



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

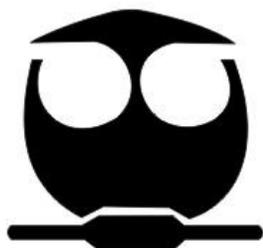
**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALOCICLOS  
DE RUTENIO (II) Y (III) SOLUBLES EN AGUA  
PARA APLICACIONES EN BIOELECTROCATALISIS.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**OMAR CARLOS GARCÍA PADILLA**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

PRESIDENTE  
VOCAL  
SECRETARIO  
PRIMER SUPLENTE  
SEGUNDO SUPLENTE

Dr. Jesús Gracia Mora  
Dr. Marcos Flores Álamo  
Dr. Ronan Marie Le Lagadec  
Dr. David Morales Morales  
Dr. Mónica Moya Cabrera

ASESOR

---

Ronan Marie Le Lagadec.

SUSTENTANTE

---

García Padilla Omar Carlos.

## **AGRADECIMIENTOS.**

Al Dr. Ronan Marie Le Lagadec por su paciencia, tiempo dedicado y por compartir sus conocimientos.

A los miembros del jurado por la revisión del manuscrito y comentarios

A Ricardo Cerón Camacho por sus asesorías, caracterización de los complejos y tiempo dedicado, así como su paciencia.

A Noel Espinosa Jalapa por su colaboración en la caracterización de los complejos.

A la U.N.A.M.

## **AGRADECIMIENTOS.**

**A mis padres por todo el apoyo recibido hasta la fecha, a mi hermano por su paciencia, a Sheila Cervantes Rocha por su apoyo y conocimientos compartidos, a Cuauhtemoc Vertiz Sánchez y Mariano Cárdenas por su apoyo, a Erwin León Méndez por sus consejos y a todos los amigos de la generación X.**

## INDICE

### I. INTRODUCCIÓN.

### II. ANTECEDENTES.

- 2.1 Generalidades del rutenio.
- 2.2 Biosensor.
- 2.3 Propiedades y características de los mediadores.
- 2.4 Complejos de rutenio como mediadores en la transferencia asistida de electrones con glucosa oxidasa.
- 2.5 Complejo  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  como precursor.
- 2.6 Reacción de activación del enlace C-H.
- 2.7 Complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  como precursor.
- 2.8 Complejos  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Bpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  y  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  como punto de partida para la síntesis de complejos ciclometalados de rutenio (II) y (III) solubles en agua.

### III. OBJETIVOS

### IV. PARTE EXPERIMENTAL

- 4.1 Reactivos y disolventes.
- 4.2 Caracterización espectroscópica.
- 4.3 Diagrama general de síntesis.
- 4.4 Descripción de una línea doble de vacío/gas inerte.
- 4.5 Generalidades del material de trabajo y técnicas empleadas en la línea doble de vacío.
- 4.6 Síntesis de precursores.

- 4.7 Técnica general para las reacciones con y sin *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio.
- 4.8 Reacciones y cantidades propuestas para la obtención del complejo ciclometalado de rutenio(II) soluble en agua.
- 4.9 Otras propuestas para la obtención del complejo soluble en agua.
- 4.10 Técnicas empleadas para la oxidación a rutenio(III) utilizando el complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$  de rutenio(II).

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

- 5.1 Posibles estructuras del complejo soluble en agua que se desea obtener a partir del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  con y sin *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio
- 5.2 Reacciones con *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio con complejos ciclometalados de rutenio(II).
- 5.3 Reacciones sin *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio con complejos ciclometalados de rutenio(II).
- 5.4 Irradiación del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ .
- 5.5 Otras propuestas para la obtención del complejo soluble en agua.
- 5.6 Oxidación a rutenio(III) del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$

## VI. CONCLUSIONES.

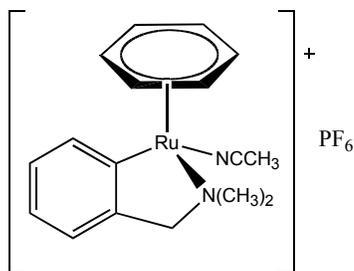
## VII. BIBLIOGRAFÍA.

## I. INTRODUCCIÓN.

Los complejos ciclometalados de metales de transición han mostrado ser prometedores en varios campos de la química como en la síntesis orgánica, catálisis, química bioinorgánica y diseño de nuevos materiales como cristales líquidos.<sup>(1)</sup>

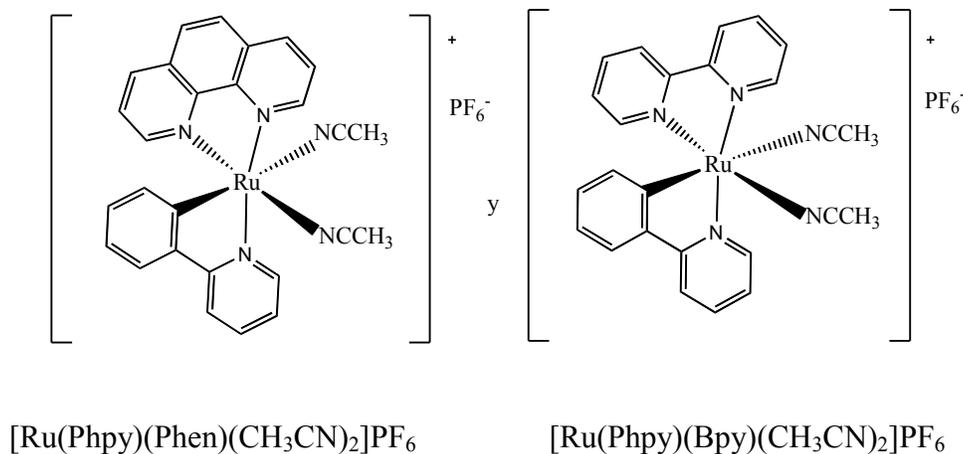
Se ha demostrado que los metalociclos de rutenio tienen una actividad muy alta en la transferencia de electrones con oxidoreductasas,<sup>(2)</sup> lo cual se requiere para el desarrollo de un biosensor amperométrico. Algunas características para que estos complejos ciclometalados sean posibles agentes redox es que puedan intercambiar electrones rápidamente con la enzima y que su potencial de regeneración sea independiente del pH. Otra característica de estos metalociclos es su potencial redox, el cual debe encontrarse en un intervalo de 0 a 300 mV.

En investigaciones recientes se han obtenido diversos complejos ciclometalados de rutenio(II) que cumplen estas características y que son formados a partir de arilpiridinas y del dímero de rutenio  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  vía activación del enlace C-H de la posición orto a la amina correspondiente como se muestra a continuación:



Para la generación del metalociclo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ , se realiza el proceso de adición del ligante fenilpiridina que presenta una vía de activación C-H similar a la etil-dimetil-bencil-amina, la cual es de interés para generar complejos con ligantes bidentados como la 2,2'-bipiridina y la 1,10'-fenantrolina dando lugar a la obtención de los complejos  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Bpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  y  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ , que serán utilizados como precursores para la obtención de rutenociclos solubles en agua.

Metalociclos utilizados como precursores:



Este trabajo es desarrollado debido a la problemática que presentan estos complejos ciclometalados de rutenio(II) al no ser solubles en agua, debido a que es necesario tenerlos en medio acuoso para evitar la descomposición de la enzima utilizada en un biosensor. Hasta el momento la actividad de los complejos de rutenio ha sido evaluada en una mezcla agua/acetonitrilo ( $\leq 5\%$ ), con el fin de solubilizar el mediador. Estas premisas han originado el desarrollo de diferentes rutas de síntesis para la obtención de un complejo funcional y estable en medio acuoso.

Otra propuesta de interés para mejorar la actividad de estos complejos dentro de un biosensor, es la oxidación de un complejo de rutenio(II) a rutenio(III), el cual es requerido para optimizar la transferencia de electrones entre el complejo ciclometalado y la enzima utilizada dentro de un biosensor, por lo que se llevarón a cabo diferentes reacciones con agentes oxidantes, tales como el bromo, peroxido de hidrogeno y oxígeno.

La caracterización de los productos obtenidos se realizó por medio de técnicas espectroscópicas como espectroscopia de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear de protón y fósforo (RMN- $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ ) y la espectrometría de masas (FAB $^+$ ).

### II. ANTECEDENTES.

#### 2.1 Generalidades del rutenio. <sup>(3)</sup>

El rutenio es un metal de transición que se encuentra en la familia VIII B de la tabla periódica y posee una configuración electrónica  $[\text{Kr}]4d^75s^1$

Los estados de oxidación representativos de este metal son el 0, +2 y +3. Los complejos de rutenio presentan diversas geometrías, la geometría más generalizada es la de los complejos con rutenio(II) la cual es octaédrica y posee propiedades como material diamagnético, mientras que los complejos de rutenio(III) poseen propiedades paramagnéticas con geometría octaédrica.

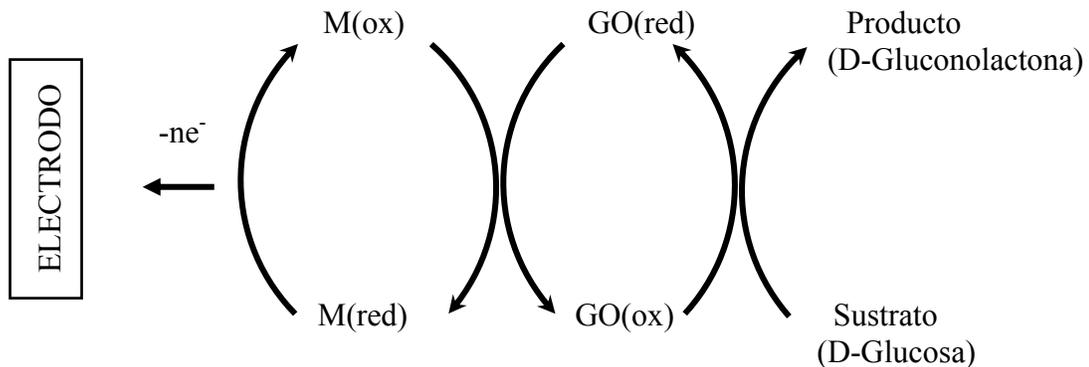
#### 2.2 Biosensor. <sup>(4)</sup>

Un biosensor es un equipo biológico, que tiene como finalidad brindar información referente a diferentes analitos (glucosa, ácido urico, colesterol, etanol). Está compuesto por un reconocedor biológico (sensor) que puede ser un tejido, un cultivo de microorganismos, enzimas o anticuerpos entre otros. El siguiente componente es el transductor, el cual convierte la respuesta resultante de la interacción con el analito en una señal cuantificable que ayuda a la detección de parámetros que pudieran afectar la calidad tanto en alimentos, el medio ambiente y la calidad de vida. El transductor puede ser óptico, térmico, magnético o piezoeléctrico. Otro de los componentes es el mediador que permite el transporte o flujo de electrones entre el reconocedor y el transductor, ya que el contacto directo entre estos llega a ser difícil en el caso de los sensores amperométricos enzimáticos (enzima redox + electrodo).

El reconocimiento biológico que efectúa el reconocedor, consiste en interactuar de forma específica con el analito de interés, asegurando con ello la selectividad de este sensor.

Uno de los biosensores comúnmente utilizados es el biosensor amperométrico de glucosa, que maneja un sistema analito-reconocedor-transductor. Debido a su enfoque comercial es comúnmente estudiado ya que permite conocer en breve tiempo la concentración de glucosa en el organismo.

Mecanismo de un biosensor amperométrico de glucosa empleando un mediador. <sup>(5)</sup>



GO= Glucosa oxidasa  
M= Mediador

Existen diversos tipos de biosensores, según sus características y el tipo de analito que se desea analizar, tales como biosensores potenciométricos, amperométricos, conductimétricos y calorimétricos.

Los biosensores amperométricos <sup>(6)</sup> se basan en la transferencia mediada de electrones utilizando una corriente eléctrica con la finalidad de que el analito sea detectado mediante su flujo o transferencia de electrones.

Existen 3 tipos de subclasificación de estos biosensores:

Los biosensores de primera generación que son sensores basados en electrodos de oxígeno.

Los biosensores de segunda generación son sensores basados en mediadores (complejos organometálicos o derivados orgánicos) los cuales son utilizados en disolución para facilitar el intercambio electrónico.

Por último se tienen a los biosensores de tercera generación, en los cuales se utilizan electrodos acoplados a la enzima y al mediador o mediadores utilizando polímeros.

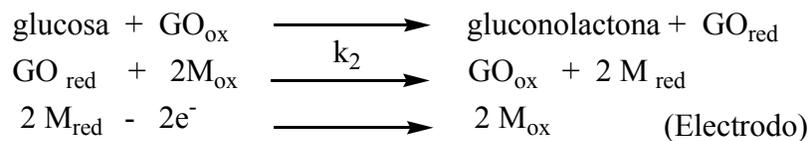
Cabe señalar que los biosensores de segunda y tercera generación presentan una característica en común en sus sistemas, esta es que ambas tienen a un mediador en la transferencia electrónica entre la enzima (reconocedor) y el electrodo (transductor), pero una es utilizada en disolución (biosensores de segunda generación) y la otra hace uso de un electrodo sobre el cual están soportados la enzima y el mediador (biosensores de tercera generación).

**2.3 Propiedades y características de los mediadores.**<sup>(5)</sup>

Se ha propuesto para el desarrollo de agentes oxidantes que reemplacen al oxígeno en reacciones con enzimas redox, a los agentes de transferencia de electrones (mediadores). Estos tienen algunas ventajas frente al oxígeno como son el hacer que el proceso redox llegue a ser reversible, también que sea posible manipular el potencial de oxidación y controlar la concentración del agente redox; por lo que se han desarrollado complejos con metales de transición para este propósito.

En el presente trabajo se toma en cuenta el comportamiento que tienen los complejos de rutenio(II) como mediadores en la transferencia electrónica con glucosa oxidasa.

Proceso oxidativo de la glucosa oxidasa en presencia de un mediador.



