



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE COMPLEJOS
CICLOMETALADOS DE RUTENIO (II) CON DERIVADOS
ORGANOMERCURADOS AROMÁTICOS.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA:

RAFAEL OMAR SAAVEDRA DÍAZ



MÉXICO, D. F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: M.C. Jose Manuel Mendez Stivalet
VOCAL: Dra. Silvia Elena Castillo Blum
SECRETARIO: Dr. Ronan Marie Le Lagadec
PRIMER SUPLENTE: M.C. Margarita Chavez Martinez
SEGUNDO SUPLENTE: Dr. David Morales Morales

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

Asesor del tema: Dr. Ronan Marie Le Lagadec

Sustentante: Rafael Omar Saavedra Díaz

AGRADECIMIENTOS.

A mis papas Talía Díaz y Rafael Saavedra porque me dieron mucho cariño, apoyo y consejos, y por todo el esfuerzo que pusieron para que no me faltara nada y pudiera estar aquí hoy.

A mis hermanos Zenia e Iván por su guía y apoyo y por los buenos y malos tiempos que pasamos, que suerte que fuera con ustedes.

A mis tíos Mundo y Lolita por todo el cariño que me dieron

A la UNAM por ser parte de ella, por todo lo que ofrece, y por el ambiente único que podemos compartir.

Al Dr. Ronan Le Lagadec por su guía, apoyo, paciencia y la amistad que me brindó para que esto fuera posible.

A Pedro Villanueva por su amistad y a Simón por su ayuda.

A la banda del laboratorio Teresa, Noel, Roberto, Arturo, Víctor, Manuel, Laura y en especial a Ricardo por toda la ayuda que recibí y por dejarme estar como un amigo.

A mis amigos en Puebla, Bernardo, Eric, Andrea, Areli, Alelí, Estefany, Abigail, Benjamín y Gonzalo que aunque poco los veo se que siempre cuento con ellos.

A mis cuates de primer semestre Claudia, Víctor, Samuel, Zitlalli, Ana, que gracias a su amistad y apoyo encontré un hogar aquí.

A toda la banda de Q's y demás Ana, Eli, Cesar, Araceli, Paty, Yunuem, Ernesto, Toño, Paco, Humberto, Job, Cristóbal, Rafa, Pablo, Melisa, Irissol, Andrea, Pepe, Rodrigo, Arturo, Armando, Jair, Rosa, Sofía; Gracias a todos y los que me faltaron sobre todo por el último año que fue increíble y espero que siga un poco más.

ÍNDICE

I	Introducción	1
II	Antecedentes	3
2.1	Ciclometalaciones	3
2.2	Compuestos organomecurados	4
2.3	Compuestos ciclometalados de rutenio	6
2.4	Biosensores	10
2.5	Mediadores	11
2.6	Reacciones de acoplamiento C-C	13
III	Objetivos	15
IV	Instrumentación	16
4.1	Material y técnicas utilizadas	16
4.2	Equipo	19
4.3	Disolventes y reactivos	19
4.4	Síntesis de compuestos organomercurados	21
4.5	Síntesis de precursores de rutenio	23
4.6	Reacciones entre los derivados organomercurados y los precursores de rutenio.	26
V	Resultados y Análisis	30
5.1	Reacción 1	32
5.2	Reacción 2	33
5.3	Reacción 3	33
5.4	Reacción 4	34
5.5	Reacción 5	34
5.6	Reacción 6	34
5.7	Reacción 7	35
5.8	Caracterización del compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bi-phpy})]\text{PF}_6$ (3)	36
5.9	Mecanismo de reacción propuesto	42
5.10	Voltamperometría cíclica del compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bi-phpy})]\text{PF}_6$	44
5.11	Reacción 8	46
5.12	Caracterización del compuesto $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{bi-tolpy})]\text{PF}_6$ (4)	47
5.13	Voltamperometría cíclica del compuesto de $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{bi-tolpy})]\text{PF}_6$	52
VI	Perspectivas	54

VII	Conclusiones	55
VIII	Referencias	56
IX	Anexos	
1	Resonancia magnética nuclear de ^1H	
2	Espectrometría de masas	
3	Espectroscopia infrarroja	

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

phpyH = 2-fenilpiridina

bpy = 2,2'-bipiridina

phpy = [2-fenilpiridina]⁻

tolpy = [2-*o*-tolilpiridina]⁻

bzq = [benzoquinolina]⁻

dmba = [N,N'-dimetilbencilamina]⁻

p-*i*PrC₆H₄Me = *p*-cimeno

bi-phpy = bifenilpiridina

bi-tolpy = bitolilpiridina

s = singulete

m = multiplete

td = señal triple de doble

dd = señal doble de doble

I. INTRODUCCIÓN

Los compuestos ciclometalados de metales de transición han tenido numerosas aplicaciones, gracias a la facilidad de coordinar varios ligantes a un centro metálico. Al cambiar los ligantes, se pueden modificar sus propiedades electrónicas y su reactividad.

En química organometálica los complejos contienen al menos un enlace directo carbono metal.¹ El estudio de compuestos organometálicos ha significado una importante contribución a la química teórica y práctica, el cual inició con el descubrimiento de los compuestos organomagnesianos (reactivos de Grignard). A pesar de que ya eran conocidos algunos compuestos organometálicos, el auge de la química organometálica se dió con la síntesis y la determinación de la estructura del ferroceno a mediados del siglo XX.

Uno de los usos más importantes para los compuestos organometálicos es su aplicación como catalizadores para reacciones de acoplamiento C-C en síntesis orgánica. Los metales más comunes para estos compuestos son platino y paladio, pero existen muchas otras especies con otros metales de transición como cobre, zinc, rutenio y rodio.²

Los complejos de rutenio tienen gran importancia en el desarrollo de diferentes procesos químicos, entre ellos destacan la catálisis homogénea utilizada para síntesis orgánica y la bioelectrocatalisis usada en el desarrollo de nuevos biosensores amperométricos. Existen algunos ejemplos de rutenociclos estudiados como mediadores, que fueron sintetizados por activación directa del enlace C-H.

Entre los rutenociclos que se han estudiado como mediadores para biosensores amperométricos, se encuentra una familia de compuestos de rutenio con ligantes bidentados bipyridina (bpy) y 2-fenilpiridina (phpy), esta serie es de gran

importancia ya que el estudio y comprensión de sus propiedades puede ser proyectado a otros compuestos y familias similares.⁴ Sin embargo hay un compuesto de la serie que no ha podido ser sintetizado y corresponde a la especie tris-ciclometalada de rutenio con ligantes phpy, aunque ya se ha especulado sobre sus propiedades y estructura.⁴

Dentro de los metalociclos se han informado muy pocas especies tris-ciclometaladas homolépticas. Los únicos ejemplos de ellas con ligantes 2-fenilpiridina son de iridio(III)⁵ y rodio(III)⁶, ambas especies han mostrado propiedades luminiscentes debido a la transferencia de carga.

El presente trabajo tuvo como propósito obtener la especie tris-ciclometalada de rutenio con ligantes phpy $[\text{Ru}(\text{phpy})_3]^{n+}$, para lo cual se hicieron diversas reacciones de transmetalación entre compuestos de rutenio y compuestos organomercurados aromáticos.

Aquí se describen las reacciones de transmetalación realizadas, a partir de diferentes precursores de rutenio en los cuales cambiaban los ligantes para proporcionarles una reactividad diferente. Además se sintetizaron los organomercurados aromáticos y los complejos de rutenio utilizados como precursores. Entre estos últimos se sintetizaron 2 especies nuevas con phpy y 2-*o*-tolilpiridina (tolpy), del tipo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benceno})(\text{C}\cap\text{N})\text{Cl}]$ ($\text{C}\cap\text{N}$ = phpy o tolpy) con las cuales se pudieron efectuar las transmetalaciones.

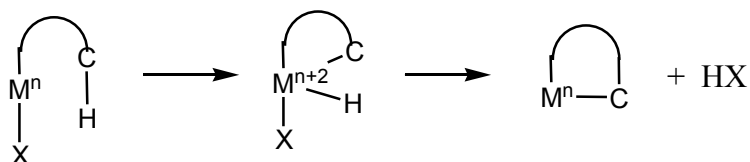
II. ANTECEDENTES

2.1 CICLOMETALACIONES

Existen diversos compuestos organometálicos en los cuales el metal forma parte de un ciclo y son llamados metalociclos. Es muy común encontrar los de 5 miembros, que son planos y rígidos; en muchas ocasiones estos metalociclos se forman con ligantes bidentados de tipo pinza que al menos contienen 2 átomos donadores de electrones como puede ser N, P, S y O, los cuales se coordinan al átomo metálico.⁷

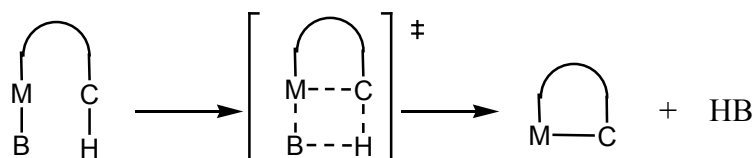
Las ciclometalaciones son las reacciones en las cuales se forman los metalociclos, en algunas se genera un enlace σ -C-M; es común que al tener ligantes aromáticos este enlace se de con el carbono de la posición *orto* a la sustitución, porque el átomo donador de electrones se encuentra a 3 enlaces de distancia y con esto se tiene la geometría adecuada para que se forme un ángulo de aproximadamente 105° entre el átomo donador, el metal y el carbono *orto*, además de que es una posición activada. Estas reacciones son conocidas como *orto*-metalaciones.

Un mecanismo por medio del cual se lleva a cabo la ortometalación, consiste en que el átomo donador se coordina al metal, después el átomo metálico forma enlaces con el carbono y el hidrógeno de la posición *orto* (adición oxidativa), el metal aumenta su estado de oxidación en 2 unidades, finalmente se rompe el enlace C-H y se forma el ciclo. En muchas ocasiones el compuesto resultante como hidruro metálico no es muy estable y continúa con eliminación reductiva formando la especie HX.



Esquema1. Mecanismo de ortometalación por adición oxidativa

Otro mecanismo es por sustitución electrofílica aromática en donde el átomo metálico actúa como un electrófilo; se forma un intermediario en donde hay interacción del C con el metal y del H con un ligante donador de electrones, después se forma el enlace C-M y el H es eliminado con el ligante básico, no se forma el hidruro.



Esquema 2. Mecanismo de ortometalación por reacción electrofílica

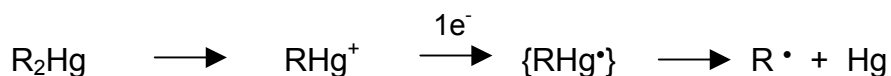
La ruta que toma la reacción depende de la naturaleza del metal y de los ligantes unidos a éste.⁸ Estas reacciones de ciclometalación son por activación directa del enlace C-H.⁹

2.2 COMPUESTOS ORGANOMERCURADOS

En sus inicios los compuestos organomercurados fueron muy utilizados por ser fáciles de manejar, ya que son muy poco sensibles al aire, a diferencia de otros compuestos organometálicos; fueron usados como fungicidas, insecticidas y antisépticos. En nuestros días el uso de estos compuestos ha disminuido debido a que son contaminantes.

Las electronegatividades de los átomos de carbono y mercurio son muy similares, por tanto el enlace Hg-C es esencialmente covalente. La química de los organomercurados es casi exclusivamente para compuestos de Hg^{II}, se conocen muy pocas propuestas de compuestos tipo R-Hg-Hg-R y no han sido identificadas puras; esto se refleja en las energías de disociación para la especie Hg(CH₃)₂ en

la cual la primera energía de disociación es de 214 kJ/mol y la segunda es de 29 kJ/mol, entonces se propone lo siguiente:



Este mecanismo implica que en la segunda disociación hay una ruptura homolítica y toma una ruta por radicales, de esta forma no se produce Hg^\dagger .

Las mercuraciones son reacciones de metalación, donde se intercambia H por Hg, es decir se forma un enlace Hg-C, en estas reacciones generalmente se parte del acetato mercurico y son aplicables en arenos y compuestos no aromáticos que tengan hidrógenos ácidos; tal es el caso de alquinos, 1,3-dicetonas y compuestos nitro.¹⁰



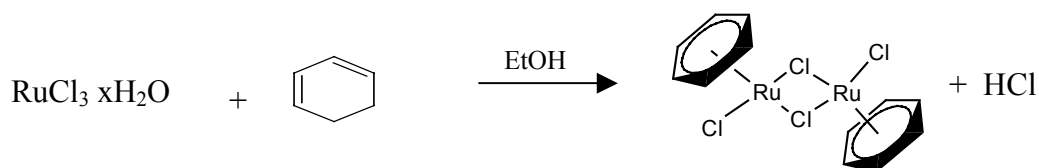
La reacción sigue un mecanismo de sustitución electrofílica y es catalizada por especies ácidas que no sean coordinantes, las cuales generan el electrófilo HgOAc^+ .



Los organomercurados son utilizados como agentes para transmetalaciones por la debilidad del enlace C-Hg y la facilidad para manejarlos, ya que son inertes a la humedad y al oxígeno por la baja afinidad del Hg hacia este elemento.¹¹

2.3 COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE RUTENIO

Los compuestos ciclometalados de rutenio son muy variados y se han aplicado como catalizadores para síntesis orgánica.¹² Uno de los más importantes precursores de rutenio es el complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$, que es un dímero en el cual el rutenio está en estado de oxidación 2+, tiene 2 bencenos coordinados al rutenio y 2 átomos de cloro, que forman puentes entre los 2 centros metálicos.¹³ Este compuesto fue sintetizado haciendo reaccionar RuCl_3 con benceno y ácidos de Lewis; después *Zelonka, et. al.*, informaron su síntesis por deshidrogenación del 1,3-ciclohexadieno. En el dímero los ligantes Cl se pueden sustituir por otros ligantes tipo X^- , los bencenos se pueden intercambiar por arenos como el hexametilbenceno (C_6Me_6) mediante reacción térmica o fotoquímica. Los puentes de cloro son muy fáciles de romper y se pueden sustituir con ligantes donadores de 2 electrones que pueden ser bidentados; al ocurrir el intercambio se forman compuestos mononucleares del tipo $\text{Ru}(\text{benceno})\text{X}_2\text{L}$.¹⁴

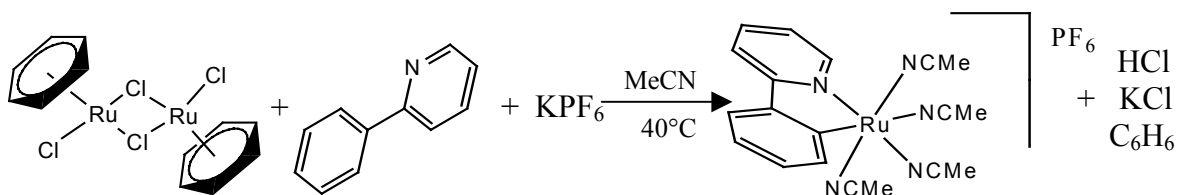


Ecuación 1. Síntesis de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$.

Entre los compuestos con los que se ha trabajado en el laboratorio, se encuentra el $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$. Éste tiene una estructura octaédrica, contiene el ligante 2-fenilpiridina con un enlace $\sigma\text{-C-Ru}$ y 4 ligantes acetonitrilo coordinados, que son lábiles y cuando son eliminados del complejo permiten tener una vacancia sin modificar el estado de oxidación del metal y favorecen una reacción en donde se transfiere otro ligante que se pueda coordinar.

Se encontró que el compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ al disolverse en metanol e irradiando luz visible, los ligantes acetonitrilo del compuesto se intercambian por el disolvente y su potencial redox se modifica. Para sintetizarlo se hace directamente partiendo del dímero anterior en acetonitrilo, se lleva a cabo la ortometalación por

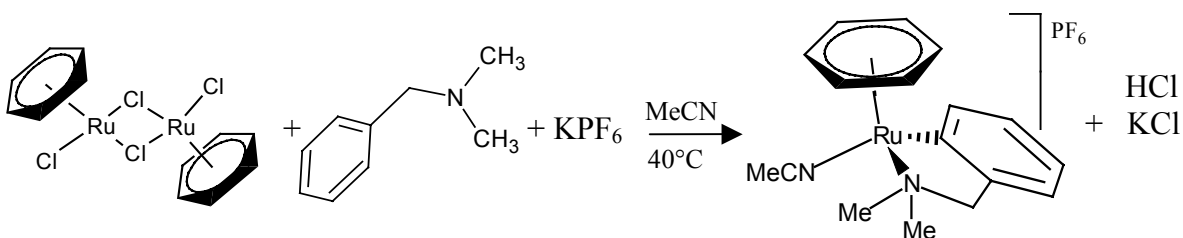
activación directa con la 2-fenilpiridina y la eliminación del C_6H_6 , se agrega el contraión PF_6^- para estabilizarlo.¹⁵



Ecuación 2. Síntesis de $[Ru(\text{phpy})(CH_3CN)_4]PF_6$

Otros compuestos de rutenio utilizados son los del tipo η^6 -benceno o η^6 -areno de medio sándwich, que son utilizados como catalizadores, por ejemplo, compuestos $[Ru(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})(Cl)(2\text{-naftilazo})\text{fenolato}]$ se aplican en la oxidación de alcoholes a cetonas¹⁶; también pueden inducir reacciones asimétricas porque el areno “protege” un lado de la molécula y evita que se den reacciones de ese lado.

