciones Físicas

### 6.4.1. Espectroscopía 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 ventana espectral es de 190 a 820 nm.

#### **6.4.1.1. Espectros de absorción**

Los compuestos de rutenio (II) fueron adquiridos en una concentración de  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  en metanol. Para el estudio de interacciones con las bases en la celda de cuarzo se adicionó 2 ml del complejo de Ru (II)  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ , 2 ml de bases púricas y pirimídicas en concentración  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

#### **6.4.2. Espectroscopía de fluorescencia**

Los espectros de emisión fueron obtenidos en un espectrofluorómetro Fluoromax, Spex.

Se prepararon soluciones en metanol partiendo de un stock de adenina  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ , se midieron cinco concentraciones distintas de adenina (**Tabla 2**), los espectros de emisión de los distintos complejos de rutenio fueron adquiridos a una concentración de  $4.5 \times 10^{-4} \text{ M}$  en metanol. Se midieron los espectros de emisión excitando en 300 nm, esta longitud de onda de excitación se selecciono con base en el espectro de absorción de los complejos de rutenio. Las soluciones que se midieron para la interacción de los complejos con adenina se prepararon agregando en todos los casos 2 mL del complejo de rutenio y diferentes concentraciones de adenina (**Tabla 2**) a un matraz aforado de 10 mL dando como concentraciones finales:

---

---

Matraz	Concentración de complejo de rutenio (M)	Concentración de adenina (M)
I	$3.6 \times 10^{-5}$	-----
II	$3.6 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-5}$
III	$3.6 \times 10^{-5}$	$9.0 \times 10^{-5}$
IV	$3.6 \times 10^{-5}$	$2.7 \times 10^{-4}$
V	$3.6 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-4}$
VI	$3.6 \times 10^{-5}$	$6.3 \times 10^{-4}$

**Tabla 2.** Concentración final de complejo de rutenio y adenina empleada en el estudio de emisión.

---

- 
1. Moucheron, C., *Journal of Biochemistry and Photobiology*, (1997), B: *Biology* 40, 91-106.
  2. Xiong, Y., Nian, J., *Coordination Chemistry Reviews*, (1999), 185:186, 711-733.
  3. Liang-Nian Ji, Jin-Gan Liu, *Journal of Inorganic Biochemistry*, (1999), 73, 117-122.
  4. Ganesan, V., Unni, B., *Journal of Inorganic Biochemistry*, (2002), 91, 405-412.
  5. Sammes, P., Yahioğlu, G., *Chemical Society Reviews*, (1994), 23, 327-334.
  6. Hunter, C., Sanders, K., *Journal of the American Chemical Society*, (1990), 112, 5525-5534.
  7. Goodwin, H.A., Lions, F. *Journal of the American Chemical Society*, (1960), 82, 5013-5022.
  8. Sakaguchi, U., Addison, A., *Journal of Chemical Society*, (1979), 50, 600-608.
  9. Palaniandavar, M. Mahandevan, S. *Inorgánica Chimica Acta*, (1997), 254:2, 291-302.
  10. Ortiz Frade, L.A., Ruiz-Ramirez, L., *Inorganic Chemistry*, (2003), 42:6, 1825-1834.
  11. Lakowicz, J., *Principles of fluorescence spectroscopy*, (1999), 1-4.
  12. Juris, A., Balzani, V., *Coordination Chemistry Reviews*, (1988), 84, 85-277.
  13. Huheey, J., *Química Inorgánica*, (1997), 450
  14. Browne, D., Eisinger, J., *Journal of the American Chemical Society*, (1968), 90, 7302-7323
  15. Ribas, J., *Química de Coordinación*, (2000), 553-575
  16. Seidel, C., *Journal of Physics Chemistry*, (1996), 100, 5541-5553
-

17. Stephenson TA, Wilkinson JG, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, (1996), 28:945-956.

---