GO: glucosa oxidasa  
M: mediador

En la primera parte de la reacción mostrada con anterioridad se lleva a cabo la oxidación de la glucosa a gluconolactona, generando la glucosa oxidasa en su forma reducida. En la segunda reacción la glucosa oxidasa en presencia del mediador ( $\text{M}_{\text{ox}}$ ) pasa a su estado oxidado, por lo que es necesario regenerar al mediador ( $\text{M}_{\text{red}}$ ) utilizando un electrodo.

Mediador.

Un mediador es un agente químico que presenta ciertas características de interés como componente de un biosensor. Por ejemplo estos deben presentar una forma oxidada y reducida estable para así regenerar a la enzima y formar un ciclo catalítico mediante un electrodo, además de que su concentración puede ser controlada. Otra característica es que presenten una rápida velocidad de intercambio de electrones con la enzima y una rápida respuesta con la superficie del electrodo.

Consideraciones para un óptimo mediador:

- El mediador deberá intercambiar electrones rápidamente con la enzima.
- La estabilidad del mediador deberá ser alta tanto en su forma oxidada como en la reducida.
- No deberá reaccionar con oxígeno y ser tóxico
- Deberá tener un bajo potencial de regeneración independiente del pH.

## 2.4 Complejos de rutenio como mediadores en la transferencia asistida de electrones con glucosa oxidasa.

Los complejos de rutenio(II) que tienen un potencial que se encuentre en el intervalo de 0 a 300 mV (vs ECS), suelen ser más reactivos frente a la enzima redox, además que es factible regenerar fácilmente al mediador teniendo un bajo potencial; este último factor es una característica relevante para considerar a un complejo como óptimo mediador.

Otro factor que es tomado en consideración para la realización de estos complejos es la velocidad de intercambio de electrones entre el mediador y el sitio activo reducido de la enzima glucosa oxidasa.

En la siguiente tabla se ejemplifican algunos complejos de rutenio con sus potenciales redox y constantes de velocidad ( $k_2$ ) de intercambio de electrones con la glucosa oxidasa, cabe señalar que los complejos que tiene un potencial redox entre 0 a 300 mV suelen ser más reactivos frente a la enzima GO, además de ser fácilmente regenerados por tener un bajo potencial.

Complejos de rutenio.	Potencial mV (vs ECS)	Cte. de velocidad $k_2$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )	Referencia
$[Ru(NH_3)_5Py]^{2+}$	500	$1.0 \times 10^5$	(8)
$[Ru(CN)_6]^{6-}$	685	$0.1 \times 10^5$	(8)
$[Ru(DA-Bpy)_3]^{2+}$	275	$16 \times 10^5$	(19)
$[Ru(DMA-Bpy)_3]^{2+}$	260	$2.2 \times 10^5$	(20)
<i>cis</i> - $[RuCl_2(bpy)_2]$	300	$1.8 \times 10^5$	(2)
$[Ru(Phpy)(Phen)_2]^{2+}$	280	$0.75 \times 10^7$	(18)
$[Ru(Phpy)(bpy)\{(Me)_2Phen\}]^{2+}$	295	$0.75 \times 10^7$	(18)

**Tabla 1** potenciales redox y constantes de velocidad ( $k_2$ ) de intercambio de electrones con la glucosa oxidasa.

Recientemente nuestro grupo de trabajo ha demostrado experimentalmente, que el fragmento ciclometalado organometálico favorece la velocidad en el intercambio de electrones con la oxido reductasa, llegando a obtenerse valores mayores para la constante de velocidad ( $k_2$ ).<sup>(2,18)</sup>

En un estudio comparativo entre complejos que presenta un enlace N-Ru con otro de la forma C-Ru, la actividad como mediador se observa que al sustituir un enlace N-Ru por un C-Ru, se tiene un aumento en la constante de velocidad para la transferencia electrónica entre la forma reducida de la oxidoreductasa y el mediador. Esto se puede deber a la estabilidad que brinda el enlace C-Ru al complejo, lo cual tiene como consecuencia gran estabilidad entre la forma oxidada y reducida del mediador, permitiendo el intercambio

rápido de electrónes entre la forma oxidada del mediador y la enzima.

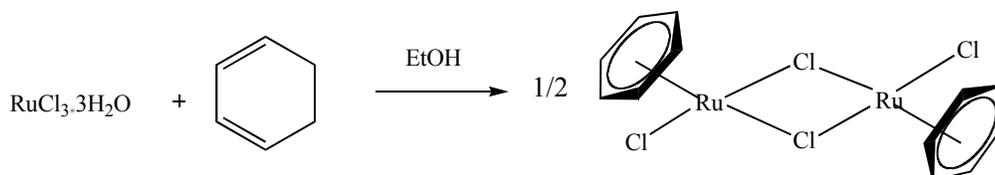
Una de las condiciones primordiales en la preparación de mediadores, es que presenten una alta solubilidad en agua, debido a que los estudios enzimáticos son realizados en medio acuoso.

◆ La problemática que han presentado los complejos utilizados como mediadores, es con relación a la utilización de disolventes orgánicos empleados para disolverlos. La técnica empleada para la realización de un análisis consiste en la preparación de un buffer a pH=7.0, utilizando una mezcla de MeOH/acetonitrilo al 5% en 95% de agua destilada, en la cual es disuelto el complejo mediador para su aplicación dentro del biosensor de glucosa. Debido a que estos disolventes por si solos descomponen a la enzima (GO) se han propuesto y llevado a cabo diferentes reacciones de síntesis para la obtención de complejos que sean solubles en medio acuoso.

◆ Por otro lado cuando se parte de rutenio(II) como mediador antes de empezar el ciclo catalítico, hay que realizar la oxidación del complejo a rutenio(III) mediante el uso de un electrodo, por lo que en esta investigación se pretende preparar el complejo de rutenio(III) para usarlo como mediador y así evitar la etapa de la electroxidación, como también observar el efecto que tiene sobre la velocidad de intercambio de electrones.

## 2.5 Complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ como precursor.

El complejo  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  se ha empleado en la química organometálica como precursor de diversos complejos de rutenio (II) y (III).<sup>(9)</sup>

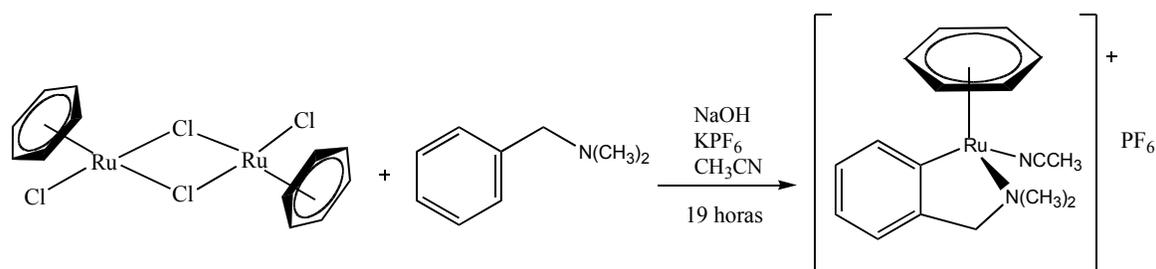


Este método permite la obtención del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$  que consiste en la deshidrogenación del ciclohexadieno en un medio etanólico, en presencia del tricloruro de rutenio trihidratado.

## 2.6 Reacción de activación del enlace C-H.

La ciclorutenación ha sido estudiada por varios grupos de trabajo, los cuales realizan la ciclometalación haciendo reaccionar un complejo organomercurado  $[\text{Hg}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  con el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$  con la finalidad de obtener los rutenaciclos.<sup>(17)</sup>

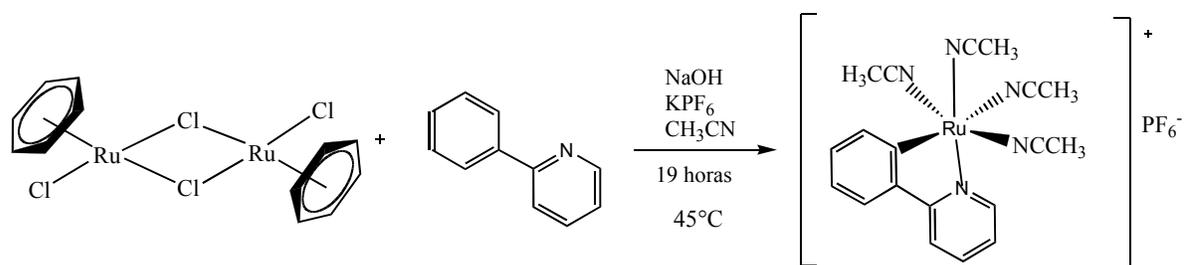
En investigaciones recientes<sup>(10)</sup> se ha desarrollado una ruta de síntesis en la cual no se emplea el compuesto organomercurado. En esta vía de síntesis se utiliza una amina directamente, la cual lleva a la reacción a un medio básico, con un tiempo de reacción de 19 horas. El rutenacilo obtenido posee un estado de oxidación +2 y 18 electrones.<sup>(10)</sup>



### 2.7 Complejo $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ como precursor utilizado.

Este complejo ciclometalado obtenido de la reacción del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$  con la fenilpiridina, es el precursor utilizado en la síntesis de complejos de rutenio(II) y (III) obteniéndose un sólido de color amarillo intenso, sensible al aire.

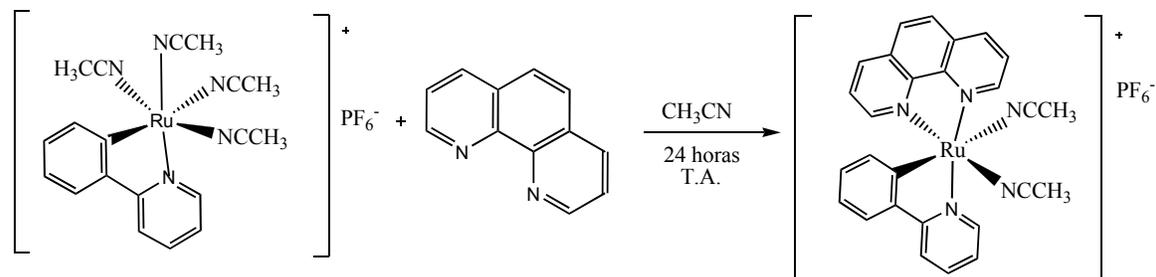
En base al estudio del complejo obtenido por la ciclometalación vía activación del enlace C-H ha sido estudiado y modificado por nuestro grupo de investigación, resultando la obtención de la vía de síntesis del siguiente complejo de rutenio +2. <sup>(11)</sup>

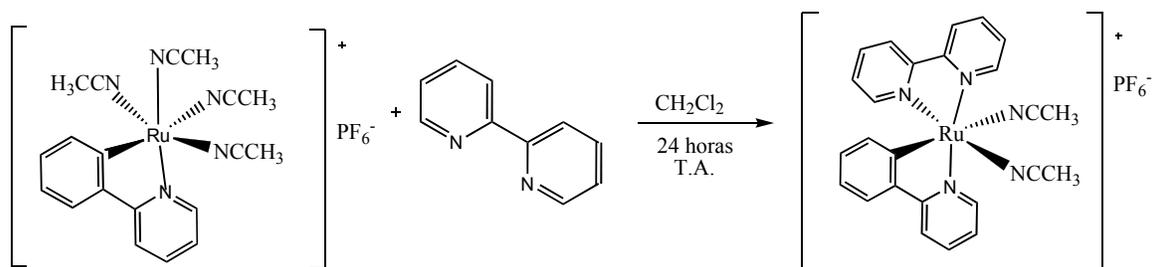


### 2.8 Complejos $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Bpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ como punto de partida para la síntesis de complejos ciclometalados de rutenio (II) y (III) solubles en agua.

Estos compuestos ciclometalados son preparados a partir del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  con ligantes como la 1,10-fenantrolina y la 2,2-bipiridina. <sup>(12)</sup>

Reacciones con la 1,10 fenantrolina y 2,2-bipiridina:





Como es conocido en la rama de investigación de metalociclos, la esfera de coordinación del rutenio influye en las propiedades del complejo que se obtiene, en específico en la actividad de la transferencia asistida de electrones.

Por lo que en este trabajo se ocuparán los complejos ciclometalados de rutenio (II) con ligantes bidentados nitrogenados aromáticos los cuales son donadores  $\sigma$  y  $\pi$  aceptores sobre el centro metálico, como es el caso de la 2,2'-bipiridina y la 1,10'-fenantrolina.

Se ha observado experimentalmente que este tipo de ligantes pueden brindar al complejo metálico una estabilidad redox en el equilibrio electroquímico en sus formas oxidada y reducida.<sup>(12)</sup>

## III. OBJETIVOS.

### Objetivo general:

- 1- Obtención de los complejos ciclometalados de rutenio(II) y (III) solubles en agua.
- 2- Oxidación de complejos ciclometalados de rutenio(II) a rutenio(III) para optimizar la transferencia de electrones con oxidoreductasa.

### Objetivos particulares:

- 1.1 Síntesis de los complejos  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Bpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  y  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  como materia prima.
- 1.2 Efectuar el cambio de contranión  $\text{PF}_6^-$  de los complejos ciclometalados por el de  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  (tosilato) y el  $\text{NO}_3^-$  (nitrato).
- 1.3 Realizar la coordinación de  $\text{H}_2\text{O}$  en lugar de los  $\text{CH}_3\text{CN}$  presentes en los metalociclos.
- 1.4 Caracterizar los rutenaciclos mediante las técnicas de EM, IR, RMN ( $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ ).
- 1.5 Obtención del rutenaciclo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$ .
- 1.6 Efectuar la reacción de oxidación  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$  con los agentes oxidantes  $\text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- 1.7 Caracterización del rutenaciclo obtenido de la oxidación, mediante las técnicas de de EM y IR.