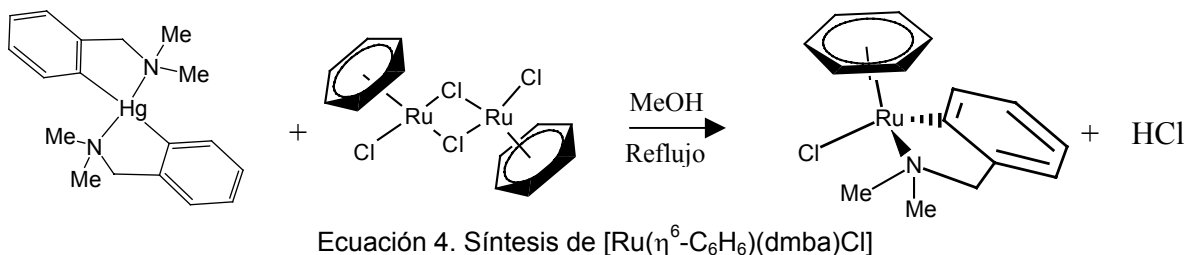
El complejo $[Ru(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(CH_3CN)]PF_6$, tiene una geometría pseudotetraédrica, el rutenio está en estado de oxidación 2+, el ligante dimetilbencilamina está coordinado por el nitrógeno y tiene un enlace $\sigma\text{-C-Ru}$ del carbono *orto*, el areno está donando densidad electrónica (6 electrones π) al átomo metálico, *Pfeffer* y *colaboradores* informaron la síntesis de este compuesto por activación directa a partir del dímero de rutenio en acetonitrilo, utilizando la sal de KPF_6 fueron capaces de estabilizar el catión y aislar el compuesto.¹⁵



Ecuación 3. Síntesis de $[Ru(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(CH_3CN)]PF_6$

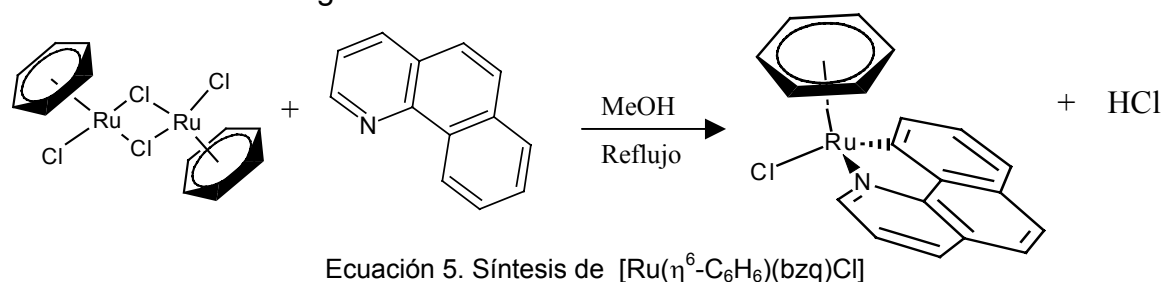
El compuesto $[Ru(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})Cl]$ y sus derivados son similares estructuralmente al anterior, pero son neutros y contienen un enlace $Cl\text{-Ru}$. Sin embargo, su síntesis es a través de reacciones de transmetalación con

organomercurados ya que por activación directa se obtienen rendimientos muy bajos.¹⁷

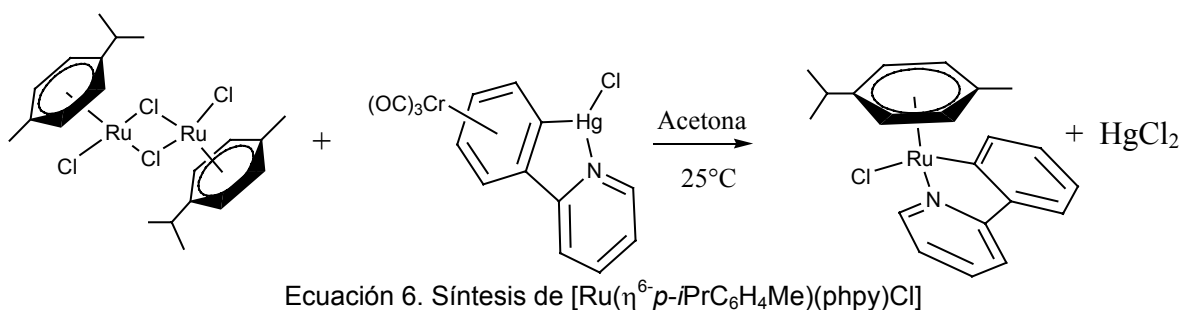


Ambos compuestos se utilizan como precursores para sintetizar otros compuestos de rutenio y también como catalizadores.

El compuesto $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{bzq})\text{Cl}]$ posee características estructurales similares a los anteriores, pero el ligante benzoquinolina (bzq) es un sistema aromático plano y rígido, la síntesis de este compuesto es por activación directa, el complejo posee el fragmento η^6 -benceno y el enlace Cl-Ru, además de tener la ventaja de sintetizarlo sin usar organomercurados.¹⁸



Otro compuesto de este tipo es el $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{phpy})\text{Cl}]$ que fue sintetizado a partir del dimero $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Cl}_2]_2$ por transmetalación con un compuesto organomercurado.¹⁹



A partir de los compuestos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phpy})]\text{PF}_6$ (bpy = bipyridina y phpy = 2-fenilpiridina) Constable y colaboradores, con un modelo teórico utilizando D.F.T. explicaron algunas propiedades de esta familia de compuestos y propusieron la estructura de los compuestos faltantes $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{phpy})_2]$ y $[\text{Ru}(\text{phpy})_3]$; su investigación plantea que la separación entre los O.M. frontera (HOMO y LUMO), la diferencia en la simetría de los ligantes bpy y phpy y la distribución de carga sobre el carbono en el ligante phpy son los responsables de la disminución en el potencial redox entre los compuestos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{phpy})]^+$ ($E^\circ \text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}} = 1.34 \text{ V}$) y $[\text{Ru}(\text{bipy})(\text{phpy})_2]^+$ ($E^\circ \text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}} = 0.52 \text{ V}$). Explican que en el $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ la retrodonación sobre los nitrógenos es de 8%, pero aumenta considerablemente para la especie $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{phpy})]^+$ debido a la donación σ del enlace C-Ru. El metal tiene casi la misma carga formal en los 2 complejos, lo cual se facilita cuando los átomos de N están en posición *trans* a los enlaces C-Ru. Por esta razón sólo se obtiene el isómero en donde los carbonos están en posición *cis* del compuesto $[\text{Ru}(\text{bipy})(\text{phpy})_2]^+$, esta especie fue propuesta por los autores como un sistema neutro de 18 electrones, experimentalmente se obtuvo como un catión de 17 electrones. Finalmente dicen que es factible obtener el isómero *fac* de la especie tris-ciclometalada $[\text{Ru}(\text{phpy})_3]^-$ como anión de 18 electrones.⁴

Aunque existe una gran variedad de compuestos de metales de transición con configuración d^6 Os^{II} , Ru^{II} , Rh^{III} e Ir^{III} , en general las especies tris-ciclometaladas de metales de transición son muy raras, aún no existen informes sobre algún compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})_3]^{n+}$, sin embargo el compuesto $\text{Ir}(\text{phpy})_3$ fue sintetizado y caracterizado desde hace mucho tiempo⁵ y en los últimos años se informó la síntesis y caracterización del compuesto $[\text{Rh}(\text{phpy})_3]$ ⁶; en ambos complejos se han observado propiedades luminiscentes debido a la transferencia de carga y en el $\text{Ir}(\text{phpy})_3$ se han hecho varios estudios de esto.²⁰

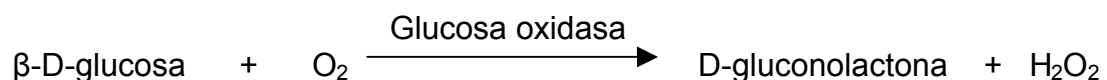
2.4 BIOSENSORES.

Los sensores son dispositivos capaces de medir una propiedad física o química. El sensor químico es aquel dispositivo que responde a un analito en particular, a través de una reacción química. El sensor está formado por:

- i) El reconocedor, que lo hace selectivo a una sustancia o propiedad física.
- ii) El transductor, que transforma la información en una señal analítica útil y puede ser de tipo óptico, piezoeléctrico, térmico, magnético, amperométrico.

Un biosensor es un sensor químico que incorpora en su diseño una entidad biológica sensible al analito, que funcionará como el elemento de reconocimiento, puede ser tejido celular, microorganismos, enzimas. Los biosensores más empleados son los que manejan un sistema enzimas-mediador-transductor amperométrico, en el cual el mediador permite el intercambio de electrones entre la enzima y el transductor.

Los biosensores amperométricos son muy importantes por ejemplo en la determinación de glucosa en sangre; los biosensores utilizan una enzima (glucosa oxidasa) que procesa moléculas de glucosa, liberando dos electrones por cada molécula procesada. Dichos electrones son recogidos en un electrodo y el flujo de electrones es utilizado como una medida de la concentración de glucosa; así, por medio de una corriente eléctrica, es posible detectar un analito mediante una reacción redox. La enzima Glucosa oxidasa de *Aspergillus niger*, realiza la siguiente reacción:



Los biosensores amperométricos se clasifican en:

1ª. Generación: basados en electrodos de oxígeno.

2ª. Generación: basados en mediadores.

3ª. Generación: basados en electrodos acoplados al sistema enzima-mediador.

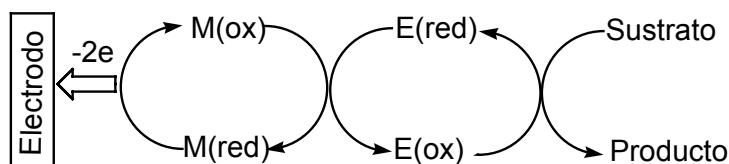
Los biosensores amperométricos de primera generación están basados en la reacción anterior; sin embargo, este proceso no es reversible, además de que se forman peróxidos como subproductos, lo que origina radicales libres. Así, con la finalidad de sustituir al oxígeno como agente de transferencia de electrones, surgen los mediadores.

Los biosensores amperométricos de tercera generación difieren en el modo en que se encuentra el sistema enzima-mediador: en los de segunda generación el sistema enzima-mediador se encuentra libremente difundido (es decir está en disolución), mientras que en los de tercera generación se encuentra inmovilizado en la superficie del electrodo mediante procesos de adsorción (mezcla con pasta de carbón o mediante una red polimérica).²¹

2.5 MEDIADORES.

Un “mediador”, es un agente químico que tiene un potencial redox apropiado, el cual se oxida o se reduce, para regenerar a la enzima y formar un ciclo catalítico mediante un electrodo; además, su concentración puede ser controlada.

La función de un mediador en un biosensor amperométrico es actuar como transportador de información entre la enzima (elemento de reconocimiento) y el electrodo (transductor). El proceso se representa en el esquema 3.



Esquema 3. La enzima en estado oxidado E(ox) tiene actividad y actúa sobre el sustrato, éste se transforma en productos y la enzima pasa a su estado reducido E(red), en el cual ya no es activa; el mediador en estado oxidado M(ox) actúa sobre E(red) y la cambia a su estado activo E(ox). El mediador se reduce M(red) y cede un electrón a un electrodo para volver a M(ox).²²

Para que un compuesto pueda ser un buen mediador debe cumplir con ciertas características: tiene que ser lo suficientemente pequeño para poder aproximarse al sitio activo de la enzima, su potencial redox debe ser apropiado para oxidar o reducir a la enzima sin atacar a sus grupos funcionales, debe tener una alta velocidad de intercambio de electrones con el sitio activo de la enzima. Finalmente su potencial redox debe seguir la ecuación de Nerst al pH en que la enzima es estable.

Se encontró que al usar ligantes rígidos se favorecía la velocidad de intercambio de electrones, ya que el cambio de tamaño entre el estado oxidado y reducido del mediador era menor.²³

Entre los compuestos ciclometalados de rutenio que se han estudiado como mediadores para la glucosa oxidasa se tiene la siguiente serie:

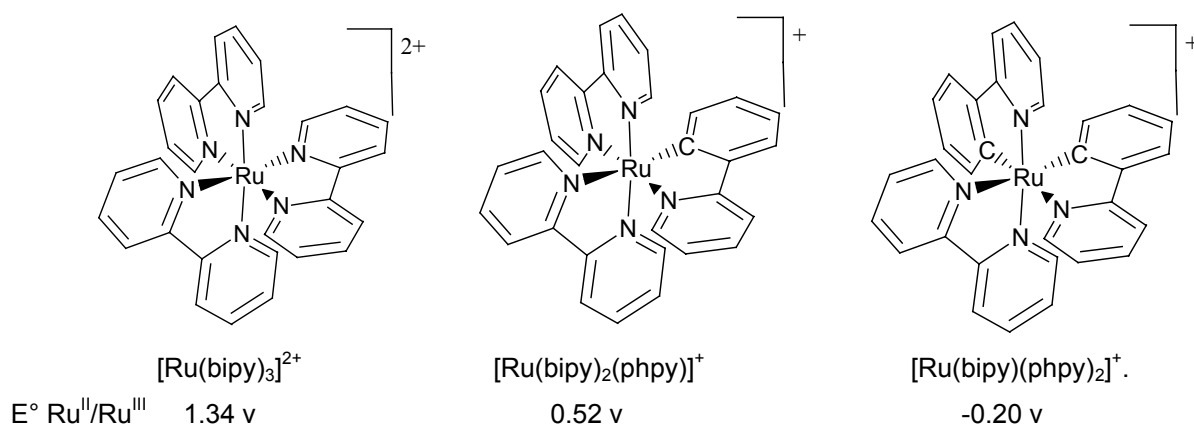


Figura 1. Familia de compuestos ciclometalados de rutenio con ligantes phpy y bpy.

Los 3 compuestos son octaédricos y tienen una estructura muy semejante. En el compuesto $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, el rutenio está en estado de oxidación 2+ coordinado a 3 ligantes de bipyridina, tiene 6 enlaces de coordinación N-Ru, su potencial redox de Ru^{II}/Ru^{III} en acetonitrilo es 1.34 V (con respecto al ECS). El $[Ru(phpy)(bipy)_2]^+$ tiene un enlace σ entre el rutenio y un carbono sp^2 ; esta ligera diferencia provoca una drástica disminución en el potencial redox de Ru^{II}/Ru^{III} a 0.52 V. Para la especie bis-ciclometalada $[Ru(phpy)_2(bipy)]^+$, el átomo de rutenio está enlazado

a 2 átomos de carbono sp^2 , su potencial redox de Ru^{II}/Ru^{III} es de -0.2 V y el rutenio se encuentra en estado de oxidación (III). Mediante un estudio electroquímico de estas especies frente a la glucosa oxidasa, se determinaron las constantes de velocidad de transferencia electrónica para la enzima y se encontró que al aumentar el número de enlaces σ -C-Ru, la constante era mayor.³

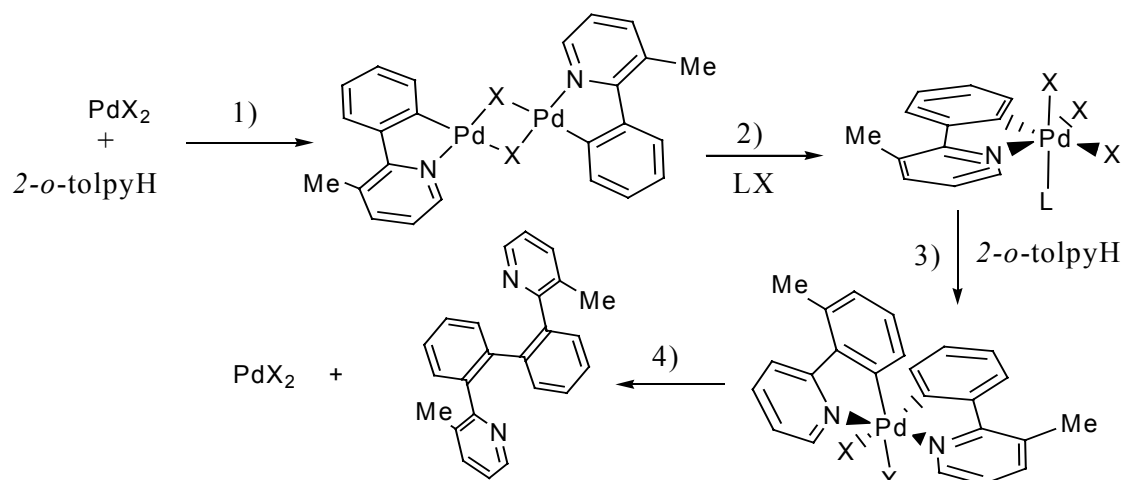
2.6 REACCIONES DE ACOPLAMIENTO C-C

Una de las aplicaciones más utilizadas para los compuestos organometálicos es su uso como catalizadores en reacciones de acoplamiento entre carbonos. Las más famosas de son la reacción de *Heck* y la reacción de *Suzuki*.