### IV. PARTE EXPERIMENTAL

#### 4.1 Reactivos y disolventes.

Los reactivos empleados para la síntesis de complejos ciclometalados de rutenio(II) y (III) realizados en este trabajo fueron los siguientes:

El hexafluorofosfato de potasio, la 2,2'-bipiridina, la 1,10'-fenantrolina y el *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio fueron obtenidos comercialmente en Aldrich Chemical Co y fueron empleados tal como se recibieron. El cloruro de rutenio(III) trihidratado fue adquirido también comercialmente en Strem Chemical Co.

El diclorometano, acetonitrilo y metanol (grado HPLC, Merck) fueron destilados bajo atmósfera inerte antes de usarse. El dietil éter anhidro (99.5%) y el acetonitrilo anhidro (99.8%) fueron adquiridos en Aldrich Chemical Co. y empleados tal como se recibieron.

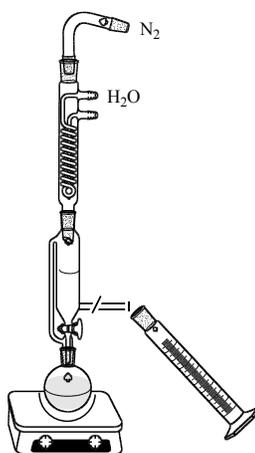


Figura 1.

Para la purificación o secado de los disolventes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (diclorometano) y  $\text{MeOH}$  (metanol) se utilizó un sistema de destilación como el referido en la Figura 1. Este fue purgado por triplicado utilizando la línea mixta de vacío/gas inerte, bajo un flujo constante de nitrógeno, a continuación es agregado al matraz bola 5 g de  $\text{P}_2\text{O}_5$  para el caso del diclorometano y 5 g de magnesio con un cristal de yodo, en 1 litro de metanol. Este sistema es puesto a calentar hasta reflujo, para ambos casos, cada disolvente se acumula en el recipiente conectado al condensador para posteriormente ser recolectado en una probeta o un tubo de Schlenk.<sup>(13)</sup>

Para la obtención de las materias primas y la síntesis de los complejos ciclometalados de rutenio(II) y (III) también son empleadas las técnicas de Schlenk bajo de atmósfera inerte utilizando argón o nitrógeno para lograr estas condiciones.<sup>(14)</sup>

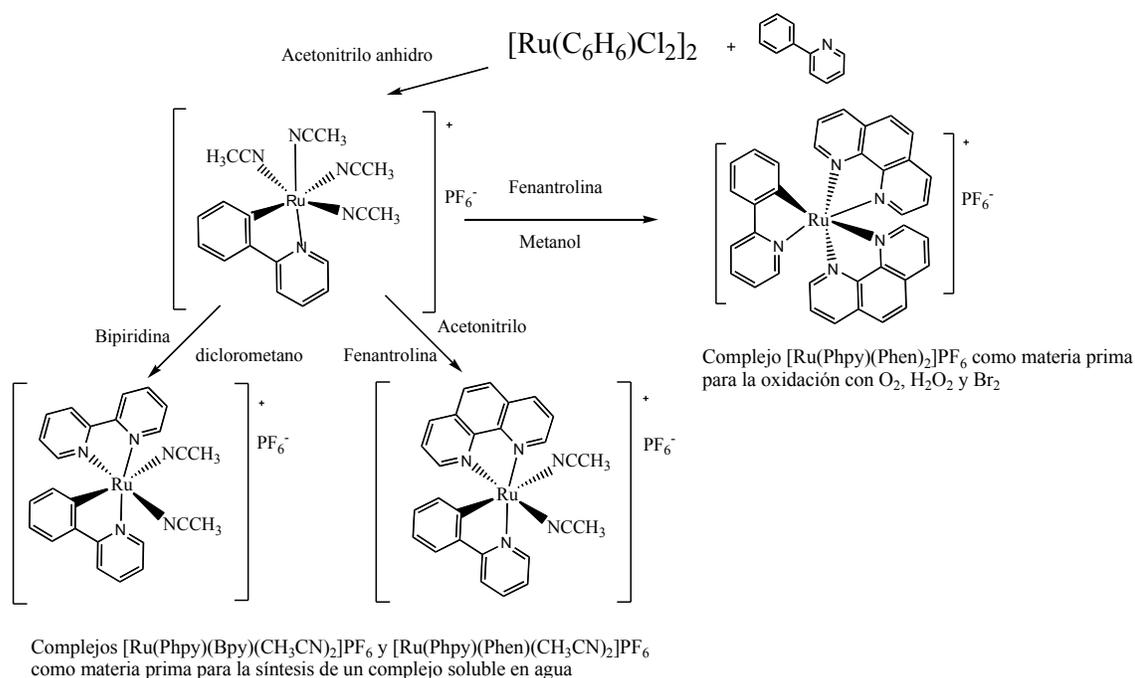
## 4.2 Caracterización espectroscópica.

La espectroscopia de infrarrojo medio es llevada a cabo en un espectrofotómetro Nicolet FTIR modelo MAGNA 750 en pastilla de KBr, las unidades en que se encuentran las transmisiones o absorciones son en  $\text{cm}^{-1}$ .

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear fue realizada en un equipo JEOL GX 300 (300,5311 MHz para  $^1\text{H}$ ) empleando como disolventes  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ . Las unidades del desplazamiento son en ppm.

La espectrometría de masas se realizó utilizando un espectrómetro JEOL de alta resolución modelo JMS-SX102A mediante el método de  $\text{FAB}^+$  (Fast Atom Bombardement) en forma de ión positivo, utilizando alcohol nitrobenílico como matriz.

## 4.3 Diagrama general de síntesis.



Los metalociclos con los ligantes de 1,10'-fenantrolina  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  y 2,2'-bipiridina  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Bpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ , son utilizados como punto de partida para la realización de una serie de reacciones que tiene como finalidad encontrar al complejo soluble en medio acuoso, por lo que en esta investigación se realizarán modificaciones a estas estructuras como son, el intercambio de contración utilizando las sales de nitrato de potasio, cloruro de tetraetilamonio y *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio (tosilato), esta última que es una sal que tiene la propiedad de aumentar la solubilidad en agua de algunos compuestos orgánicos. Por otra parte también se utiliza diferentes disolventes como diclorometano, acetonitrilo y metanol

para llevar a cabo el desplazamiento de los acetonitrilos que se encuentran coordinados al metal y lograr de esta manera la sustitución de la o las moléculas de agua en estos sitios.

Cabe mencionar que los grupos funcionales como la fenilpiridina, bipyridina y fenantrolina le confieren a los rutenociclos las propiedades y características para ejercer su función como mediadores, por lo cual no se busca la modificación o alteración de estos.

Por otro lado el complejo obtenido como  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$  de rutenio(II) solamente será requerido para realizar la modificación de su estado de oxidación, la cual se llevará a cabo con ayuda de los diferentes agentes oxidantes como el  $\text{Br}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  para la obtención de un complejo de la forma  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2](\text{PF}_6)_2$  de rutenio(III).

#### 4.4 Descripción de una línea doble de vacío/gas inerte.

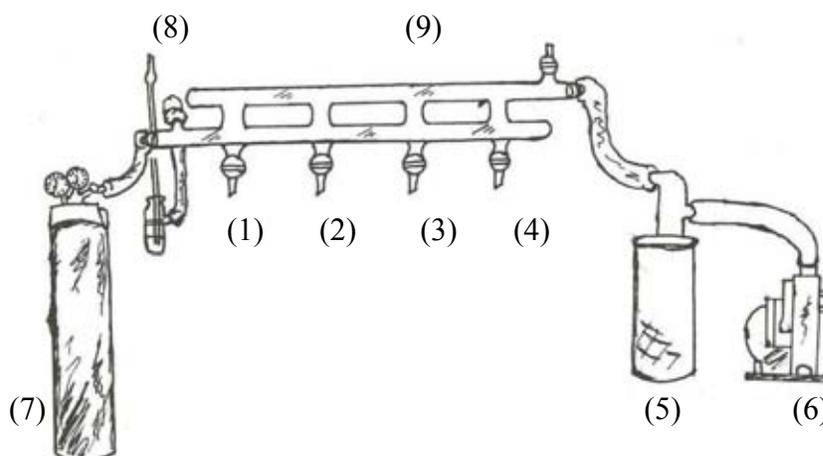


Figura 2.

Para la síntesis de los complejos ciclometalados de rutenio (II) y (III) se utilizó la línea doble de vacío/gas inerte mostrada en la figura 2 y se compone de lo siguiente:

(1,2,3,4) Representan las llaves de paso de vacío y nitrógeno en los cuales son conectados los tubos de Schlenk para llevar a cabo nuestra reacción. Estas llaves se encuentran a su vez conectadas a una trampa fría (trampa de hielo seco o nitrógeno líquido) (5) que es utilizada para la condensación de vapores producto de la evaporación de los disolventes ocupados en la reacción, la trampa fría a su vez esta conectada a una bomba de aceite (6) que proporciona el vacío a nuestro sistema y por otra parte se tiene un tanque de nitrógeno (7) el cual proporciona una atmósfera inerte a la reacción que se este efectuando.

Con el número (8) es representado el indicador o trampa de mercurio, que tiene como finalidad indicar el flujo de nitrógeno que es introducido a los tubos de Schlenk, permitiendo observar cuando se ha alcanzado la atmósfera inerte en el tubo.

Por último con el número (9) es representada la válvula que despresuriza a nuestro sistema una vez que se ha desocupado la línea de vacío/gas inerte, permitiendo la entrada de aire al sistema para que los disolventes condensados en la trampa fría no sean succionados hacia la bomba de aceite (vacío) por algún cambio en la presión.

La finalidad de utilizar correctamente la línea de vacío/gas inerte es que una vez conectado un tubo de Schlenk al sistema, se logre expulsar la cantidad de aire contenido en el tubo que puede alterar nuestra reacción, por lo general se hace por triplicado la eliminación del aire contenido en los tubos, debido a que este procedimiento hace posible una buena exclusión del oxígeno y la humedad, permitiendo obtener condiciones inertes para compuestos sensibles a la condición atmosférica.<sup>(15)</sup>

#### **4.5 Generalidades del material de trabajo y técnicas empleadas en la línea doble de vacío.**

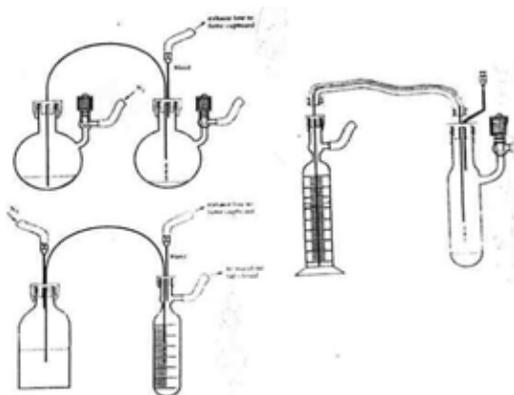
Los tubos de Schlenk en forma tubular o redondos y del tamaño de 50 a 500 mL, serán los más adecuados para realización de nuestras reacciones y para un tamaño mayor a 500 mL los matraces de fondo redondo serán los más indicados para contener este volumen.

Una variedad de juntas y llaves está disponible, pero en general la elección está entre las que requieren ser lubricadas con grasa de silicona, estas tienen como finalidad de que las superficies esmeriladas se deslicen suavemente una sobre otra, esto es de importancia cuando los matraces y algunas partes de la línea de vacío van a ser evacuadas, por otra parte las que no requieren ser lubricadas en las uniones y no van a estar selladas permanentemente se ocuparan en ellas tapones de plástico, permitiendo la adición de reactivos y disolventes de manera rápida a nuestro tubo de Schlenk.

Otra técnica empleada para la transferencia de líquidos bajo una atmósfera inerte directa es usando ya sea una aguja de acero inoxidable de doble terminal (cánula) o una jeringa, la cual se usa para cualquier transferencia particular lo cual depende del volumen y reactividad del líquido para ser transferido.

Uso de cánulas: Con una diferencia de presión la canulación ayuda a transferir un líquido usando una aguja de doble final ó dos agujas unidas por un tubo flexible y es el método de elección cuando dos volúmenes de gran proporción son involucrados, si la presión la proporciona la línea de nitrógeno, entonces el receptor debe ser aislado de la línea y empotrado con un tapón de plástico para alcanzar la diferencia de presión.<sup>(16)</sup>

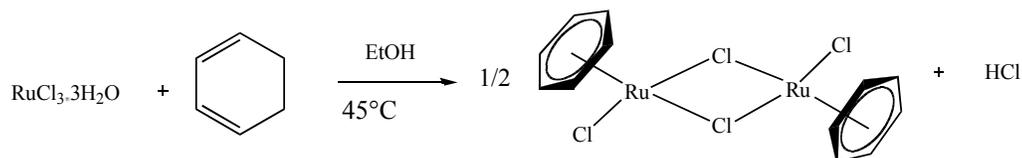
A continuación se muestran algunos ejemplos del uso de la canulación:



Para la limpieza de los tubos de Schlenk y matraces utilizados en este trabajo, se ocuparon disolventes como acetonitrilo, diclorometano y acetona, estos disolventes son utilizados para remover y disolver cualquier resto de productos no deseados dentro de los tubos de Schlenk, posteriormente son tallados con una escobilla con jabón y son enjuagados con agua de uso común y agua destilada por triplicado, el secado de estos tubos y matraces es llevado a cabo en una mufla a 45 °C durante 2 h, posteriormente son secados a un flujo constante de aire con la finalidad de evaporar el o los disolventes utilizados en la limpieza.

#### 4.6 Síntesis de los precursores.

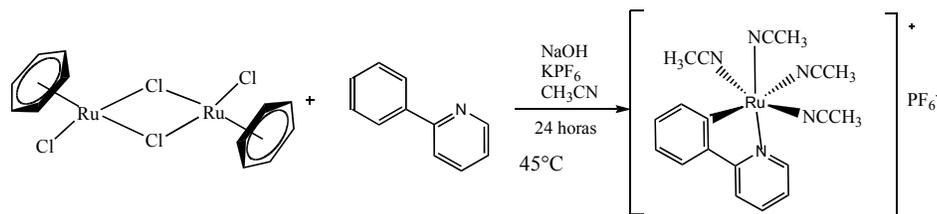
Síntesis del metalociclo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ .



En un matraz Schlenk de un litro previamente limpio y seco se coloca una barra magnética y es agregado 9.93 g (0.038 mol) de la sal de rutenio  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , son agregados (400 mL) de etanol, una vez que se observe que se ha disuelto totalmente la sal de rutenio se adicionan (34 mL/0.356 mmol) del 1,3-ciclohexadieno y se arma un sistema a reflujo, posteriormente es puesto un matraz Schlenk dentro de un baño de aceite y se dejó reaccionar por 4 horas a 45°C.

Pasado el tiempo de reacción se deja enfriar la mezcla, observándose la precipitación del producto, cuando ha terminado de sedimentarse es desechado el disolvente para recuperar el sólido café-rojizo obtenido, posteriormente el sólido es lavado tres veces con 40 mL de éter y posteriormente es secado al vacío mediante la línea de vacío/gas inerte. La cantidad de producto obtenido es de 8.93 g con un rendimiento del 94%.

Síntesis del metalociclo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ .

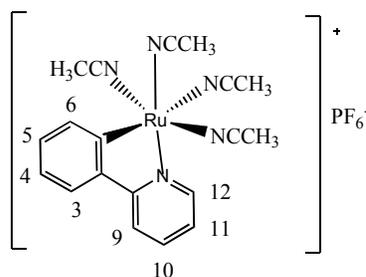


En un tubo de Schlenk de 100 mL previamente purgado por triplicado por medio de la línea de vacío/gas inerte y equipado con una barra magnética son colocados 1.5 g (3.01 mmol) del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ , 2.22 g (12.04 mmol) de hexafluorofosfato de potasio y 0.48g (6.02 mmol) de hidróxido de sodio. Nuevamente es purgado el sistema por triplicado para posteriormente añadir 50 mL de acetonitrilo anhidro y mL (6.02 mmol) de fenilpiridina. Una vez finalizada la adición de la fenilpiridina se coloca en la parte superior del tubo de Schlenk un refrigerante en posición de reflujo, nuevamente el sistema es purgado por triplicado mediante la línea de vacío/gas inerte para iniciar el calentamiento a  $45^\circ\text{C}$  mediante un baño de aceite con termómetro, dejando la mezcla de reacción durante 24 horas bajo agitación constante. Al término del tiempo de reacción se deja enfriar esta mezcla de reacción y se procede a evaporar el disolvente a presión reducida. La purificación de la mezcla de reacción se realizó mediante el uso de columna empacada de alúmina, empleando diclorometano como eluyente. La fracción amarilla es recolecta y concentrada en un tubo de Schlenk, previamente purgado por triplicado en la línea de vacío/gas inerte, posteriormente se realiza la cristalización del sólido obtenido mediante la técnica de difusión. La mezcla de cristalización contiene en su primera fase 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  1:1 la cual sirve para disolver al sólido obtenido, mientras que la segunda fase o fase intermedia contiene 2.5 mL de la mezcla 1:1 de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  y 2.5 mL de dietil éter y para la tercera fase de la mezcla de cristalización son adicionados 70 mL de dietil éter con lo cual queda terminada la mezcla de cristalización para posteriormente es dejada en reposo durante 24 horas. Pasado el tiempo de cristalización son observados los cristales de color amarillo en el fondo de nuestro tubo de Schlenk, posteriormente son lavados tres veces con 15 mL de dietil éter y secados al vacío durante 3 horas

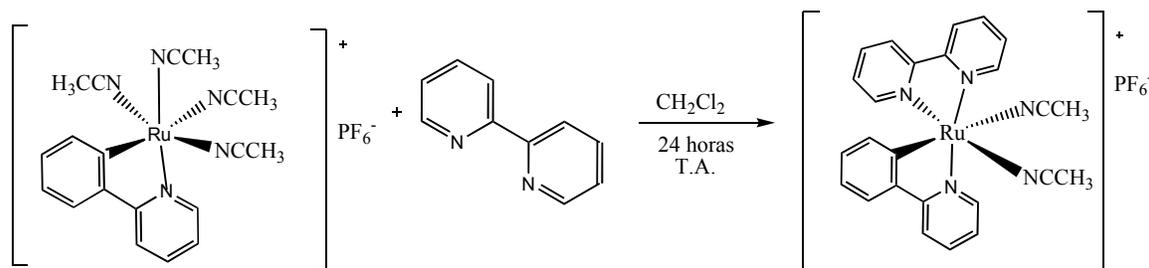
La cantidad de producto obtenido es de 1,14 g con un rendimiento del 68%.

EM  $[\text{FAB}^+, m/z \text{ (a.r.)}]$ : 419 (5%)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 379 (63%)  $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3\text{CN}]^+$ , 338 (37%)  $[\text{M}+\text{H}-2\text{NCCH}_3]^+$ , 297 (45%)  $[\text{M}+\text{H}-3\text{NCCH}_3]^+$ , 256 (36%)  $[\text{M}+\text{H}-4\text{CH}_3\text{CN}]^+$ , 357 (15%), 272

(16%). IR [KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ]: 843 (f,  $\text{PF}_6$ ), 2247 (m,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).  $\text{RMN}^{-1}\text{H}[\text{CD}_3\text{CN}, 300.5311 \text{ MHz}, \delta(\text{ppm})]$ : 8.89 (dd, 1H,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ , H12), 7.93 (dd, 1H,  $^3J = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 0.8 \text{ Hz}$ , H6), 7.84 (d, 1H,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , H9), 7.74-7.67 (m, 2H, H10 + H3), 7.12 (td, 1H,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.4 \text{ Hz}$ , H11), 7.04 (td, 1H,  $^3J = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.4 \text{ Hz}$ , H5), 6.91 (td, 1H,  $^3J = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 0.8 \text{ Hz}$ , H4), 2.49 (s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ), 2.13 (s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ), 2.13 (s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ), 1.98 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).  $\text{RMN}^{-31}\text{P}[\text{CD}_3\text{CN}, 121.6565 \text{ MHz}, \delta(\text{ppm})]$ : -143 (h,  $\text{PF}_6$ ).



Síntesis del metalociclo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Bpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ .



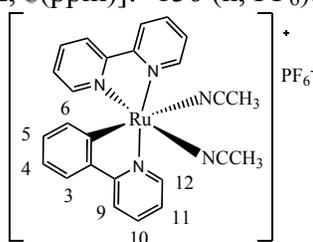
En un tubo de Schlenk de 100 mL previamente purgado por triplicado en la línea de vacío/gas inerte y equipada con una barra magnética, se colocan 0.3 g (0.53 mmol) del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  y 0.094 g (0.599 mmol) de 2,2-bipiridina posteriormente se purga nuevamente por triplicado al sistema para añadir 30 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidro y dejar a temperatura ambiente por un lapso de 24 horas la mezcla de reacción.

Finalizado el tiempo de reacción se procede a evaporar el disolvente a presión reducida y la purificación de la mezcla de reacción es realizada mediante el uso de una columna empacada con alúmina y como eluyente es utilizado diclorometano. Una vez obtenida la fracción de color café que se observa en la columna, es colectada en un tubo de Schlenk, con el fin de evaporar el disolvente a presión reducida mediante la línea de vacío/gas inerte, para realizar la recristalización del sólido obtenido mediante la técnica de difusión; la cual consiste en la realización de tres fases, en la primera fase se tienen 4 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , la cual sirve para disolver al sólido obtenido, mientras que en la segunda fase contiene 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y 2 mL de dietil éter y en la tercera fase se vierten 70 mL de dietil éter, posteriormente la mezcla de cristalización se deja en reposo durante 24 horas. Pasado el tiempo de cristalización son observados los cristales de café-oscuro en el fondo de nuestro tubo de Schlenk con una

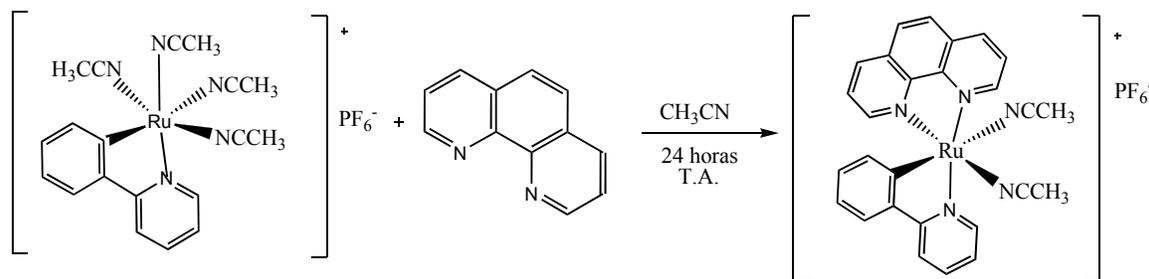
pequeña cantidad de disolvente la cual es decantada para lavar por triplicado los cristales con 15 mL de dietil éter y secarlos al vacío durante 3 horas

La cantidad de producto obtenido es de 0.211 g con un rendimiento del 74%

EM [FAB<sup>+</sup>, m/z (a.r.)]: 494 (4%) [M+H]<sup>+</sup>, 453 (5%) [M+H-CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>, 412 (5%) [M+H-2CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>. IR [KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>]: 839 (f, PF<sub>6</sub>), 2245 (m, CH<sub>3</sub>CN). RMN-<sup>1</sup>H[CD<sub>3</sub>CN, 300.5311 MHz,  $\delta$ (ppm)]: 9.35 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, H12), 8.44 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz), 8.20 (m, 2H), 7.90-7.75 (m, 4H) 7.65 (td, 1H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz), 7.48 (td, 1H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, H5), 7.43 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz) 7.22 (qd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz.) 7.08-6.98 (m, 2H), 6.72 (td, 1H, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz.), 2.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CN), 2.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CN). RMN-<sup>31</sup>P[CD<sub>3</sub>CN, 121.6565 MHz,  $\delta$ (ppm)]: -136 (h, PF<sub>6</sub>).



Síntesis del metalociclo [Ru(Phpy)(Phen)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.



En un tubo de Schlenk de 100 mL previamente purgado por triplicado en la línea de vacío/gas inerte, equipada con una barra magnética, son colocados 0.5 g (0.885 mmol) del complejo [Ru(Phpy)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> y 0.153 g (0.8503 mmol) de 1,10-fenantrolina, posteriormente se procede a purgar nuevamente por triplicado al sistema para añadir 30 mL de CH<sub>3</sub>CN anhidro. Esta mezcla de reacción es dejada a temperatura ambiente por un lapso de 24 horas.

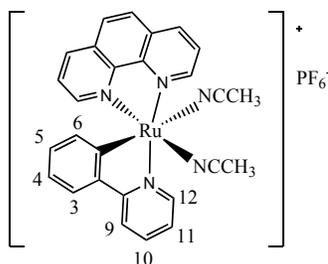
Finalizado el tiempo de reacción se procede a evaporar el disolvente a presión reducida y la purificación de la mezcla de reacción es realizada mediante el uso de una columna empacada con alúmina y como eluyente es utilizado diclorometano. La fracción obtenida es colectada en un tubo de Schlenk, con el fin de evaporar el disolvente nuevamente a presión reducida para posteriormente realizar la recrystalización del sólido obtenido ocupando la técnica de difusión; la cual consiste en una mezcla de cristalización que se compone por tres fases, en

la primera de ellas se adicionan 4 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para disolver el sólido obtenido, mientras que en la segunda fase contiene 2 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y 2 mL de dietil éter y para la tercera fase de la mezcla de cristalización se vierten 70 mL de dietil éter, esta mezcla es dejada en reposo durante 24 horas. Pasado el tiempo de cristalización son observados los cristales de café-oscuro en el fondo de nuestro tubo de Schlenk con una pequeña cantidad de disolvente la cual es decantada para lavar por triplicado los cristales con 15 mL de dietil éter y secarlos al vacío durante 3 horas.

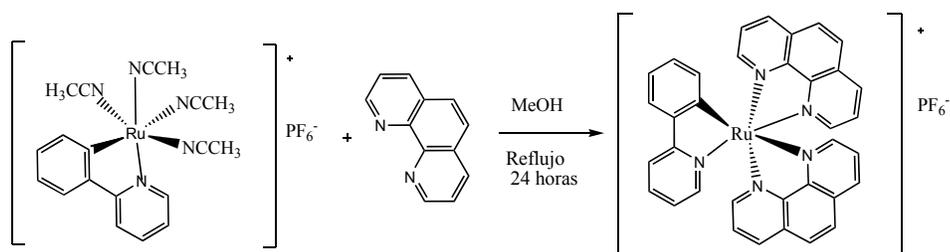
La cantidad de producto obtenido es de 0.393 g con un rendimiento del 67%.

Información obtenida de los espectros de resonancia magnética nuclear, Espectrometría de masas e Infrarojo medio para este complejo.

EM [FAB<sup>+</sup>, m/z (a.r.)]: 518(4%) [M+H]<sup>+</sup>, 477 (4%) [M+H- CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>, 436 (5%) [M+H-2 CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>. IR [KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>]: 838 (f, PF<sub>6</sub>), 2243 (m, CH<sub>3</sub>CN). RMN-<sup>1</sup>H[CD<sub>3</sub>CN, 300.5311 MHz,  $\delta$ (ppm)]: 9.70 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, H12), 8.71 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 8.2, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz), 8.28 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz), 8.22-8.13 (m, 4H), 8.02 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz), 7.85 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz), 7.46 (td, 1H, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, H5), 7.36-7.32 (m, 2H), 7.27 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz), 7.10 (td, 1H, <sup>3</sup>J = 7.7 <sup>4</sup>J = 1.1 Hz), 6.57 (td, 1H, <sup>3</sup>J = 7.2, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz), 2.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CN), 2.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CN) RMN-<sup>31</sup>P[CD<sub>3</sub>CN, 121.6565 MHz,  $\delta$ (ppm)]: -136 (h. PF<sub>6</sub>).



Síntesis del metalociclo [Ru(Phpy)(Phen)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.

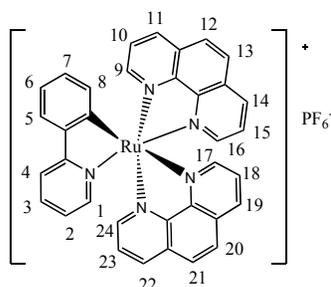


En un tubo de Schlenk de 100 mL previamente purgado por triplicado en la línea de vacío/gas inerte y equipada con una barra magnética, son colocados 0.3 g (0.885 mmol) del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6^-$  y 0.153 g (0.8503 mmol) de 1,10-fenantrolina posteriormente se purga nuevamente por triplicado al sistema para añadir 30 mL de MeOH. La mezcla de reacción es dejada bajo agitación constante y a reflujo durante un lapso de 24 horas.

Finalizado el tiempo de reacción se procede a evaporar el disolvente a presión reducida y la purificación de la mezcla de reacción es realizada mediante el uso de una columna empacada con alúmina y como eluyente es utilizado diclorometano. La fracción obtenida en la columna es de color morado oscuro y es colectada en un tubo de Schlenk, con el fin de evaporar el disolvente a presión reducida para posteriormente realizar la recristalización del sólido obtenido ocupando la técnica de difusión; la mezcla de cristalización se compone por tres fases, en la primera fase se tienen 4 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para disolver el sólido obtenido, mientras que en la segunda fase contiene 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y 2 mL de dietil éter, la tercera fase de la mezcla de cristalización consiste en 70 mL de dietil éter, la cual es dejada en reposo durante 24 horas. Pasado el tiempo de cristalización son observados los cristales color morado-oscuro en el fondo de nuestro tubo de Schlenk con una pequeña cantidad de disolvente la cual es decantada para lavar por triplicado los cristales con 15 mL de dietil éter y secarlos al vacío durante 3 horas.

La cantidad de producto obtenido es de 0.247 g con un rendimiento del 70%.

EM  $[\text{FAB}^+, m/z \text{ (a.r.)}]$ : 616 (70%)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 436(30%) $[\text{M}+\text{H}-(\text{Phen})]^+$ , 256 (5%)  $[\text{M}+\text{H}-2(\text{Phen})]^+$  RMN- $^1\text{H}$  $[\text{CD}_3\text{CN}, 300.5311 \text{ MHz}, \delta(\text{ppm})]$ : 6.71 (td, 1H  $^3J = 7\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1\text{Hz}$ ), 6.84 (m, 2H, H7/H6), 7.40 (dd, 1H  $^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$ ), 7.62 (m,6H), 7.86 (m, 2H), 8.11(m, 8H), 7.61 (m, 5H) RMN- $^{31}\text{P}$  $[\text{CD}_3\text{CN}, 121.6565 \text{ MHz}, \delta(\text{ppm})]$ : -136 (h.  $\text{PF}_6^-$ ).



### 4.7 Técnica general para las reacciones con y sin *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio.

En esta técnica es ocupado un tubo de Schlenk de 100 mL previamente purgado por triplicado mediante la línea de vacío/gas inerte el cual es equipado con una barra magnética. A continuación es colocado el complejo de rutenio [Ru (Phpy)(Bpy)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> ó [Ru(Phpy)(Phen)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, con o sin *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio (tosilato). Este sistema es purgado nuevamente por triplicado para adicionar el disolvente como diclorometano ó metanol y agua destilada en proporción 1:1, en algunos casos estas reacciones son dejadas bajo agitación vigorosa durante 24 horas a temperatura ambiente ó 24 horas a 45°C respectivamente. Al término del tiempo de reacción es retirada la agitación, pudiendo observarse una fase acuosa ligeramente colorida y una fase orgánica más concentrada, esto es refiriéndonos a las reacciones realizadas con *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio. Para realizar la purificación del complejo que se encuentra en la fase acuosa, es necesario separar estas fases ya sea con la ayuda de un embudo de separación con capacidad de 100 mL o en algunos casos donde no es ocupada la sal de *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio es necesario utilizar un embudo de filtración rápida con papel filtro para separar el precipitado de reacción. Una vez separada fracción acuosa, se evapora a presión reducida mediante la línea de vacío/gas inerte para ambos casos.

La purificación de la fase acuosa se realiza mediante cromatografía en columna empacada con alúmina y empleando una mezcla diclorometano/acetonitrilo 4:1 como eluyente, esta fracción o fracciones son colectadas nuevamente en un tubo de Schlenk para ser evaporadas o concentradas según sea el caso, mediante la línea de vacío/gas inerte, posteriormente el sólido obtenido es recristalizado mediante la técnica de difusión, donde la mezcla de cristalización contiene en su primera fase 5 mL de diclorometano la cual sirve para disolver el sólido obtenido, para su segunda fase o fase intermedia se tiene una mezcla 1:1 dietil éter/diclorometano y por ultimo en su tercera fase se adicionan 60 mL de dietil éter, la cual es dejada en reposo durante 24 horas.

Pasado el tiempo de cristalización se observa un precipitado color morado en el fondo de nuestro tubo de Schlenk con una pequeña cantidad de disolvente la cual es decantada para lavar por triplicado los cristales con 15 mL de dietil éter y secarlos al vacío durante 3 horas.

Por otra parte hay que señalar que algunos de los compuestos obtenidos en fase acuosa sin *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio no son purificados, debido a que se ha observado que pierden su solubilidad en agua, para lo cual solamente se realiza la evaporación del agua en algunos casos.

Para más detalle de las cantidades utilizadas en cada reacción se elabora la siguiente tabla de reacciones.

### 4.8 Tabla 2. Reacciones y cantidades propuestas para la obtención del complejo ciclometalado de rutenio (II) soluble en agua.

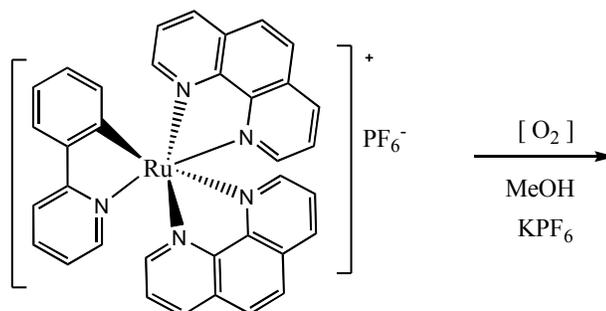
	Reacciones	Cantidades
1	[Ru(Phpy)(Bpy)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> con tosilato, diclorometano y agua.	Se adicionan 50 mg (0.078 mol) del complejo [Ru(Phpy)(Bpy)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> y 162.5 mg (0.39 mol) de <i>p</i> -toluensulfonato de tetrabutilamonio en 5 mL de diclorometano y 20 mL agua destilada a temperatura ambiente durante 24 horas
2	[Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> con tosilato, diclorometano y agua.	Se adicionan 50 mg (0.075 mol) del complejo [Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> 156.2 mg (0.37mmol) de <i>p</i> -toluensulfonato de tetrabutilamonio en 5 mL de diclorometano y 20 mL de agua destilada a temperatura ambiente durante 24 horas
3	[Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> con agua ,diclorometano, tosilato a 45°C.	Se adicionan 50 mg (0,075 mol) del complejo [Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> 156.2 g (0.378 mol) de <i>p</i> -toluensulfonato de tetrabutilamonio en 5 mL de diclorometano y 5 mL de agua destilada a 45°C durante 24 horas
4	[Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> , con agua, diclorometano y sin tosilato.	Se adicionan 50 mg (0.075 mmol) de [Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> en 5 mL de diclorometano y 20 mL de agua destilada, a temperatura ambiente por 24 horas
5	[Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> con agua, metanol, sin tosilato.	Se adicionan 100 mg (0.15 mmol) del complejo [Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> en 5 mL de metanol y 5 mL de agua destilada a temperatura ambiente por 24 horas
6	[Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> con agua, diclorometano, sin tosilato a 45°C.	Se adicionan 100 mg (0.15 mmol) del complejo [Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> en 5 mL de diclorometano y 5 mL de agua estilada a 45°C por 24 horas
7	[Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> con agua bajo agitación a 45°C.	Se adicionan 100 mg (0.15 mmol) del complejo [Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> en 15 mL de agua destilada a temperatura de 45°C por un lapso de 15 minutos.
8	[Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> con agua bajo agitación constante e irradiación.	Se adicionan 100 mg (0.15 mmol) del complejo [Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> , 15 mL de agua destilada a temperatura ambiente bajo la incidencia de luz (lampara de tungsteno) por 24 horas.

4.9 Tabla 3 .Otras propuestas para la obtención del complejo soluble en agua.

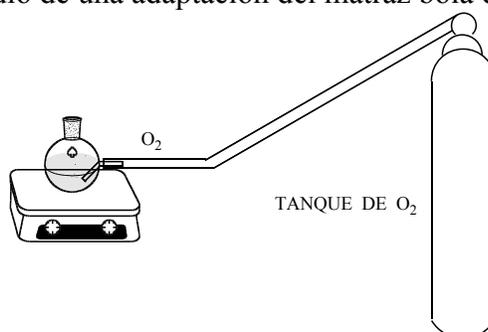
9	[Ru(Phpy)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub> con agua bajo agitación durante 15 min.	Se adicionan 50 mg (0.088 mol) del complejo [Ru(Phpy)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> en 15 mL de agua destilada a temperatura ambiente por un lapso de 15 minutos.
10	[Ru(η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> con KNO <sub>3</sub> , acetonitrilo anhidro, NaOH, fenilpiridina.	Se adicionan 300 mg (0.6 mmol) del complejo [Ru(η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> con 48 mg (0.096 mmol) de NaOH, 242 mg (0.484 mmol) de KNO <sub>3</sub> , 1.7 mL (1.2 mmol) de fenilpiridina y 30 mL de acetonitrilo anhidro durante 24 h.  Técnica empleada para la obtención del metalociclo [Ru(Phpy)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub> .
11	[Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> con agua, metanol, sin tosilato a 45°C.	Se adicionan 100 mg (0.15 mmol) del complejo [Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> en 5 mL de metanol y 5 mL de agua destilada a 45 °C por 24 h., no se purifica por cromatografía en columna.
12	[Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> con agua, metanol, sin tosilato bajo agitación constante y hv.	Se adicionan 100 mg (0.15 mmol) del complejo [Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> en 5 mL de metanol bajo irradiación después de 5 min. se adicionan 5 mL de agua destilada nuevamente se deja bajo irradiación 2 h
13	[Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> con cloruro de tetraetilamonio y agua.	Se adiciona 60 mg (0.09 mmol) del complejo [Ru(Phpy)(Phen)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> , 33.17mg (0.18 mmol) cloruro de tetraetilamonio en 20 mL de agua, bajo agitación constante durante 24 horas.

**4.10 Técnicas empleadas para la oxidación del complejo [Ru(Phpy)(Phen)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> rutenio(II) a rutenio(III).**

Oxidación del complejo [Ru(Phpy)(Phen)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> con O<sub>2</sub>.



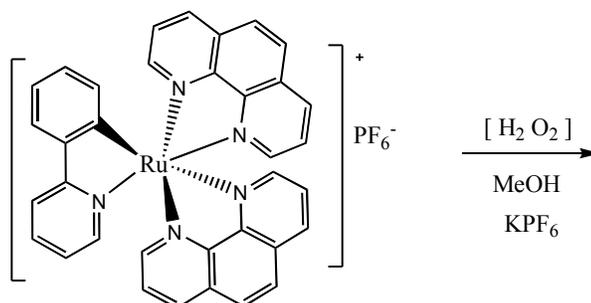
En un matraz bola de 50 mL equipado con una barra magnética, se adiciona 50 mg (0.065 mmol) del complejo [Ru(Phpy)(Phen)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> y 30.23 mg (0.1643 mmol) de KPF<sub>6</sub> y 15 mL de MeOH, una vez que la mezcla de reacción esta bajo agitación constante, se hace burbujear oxígeno por medio de una adaptación del matraz bola durante 2 horas.



Cuando es concluido el tiempo de reacción se filtra la disolución, utilizando un embudo de filtración rápida para separar al precipitado que no ha sido disuelto en el metanol del disolvente que contienen al complejo que se desea obtener, posteriormente es evaporado este disolvente a presión reducida utilizando la línea de vacío/gas inerte, en la purificación de la mezcla de reacción es utilizada una columna empacada con alúmina y como eluyente se ocupan 20 mL de diclorometano. La fracción color morado oscuro que se observa en la columna es colectada en un tubo de Schlenk de 50 mL, con la finalidad de evaporar nuevamente el disolvente a presión reducida para realizar la recrystalización del compuesto por la técnica de difusión; para la recrystalización del sólido obtenido es ocupada una mezcla que se compone por tres fases. En la primera fase se tienen 3 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para disolver al sólido obtenido, mientras que en la segunda fase contiene 2 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y 2 mL de dietil éter y en la tercera fase de la mezcla de cristalización se adicionan 40 mL de dietil éter, esta mezcla de cristalización se deja en reposo durante 24 horas. Pasado el tiempo de cristalización se obtienen los cristales color morado oscuro los cuales son lavados tres veces con 15 mL de dietil éter y son secados al vacío durante 3 horas.

La cantidad de producto recuperado es de 0.045g.

Oxidación del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



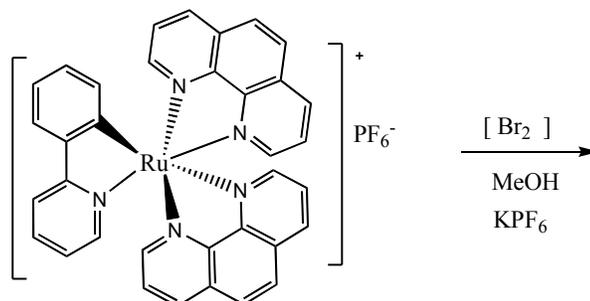
En un matraz bola de 50 mL equipado con una barra magnética se colocan 50 mg (0.065 mmol) del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$  y 30.26 mg (0.1643 mmol) de  $\text{KPF}_6$ , 15 mL de MeOH y 0.03 mL (0.0014 mmol) de peróxido de hidrógeno, la mezcla de reacción es dejada bajo agitación constante durante 2 horas a 45°C durante 2 hora, mientras que la segunda reacción es dejada a reflujo bajo agitación constante durante 2 horas.