La reacción de *Suzuki* se da entre haluros orgánicos y compuestos organoborados utilizando catalizadores a base de paladio.²⁴ En principio la reacción de *Heck* estuvo asociada a la arilación y alquienilación catalítica utilizando como catalizadores compuestos de paladio. El acoplamiento C-C se da entre un haluro orgánico y una olefina; en la actualidad la reacción de *Heck* ha sido ampliada a una gran variedad de compuestos orgánicos y también de catalizadores que incluyen otros metales de transición como cobre, níquel, rutenio, entre otros.²

Los acoplamientos C-C entre arilos son utilizados para hacer fármacos; recientemente se informó el acoplamiento en posición *orto* entre 2 ligantes 2-fenilpiridina y derivados de ésta, utilizando como catalizador $Pd(CH_3COO)_2$; el mecanismo propuesto por los autores es el siguiente:

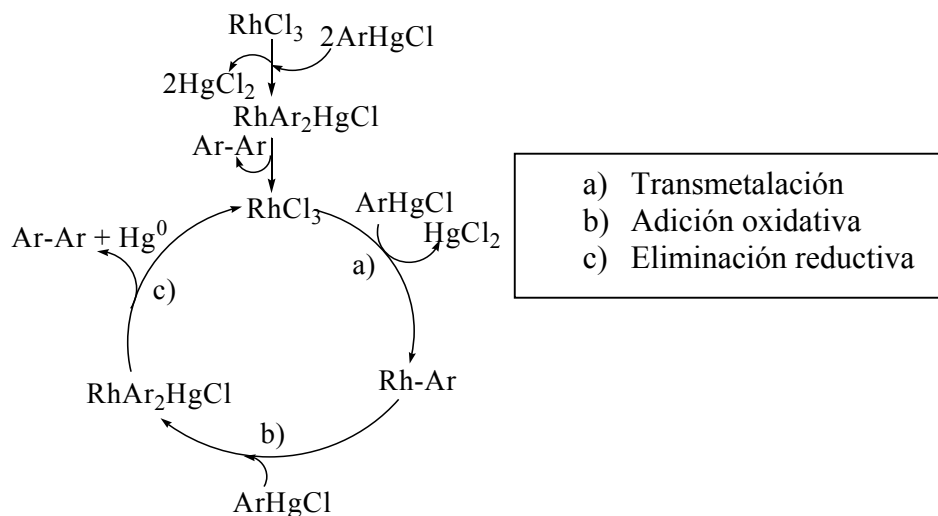
- 1) Ocurre una ciclometalación del ligante 2-*o*-topypyH sobre Pd^{II} y se forma un dímero de paladio.
- 2) Una adición oxidativa de 2 ligantes tipo X^- que producen la ruptura del dímero, el paladio se oxida a Pd^{IV} y el complejo adquiere geometría octaédrica.
- 3) Ortometalación de otro ligante 2-*o*-tolpy sobre Pd^{IV} .
- 4) Eliminación reductiva, el paladio se reduce a Pd^{II} con la formación del enlace C-C entre los ligantes.²⁵



Esquema 4. Mecanismo de formación del dímero de 2-o-tolilpiridina

Alternativamente se informó otra ruta de síntesis para el dímero de 2-fenilpiridina a partir de la 2-fenilpiridina en yodobenceno utilizando como catalizador acetato de cobre (II) y yodo a 130°C,²⁶ además se han dado casos en los cuales, este ligante y sus derivados aparecen en compuestos organometálicos de zinc, como un ligante bidentado coordinado por los 2 nitrógenos.²⁷

Utilizando un catalizador de rodio se ha informado el acoplamiento C-C en compuestos aromáticos partiendo de organomercurados, esta catálisis se lleva a cabo en 3 pasos: el primero es una transmetalación, el segundo es una adición oxidativa y el tercero una eliminación reductiva como se marca en el esquema 5.²⁸



Esquema 5. Ciclo catalítico de formación de biarilos con catalizadores de rodio.

III. OBJETIVOS.

- Diseñar nuevas rutas sintéticas para la obtención de rutenociclos homolépticos $[\text{Ru}(\text{C}\text{N}\text{N})_3]^{n+}$. (C NN = fenilpiridina o tolilpiridina)
- Caracterizar los productos obtenidos a través de cada ruta sintética por las distintas técnicas espectroscópicas (resonancia magnética nuclear ^1H , difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas) y obtener las estructuras correspondientes.
- Realizar el estudio electroquímico de los productos obtenidos para observar sus propiedades oxido-reducción.

IV. INSTRUMENTACIÓN.

4.1 MATERIAL Y TÉCNICAS UTILIZADAS.

Los compuestos organometálicos generalmente resultan ser sensibles al oxígeno y a la humedad presente en la atmósfera. Por tal situación, las reacciones se llevaron a cabo utilizando técnicas de Schlenk, en las cuales tanto las reacciones como las purificaciones se hicieron en atmósfera de un gas inerte (en este trabajo se utilizó nitrógeno). Para utilizar estas técnicas se requirió de material especial tal como la línea mixta de vacío gas inerte (figura 2), la cual consta de dos tubos de vidrio llamados líneas, unidos entre sí por llaves de doble canal que permiten que se abra el paso a una sola línea, conectando las llaves a través de mangueras. Una de las líneas está conectada a una trampa de aceite y ésta a su vez, al tanque de gas inerte; la misma línea se conecta por otro lado, a una trampa de mercurio que permite la salida del gas, cuando la presión es mayor que la atmosférica (burbujea). La segunda línea tiene una llave para liberar el vacío y está conectada a una trampa de disolventes, misma que se coloca dentro de un recipiente con nitrógeno líquido o hielo seco, para condensar los vapores de los disolventes evaporados. La trampa se conecta a una bomba de vacío (de 10^{-3} Torr) para eliminar del sistema el agua y el oxígeno de la atmósfera; al cambiar el canal de la llave de paso, se introduce el gas inerte al sistema que se tenía en vacío y se observa una succión del mercurio de la trampa.

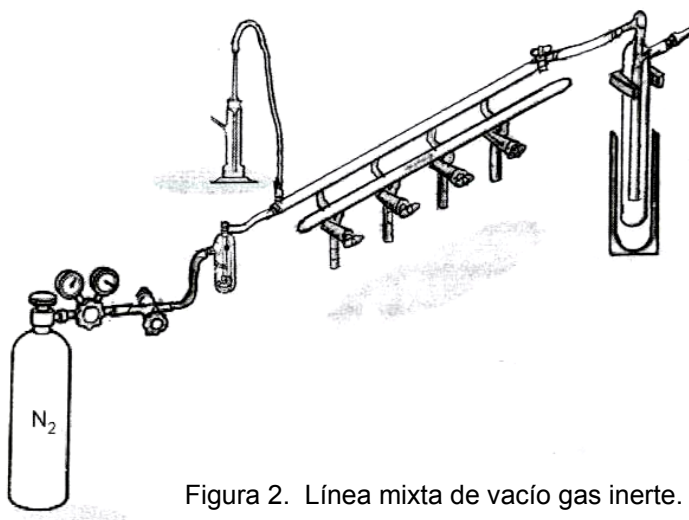


Figura 2. Línea mixta de vacío gas inerte.

Para hacer las reacciones en atmósfera inerte se utilizan tubos y matraces de Schlenk (figura 3) los cuales, tienen un brazo con una llave de paso, para conectarse a la línea mixta. Además, la boca de los matraces está esmerilada para sellarlos con tapones de hule.

Cuando se purga un tubo de Schlenk, éste se tapa y se conecta a la línea doble de vacío gas inerte, se abre la llave del tubo; después se abre la llave de la línea en vacío y en unos minutos, se cierra la llave del tubo y la línea se abre hacia el gas inerte. Finalmente, se abre la llave del tubo para que entre el gas; este proceso se hace por triplicado.

Cuando se va a transferir un líquido de un matraz a otro, se puede hacer directamente utilizando jeringas o agujas de doble canal (cánulas), con las cánulas se debe generar una diferencia de presiones usando la línea doble, en donde se recibe el líquido la llave se mantiene abierta, mientras que en el otro lado, se sumerge la cánula en el líquido y se aumenta la presión del gas inerte (figura 4).



Figura 3
Tubo de Schlenk.

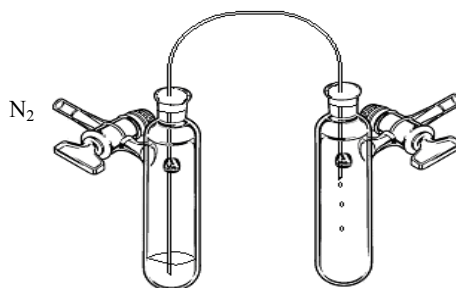


Figura 4
Transferencia de líquidos con cánula.

Cuando se armó un sistema a reflujo bajo atmósfera inerte, primero se purgó el tubo de Schlenk, se colocaron los reactivos sólidos y se volvió a purgar. Al tener un flujo del gas inerte, se agregaron los reactivos líquidos y el disolvente, en el tubo de Schlenk se ajustó un refrigerante en posición a reflujo, se dejó unos minutos el flujo del gas a través del refrigerante; en la parte superior se colocó una llave de paso y se conectó a la línea doble abierta hacia la línea de gas inerte. Se cerró la llave del tubo de Schlenk; la llave de paso y la llave de la línea quedaron abiertas, y se mantuvo un muy pequeño flujo de gas inerte. El sistema se representa en la figura 5.

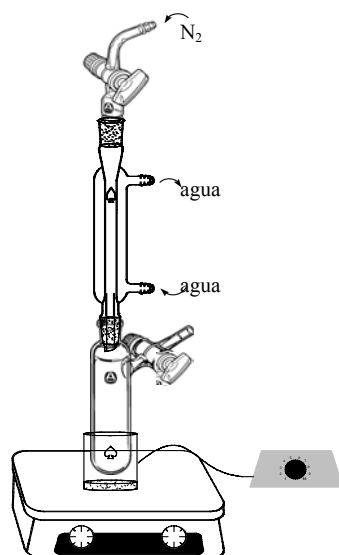


Figura 5. Sistema a reflujo en atmósfera inerte

En cuanto a las purificaciones, se utilizaron columnas cromatográficas especiales, para mantener la atmósfera del gas inerte, las cuales se conforman de una columna de vidrio con un filtro de vidrio poroso; en la parte inferior tienen una llave de paso y una junta esmerilada (macho) y en la parte superior, un brazo con una llave de paso y la junta esmerilada (hembra); para usarlas se empacaron con alúmina. Después se ajustó un tubo de Schlenk en la parte inferior, se tapó la parte superior y se conectó por el brazo a la línea mixta, se hizo vacío por la parte inferior y se cerró; luego se introdujo el gas inerte por la parte superior, se transfirió el líquido y se mantuvo un flujo de gas en la parte superior, mientras se abrió el sistema por el tubo de Schlenk, provocando que el líquido bajara por la columna a través de la alúmina.

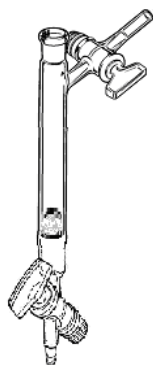


Figura 6.
Columna cromatográfica para atmósfera inerte.

4.2 EQUIPO.

Para caracterizar los productos aislados se utilizaron diferentes técnicas espectroscópicas. La resonancia magnética nuclear (RMN) se llevó a cabo en un equipo JEOL GX 300 (300.5296 MHz para ^1H y 75.5682 MHz para ^{13}C). Las muestras fueron disueltas en CD_3CN o CDCl_3 , usando como referencia el mismo disolvente deuterado; las unidades del desplazamiento se dan en ppm y las constantes de acoplamiento (J) en Hz. La espectrometría de masas (EM) se hizo en un equipo JEOL de alta resolución modelo JMS-SX102A mediante la técnica de ionización FAB^+ (bombardeo rápido de átomo en forma de ion positivo), utilizando una matriz de alcohol *m*-nitrobencílico. La difracción de rayos X se llevó a cabo en un equipo Brüker Smart Apex CCD. Para la espectroscopia infrarroja (IR) se empleó un espectrofotómetro Nicolet FTIR modelo MAGNA 750 en pastilla de KBr, las unidades de medida en que se obtienen las absorciones son cm^{-1} .

Los estudios electroquímicos se realizaron en un galvanostato potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT12; el electrodo auxiliar fue de platino, el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl saturado y el electrodo de trabajo fue de carbón vítreo.

4.3 DISOLVENTES Y REACTIVOS

Disolventes.

Los disolventes utilizados fueron destilados y secados con su respectivo agente secante.

Para el diclorometano y metanol se armó un sistema de destilación como el de la figura 7, el cual se purgó por triplicado utilizando la línea doble de vacío gas inerte y con un flujo de N_2 , se agregaron al matraz bola 5g de P_2O_5 para el diclorometano, y 5g de magnesio y un cristal de yodo para el caso del metanol; en ambos se agregó 1L del disolvente y se calentó a reflujo. El disolvente seco se acumuló en el recipiente conectado al refrigerante y se colectó abriendo la

llave con flujo de N_2 . El diclorometano se almacenó en un tubo de Schlenk y el metanol se usó directamente, ya que no se almacena por ser altamente higroscópico.²⁹

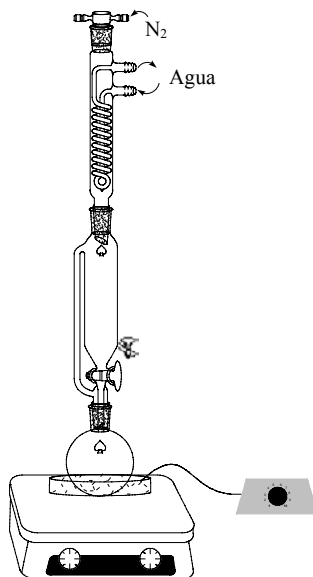


Figura 7
Sistema para secar disolventes

El acetonitrilo HPLC y etanol absoluto se compraron a Aldrich Chemical Company al igual que el dietiléter anhidro, el cual se encontraba bajo atmósfera de N_2 y se utilizaron directamente del frasco.

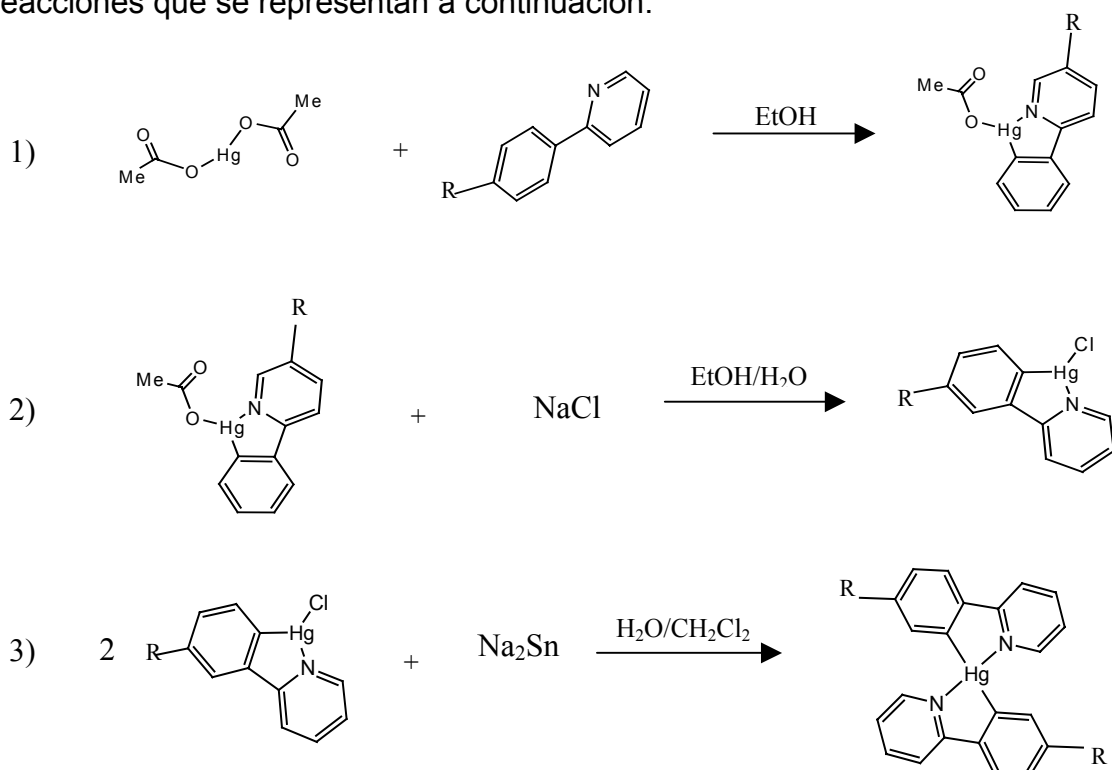
Reactivos.

Los reactivos: Magnesio, 2-fenilpiridina, 2-*p*-tolilpiridina, 1,3-ciclohexadieno, hexafluorofosfato de potasio, *N,N*-dimetilbencilamina, acetato mercúrico y cloruro estanoso fueron adquiridos en Aldrich Chemical Co.

El tricloruro de rutenio se compró a Strem Chemical Co.

4.4 SÍNTESIS DE COMPUESTOS ORGANOMERCURADOS

La síntesis de los compuestos organomercurados se llevó a cabo a través de 3 reacciones que se representan a continuación:

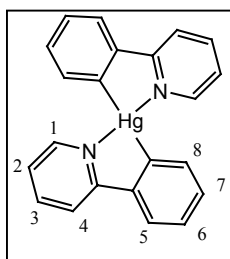


Esquema 6. Síntesis de organomercurados. (R = H para fenilpiridina y CH₃ para tolilpiridina).

Síntesis del Hg(phpy)₂.¹¹

En un matraz se agregaron 30 mL de etanol absoluto y 2.06 mL (14 mmol) de 2-fenilpiridina y se agitaron por 30 min. En otro matraz se agregaron 150 mL de etanol absoluto, 2 mL de ácido acético y 10.00g (31 mmol) de acetato mercúrico, y también se agitaron durante 30 min. La primera disolución se agregó a la segunda, y la mezcla se agitó durante 24 horas; al cabo de este tiempo se calentó a reflujo de etanol por 6 horas y se obtuvo una suspensión blanca que se filtró en caliente (para eliminar el exceso de acetato mercúrico). Se evaporó el disolvente en rotavapor y el líquido obtenido se enfrió y cristalizó; los cristales se disolvieron en etanol caliente y se filtraron; el filtrado se recibió en 150 mL de una solución saturada de NaCl, se agitó por 1 hora para formar un precipitado blanco que se filtró al vacío. El sólido se disolvió en 150 mL de CH₂Cl₂, se agitó durante 2 horas y se filtró con papel filtro. Mientras tanto, se

preparó una disolución de estanito de sodio a partir de 2.70 g (14 mmol) de SnCl_2 y 5.00 g (125 mmol) de NaOH en 50 mL de agua. En esta disolución se agregó el filtrado anterior y la mezcla permaneció en agitación por 20 min. Después, se separaron las 2 fases; a la fase acuosa se le hicieron 3 extracciones con CH_2Cl_2 y la fase orgánica se lavó con agua y se secó con MgSO_4 , luego se filtró y evaporó hasta sequedad. Finalmente, se hizo una recrystalización por par de disolventes con CH_2Cl_2 /etanol. Se obtuvieron 3.52 g (50 %) de cristales color blanco.

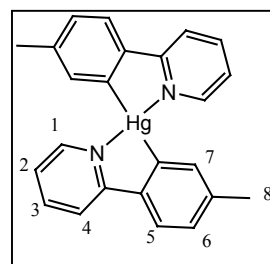


El compuesto fue utilizado tal como se obtuvo. Las señales de RMN ^1H revelan que está puro. RMN- ^1H [CDCl_3 , 300.5296MHz, δ (ppm)]: 8.17 (ddd, 1H, $^3J = 4.5$, $^4J = 1.5$, H1), 7.93 (dd, 1H, $^3J = 7.9$, H5), 7.80 (d, 1H, $^3J = 7.6$, H4), 7.72 (dd, 1H, $^3J = 6.3$, $^4J = 0.8$, H8), 7.66 (dd, 1H, $^3J = 8.0$, $^4J = 1.5$, H3), 7.50 (td, 1H, $^3J = 6.7$, $^4J = 1.3$, H7), 7.35 (td, 1H, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.4$, H6), 7.04 (ddd, 1H, $^3J = 8.1$, $^4J = 4.3$, $^5J = 1.3$, H2).

Síntesis del $\text{Hg}(\text{tolpy})_2$.

La síntesis de este compuesto se llevó a cabo por el mismo procedimiento que el compuesto anterior. Se partió de 0.5 mL (3 mmol) de 2-*p*-tolilpiridina y 2.50g (8 mmol) de acetato mercúrico, obteniendo 1.04 g (65 %) de cristales blancos.

RMN- ^1H [CDCl_3 , 300.5296MHz, δ (ppm)]: 8.10 (ddd, 1H, $^3J = 6.0$, $^4J = 3.2$, H1), 7.84 (d, 1H, $^3J = 7.8$, H5), 7.78 (d, 1H, $^3J = 7.6$, H4), 7.65 (td, 1H, $^3J = 8.0$, $^4J = 3.1$, H3), 7.54 (s, 1H, H7), 7.17 (dd, 1H, $^3J = 8.1$, $^4J = 0.9$, H6), 6.99 (ddd, 1H, $^3J = 6.7$, $^4J = 5.4$, $^5J = 1.1$, H2), 2.45 (s, 3H, H8).



4.5 SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES DE RUTENIO

Síntesis del $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$.¹³

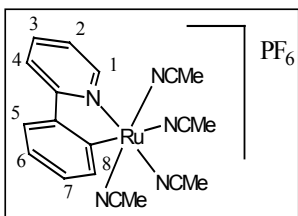
En un matraz bola se agregaron 4.96 g (19 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, y 100 mL de etanol absoluto y hasta que todo el sólido estuvo disuelto, se agregaron 17 mL (128 mmol) de 1,3-ciclohexadieno; se calentó la mezcla de reacción a 30°C y se agitó por 24 horas. Se detuvo la agitación y se dejó enfriar. El producto comenzó a sedimentarse y una vez que todo se precipitó, se filtró y se recuperó un sólido amorfo color rojo que se lavó con 40 mL de dietiléter y se secó al vacío. Se obtuvieron 4.00 g (84 %) de producto.

Síntesis del $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$.¹⁵

En un tubo de Schlenk purgado con la línea mixta, se colocaron 2.00 g (4 mmol) de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$, 1.45 g (8 mmol) de KPF_6 y 1.42 mL (10 mmol) de 2-fenilpiridina, se le agregaron 50 mL de CH_3CN anhidro, se colocó en un baño de aceite a 45°C y se agitó por 20 horas; a la mezcla de reacción se le evaporó el disolvente al vacío y el sólido obtenido se disolvió en 30 mL de CH_2Cl_2 anhidro. Se purificó por cromatografía en columna empacada con alúmina (1.5 cm de diámetro 15 cm de altura), usando como eluyente CH_2Cl_2 , se recuperó una fracción de color amarillo que se recibió en un tubo de Schlenk bajo atmósfera de N_2 . Se le evaporó el disolvente al vacío hasta sequedad. Posteriormente, se purificó con una cristalización por difusión utilizando disolventes anhidros y libres de O_2 , haciendo todo bajo atmósfera de N_2 . El sólido amarillo se disolvió en 10 mL de una mezcla 1:1 de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$; sobre esta disolución se agregaron lentamente 15 mL de una mezcla 1:1 de dietiléter y la mezcla anterior, dejándola fluir por las paredes del tubo de Schlenk, con esto se formó una segunda fase, y finalmente se agregaron 60 mL de dietiléter de la misma manera, para obtener una tercera fase.

Se tapó el tubo de Schlenk y se dejó cristalizando por 20 horas, se obtuvieron cristales color amarillo los cuales se decantaron y secaron al vacío. Se obtuvieron 3.38 g (75%) de producto.

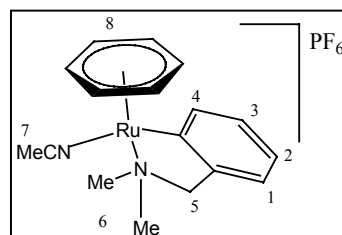
El rendimiento fue igual al reportado, y se almacenó en tubos de Schlenk en atmósfera de N₂. EM [FAB⁺, m/z (a.r.)]: (M = Ru + pppy + 4CH₃CN), 419 (5%) [M+H]⁺, 379 (63%) [M+H-CH₃CN]⁺, 338 (37%) [M+H-2CH₃CN]⁺, 297 (45%) [M+H-3CH₃CN]⁺, 256 (36%) [M+H-4CH₃CN]⁺, RMN-¹H[CD₃CN, 300.5296MHz, δ(ppm)]: 8.89 (dd, 1H, ³J = 6.0, H1), 7.93 (dd, 1H, ³J = 7.4, ⁴J = 0.8, H8), 7.84 (d, 1H, ³J = 8.2, H4), 7.74-7.67 (m, 2H, H3+H5), 7.12 (td, 1H, ³J = 6.0, ⁴J = 1.4, H2), 7.04 (td, 1H, ³J = 7.4, ⁴J = 1.4, H7), 6.91 (td, 1H, ³J = 7.7, ⁴J = 0.8, H6), 2.49 (s, 3H, CH₃CN), 2.13 (s, 3H, CH₃CN), 1.98 (s, 6H, 2CH₃CN).



Síntesis del [Ru(η⁶-C₆H₆)(dmba)CH₃CN]PF₆.¹⁵

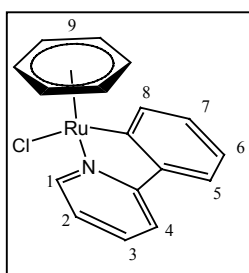
En un tubo de Schlenk se colocaron 1.00 g (2 mmol) de [Ru(η⁶-C₆H₆)Cl₂]₂ y 0.73 g (5 mmol) de KPF₆. Con los sólidos en agitación se purgó el tubo de Schlenk y se agregaron 2 mL (10 mmol) de *N,N*-dimetilbencilamina y 50 mL de CH₃CN anhidro; se colocó dentro de un baño de aceite a 45°C en agitación durante 20 horas. La mezcla se purificó por cromatografía en columna empacada con alúmina (1 cm de diámetro y 10 cm de alto), se eluyó con CH₃CN y se recuperó una fracción amarilla que se recibió en un tubo de Schlenk bajo atmósfera de N₂. Se le evaporó el disolvente al vacío hasta sequedad y el sólido amarillo obtenido, se disolvió en una mezcla 1:1 de CH₂Cl₂/CH₃CN. Se cristalizó por difusión de dietiléter con el mismo método explicado anteriormente. Se obtuvieron 650 mg (65%) de cristales amarillos oscuros.

Como es sensible al aire y en disolución se descompone, se guardó bajo atmósfera de N₂. RMN-¹H[CD₃CN, 300.5296MHz, δ(ppm)]: 8.05 (d, 1H, ³J = 9, H4), 6.97 (m, 3H, H1+H2+H3), 5.63 (s, 6H, H8), 3.69 (d, 1H, ²J = 13.8, H5), 3.28 (d, 1H, ²J = 11.01, H5), 2.96 (s, 3H, H6), 2.72 (s, 3H, H6), 2.13 (s, 3H, H7).



Síntesis del Ru(η^6 -C₆H₆)(phpy)Cl. (1)

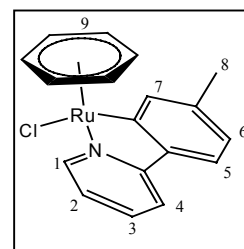
En un tubo de Schlenk se colocaron 200 mg (0.4 mmol) de [Ru(η^6 -C₆H₆)Cl₂]₂, se purgó el tubo y se agregaron 30 mL de CH₃OH seco. Se agitó la mezcla 2 minutos y se agregaron 0.2 mL (1.4 mmol) de 2-fenilpiridina; se armó un sistema a reflujo bajo atmósfera de N₂ y la mezcla de reacción se calentó a reflujo de metanol durante 4 horas; se detuvo el calentamiento, y se evaporó el disolvente al vacío hasta sequedad. El sólido obtenido se disolvió en 3 mL de CH₂Cl₂ seco, la disolución se purificó por cromatografía en columna, utilizando una columna para atmósfera inerte empacada con alúmina (7 mm de diámetro y 4 cm de altura). Se eluyó con una mezcla 7:3 de CH₂Cl₂/CH₃CN y se recuperó una fracción de color anaranjado en un tubo de Schlenk. Se evaporó el disolvente al vacío a sequedad, el sólido se disolvió en 1 mL de CH₂Cl₂ y se cristalizó por difusión de dietiléter. Se obtuvieron 207 mg (70%) de cristales



anaranjados; el producto es sensible al aire y en disolución se descompone, se almacenó en atmósfera inerte. RMN-¹H[CD₃CN, 300.5296MHz, δ (ppm)]: 9.40 (dd, 1H, ³J = 8.3, ⁴J = 1.0, H1), 8.23 (dd, 1H, ³J = 7.0, H8), 7.82 (m, 2H, H3+H5), 7.67 (dd, 1H, ³J = 6.7, H2), 7.14 (m, 2H, H4+H6), 7.02 (td, 1H, ³J = 6.9, H7), 5.51 (s, 6H, H9).

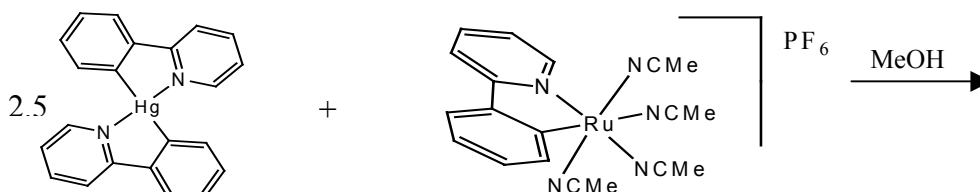
Síntesis del Ru(η^6 -C₆H₆)(tolpy)Cl. (2)

La síntesis del compuesto Ru(η^6 -C₆H₆)(tolpy)Cl llevó a cabo de la misma manera que el producto 1; en esta ocasión se partió de 100 mg (0.2 mmol) de [Ru(η^6 -C₆H₆)Cl₂]₂ y 0.1 mL (0.6 mmol) de 2-*p*-tolilpiridina en 25 mL de CH₃OH seco. Se obtuvieron 95 mg (62%) de producto. Sólido anaranjado sensible al aire y en disolución, se almacenó en atmósfera inerte. RMN-¹H[CD₃CN, 300.5296MHz, δ (ppm)]: 9.35 (d, 1H, ³J = 5.6, H1), 8.10 (s, 1H, H7), 7.74 (d, 2H, ³J = 4.3, H3+H5), 7.56 (d, 1H, ³J = 8.0, H2), 7.11 (dd, 1H, ³J = 7.8, ⁴J = 4.2, H2), 6.83 (d, 1H, ³J = 8.1, H6), 5.49 (s, 6H, H9), 2.38 (s, 3H, H8).



4.6 REACCIONES ENTRE LOS DERIVADOS ORGANOMERCURADOS Y LOS PRECURSORES DE RUTENIO

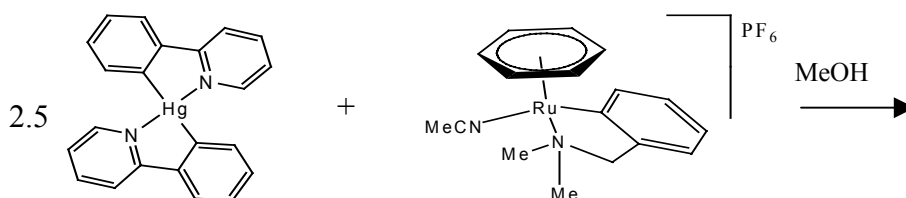
Reacciones 1 y 2



Ecuación 7. Reacciones 1 y 2.

Se colocaron en un tubo de Schlenk 50 mg (0.09 mmol) de $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ y 300 mg (0.6 mmol) de $\text{Hg}(\text{phpy})_2$. En atmósfera inerte se agregaron 15 mL de metanol destilado; en la reacción 1 se tapó el tubo y se dejó en agitación durante 24 horas. La reacción 2 se calentó a reflujo de metanol en atmósfera de N_2 por 24 horas. La mezcla resultante se filtró y el filtrado se recibió en un tubo de Schlenk. Se evaporó el disolvente al vacío, el sólido se disolvió en 3 mL de CH_2Cl_2 y se purificó por cromatografía en columna de alúmina (1 cm de diámetro y 10 cm de altura). Se utilizó como eluyente una mezcla 1:1 de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ y se obtuvo una fracción amarilla a la que se le evaporó el disolvente al vacío. Se agregaron 2 mL de CH_2Cl_2 y 40 mL de pentano precipitando un sólido de color amarillo que se decantó y secó. Para la reacción 1 se recuperaron 35 mg y para la reacción 2 se recuperaron 26 mg, el sólido recuperado fue el compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$.

Reacciones 3 y 4.



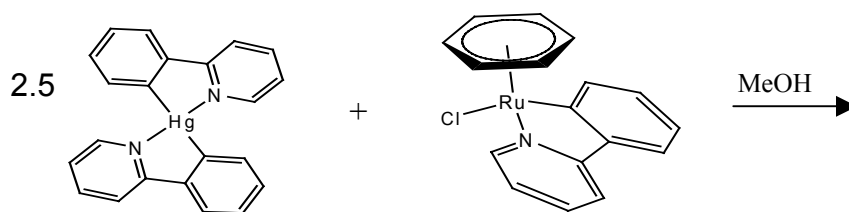
Ecuación 8. Reacciones 3 y 4.

En un tubo de Schlenk se colocaron 130 mg (0.25 mmol) de $\text{Hg}(\text{phpy})_2$ y 60 mg (0.12 mmol) de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$; en atmósfera inerte se agregaron 15 mL de metanol destilado. La reacción 3 se agitó por 24 horas y la

reacción 4 se calentó a reflujo de metanol en atmósfera de N_2 durante 24 horas. Se obtuvo una disolución roja que se filtró con papel filtro y una capa de celita; el filtrado se recibió en un tubo de Schlenk y se evaporó el disolvente al vacío. El sólido se disolvió en 3 mL de CH_2Cl_2 y se purificó con una columna cromatográfica con alúmina (1 cm de diámetro y 10 cm de altura), utilizando como eluyente una mezcla 96:4 de $CH_2Cl_2:CH_3CN$. Se obtuvo una fracción amarilla a la que se le evaporó el disolvente al vacío hasta sequedad y se obtuvo un sólido rojizo.

En la reacción 3 se obtuvieron 25 mg y en la reacción 4 fueron 30 mg.

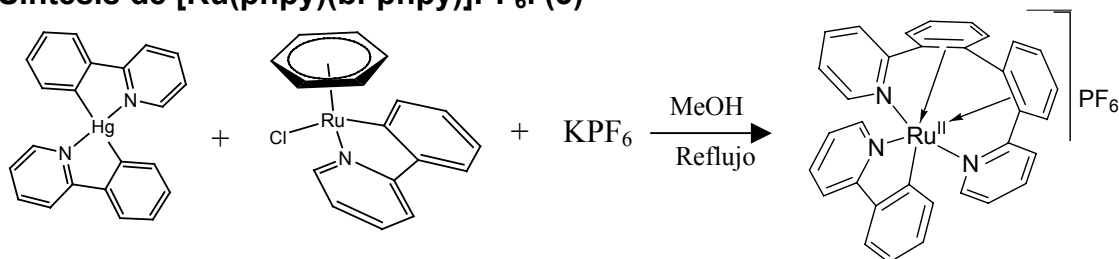
Reacciones 5 y 6.



Ecuación 9. Reacciones 5 y 6.

Se colocaron en un tubo de Schlenk 45 mg (0.12 mmol) de $Ru(\eta^6-C_6H_6)(phpy)Cl$ y 160 mg (0.31 mmol) de $Hg(phpy)_2$; con atmósfera de N_2 se agregaron 15 mL de metanol destilado. La reacción 5 se dejó en agitación por 24 horas y la reacción 6 se calentó a reflujo bajo atmósfera inerte por 24 horas. Se obtuvo una disolución violeta que se filtró con papel filtro y una capa de celita. El filtrado se recuperó en un tubo de Schlenk y se le evaporó el disolvente al vacío; el sólido se disolvió en 3 mL de CH_2Cl_2 , se purificó por cromatografía en columna de alúmina (1 cm de diámetro y 10 cm de altura), usando como eluyente metanol se obtuvo una fracción morada que se recibió en un tubo de Schlenk. Se le evaporó el disolvente al vacío y el sólido se disolvió en 2 mL de CH_2Cl_2 . Se hizo una cristalización por difusión con CH_2Cl_2 -éter; a los 2 días se obtuvo un precipitado morado que se decantó y secó. En ambos casos se obtuvieron 15 mg del sólido.

Síntesis de [Ru(phpy)(bi-phpy)]PF₆. (3)

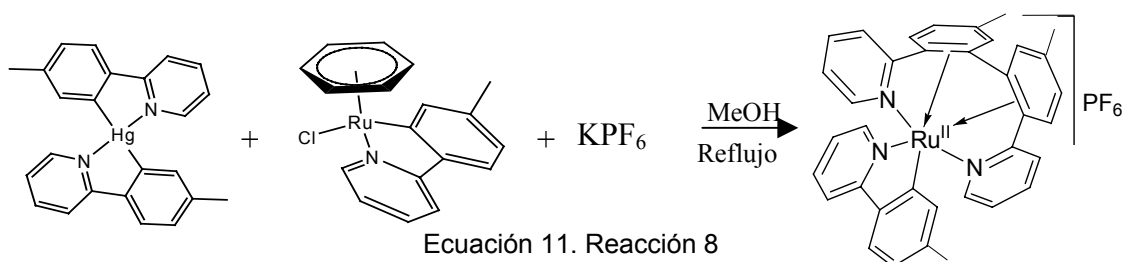


Ecuación 10. Reacción 7.