Una vez finalizado el tiempo de reacción se filtra la mezcla de reacción utilizando un embudo de filtración rápida, posteriormente es recolectada la mezcla en un matraz Erlen Meyer de 50 mL la cual es vertida nuevamente a un tubo de Schlenk para ser evaporada a presión reducida utilizando la línea de vacío/gas inerte. Para la purificación de la mezcla de reacción es ocupada una columna empacada con alúmina y se usa como eluyente 20 mL de diclorometano.

La fracción color morado oscuro observada en la columna, es colectada en un tubo de Schlenk de 50 mL, con la finalidad de evaporar nuevamente el disolvente a presión reducida mediante la línea de vacío/gas inerte para la obtención de un sólido color morado. Posteriormente se recristaliza el sólido obtenido mediante la técnica de difusión; la mezcla de cristalización esta compuesta por tres fases, en la primera fase se tienen 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  que sirven para disolver a nuestro sólido obtenido, mientras que en la segunda fase contiene 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y 2 mL de dietil éter, en la tercera fase son adicionados 40 mL de dietil éter, una vez terminada la mezcla de cristalización esta es dejada en reposo durante 24 horas. Posteriormente cuando ha transcurrido el tiempo de critalización se obtienen cristales color morado oscuro, los cuales son lavados tres veces con 15 mL de dietil éter y son secados al vacío durante 3 horas.

La cantidad de producto recuperado para la reacción a 45°C es de 0.017g mientras que para la reacción a reflujo es de 0.019g.

Oxidación del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$  con  $\text{Br}_2$ .



En un matraz bola de 50 mL equipado con una barra magnética son colocados 50 mg (0.065 mmol) del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$  y 30.26 mg (0.1643 mmol) de  $\text{KPF}_6$ , 15 mL de  $\text{MeOH}$  y 1.14 mL de bromo (0.022 mmol), la mezcla de reacción es dejada bajo agitación constante a  $45^\circ\text{C}$  durante 2 horas mientras que la segunda reacción es dejada a reflujo bajo agitación constante durante 2 horas.

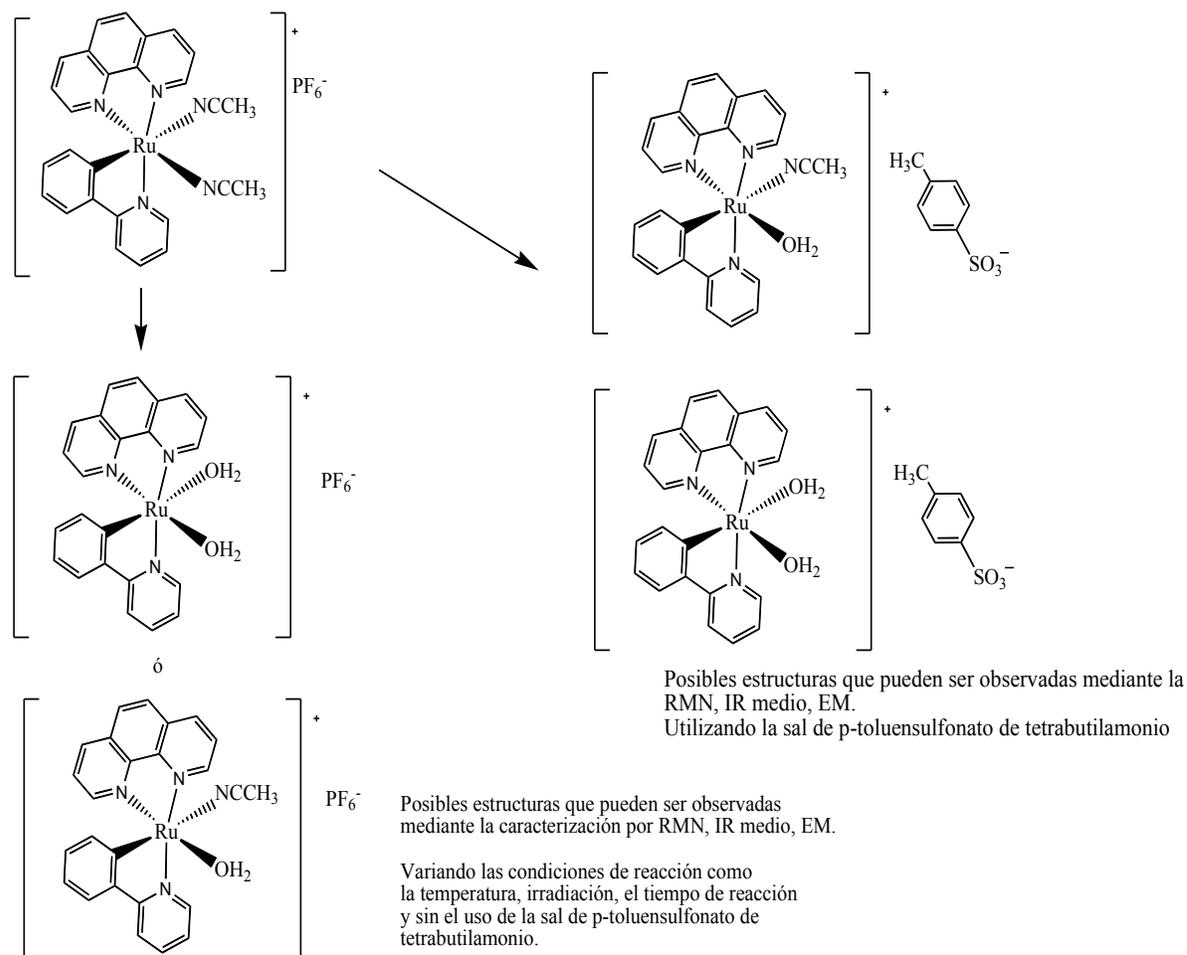
Al finalizar el tiempo de reacción es evaporada la mezcla de reacción a presión reducida, utilizando la línea de vacío/gas inerte, posteriormente es lavado el sólido obtenido con 15 mL de dietil éter por triplicado, teniendo como finalidad eliminar el exceso de bromo que pueda estar presente en el sólido, una vez hecho esto, es disuelto el compuesto en 15 mL de diclorometano y es filtrado mediante el uso de un embudo de filtración rápida para separar en el papel filtro el exceso de la sal de  $\text{KPF}_6$  que se encuentra entre mezclado con el sólido rojizo obtenido, a continuación el compuesto disuelto en diclorometano que fue recolectado en un matraz de 50 mL, es vertido nuevamente a un tubo de Schlenk para ser evaporado a presión reducida para realizar su purificación.

Para la purificación del sólido rojizo obtenido se ocupa la cromatografía en columna, utilizando una columna empacada con alúmina y como eluyente son adicionados 20 mL de diclorometano, la fracción color rojiza obtenida es nuevamente recolectada en un tubo de Schlenk de 50 mL para posteriormente ser evaporada a presión reducida mediante la línea de vacío/gas inerte, una vez obtenido nuestro sólido es recristalizado mediante la técnica de difusión; en la cual se utiliza una mezcla de cristalización compuesta por tres fases, en la primera fase se tienen 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  que tiene como finalidad disolver al sólido obtenido, mientras que en la segunda fase contiene 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y 2 mL de dietil éter y en la tercera fase se adicionan 40 mL de dietil éter, esta mezcla de cristalización es dejada en reposo durante 24 horas. Al término de la cristalización se observa que se ha formado nuevamente el sólido color rojizo el cual es lavado tres veces con 15 mL de dietil éter y es secado al vacío durante 3 horas.

La cantidad de producto recuperado para la reacción a  $45^\circ\text{C}$  es de 0.017g, mientras que para la reacción dejada bajo reflujo es de 0.020g.

V. DISCUSIÓN Y RESULTADOS.

5.1 Posibles estructuras del complejo soluble en agua que se desean obtener a partir del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phen})(\text{Phy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  con y sin *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio.



Mediante la espectrometría de masas se espera que puedan hacerse visibles las señales de estas estructuras o algún fragmento que pudiera indicar que se está llevando a cabo la coordinación de la molécula de agua en los sitios donde se tienen a los acetonitrilos. Por otra parte podemos apoyarnos en la espectroscopía de infrarrojo para detectar si se está llevando a cabo el intercambio de contranión  $\text{PF}_6$  por el de *p*-toluensulfonato, así como también pudieran observarse los grupos funcionales que le confieren la particularidad a nuestro complejo de ser un óptimo mediador dentro de un biosensor de glucosa, la confirmación de lo antes mencionado es llevada a cabo mediante el uso de la resonancia magnética nuclear.

### 5.2 Reacciones de los complejos ciclometalados de rutenio(II) con *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio.

En esta serie de reacciones se pretende realizar el intercambio del contranión  $\text{PF}_6$  por el de *p*-toluensulfonato (tosilato), así como a su vez sustituir las moléculas de agua en los sitios donde se encuentran presentes los acetonitrilos. Esto se hace con la finalidad de tener la molécula de agua coordinada a nuestro complejo para facilitar su solubilidad en medio acuoso, evitando variar lo menos posible la estructura de sus grupos funcionales.

Reacciones.

Para las reacciones realizadas con *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio mencionadas en la tabla 1, se obtuvo lo siguiente:

- 1  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Bpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  con tosilato, diclorometano y agua.
- 2  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  con tosilato, diclorometano y agua.
- 3  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  con agua, diclorometano, tosilato a  $45^\circ\text{C}$ .

En estas 3 reacciones se utilizó la técnica de transferencia de fase, que consiste en la elaboración de dos fases las cuales están compuestas por diclorometano y agua 1:1, dos de estas son puestas bajo agitación constante durante 24 horas y a temperatura ambiente (1,2) y la otra es puesta bajo agitación constante durante 24 horas a  $45^\circ\text{C}$  (3), cabe señalar que la sal de *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio es soluble tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa, en la fase acuosa se puede observar una coloración morada que pudiera estar indicando que se está llevando a cabo el intercambio de contranión  $\text{PF}_6$  por el del *p*-toluensulfonato o bien pudiera estarse llevado a cabo la coordinación de la o las moléculas de agua en los sitios donde se encuentran los acetonitrilos, en la separación de estas fases se utiliza un embudo de separación de 100 mL y es colocado dentro de un tubo de Schlenk la fase acuosa obtenida, para posteriormente ser evaporada mediante la línea de vacío/gas inerte.

El promedio de sólido color morado obtenido para estas tres reacciones es de 17 mg, tomando en cuenta que se parten de 50 mg del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  para cada una de estas reacciones.

La caracterización obtenida para estos sólidos provenientes de la fase acuosa fue la siguiente:

La banda de  $\text{PF}_6$  característica en el espectro de infrarrojo medio de nuestro complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  se localiza en  $846\text{ cm}^{-1}$ , la cual no es detectada en los espectros de infrarrojo medio para estos sólidos que obtenemos como producto, observándose únicamente las bandas del tosilato en  $2940\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1120\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$ .

En el espectro de resonancia magnética nuclear no se tienen señales de grupos aromáticos que correspondan a los grupos funcionales que componen a nuestro complejo y solo podemos observar señales correspondientes al *p*-toluensulfonato, por lo que es descartado el hecho de que se este formando el complejo con las características deseadas, por lo cual no es necesario recurrir a la espectrometría de masas para corroborarlo debido a que los espectros de infrarojo medio y resonancia magnética nuclear nos dan suficiente información para saber si esta ocurriendo una descomposición en la estructura del complejo que se desea obtener.

Algunas de la características que pueden ser observadas en estas reacciones es la coloración que se tiene tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica, estos sólidos obtenidos de la fase acuosa no presentan una solubilidad en agua después de haberse realizado la purificación mediante el uso de una columna con alúmina y utilizando como eluyente al diclorometano.

Para los precipitados obtenidos en la fase orgánica de estas tres reacciones se obtuvo lo siguiente:

Como fue de esperarse, al observar el espectro de resonancia magnética nuclear de los sólidos cristalinos de la fase orgánica que fueron obtenidos posteriormente de haber realizado la evaporación del diclorometano mediante la línea de vacío/gas inerte, estos presentan todas las características del complejo del cual se parte, indicándonos que el uso de la técnica de intercambio de fases no es suficiente para lograr la estabilidad del complejo soluble en agua que se desea obtener.

### 5.3 Reacciones sin *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio con complejos ciclometalados de Ru(II).

Debido a que se observó que no ocurre el intercambio de anión se excluye al *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio de las siguiente serie de reacciones en las cuales se pretende sustituir los ligantes acetonitrilos por la molécula de agua.

Reacciones.

- 4 [Ru(Phpy)(Phen)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> con agua, diclorometano.
- 5 [Ru(Phpy)(Phen)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> con agua, metanol.
- 6 [Ru(Phpy)(Phen)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> con agua, diclorometano a 45 °C.
- 7 [Ru(Phpy)(Phen)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> con agua a 45 °C.

En esta serie de reacciones se pretende únicamente lograr sustituir la o las moléculas de agua en los lugares donde se encuentran los acetonitrilos con la finalidad de promover la solubilidad en medio acuoso sin variar la estructura de los grupos funcionales de estos complejos.

El resultado obtenido de estas reacciones, es un precipitado oscuro y una solución colorida, las cuales son separadas mediante un embudo de filtración rápida con papel filtro con la finalidad de recolectar la solución acuosa colorida en un matraz de Erlenmeyer y ser vertida nuevamente a un tubo de Schlenk para realizar la evaporación del disolvente mediante la línea de vacío/gas inerte y así lograr la obtención de un sólido que pudiera ser soluble en agua.