Se colocaron en un tubo de Schlenk 75 mg (0.2 mmol) de Ru(η⁶-C₆H₆)(phpy)Cl, 103 mg (0.2 mmol) de Hg(phpy)₂ y 67 mg (0.42 mmol) de KPF₆; el tubo se purgó con la línea mixta y se agregaron 20 mL de metanol destilado. La mezcla se calentó a reflujo de metanol en atmósfera de N₂ durante 4 horas; se detuvo el calentamiento y se evaporó el disolvente al vacío. El sólido se disolvió en 3 mL de CH₂Cl₂ y la mezcla se purificó con cromatografía en columna para atmósfera inerte empacada con alúmina (7mm diámetro y 4cm de altura). Utilizando como eluyente CH₂Cl₂ se obtuvo una fracción roja que fue recibida en un tubo de Schlenk; se le evaporó el disolvente al vacío y el sólido rojo se disolvió en 2 mL de CH₂Cl₂. Se le hizo una cristalización por difusión con CH₂Cl₂-éter y a los 2 días se obtuvieron cristales rojos que fueron decantados y secados al vacío; estos cristales son estables al aire pero en disolución se descomponen rápidamente. Se obtuvieron 91 mg (64%).

EM [FAB⁺, m/z (a.r.)]: (M = Ru + 3Phpy) 564 (92%) [M+H]⁺, 410 (10%) [M+H-Phpy]⁺, RMN-¹H[CD₃CN, 300.5296MHz, δ(ppm)]: 8.64 (dd, 1H, ³J = 5.49, ⁴J = 1.08), 8.57 (dd, 1H, ³J = 5.77, ⁴J = 1.11), 8.04 (td, 1H, ³J = 7.56, ⁴J = 1.65), 7.88 (d, 1H, ³J = 7.69), 7.81 (d, 1H, ³J = 7.96), 7.76 (d, 1H, ³J = 7.69), 7.65 (t, 1H, ³J = 7.15), 7.60 (td, 1H, ³J = 7.15, ⁴J = 1.38), 7.33-7.45 (m, 4H), 7.16-7.25 (m, 3H), 7.10 (dd, 1H, ³J = 7.69, ⁴J = 1.11), 7.05 (td, 1H, ³J = 7.45, ⁴J = 1.38), 6.92 (td, 1H, ³J = 7.69, ⁴J = 1.11), 6.77-6.85 (m, 3H), 6.52-6.61 (m, 1H), 6.55 (td, 1H, ³J = 5.77, ⁴J = 1.65), 6.11 (d, 1H, ³J = 7.69), RMN-¹³C[CD₃CN, 75.534MHz, δ(ppm)]: 187.58, 167.59, 165.25, 163.48, 157.59, 155.11, 154.33, 146.36, 141.24, 140.10, 140.00, 139.34, 139.06, 137.23, 135.61, 135.04, 1.29.87, 129.38, 129.10, 128.76, 128.45, 128.14, 127.73, 127.32, 127.20, 126.91, 126.49, 123.68, 122.32, 120.86, 120.35, 120.02, 117.07 (todos son singuletes).

Síntesis del compuesto [Ru(tolpy)(bi-tolpy)]PF₆. (4)



En un tubo de Schlenk se colocaron 90 mg (0.24 mmol) de Ru(η^6 -C₆H₆)(tolpy)Cl, 127 mg (0.24 mmol) de Hg(tolpy)₂ y 104 mg (0.72 mmol) de KPF₆. En atmósfera de N₂ se agregaron 20 mL de metanol destilado. La mezcla de reacción se calentó a reflujo de metanol bajo atmósfera inerte por 4 horas; se obtuvo una disolución roja a la que se le evaporó el disolvente al vacío. Se le agregaron 3 mL de CH₂Cl₂ y esta mezcla se purificó por cromatografía en columna para atmósfera inerte empacada con alúmina (7mm diámetro y 4cm de altura). Utilizando como eluyente CH₂Cl₂ se obtuvo una fracción roja la cual, fue recibida en un tubo de Schlenk. A la disolución se le evaporó el disolvente al vacío y el sólido se disolvió en 2 mL de CH₂Cl₂ y se cristalizó por difusión con CH₂Cl₂-éter; a los 2 días se obtuvieron cristales rojos que fueron decantados y secados al vacío. Los cristales son estables al aire pero en disolución se descomponen rápidamente. Se obtuvieron 90 mg (50%) de producto.

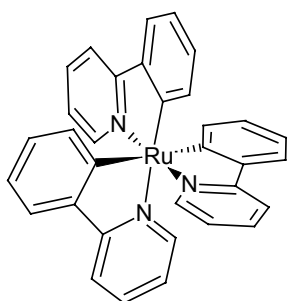
EM [FAB⁺, m/z (a.r.)]: 606 (100%) [M+H]⁺, 438 (10%) [M+H-Phpy]⁺, RMN-¹H[CD₃CN, 300.5296MHz, δ (ppm)]: 8.61 (dd, 1H, ³J = 5.50, ⁴J = 0.84), 8.56 (dd, 1H, ³J = 5.77, ⁴J = 1.11), 8.02 (td, 1H, ³J = 7.69, ⁴J = 1.65), 7.78 (dd, 1H, ³J = 7.69, ⁴J = 0.81), 7.67 (s, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.60 (d, 1H, ⁴J = 1.78), 7.57 (dd, 1H, ³J = 6.31, ⁴J = 1.65), 7.42 (td, 1H, ³J = 7.69, ⁴J = 1.65), 7.33 (dd, 1H, ³J = 7.42, ⁴J = 1.38), 7.32 (d, 1H, ³J = 7.39), 7.24 (d, 1H, ³J = 5.50), 7.16 (dd, 1H, ³J = 7.72, ⁴J = 0.84), 7.07 (dd, 1H, ³J = 7.69, ⁴J = 1.11), 7.02 (dd, 1H, ³J = 7.96, ⁴J = 1.08), 6.76 (td, 1H, ³J = 5.77, ⁴J = 2.46), 6.64 (d, 1H, ³J = 7.69), 6.59 (dd, 1H, ³J = 7.72, ⁴J = 1.11), 6.54 (td, 1H, ³J = 7.42, ⁴J = 1.65), 6.39 (s, 1H), 5.88 (s, 1H), 2.32 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.08 (s, 3H).

V. RESULTADOS Y ANÁLISIS

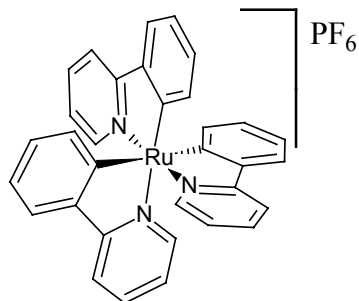
Al hacer las reacciones entre compuestos ciclotmetalados de rutenio y el compuesto organomercurado $\text{Hg}(\text{phpy})_2$, se esperaba que ocurriera la transmetalación y los ligantes phpy fueran transferidos al rutenio sustituyendo los ligantes que tuviera, entonces se esperaba aislar compuestos de rutenio con 3 ligantes phpy.

Partiendo de esta suposición sería posible obtener en primer lugar un compuesto de rutenio 3+ con geometría octaédrica con 3 enlaces $\sigma\text{-C-Ru}$ y 3 enlaces de coordinación N-Ru el cual sería un compuesto de 17 electrones.

Una segunda propuesta consistió en que se podría obtener el compuesto con la misma estructura pero con el átomo de rutenio en estado de oxidación 4+, por lo que sería un compuesto catiónico y necesitaría de un anión lo suficientemente grande para estabilizarlo, con este propósito se utilizó el KPF_6 (que contiene el anión PF_6^-), el compuesto sería de 16 electrones y podría tener la suficiente estabilidad para ser aislado.



Primera propuesta con Ru^{3+}



Segunda propuesta con Ru^{4+}

Figura 8. Productos propuestos

Ya que en ambas proposiciones se llegaba a un estado de oxidación de rutenio mayor al de partida, tenía que haber una reacción de oxido reducción en la cual se oxidaba el rutenio, y se esperaba la reducción del mercurio.

Con la espectrometría de masas se esperaban observar señales que correspondieran a los fragmentos $[\text{Ru}(\text{phpy})]^+$, $[\text{Ru}(\text{phpy})_2]^+$ y $[\text{Ru}(\text{phpy})_3]^+$, pero esta técnica no indicaría el estado de oxidación del metal.

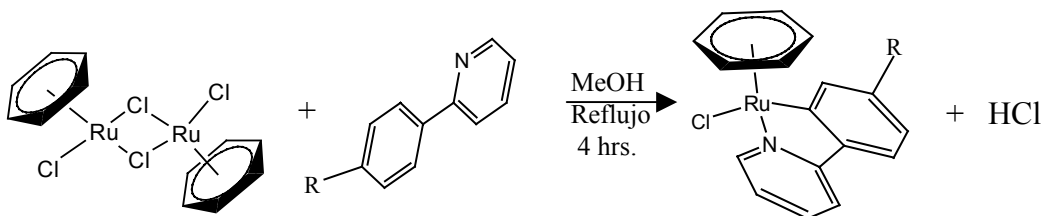
Utilizando espectroscopía infrarroja se podía detectar la presencia del anión PF_6^- , que indicaría un compuesto catiónico, pero difícilmente podría darnos idea de la estructura del catión.

Mediante RMN ^1H esperaríamos las señales de los 8 hidrógenos correspondientes a un ligante fenilpiridina debido a la simetría de la molécula. En caso de ser rutenio(III) no se podría hacer la RMN ^1H pues las especies con este número de oxidación son paramagnéticas, por tanto sería necesario utilizar otras técnicas.

En lo que se refiere a la voltamperometría cíclica en el primer caso podríamos observar 2 potenciales redox, uno para el par $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ y otro para $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$.

REACCIONES:

Como se ha mencionado antes, el complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})\text{Cl}]^{17}$ ha sido sintetizado desde hace mucho tiempo mediante reacciones de transmetalación, recientemente se informó la síntesis de los compuestos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Cl}]^{19}$ y $[\text{Os}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})\text{Cl}]^{30}$ también por transmetalación, el compuesto $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{bzq})\text{Cl}]^{18}$ se sintetizó por activación directa. Con estos antecedentes se pensó en la posibilidad de obtener el compuesto $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})\text{Cl}]$ mediante activación directa tomando como base las condiciones informadas para la síntesis de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{bzq})\text{Cl}]$. De esta forma fuimos capaces de sintetizar y caracterizar mediante RMN ^1H un nuevo compuesto que se utilizó como precursor, una vez obtenido el compuesto $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})\text{Cl}]$ se siguió la misma ruta de síntesis y fue posible obtener un segundo compuesto con características similares, que fue el $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{tolpy})\text{Cl}]$ usado también como precursor de rutenio, en ambos casos el rendimiento fue alto (70% y 62%).



Ecuación 12. Síntesis de precursores de rutenio $\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})\text{Cl}$ y $\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{tolpy})\text{Cl}$

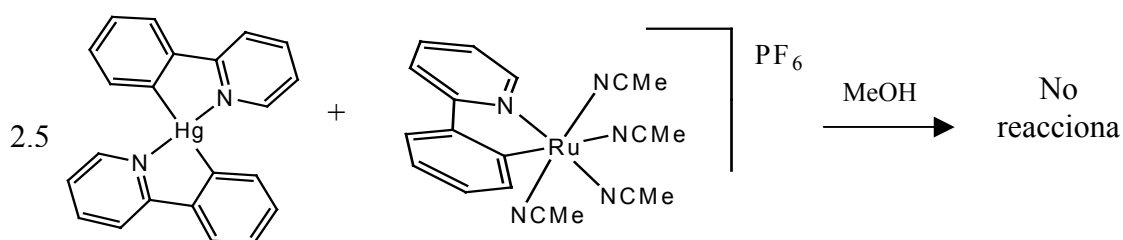
5.1 REACCIÓN 1

Al reaccionar el precursor de rutenio $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ con el organomercurado $\text{Hg}(\text{phpy})_2$ se esperaba que los 4 ligantes CH_3CN se intercambiaran por 2 ligantes phpy , durante la reacción se observó un cambio de color en la disolución de amarillo a verde, después del tratamiento se logró recuperar 35 mg de un sólido amarillo, del cual se obtuvo la RMN ^1H y EM, el resultado de esto indicó que el sólido recuperado fue el mismo precursor de rutenio que inicialmente se puso a reaccionar, ya que las señales en ambos espectros coincidían con el precursor $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$, entonces el cambio

de color que se observó en la reacción seguramente se debió a la descomposición del precursor, lo cual explica también que sólo se haya recuperado el 70% de éste. En conclusión la reacción esperada no se llevó a cabo.

5.2 REACCIÓN 2

Debido al resultado obtenido se planteó la posibilidad de que el aumento de la temperatura provocaría la salida de los ligantes acetonitrilo y se diera la transferencia de la phpy desde el organomercurado, pero nuevamente se recuperó un sólido amarillo, esta vez en menor cantidad (52%), hubo mayor descomposición y el espectro de RMN ^1H coincidió con el precursor $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$, por tanto no se lleva a cabo la transmetalación utilizando esta ruta de reacción.



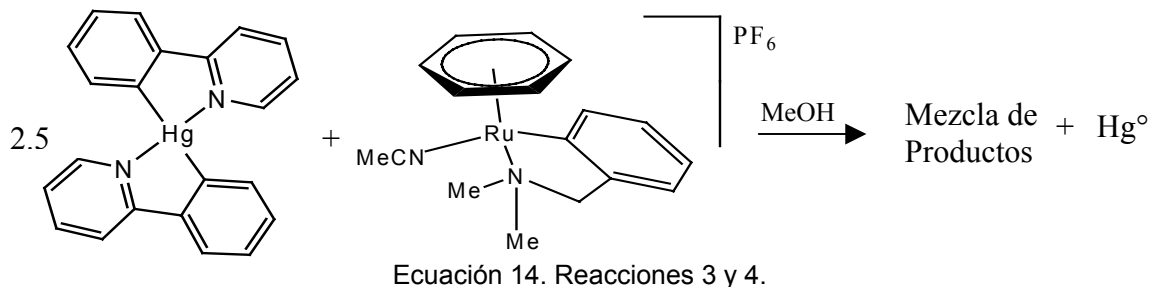
Ecuación 13. Reacciones 1 y 2.

5.3 REACCIÓN 3

En la reacción entre el precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$ y el organomercurado también se vió un cambio de color en la disolución de amarillo a rojo, durante la purificación por cromatografía en columna se observó mercurio metálico, esto implica que hubo una reacción de oxidación reducción, al final se obtuvo un precipitado rojo que se intentó purificar por distintos métodos como cromatografía y cristalización, pero siempre se obtuvo la misma mezcla. En la RMN ^1H aparecieron muchas señales traslapadas en la zona de aromáticos y también había señales de alifáticos lo que indica que se obtuvo una mezcla de reactivos y productos de reacciones de transmetalación, sin embargo no se pudo saber cuántos ligantes fueron transferidos y tampoco la cantidad de cada producto y reactivo, se obtuvieron en total 25 mg.

5.4 REACCIÓN 4

Con el resultado anterior sabiendo que hubo una reacción se intentó aumentar el rendimiento de la reacción para poder aislar algún producto aumentando la temperatura, el resultado fue el mismo que la reacción anterior, se recuperó una mezcla de productos y reactivo que no fue posible separar. Nuevamente se encontró la presencia de mercurio metálico, lo único que varió fue que se recuperó más sólido 30 mg.

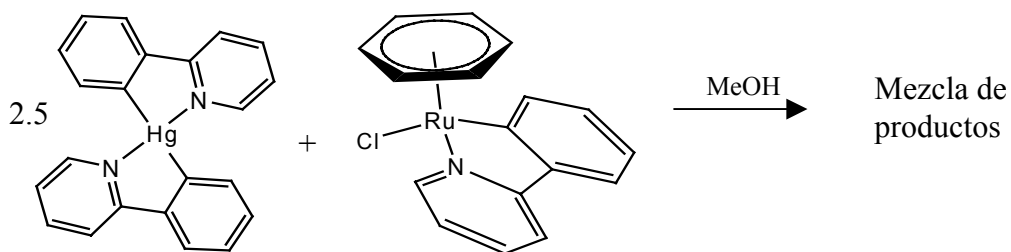


5.5 REACCIÓN 5

Se decidió utilizar un precursor de rutenio que tuviera un ligante phpy como en la reacción 1, y el benceno coordinado como en las reacciones anteriores, además un enlace Ru-Cl, entonces se puso a reaccionar la especie $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})\text{Cl}]$ con el organomercurado $\text{Hg}(\text{phpy})_2$, durante la reacción la disolución se oscureció, después de la purificación se recuperaron 15 mg de un sólido de color morado soluble en metanol y poco soluble en CH_2Cl_2 . La RMN ^1H revelaba señales encimadas en la zona de aromáticos, nuevamente se obtuvo una mezcla.

5.6 REACCIÓN 6

Calentando la reacción a reflujo de metanol se intentó aislar algún producto, pero ocurrió lo mismo que en la reacción 5, se recuperó la misma cantidad del sólido, el producto recuperado pudo ser la descomposición del reactivo o de otro producto.

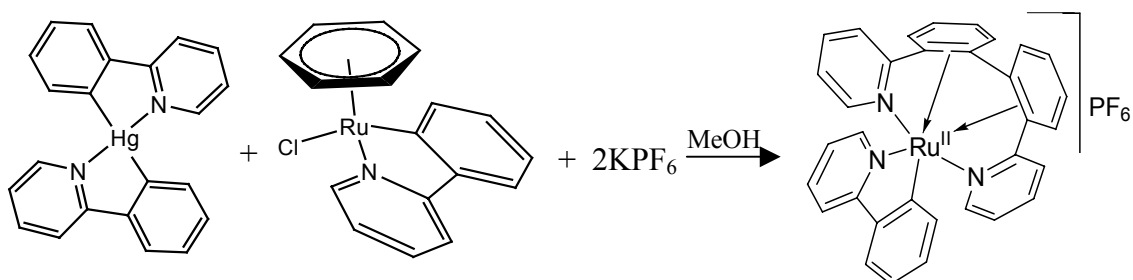


Ecuación 15. Reacciones 5 y 6.