La obtención de este sólido se encuentra en mayor proporción que en las reacciones con *p*-toluensulfonato de tetrabutilamonio obteniéndose en promedio 50 mg de estos sólidos partiendo de 100 mg del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  al inicio de nuestras reacciones.

En algunos casos mediante la purificación de la solución acuosa se presentan fracciones de diversos colores en la columna empacada con alúmina, que al ser nuevamente recolectadas en un tubo de Schlenk para ser evaporadas mediante la línea de vacío/gas inerte se obtienen sólidos que difícilmente se solubilizan en agua (esto es observado en el caso de las reacciones 5 y 6).

En la caracterización por infrarrojo medio podemos observar que la banda del contranión  $\text{PF}_6$  para la reacción 5 se encuentra en  $846\text{ cm}^{-1}$  mientras que para las reacciones 4,6,7 no se tiene presente, en el espectro de resonancia magnética nuclear nuevamente es observado que las señales de aromaticidad no corresponden a los grupos funcionales que se desean obtener para que nuestro complejo actué como mediador, indicándonos que nuevamente esta sucediendo una descomposición de nuestro complejo utilizado como punto de partida. Por lo que podemos decir que las técnicas empleadas en la obtención de un complejo soluble en agua para estos casos no es satisfactorio o no es el adecuado, mediante el uso de la espectrometría de masas se pretende observar el fragmento ó los fragmentos del complejo que pudieran estar coordinados con la molécula de agua, lo cual no sucede ya que ninguno de los fragmentos observados corresponde a la presencia de la molécula de agua coordinada a nuestro complejo.

Por otro lado el sólido separado en el papel filtro, es caracterizado mediante la resonancia magnética nuclear y mediante el espectro obtenido podemos observar que estos sólidos presentan todas las características del complejo del cual se parte, indicado nuevamente que no se esta llevando a cabo la reacción de intercambio de la o las molécula(s) de agua en los sitios donde se encuentran los acetonitrilos.

### 5.4 Reacción bajo irradiación con lampara de tungsteno al complejo $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ .

Reacción.

- 8 Reacción del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  con agua bajo agitación constante e irradiación (uso de lampara de tungsteno).

En esta reacción se irradia al complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  con la finalidad de debilitar los enlaces metal-acetonitrilo, para favorecer la sustitución de las moléculas de agua en los lugares donde se encuentran los acetonitrilos.

El resultado obtenido para esta reacción que se dejó en agua bajo agitación constante e irradiación durante 2 horas, fue la obtención de un sólido, que pierde de nueva cuenta su solubilidad en agua por haberse realizado previamente su purificación, la cantidad de sólido obtenido en esta reacción es de 25 mg, partiendo de 100 mg del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  utilizado al inicio de la reacción.

Al realizar la resonancia magnética nuclear como primera instancia, podemos observar que no están presentes las señales de aromaticidad correspondientes y características del complejo de partida ni del complejo esperado, por lo que nuevamente lleva a pensar que se esté formando una especie poco estable bajo estas condiciones.

La caracterización por infrarojo medio y la espectrometría de masas para esta reacción no fue necesarias debido a que la información obtenida por la resonancia magnética nuclear, es suficiente para descartar que esta técnica da como resultado la obtención de un complejo en el cual se encuentran presentes los grupos funcionales como la fenilpiridina y fenantrolina que son necesarios para la obtención de un complejo que funcione como mediador en un biosensor de glucosa.

### 5.5 Otras propuestas para la obtención del complejo soluble en agua.

Reacción.

- 9 Reacción del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  con agua bajo agitación durante 15 min.

En esta reacción se pretende formar una especie soluble en agua antes de realizar la síntesis del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ , con el fin de facilitar la sustitución de las moléculas de agua en los lugares donde se tienen a los acetonitrilos y así promover la obtención del complejo de la forma  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{H}_2\text{O})_n(\text{CH}_3\text{CN})_m]\text{PF}_6$ .

En este caso se deja al complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  en agua bajo agitación constante durante 15 min. dando como resultado un precipitado amarillo verdoso producto de una posible descomposición o de no haber reaccionado todo el complejo del cual se parte, además de obtenerse una solución de color ámbar que mediante un embudo de filtración rápida con papel filtro es separada del precipitado y es evaporada a sequedad mediante la línea de vacío/gas inerte, obteniéndose 10 mg de un sólido color verde el cual no es soluble en agua, partiendo de que se utilizaron 50 mg del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  al inicio de esta reacción.

A este complejo primeramente se le realizó la caracterización, por medio de la resonancia magnética nuclear, en la cual no se observan las señales aromáticas características que indique la presencia de los grupos funcionales que se quieren obtener del complejo de inicio.

La caracterización por infrarrojo medio y la espectrometría de masas no fueron necesarias debido a que la información obtenida por el espectro de resonancia magnética nuclear nos da la suficiente información para saber que no se está obteniendo el complejo que se busca.

Reacción.

10 Reacción del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$  con  $\text{KNO}_3$ , acetonitrilo anhidro,  $\text{NaOH}$ , fenilpiridina.

En esta reacción se pretende formar el complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{NO}_3$  con la finalidad de que el contranión  $\text{NO}_3^-$  aumente la solubilidad en agua de este complejo, sirviendo como precursor para las reacciones con fenantrolina ó bipyridina sin variar la estructura de sus grupos funcionales.

En esta reacción se utiliza la sal  $\text{KNO}_3$ , debido a que este contranión favorece la solubilidad en agua de algunos compuestos orgánicos.

Al realizar esta reacción se pueden observar características similares a la formación del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  pero al realizar la purificación mediante una columna empacada con alúmina y utilizando diclorometano y acetonitrilo como eluyentes, esta sufre rápidamente una descomposición lo cual imposibilita la separación del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{NO}_3$  el cual pudiera estar presente en nuestra columna, llevando a pensar que la obtención de este precursor requiere un mayor tiempo de estudio en el cual se propongan nuevas técnicas para su purificación y obtención.

Cabe mencionar que en investigaciones previas realizadas por el investigador M. Pfeffer y colaboradores se ha observado que al hacer el cambio del contranión  $\text{PF}_6^-$  de estos complejos ciclometalados, se tiene como resultado la obtención de un bajo rendimiento, así

como también pudiera verse afectada la estabilidad de los mismos. (M. Pfeffer comunicación personal).

### 11 Reacción del complejo $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ con agua/metanol a reflujo.

En este caso es retomada la reacción 5 en la cual se realizan algunas variantes en la técnica, estas consisten en dejar la reacción a reflujo durante 1 día y no realizar la purificación por columna como se ha hecho en reacciones anteriores, en su lugar solamente es evaporada la fase acuosa para la obtención de un sólido color rojizo, el cual presenta una buena solubilidad en agua y la cantidad obtenida de este sólido es de 15 mg tomando en cuenta que partimos de 100 mg del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  al inicio de nuestra reacción.

En el espectro de resonancia magnética nuclear no se pueden distinguir las señales de aromaticidad con claridad, por lo que se recurre a la espectrometría de masas con la finalidad de observar si se esta formando algún fragmento del complejo soluble en agua.

Mediante la espectrometría de masas se ha podido observar un fragmento correspondiente al complejo que se esta buscando, las señales obtenidas por la espectrometría de masas es la siguiente:

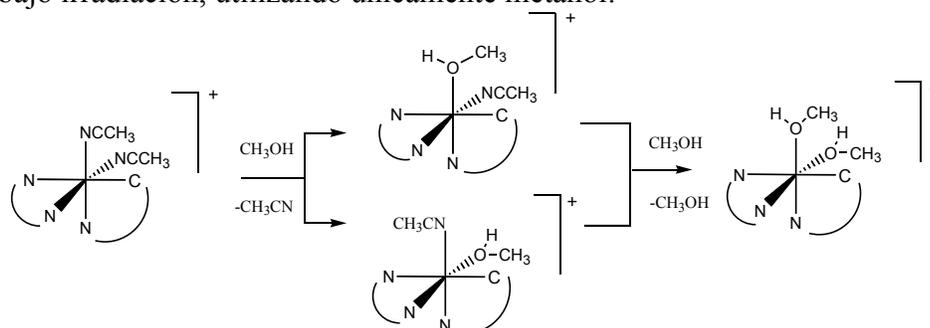
518 (4%)  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{NCCH}_3)_2]^+$ , 456 (6%)  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ , 436 (10%)  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})]$ , 256 (2%)  $[\text{Ru}(\text{phpy})]$ , estos datos pueden indicar que mejorando las condiciones de reacción y purificación, se pudiera obtener una mejor cantidad del complejo deseado.

### 12 Reacción del complejo $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ con agua/metanol bajo agitación constante e irradiación.

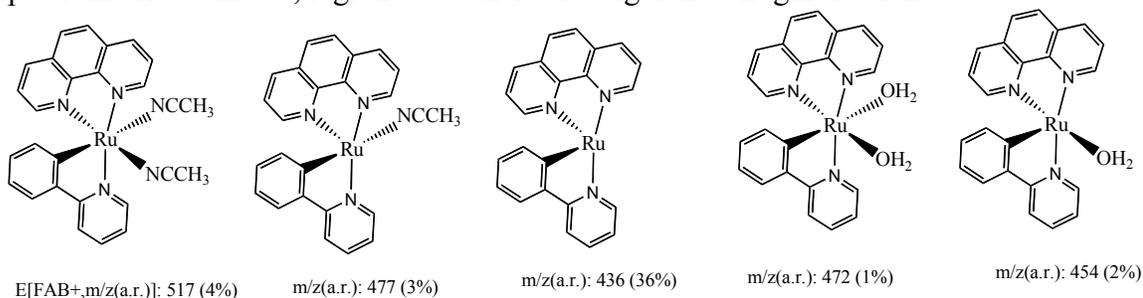
En esta reacción se pretende mejorar la técnica de obtención del sólido obtenido en la reacción 11, poniendo la cantidad de 100 mg del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  en 5mL de metanol, bajo irradiación durante 5 min. para posteriormente adicionar 15 mL de agua destilada e irradiar la reacción durante 2 h.

Cabe señalar que en investigaciones previas realizadas con estos complejos y metanol como disolvente bajo la irradiación por medio de una lámpara de tungsteno, genera una baja en el potencial redox del centro metálico en estos complejos, dando lugar a promover la coordinación de la o las molécula(s) de metanol en el lugar donde se encuentran los

acetonitrilos, por lo que para nuestra reacción pudiera verse afectado como tal a la o las moléculas de agua para ocupar estos lugares. A continuación se muestra un esquema de reacción bajo irradiación, utilizando únicamente metanol: <sup>(11)</sup>



En la reacción realizada con el complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  en metanol/agua, se obtienen 40 mg de un sólido color rojizo, el cual si es soluble en agua, tomando en cuenta que partimos de 100mg del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  al iniciar la reacción. En la obtención del espectro de resonancia magnética nuclear no se logran observar las señales aromáticas bien definidas por lo que se requiere su confirmación mediante la espectrometría de masas, logrando obtenerse las siguientes fragmentaciones:



### 13. Reacción del complejo $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ con cloruro de tetraetilamonio y agua.

En esta reacción se pretende hacer el intercambio de contranión  $\text{PF}_6^-$  a cloruro, con la finalidad de que este contranión facilite la obtención de un complejo cristalino estable y no en forma de sólido como se ha obtenido en las reacciones anteriores.

En esta reacción se utiliza el complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  el cual es colocado en un tubo de Schlenk previamente purgado mediante la línea de vacío/gas inerte en el cual es colocado el cloruro de tetraetilamonio y agua, bajo agitación constante durante 24 horas.

Lo que se observa en esta reacción es que no se tiene una coloración en el agua que fue adicionada al complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  con cloruro de tetraetilamonio, lo

cual puede indicar que el complejo de rutenio no está siendo soluble mediante la acción del cloruro de tetraetilamonio, pero esta sal sí puede estar soluble en el agua, mientras que el complejo de rutenio(II) del cual se desean obtener los cambios, únicamente se encuentra como sólido en el fondo de nuestro tubo de Schlenk por lo que es descartado que se este obteniendo un complejo soluble en agua, esto puede indicarnos que las condiciones de reacción no son las adecuadas para promover tanto el intercambio de coordinación como la coordinación de la o las moléculas de agua en los lugares donde están presentes los acetonitrilos.

Como se logra observar en los diferentes espectros de RMN no se tienen señales de grupos aromáticos que puedan indicar que las técnicas para la obtención de un complejo de Ru(II) soluble en agua puedan llevarse a cabo por estos métodos, pero se ha visto que en el caso en el cual es utilizado metanol/agua puede cambiar esto.

Si se toma en cuenta lo obtenido en la reacción 5 que fue realizada a temperatura ambiente con metanol/agua bajo agitación constante durante 24 horas, se puede observar que al purificar la mezcla de reacción mediante una columna empacada con alúmina, se llegan a separar 5 fracciones de las cuales solo fueron recolectadas las fracciones de mayor proporción, para posteriormente ser evaporadas mediante la línea de vacío/gas inerte para la obtención de dos sólidos, los cuales fueron caracterizados mediante la RMN.

Lo que se logra observar en el espectro de RMN para estos sólidos, son señales correspondientes al complejo de rutenio(II) presentando algunas impurezas que pueden ser debidas a una mala separación de las fracciones que se tienen mediante la columna empacada con alúmina, otra característica de estos sólidos es que pierden la solubilidad en agua después de haberse realizado su purificación, lo cual ha llevado a replantear las técnicas de obtención y purificación para estos sólidos.

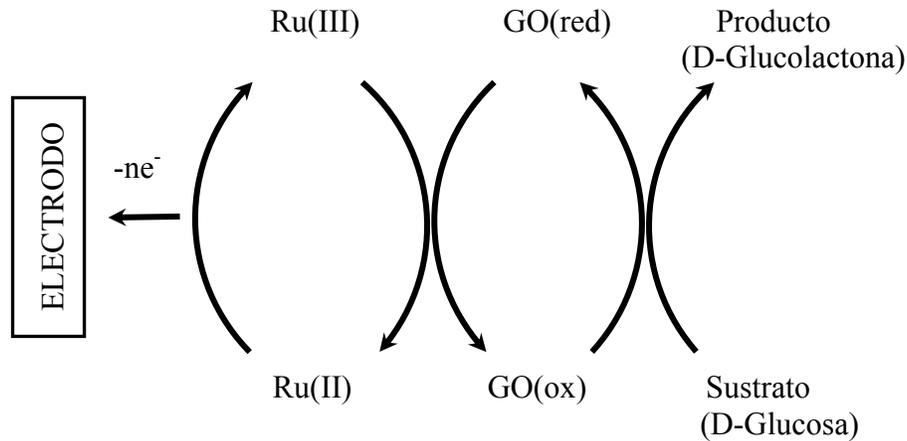
Otra reacción que se debe tomarse en consideración es en la cual se utiliza metanol/agua a reflujo durante 1 día (reacción 11), donde podemos obtener 40 mg de un sólido color rojizo soluble en agua sin haber realizado la purificación previa, pero la problemática que se tiene es que al ser caracterizado por medio de la RMN, se obtiene un espectro en el cual no se pueden distinguir y detectarse las señales de los grupos aromáticos que le confieren al complejo la particularidad como mediador, debido a esto es que ha llevado a pensar que estas técnicas deben ser retomadas y desarrolladas en futuras investigaciones.

### **5.6 Oxidación del complejo [Ru(Phpy)(Phen)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> de rutenio(II) a rutenio(III).**

La finalidad de ocupar el complejo ciclometalado de rutenio(II) [Ru(Phpy)(Phen)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> se debe a que presenta en la oxidación catalítica de glucosa, una alta velocidad de intercambio electrónico entre el mediador y la enzima, esto se explica a que al aumentar el número de ligandos bidentados nitrogenados aromáticos dentro de la esfera de coordinación se tiene un aumento en la constante de velocidad ( $k_2$ ) del intercambio electrónico entre el mediador y la

enzima redox por lo que hace a este complejo una buena opción para llevar a cabo su oxidación a rutenio(III).

Anteriormente se ha realizado la oxidación del complejo de rutenio(II) mediante un electrodo con el fin de tener la especie oxidada de rutenio(III), que es necesaria para dar inicio al ciclo catalítico en el biosensor de glucosa.



El objetivo de esta serie de reacciones es obtener la especie oxidada de rutenio(III) mediante procedimientos químicos, con el objeto de ser utilizado para iniciar el ciclo catalítico como se muestra en el esquema anterior, pudiendo de esta manera evitar la electrooxidación del complejo de rutenio(II) antes de que empiece el ciclo.

Un factor que debe tomarse a consideración y que distingue a un complejo ciclometalado de rutenio(III) es que estos no pueden ser observados en la resonancia magnética nuclear debido a que presentan características paramagnéticas, el efecto paramagnético solo puede observarse en presencia de un campo externo, esto es producto de los electrones desapareados dependiendo del estado de oxidación, configuración electrónica y el número de coordinación del metal, lo cual le confiere esta característica a los complejos ciclometalados de rutenio (III).

Reacción del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$  con  $\text{O}_2$ .

En este caso se intentó la oxidación directa con  $\text{O}_2$  burbujeadado en la reacción del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$  con  $\text{KPF}_6$  y metanol, con la finalidad de promover la obtención de un complejo de rutenio(III) estable.

En esta reacción se puede observar que la coloración morada característica de este complejo se hace más oscura conforme se hace burbujear al oxígeno durante 2 horas. Una vez pasado el tiempo de reacción es evaporado el disolvente y se realiza la purificación del complejo, utilizando una columna empacada con alúmina y como eluyentes son utilizados el

diclorometano y el acetonitrilo. Posteriormente la fracción obtenida de la purificación es recolectada en un tubo de Schlenk para ser evaporado el disolvente mediante la línea de vacío/gas inerte para realizar la recrystalización del sólido obtenido mediante la técnica de difusión. El resultado es la obtención de cristales color morado oscuro de los cuales se obtienen 25 mg.

Posteriormente es realizada la caracterización por medio de la resonancia magnética nuclear en la cual podemos observar las señales características de los grupos aromáticos que componen al complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$  como es de esperarse para los complejos diamagnéticos de rutenio(II), lo cual nos indica que el camino para la obtención de un complejo de rutenio(III) de carácter paramagnético, no se está llevando a cabo y se esperaría que utilizando los agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno y bromo facilite la obtención de este complejo.

Reacción del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  a temperatura ambiente y a  $45^\circ\text{C}$ .

Esta reacción se realiza a temperatura ambiente y a  $45^\circ\text{C}$  para lograr la oxidación del complejo con peróxido de hidrógeno,  $\text{KPF}_6$  y metanol. El objetivo de realizar la reacción a  $45^\circ\text{C}$  es llevar a cabo la oxidación con mayor rapidez y la obtención de un mayor rendimiento.

En esta reacción se puede observar que la coloración morada característica de este complejo se oscurece conforme se adiciona el peróxido de hidrógeno. Al término de la reacción es evaporado el disolvente y se realiza la purificación mediante una columna empacada con alúmina y utilizando como eluyentes al diclorometano y al acetonitrilo, posteriormente la cristalización es llevada a cabo por medio de la técnica de difusión, el resultado es la obtención de cristales color morado oscuro de los cuales son obtenidos 20 mg.

Una vez obtenidos los espectros de resonancia magnética nuclear para las dos muestras una a temperatura ambiente y la otra a  $45^\circ\text{C}$  podemos observar que no presentan señales de grupos aromáticos que correspondan al complejo de rutenio(II) como también no se puede decir que se tiene una especie paramagnética del complejo de rutenio(III) debido a que la resonancia magnética nuclear detecta otras señales que pueden indicar que se está llevando a cabo una descomposición del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$ .

Reacción del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$  con  $\text{Br}_2$  a temperatura ambiente y a  $45^\circ\text{C}$ .

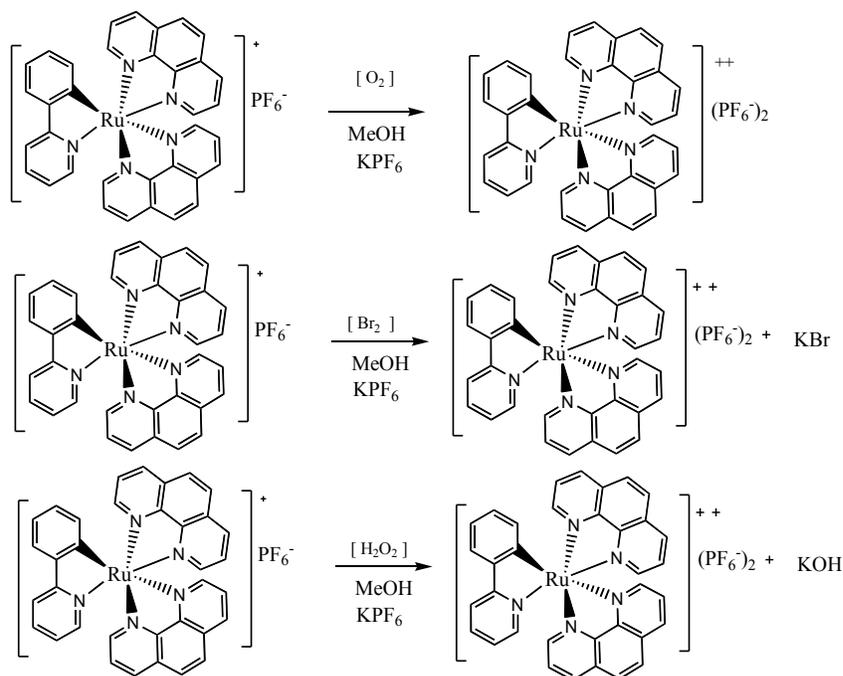
Para estas reacciones se ocupa el  $\text{Br}_2$  para realizar la oxidación del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$  a temperatura ambiente y a  $45^\circ\text{C}$  con  $\text{KPF}_6$  y metanol. El objetivo de realizar nuevamente la reacción a  $45^\circ\text{C}$ , es de llevar a cabo la oxidación con mayor facilidad y mejora la obtención del sólido que se forma.

En estas reacciones se obtiene en promedio 20 mg de un sólido color rojizo partiendo de 50 mg del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$  al iniciar nuestra reacción, este sólido rojizo

obtenido a temperatura ambiente y a 45°C es caracterizado por resonancia magnética nuclear pudiendo observarse nuevamente señales de grupos aromáticos definidas pero que no corresponde al complejo de rutenio(II) del cual se parte, como también no se puede decir que se ha identificado una especie paramagnética del complejo de rutenio(III), dando pauta a pensar que nuevamente se está descomponiendo el complejo de rutenio(II) y mediante la espectrometría de masas se puede confirmar que no se están obteniendo los fragmentos característicos de este complejo.

Por otra parte podemos decir que las técnicas utilizadas para la obtención de un complejo de rutenio(III) a partir del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2]\text{PF}_6$  con agentes oxidantes como el  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2$  son descartados bajo estas condiciones debido a que la naturaleza de un complejo de rutenio(III) puede ser identificada fácilmente por su propiedad paramagnética no detectándose en la resonancia magnética nuclear, pero si puede ser confirmado mediante el uso de la espectrometría de masas, la cual nos da información de la fragmentación del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})_2](\text{PF}_6)_2$  de rutenio(III), por lo que para estas reacciones las fragmentaciones obtenidas no corresponden con lo que se está buscando, obligando a replantear nuevas reacciones para la obtención de un complejo de rutenio(III) estable.

Reacciones que fueron propuestas y realizadas con sus posibles productos.



### VI. CONCLUSIONES.

1. Se propusieron diferentes rutas de síntesis para la obtención de nuevos complejos ciclometalados de rutenio(II) solubles en agua a partir de  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Bpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ , en las que se intentó sustituir al acetonitrilo por la molécula de agua así como a su vez pudiera lograrse el intercambio del contranión  $\text{PF}_6$  por el de tosilato, nitrato y cloruro.
2. Se ha observado que cuando se hace reaccionar el complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  con metanol/agua bajo agitación constante a temperatura ambiente y a  $45^\circ\text{C}$  durante 24 horas, se han logrado obtener productos solubles en agua. Sin embargo estos no pudieron ser caracterizados de manera inequívoca, lo cual lleva al replanteamiento de las condiciones de reacción, así como otros métodos para la purificación de estos sólidos obtenidos.
3. Se llevaron a cabo reacciones de síntesis para la obtención de un complejo ciclometalado de rutenio(III), a partir de reacciones con agentes oxidantes como  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2$  bajo condiciones de temperatura ambiente y a  $45^\circ\text{C}$ .
4. Para la obtención de un complejo de rutenio(III) se descartaron las rutas de síntesis bajo las condiciones propuestas, pero se ha observado que con un exceso de  $\text{Br}_2$  mayor al propuesto se obtiene un sólido rojizo que al caracterizarse mediante la resonancia magnética nuclear, se tuvo como resultado la identificación de un complejo con características paramagnéticas, dando lugar a nuevas perspectivas para la obtención de un complejo de rutenio(III) estable.

## VII. BIBLIOGRAFÍA.

1. Ryabov A. D.; *Synthesis* **1985**, 233.
2. Ryabov A. D.; Sukharev V. S.; Alexandrova L.; Le Lagadec R.; Pfeffer M.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6529.
3. Seddon E. A.; Seddon K. R.; *The chemistry of ruthenium* Elsevier, Ámsterdam, Paises Bajos **1984**.
4. Turner A.P.F.; *Science* **2000**, *290*, 1315.
5. Ryabova E. A.; Goral V. N.; Csöregi E.; Mattiasson B.; Ryabov A. D.; *Angew. Chem.; Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 804.
6. Gorton L.; Lindaren A.; Larsson T.; Munteanu F. D.; Ruzgas T.; Gazaryan I.; *Anal. Chem.* **1999**, *91*, 400.
7. Crumbliss A. L.; Hill H.A.O.; Page D. J.; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *206*, 327.
8. Le Lagadec R.; Rubio L.; Alexandrova L.; Toscano R. A.; Ivanova E. V.; Meskys R.; Pfeffer M.; Ryabov A. D.; *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4820.
9. Bennett A. M.; Huang T. N.; Matheson T. W.; Smith A. K.; *Inorg. Synt.* **1982**, *21*, 74.
10. Fernández S.; Pfeffer M.; Ritleng V.; Sirlin C.; *Organometallics* **1999**, *18*, 2390.
11. Ryabov A.D.; Le Lagadec R.; Estevez H.; Toscano R. A.; Hernandez H.; Alexandrova L.; Kurova S. V.; Fischer A.; Sirlin C.; Pfeffer M.; *Inorg.Chem.* **2005**, *44*, 1626.
12. Ryabov A.D. ; Estevez H. ; Alexandrova L.; Pfeffer M.; Le Lagadec R.; *Inorg. Chem.* **2006**, *359*, 883.
13. Perrin D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, third edition, Pergamon Press, Londres, England, **1988**.
14. Shriver D. F.; Dredzon M. A.; *The manipulation of Air Sensitive Compounds*. John Wiley and Sons, New York, USA, **1986**.
15. Angelici R. J.; *Synthesis and Techniques in Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., W-B Saunders **1977**.

16. Purcell K. F.; Kotz J. C.; Química Inorganica, Reverte España **1979**.
17. Pfeffer M.; Sutter J. P.; Urriolabeitia E. P.; *Inorg. Chem.* **1996**, *63*, 249.
18. Gaspar S.; Bontidean L.; Collins A.; Niculescu M.; Nistor C.; Sukharev V.; Ryabov A. D.; Mattiasson B.; Csöregi E.; *Anal. Chem.* **2002**, *2*, 33.
19. Zakeeruddin D. M.; Fraser D. M.; Grätzel M.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *337*, 253.
20. Fraser D. M.; Zakeeruddin, Grätzel M.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *359*, 125.