5.7 REACCIÓN 7

Para la reacción 7 se utilizaron los mismos reactivos y condiciones usados para la reacción 5, pero esta vez además se agregó KPF_6 para así proporcionar un anión capaz de estabilizar a un complejo catiónico que se formara. Durante la reacción se observó un cambio de color, se fue oscureciendo hasta terminar en rojo intenso, durante la purificación por columna cromatográfica se encontró mercurio metálico que indicaba una reacción redox en la cual el mercurio se redujo. Finalmente con una cristalización por difusión de CH_2Cl_2 -éter se pudo obtener un producto en forma cristalina de color rojo oscuro, los cristales son estables al aire pero en disolución se descompone rápidamente, el producto es soluble en acetonitrilo, acetona metanol y diclorometano, insoluble en agua y éter.

Una vez que se pudo aislar un producto, se probó cambiando las condiciones de reacción, encontramos que la reacción se llevaba a cabo a temperatura ambiente, pero en menor rendimiento y a -10°C ya no ocurría. El mejor rendimiento fue 65% con 4 horas a reflujo de metanol.



Ecuación 16. Reacción 7.

5.8 CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO [Ru(phpy)(bi-phpy)PF₆](3)

Difracción de rayos X.

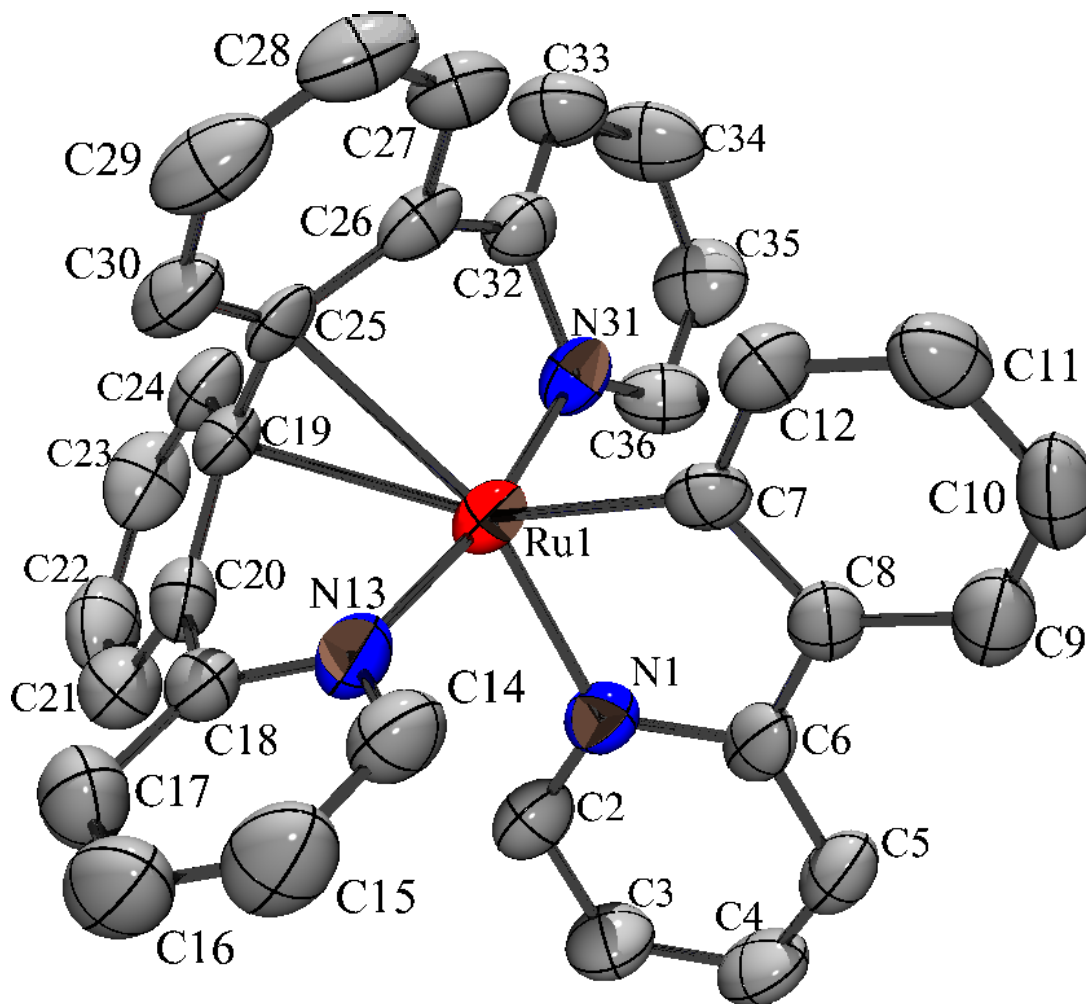


Figura 9. Estructura obtenida por difracción de rayos X del compuesto (4), para mayor claridad se omitieron los H, el anión PF₆⁻ y una molécula de CH₂Cl₂ presentes en el cristal.

En la estructura se puede notar que están presentes en el complejo los 3 ligantes fenilpiridina, es decir que sí ocurrió la transmetalación, pero hay un enlace entre los carbonos 19 y 25, lo que implica que 2 ligantes fenilpiridina están unidos entre sí formando un dímero de este ligante, el cual será simbolizado como bi-phpy.

A continuación se presentan las distancias de enlaces más importantes.

Enlaces.	Distancia (Å)	Enlaces	Distancia (Å)	Enlaces	Distancia (Å)
Ru1-C7	1.997	Ru1-C25	2.319	C6-C8	1.440
Ru1-N1	2.028	Ru1-C26	2.469	C18-C19	1.498
Ru1-N13	2.044	C7-C8	1.419	C26-C32	1.499
Ru1-N31	2.029	C20-C19	1.406	C20-C25	1.488
Ru1-C20	2.410	C25-C26	1.413	C3-C4	1.366

El enlace σ -C-Ru (Ru1-C7) que se formó es ligeramente más corto que los enlaces N-Ru. La distancia entre el metal y los carbonos C20, C25 y C26 crece considerablemente lo que indica que no hay un enlace tan fuerte como con el C7, pero se encuentran lo suficientemente cerca del metal como para considerar una interacción, los electrones π de los dobles enlaces de estos carbonos interactúan con los orbitales d del metal, esto provoca un aumento en las distancias C=C en los pares C20-C19 y C25-C26. Se puede considerar que sobre los 2 centroides a la mitad de las dobles ligaduras C20=C19 y C25=C26 hay 2 enlaces de coordinación entre las dobles ligaduras y el rutenio como se muestra en la figura 10.

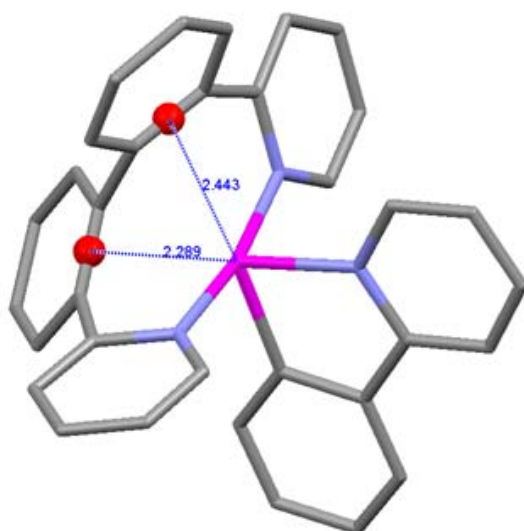


Figura 10. Estructura del compuesto (3) representando los enlaces de coordinación en los centroides .

Los ángulos de enlace más importantes se presentan a continuación:

Átomos que forman el ángulo.	Ángulos (°)	Átomos que forman el ángulo.	Ángulos (°)
C(7)-Ru(1)-N(1)	79.90	N(13)-Ru(1)-C(19)	83.20
C(7)-Ru(1)-N(31)	89.54	C(25)-Ru(1)-C(19)	36.20
C(7)-Ru(1)-N(13)	99.30	C(7)-Ru(1)-C(26)	95.90
N(1)-Ru(1)-N(13)	90.89	N(31)-Ru(1)-C(26)	62.00
N(31)-Ru(1)-N(13)	170.00	C(25)-Ru(1)-C(26)	34.14
N(31)-Ru(1)-C(25)	87.30	C(19)-Ru(1)-C(26)	62.80
N(31)-Ru(1)-C(19)	86.91		

El ángulo formado entre C(7)-Ru(1)-N(1) es 79.90°, indica que hay tensión en el metalociclo formado. Considerando un número de coordinación de 6 del rutenio, el complejo tiende hacia una geometría octaédrica ya que la mayoría de los ángulos que se forman entre los átomos de la esfera de coordinación y el metal se aproximan a 90.00° pero el ángulo C19-Ru1-C26 de 62.80° es similar al que se forma entre los centroides de C19=C20, C25=C26 con el metal, este ángulo marca una gran distorsión en la geometría octaédrica. El ángulo N13-Ru1-N31 formado entre los 2 nitrógenos del ligante bi-ppy es de 170.00°, estos nitrógenos se encuentran en posición *trans* uno del otro.

El ligante ppy en el compuesto es completamente plano, mientras que en el ligante bi-ppy cada anillo aromático está en su propio plano y ninguno es coplanar.

Parámetros cristalográficos del compuesto [Ru(phpy)(bi-ppy)]PF₆.

Formula empírica	C ₃₄ H ₂₆ Cl ₂ F ₆ N ₃ P Ru
Masa molecular	793.52 g/mol
Sistema cristalino	Monoclínico
a = 14.7867 Å	$\alpha = 90^\circ$
b = 13.3425 Å	$\beta = 92.104^\circ$
c = 16.4910 Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen de celda	3251.3 Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.621 Mg/m ³

En el siguiente diagrama se representa el acomodo de las moléculas en la celda unitaria.

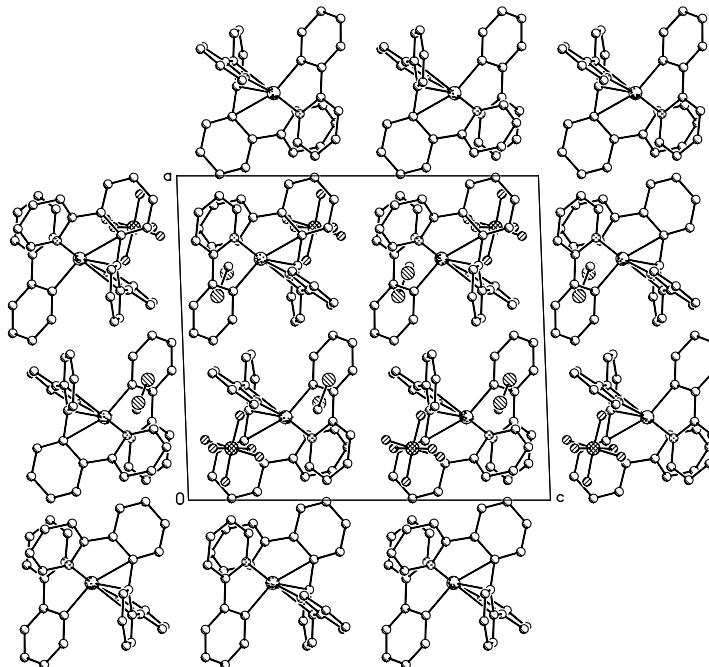


Figura 11. Diagrama de la celda unitaria del compuesto [Ru(phpy)(bi-ppy)]PF₆

Espectroscopia infrarroja.

Utilizando espectroscopia infrarroja se pudo confirmar que el compuesto tiene una parte catiónica ya que aparece la banda de absorción del anión PF_6^- ésta es delgada e intensa en 842 cm^{-1} .

También se observan varias señales de las vibraciones C=C de anillos aromáticos que van desde 1413 cm^{-1} hasta 1500 cm^{-1} y una banda en 3063 cm^{-1} corresponde a las vibraciones C-H de aromáticos, no se observan bandas de cadenas alifáticas.

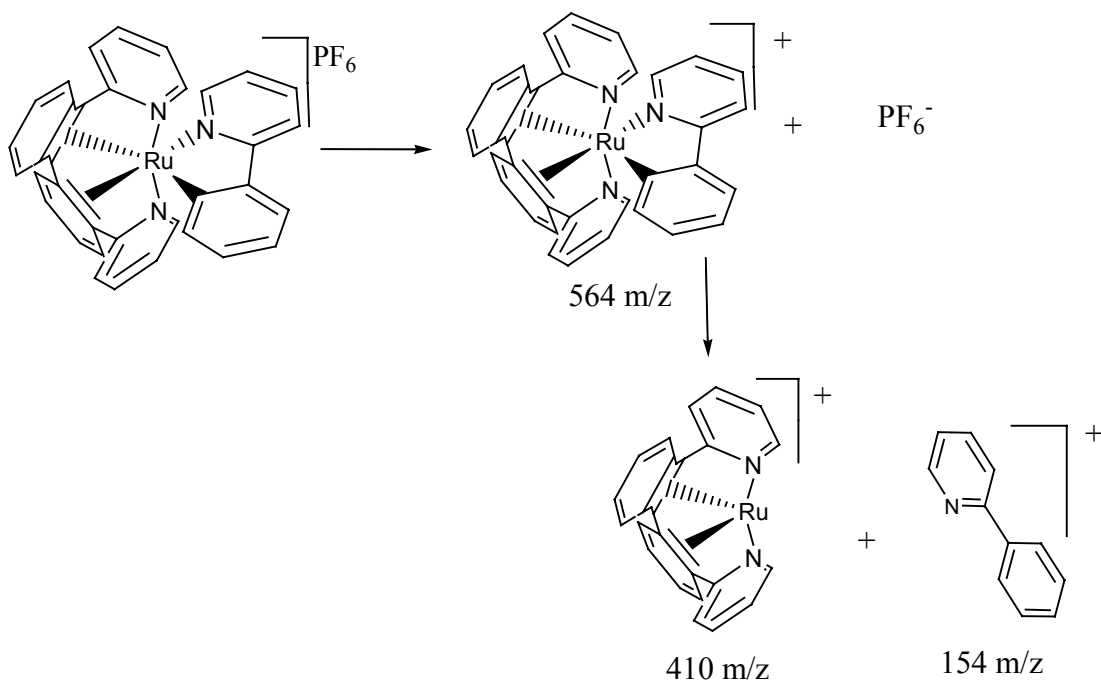
Espectrometría de masas FAB +.

Principales señales.

m/z	%(a.r.)	Fragmento.
154	100	$[\text{phpy}]^+$
564	92	$[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bi-phpy})]^+$
410	10	$[\text{Ru}(\text{bi-phpy})]^+$

El pico base corresponde a la fenilpiridina, el ion molecular no aparece; en 564 m/z aparece la señal del complejo catiónico, la señal de 410 corresponde a la pérdida del ligante phpy, como se puede observar la señal tiene baja abundancia relativa lo que se debe a que el ligante está fuertemente unido por el carbono y la fragmentación es difícil, mientras que no se observa la pérdida del ligante bi-phpy, que aunque no posee un enlace tan fuerte como el otro ligante, está unido al metal desde 4 puntos lo que hace más difícil su pérdida.

Patrón de fragmentación.



Esquema 7. Patrón de fragmentación del compuesto $[Ru(phpy)(bi-phpy)]PF_6$.

Resonancia Magnética Nuclear.

En la RMN 1H se obtuvieron señales solamente en la zona de aromáticos, debido a la complejidad del espectro no fue posible asignar cada señal en la estructura.

La integración corresponde a los 24 H que tiene la molécula, se tiene simetría en algunas señales, como las 2 más desplazadas en 8.61 ppm y 8.56 ppm por la simetría en el ligante bi-phpy; sin embargo al no observarse solamente 8 señales indica que la molécula no es simétrica, por esto los efectos electrónicos son diferentes en cada H y sus desplazamientos químicos también. La diferencia en los desplazamientos químicos queda marcada con las señales antes mencionadas que corresponden a los 2 H en posición *orto* al los nitrógenos en el ligante bi-phpy, tienen 0.05 ppm de diferencia en su desplazamiento, a pesar de que estos átomos parecen ser equivalentes.

A continuación se dan las señales mejor definidas

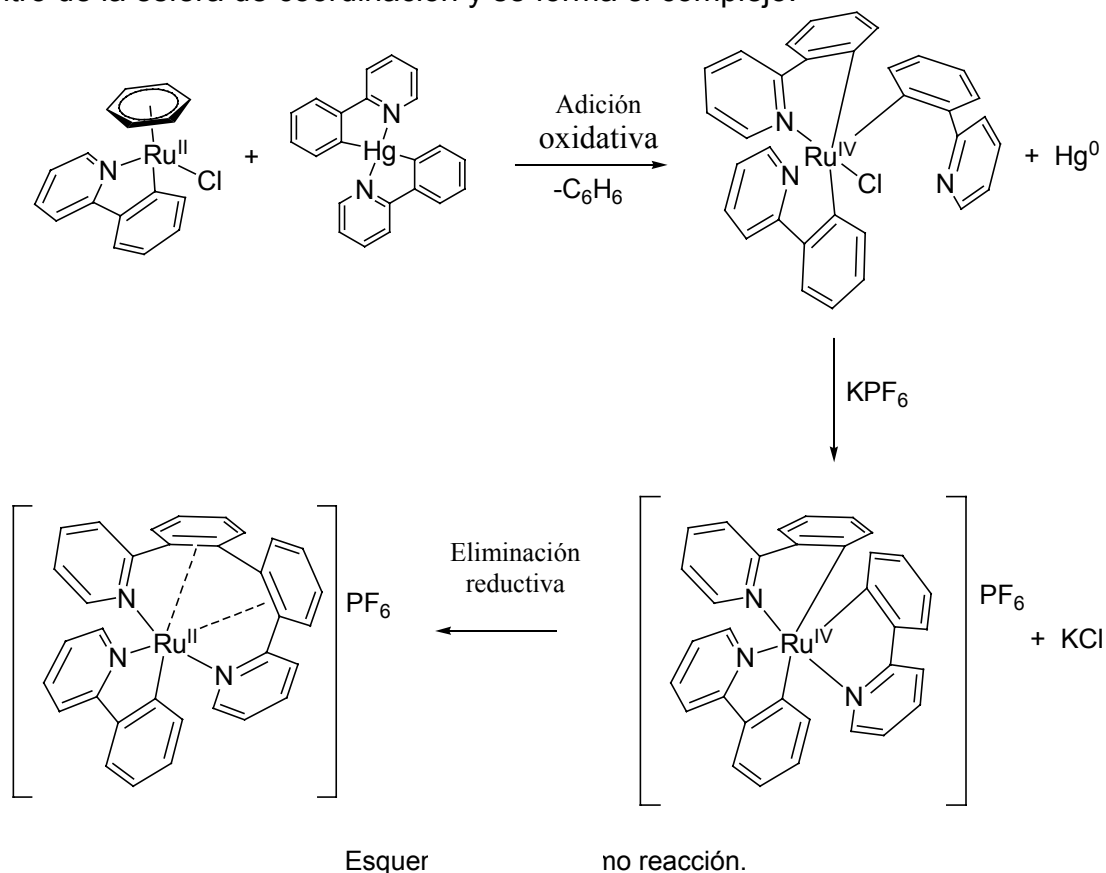
δ (ppm)	Señal	$^3J_{H-H}$ (Hz)	$^4J_{H-H}$ (Hz)	Integración
8.64	<i>dd</i>	5.49	1.08	1
8.57	<i>dd</i>	5.77	1.11	1
8.04	<i>td</i>	7.56	1.65	1
7.88	<i>d</i>	7.69		1
7.81	<i>d</i>	7.96		1
7.76	<i>d</i>	7.69		1
7.65	<i>t</i>	7.15		1
7.60	<i>td</i>	7.15	1.38	1
6.91	<i>td</i>	7.42	1.08	1
6.54	<i>d</i>	7.69		

Se obtuvo también la RMN ^{13}C en donde aparecen 33 señales singuletes que corresponden a los 33 carbonos del compuesto, 24 de éstas pertenecen a carbonos terciarios y el resto son de carbonos cuaternarios.

5.9 MECANISMO DE REACCIÓN PROPUESTO.

Entre algunas características del compuesto cabe destacar que el ligante dímero de fenilpiridina no es plano, los enlaces sencillos C-C entre aromáticos le dan la posibilidad de estar “torcido”, lo cual le permite al compuesto adoptar una geometría aproximadamente octaédrica; se tiene interacción entre el metal y 2 dobles enlaces de los arenos más cercanos a él, esta interacción se puede considerar como si se tuvieran 2 enlaces de coordinación lo cual implica un sistema de 18 electrones; el rutenio se encuentra como Ru^{II} en el complejo.

El mecanismo propuesto para la formación del compuesto consiste en que ocurre la transmetalación por adición oxidativa, el benceno es eliminado, el rutenio se oxida a Ru^{IV} y el mercurio se reduce a Hg^0 , después se forma la especie trisciclometalada y se elimina el ligante Cl^- , sobre ésta ocurre una eliminación reductiva de los carbonos con lo cual el átomo de rutenio se reduce a Ru^{II} , y se forma el enlace C-C por su cercanía, finalmente el nuevo ligante se reacomoda dentro de la esfera de coordinación y se forma el complejo.



Mediante este mecanismo podemos explicar la presencia del mercurio metálico sin que el rutenio cambiara su estado de oxidación, también la formación del enlace C-C para llegar a un complejo de 18 electrones. Además podemos decir que en las reacciones 6 y 7 no se obtuvo el compuesto ya que sin el anión que los estabilizara el intermediario se descomponía, mientras que en las reacciones 4 y 5 en donde también se vió la reducción del mercurio pudo haberse dado la reacción por el mismo camino, pero al tener en el intermediario un ligante dmba, en la siguiente etapa se obtendrían 2 productos, uno con la formación del dímero

bi-phenyl y otro con la formación de un ligante de dimetilbencilamina con fenilpiridina, lo que explicaría la mezcla en el producto.

5.10 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DEL COMPUESTO (3)

Finalmente para estudiar la posibilidad de que el compuesto pueda ser usado como mediador de la glucosa oxidasa se hizo la voltamperometría cíclica en acetonitrilo.

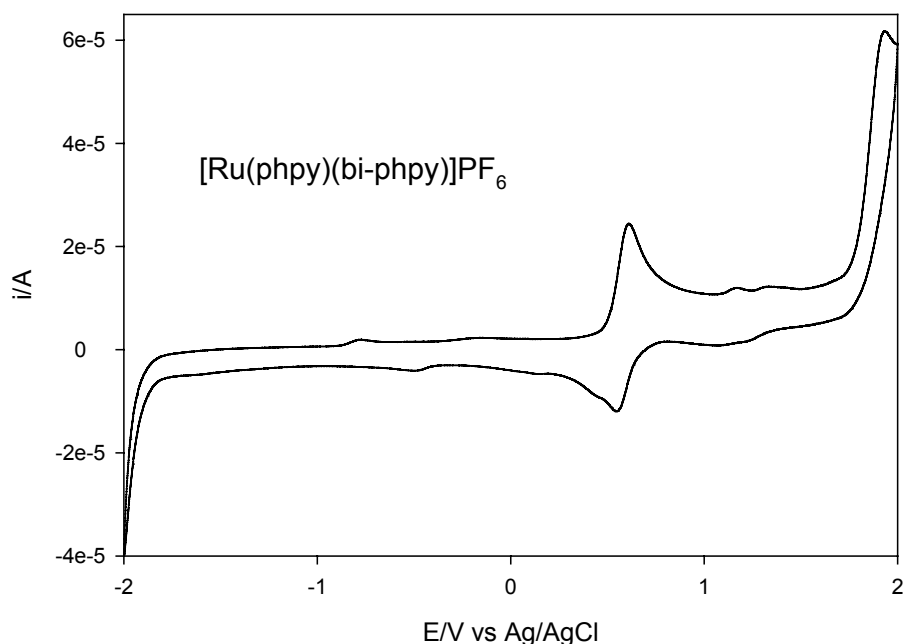


Figura12. VC del complejo $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{bipy})]\text{PF}_6$ en CH_3CN , 25°C , $0.1\text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$, velocidad de barrido 0.1 Vs^{-1} .

Al tener una ventana desde -2 volts a 2 volts se observa un incremento en la intensidad de la corriente cerca de 0.6 V , debido a la oxidación del rutenio, en esa misma zona se observa un decremento en la corriente por la reducción del mismo, cerca de 2 V hay otro aumento en la corriente mucho mayor al anterior, pero no es por la oxidación del complejo y además no hay reducción, pasa lo mismo en la

zona de -2 V, en donde la corriente cae. Se observan algunas oxidaciones y reducciones en otras zonas pero son muy pequeñas y son debidas a impurezas.

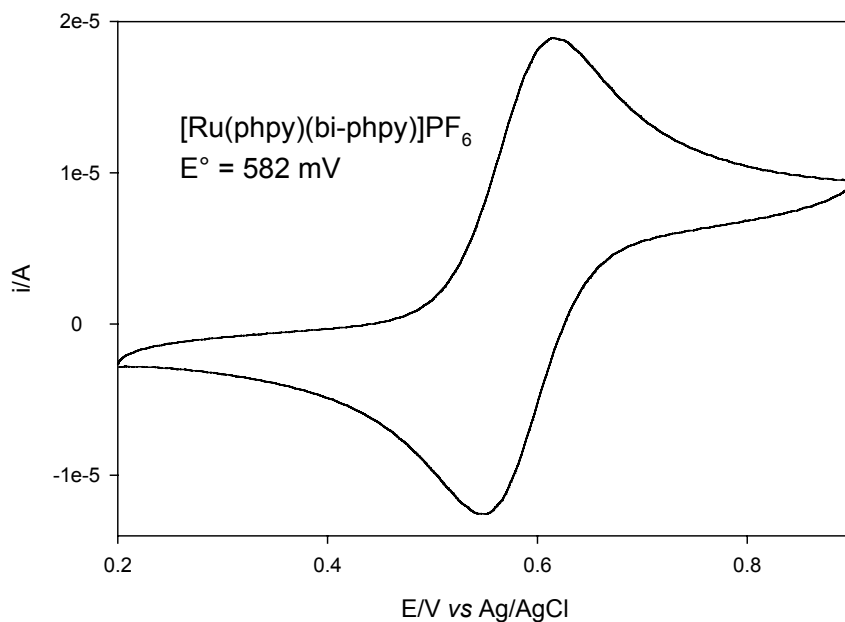


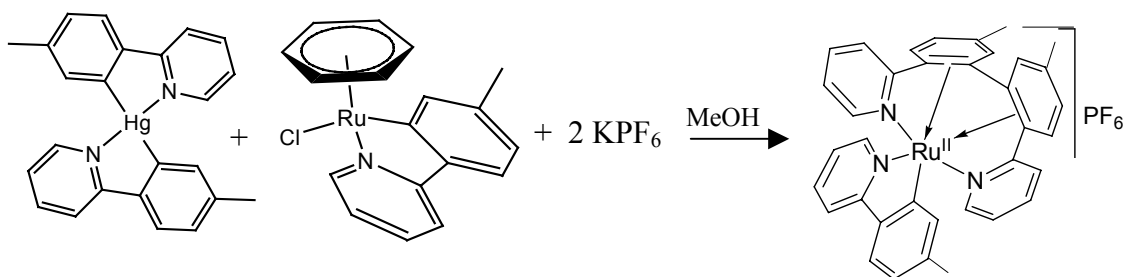
Figura 13. VC del complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bi-phpy})]\text{PF}_6$ en CH_3CN , 25°C , $0.1 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$, velocidad de barrido 0.1 Vs^{-1} .

Amplificando la zona de 0.2 V a 1 V se observa claramente que la oxidación y reducción del complejo es simétrica, esto quiere decir que la reacción es reversible. El potencial redox de $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ del complejo en acetonitrilo es de 582 mV (Ag/AgCl), estas características permiten que se pueda considerar la posibilidad del compuesto para ser usado como mediador.

5.11 REACCIÓN 8

Con los resultados obtenidos de la reacción anterior se decidió hacer la misma reacción pero esta vez utilizando compuestos de partida con 2-*p*-tolilpiridina la cual contiene un carbono fuera del sistema aromático. Esto tiene 2 propósitos, estudiar los posibles efectos del sustituyente tanto estéricos como electrónicos y además obteniendo el compuesto con los carbonos extras se abren las puertas para una oxidación de los mismos y sintetizar un compuesto soluble en agua.

Durante la reacción se observó un cambio de color de anaranjado a rojo, en la purificación se encontró nuevamente mercurio, con una cristalización por difusión de CH₂Cl₂-éter se obtuvo un producto en forma cristalina de color rojo-café, los cristales son estables al aire, se descomponen en disolución. Es soluble en acetonitrilo, acetona, metanol y diclorometano, insoluble en agua y éter, el rendimiento de la reacción fue de 50%, menor que para la reacción anterior.



Ecuación 17. Reacción 8.

5.12 CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO [Ru(Tolpy)(bi-Tolpy)]PF₆ (4)

Difracción de rayos X.

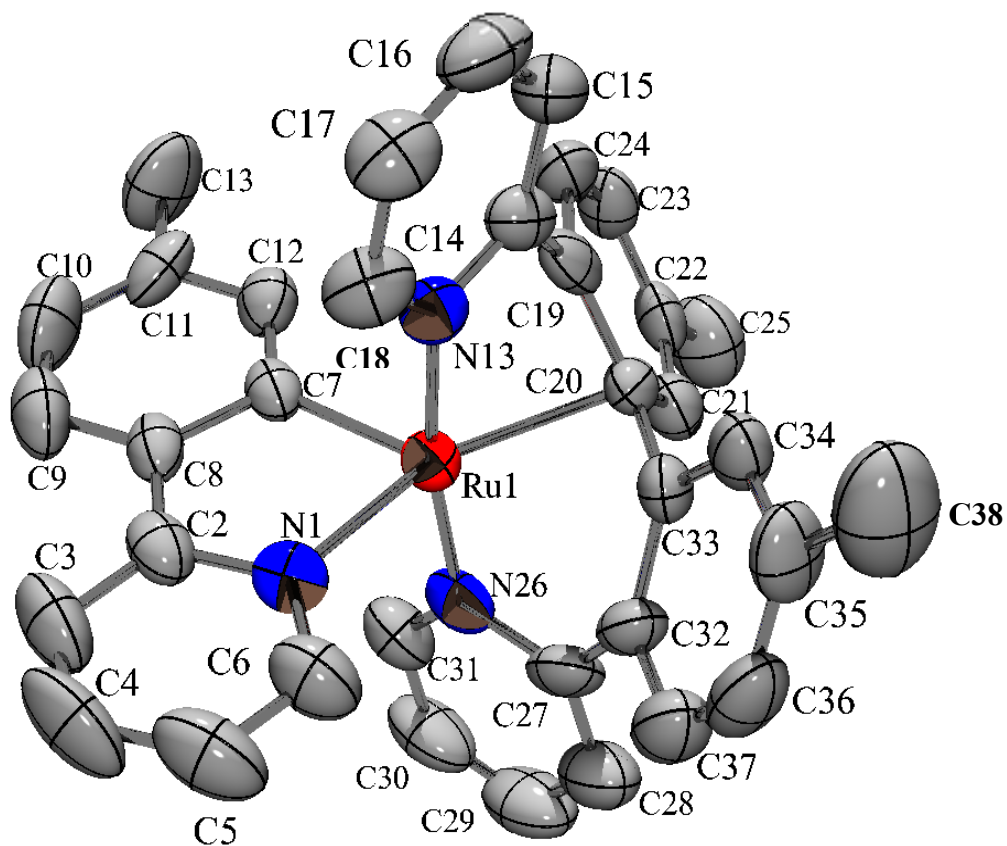


Figura 14. Estructura obtenida de la difracción de rayos X del compuesto (4). para mayor claridad se omitieron los H, el anión PF₆⁻ y una molécula de CH₂Cl₂ presentes en el cristal.

Como en el caso anterior se tiene un dímero de tolilpiridina, se formó un enlace C-C entre los carbonos 20 y 33.

Distancias de enlaces:

Enlaces.	Distancia (Å)	Enlaces	Distancia (Å)	Enlaces	Distancia (Å)
Ru1-C7	1.999	Ru1-C33	2.423	C2-C8	1.435
Ru1-N1	2.027	Ru1-C20	2.305	C27-C32	1.469
Ru1-N13	2.035	C7-C8	1.411	C20-C33	1.500
Ru1-N26	2.048	C32-C33	1.425	C14-C19	1.489
Ru1-C19	2.481	C19-C20	1.429	C4-C5	1.361

Las distancias de los enlaces son muy similares a las del complejo [Ru(phpy)(bi-phpy)]PF₆. El enlace organometálico σ -C-Ru (Ru1-C7) es más pequeño que los enlaces N-Ru. Las distancias entre los carbonos C19, C20, C33 y C32 con el metal son más largas, que implica interacciones C-Ru débiles. Las distancias C19=C20 y C32=C33 crecen debido a la interacción de los electrones π con los orbitales *d* del metal, además las distancias Ru1-C32 y Ru1-C33 son más grandes que Ru1-C19 y Ru19-C20 por efecto de la donación σ del enlace organometálico. Como en el caso anterior se puede considerar que hay 2 enlaces de coordinación sobre los centroides a de las dobles ligaduras C20=C19 y C32=C33.

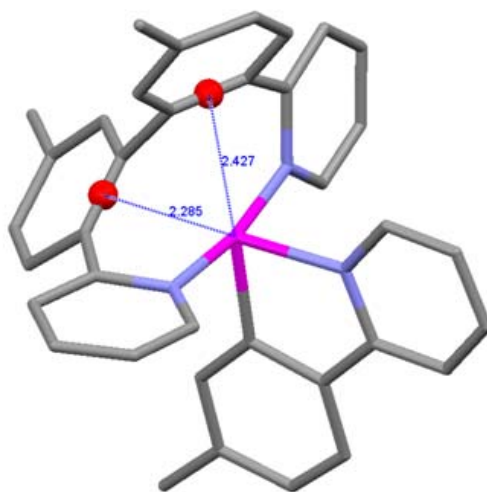


Figura 15. Estructura del compuesto (4) representando los enlaces de coordinación en los centroides.

Los ángulos de enlace son:

Átomos del ángulo.	Ángulos (°)	Átomos del ángulo	Ángulos (°)
C(7)-Ru(1)-N(1)	80.40	N(13)-Ru(1)-C(19)	61.50
C(7)-Ru(1)-N(26)	94.80	C(19)-Ru(1)-C(33)	63.00
C(7)-Ru(1)-N(13)	93.90	C(7)-Ru(1)-C(19)	97.70
N(1)-Ru(1)-N(13)	93.50	N(26)-Ru(1)-C(19)	113.00
N(13)-Ru(1)-N(26)	170.30	C(19)-Ru(1)-C(20)	34.50
N(13)-Ru(1)-C(20)	87.10	C(33)-Ru(1)-C(20)	36.90
N(13)-Ru(1)-C(33)	86.30		

El complejo también tiende hacia una geometría octaédrica, pero queda distorsionado, lo cual se observa por el ángulo de 63° que se forma entre C19-Ru1-C33 similar al que se forma entre los centroides de C19=C20, C32=C33 con el metal; el ángulo de 170.30° que forman N13-Ru1-N26 indica que los nitrógenos del ligante bi-tolpy están en posición *trans*.

El ligante tolpy en el complejo es plano pero en el ligante bi-tolpy cada anillo aromático está en su propio plano.

Parámetros cristalográficos del compuesto [Ru(tolpy)(bi-tolpy)]PF₆.

Formula empírica	C ₃₆ H ₃₀ N ₃ Ru, P F ₆ CH ₂ Cl ₂
Masa molecular	835.60 g/mol
Sistema cristalino	Ortorrómico
a = 9.0366 Å	α = 90°
b = 13.4029 Å	β = 90°
c = 29.4067 Å	γ = 90°.
Volumen de celda	3261.6 Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.558 Mg/m ³

En la figura 16 se representa el acomodo de las moléculas en la celda unitaria.

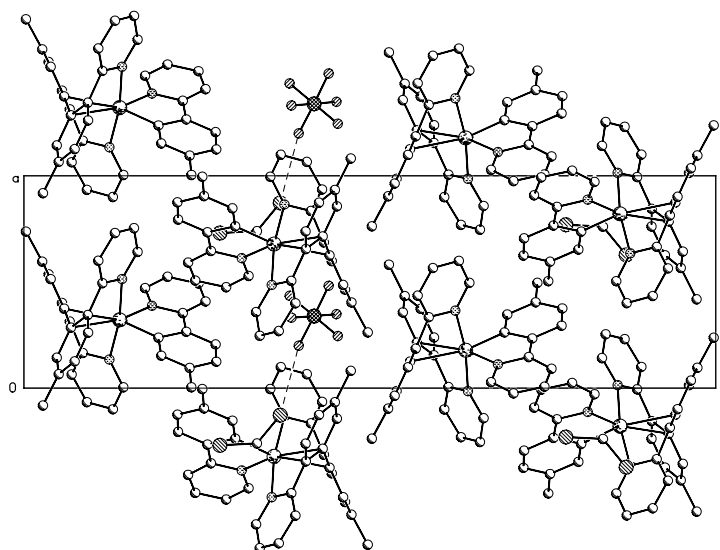


Figura 16. Celda unitaria del compuesto $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{bi-tolpy})]\text{PF}_6$.

En este compuesto se tiene un acomodo en forma cristalina muy diferente, también cambiaron los parámetros de la celda unitaria y el sistema cristalino

Espectroscopia infrarroja.

Se observa una banda de absorción delgada e intensa en 842 cm^{-1} que corresponde al PF_6^- , se tienen las bandas de los aromáticos, hay pocas diferencias con el espectro del compuesto de fenilpiridina, entre ellas, 3 bandas en 2861 , 2920 y 2956 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones C-H de los metilos, una banda a 3075 cm^{-1} de las vibraciones C-H de los aromáticos y la banda en 1379 cm^{-1} que indica la presencia de metilos.

Espectrometría de masas FAB +.

Principales señales.

m/z	%(a.r.)	Fragmento.
606	100	[Ru(tolpy)(bi-tolpy)] ⁺
438	10	[Ru(bi-tolpy)] ⁺

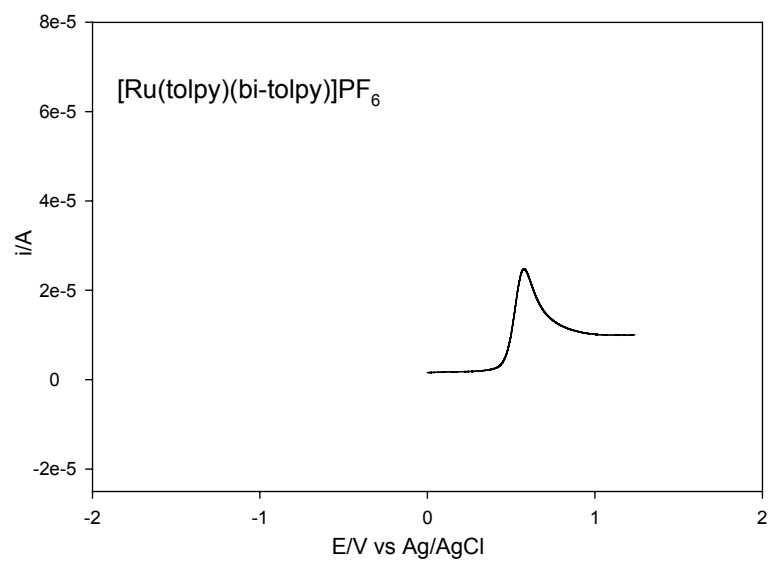
El pico base corresponde a la parte catiónica del complejo, únicamente se observa la pérdida del ligante tolilpiridina en 438 m/z con una abundancia relativa baja que indica que es difícil la fragmentación, en esta ocasión no se puede ver la señal del ligante solo en 168 m/z.

Este compuesto sigue el mismo patrón de fraccionamiento propuesto en el compuesto [Ru(phpy)(bi-phpy)]PF₆, perdiendo primero el contraion PF₆⁻, y luego se fracciona y pierde el ligante tolpy.

Resonancia Magnética Nuclear.

Las señales características aparecen a continuación.

δ(ppm)	Señal	³ J _{H-H} (Hz)	⁴ J _{H-H} (Hz)	Integración
8.61	<i>dd</i>	5.49	0.84	1
8.56	<i>dd</i>	5.77	1.11	1
8.02	<i>td</i>	7.69	1.65	1
7.78	<i>dd</i>	7.69	0.54	1
6.76	<i>td</i>	5.77	2.46	1
5.88	<i>s</i>			1
2.32	<i>s</i>			3
2.16	<i>s</i>			3
2.08	<i>s</i>			3



V. PERSPECTIVAS.

- Estudiar la reactividad de los compuestos $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bi-phpy})]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{bi-tolpy})]\text{PF}_6$ frente a diferentes ligantes donadores de pares de electrones.
- Estudiar la posibilidad de llevar a cabo la reacción catalítica para la formación de dímeros de arilpiridinas.
- Estudiar el comportamiento de los compuestos $\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bi-phpy})\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{bi-tolpy})]\text{PF}_6$ frente a la Glucosa oxidasa proveniente de *Aspergillus niger*.

VII. CONCLUSIONES.

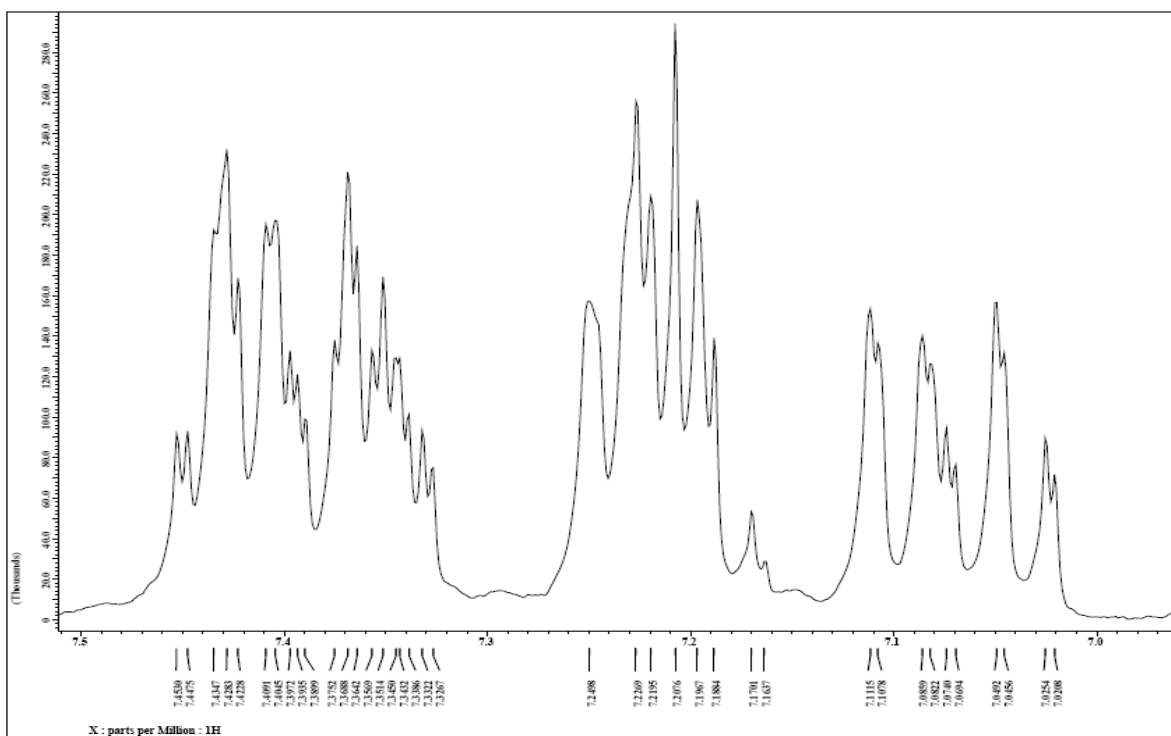
- Se sintetizaron los complejos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})\text{Cl}]$ y $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{tolpy})\text{Cl}]$ de manera sencilla y con buenos rendimientos mediante activación directa del enlace C-H de arilpiridinas.
- Se observó que la especie $[\text{Ru}(\text{phpy})_3]^{n+}$ no es estable y de manera espontánea ocurre una eliminación reductiva y la formación de un enlace C-C formando un nuevo ligante (dímero), el cual queda coordinado al centro metálico.
- Se puede considerar al nuevo complejo como el intermediario faltante en los ciclos catalíticos de dimerización de arilpiridinas.

VIII. REFERENCIAS

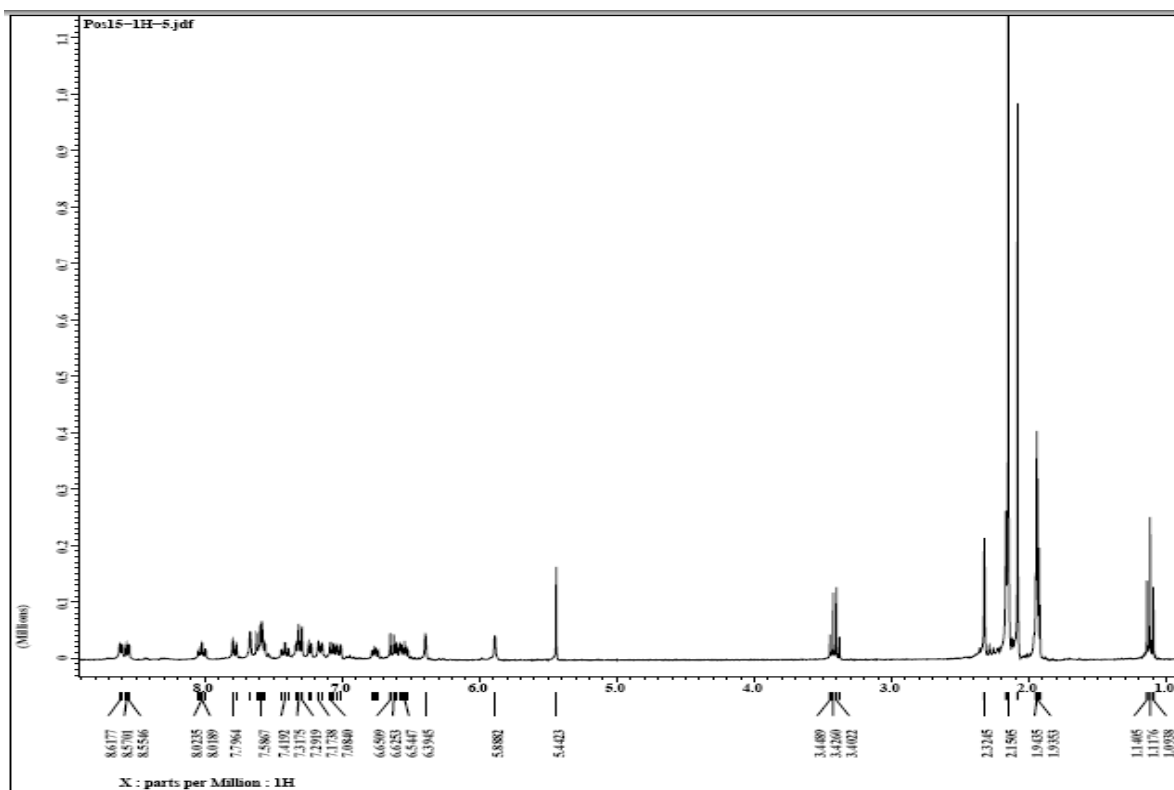
1. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. Química Inorgánica Principios de estructura y reactividad, 4^a edición, Oxford University Press, México D. F. **1997**.
2. Beletskaya, I.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009.
3. Le Lagadec, R.; Alexandrova, L.; Estevez, H.; Pfeffer, M.; Laurinavicius, V.; Razumiene, J.; Ryabov, A. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2735.
4. Constable, E.; Housecroft, C. *Polyhedron* **1990**, *9*, 1939.
5. King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1432.
6. Colombo, G.; Brunold T. C.; Riedener, T.; Güdel, H. U.; Förtsh, M.; Burgi, H. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 545.
7. Crabtree R. H. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 3^a edición, Wiley-Interscience Publication, Nueva York, E.U., **2001**.
8. Ryabov, A. D. *Chem. Rev.* **1990**, *40*, 403.
9. Dehad, J.; Pfeffer, M. *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 327.
10. Elschenbroich C.; Salzer A. Organometallics a Concise Introduction, 2^a edición, VCH, Weinheim Alemania **1992**.
11. Black, D. C.; Deacon, G. B.; Edwards, G. L.; Gatehouse, B. M. *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 1335.
12. Dragutan, V.; Dragutan, I.; Delaude, L.; Demoncead, A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 765.
13. Bennett, A. M.; Huang, T. N.; Matheson, T. W.; Smith, A. K. *Inorg. Synt.* **1982**, *21*, 74.
14. Le Bozec, H.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H. *Adv. Organomet. Chem.*, **1989**, *29*, 163.
15. Fernandez, S.; Pfeffer, M.; Ritleng, V.; Sirlin, C. *Organometallics* **1999**, *18*, 2390.
16. Kumar, K. N.; Venkatachalam, G.; Ramesh, R.; Liu, Y. *Polyhedron* **2008**, *27*, 157.

17. Gul, N.; Nelson, J. H. *Polyhedron* **1999**, *18*, 1835.
18. Maleki, J. G.; Jaworska, M.; Kruzynski, R.; Klak J. *Polyhedron* **2005**, *24*, 3012.
19. Djukic, J. P.; Berger, A.; Duquenne, M.; Pfeffer, M.; de Cian, A.; Kyritsakas-Gruber, N. *Organometallics* **2004**, *23*, 5757.
20. Ichimura, K.; Kobayashi, T.; King, K. A.; Watts, R. J. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6105.
21. Eggins, R. B. *Chemical Sensors and Biosensors*. John Wiley & Sons. Londres, Inglaterra, **2002**, 138-160.
22. Le Lagadec, R.; Rubio, L.; Alexandrova, L.; Toscano, R. A.; Ivanova, E. V.; Meskys, R.; Laurinavicius, V.; Pfeffer, M.; Ryabov, A. D. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4820.
23. Ryabov, A. D.; Sukharev, V. S.; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6529.
24. Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *576*, 147.
25. Hull, K. L.; Lanni, E. L.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14047.
26. Chen, X.; Hao, X.; Goodhue, C. E.; Yu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6790.
27. Rottlander, M.; Knochel, P. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1749.
28. Fagnou, K.; Lauters, M. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 164.
29. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a edición, Pergamon Press, Londres, Inglaterra, **1988**.
30. Ryabov, A. D.; Soukharev, V. S.; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6598.

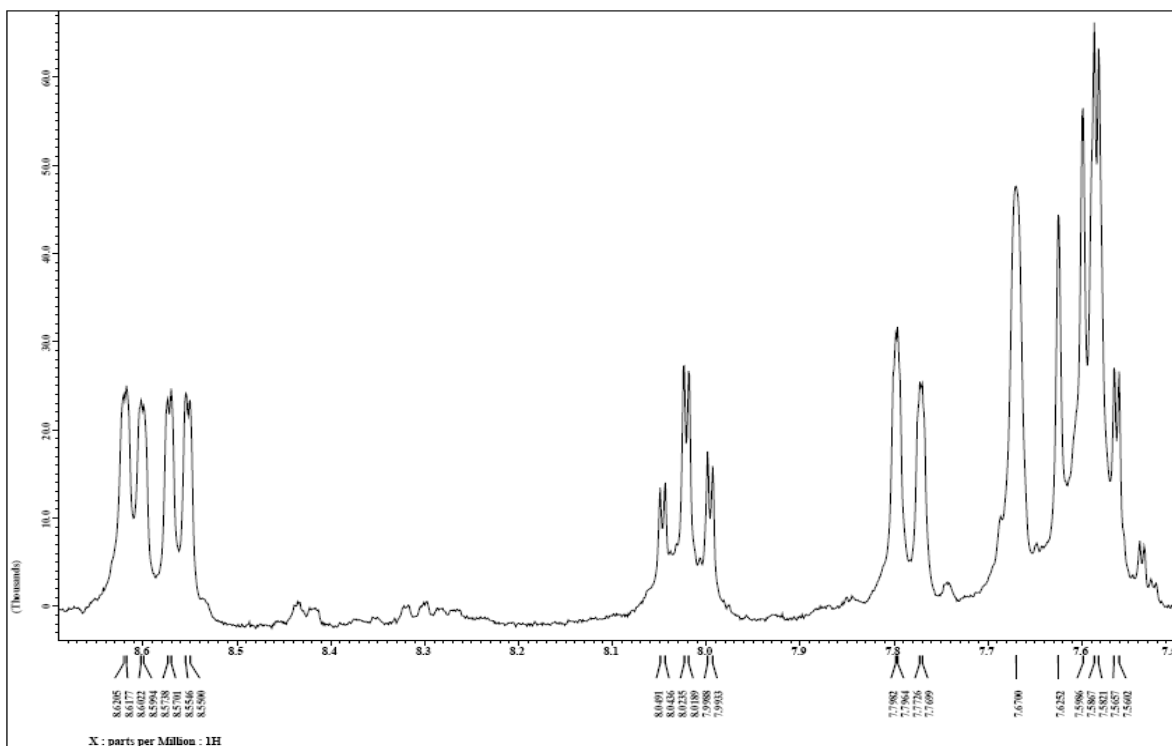
Espectro [Ru(phpy)(bi-phpy)]PF₆, ampliación de la zona 7.0 ppm – 7.5 ppm



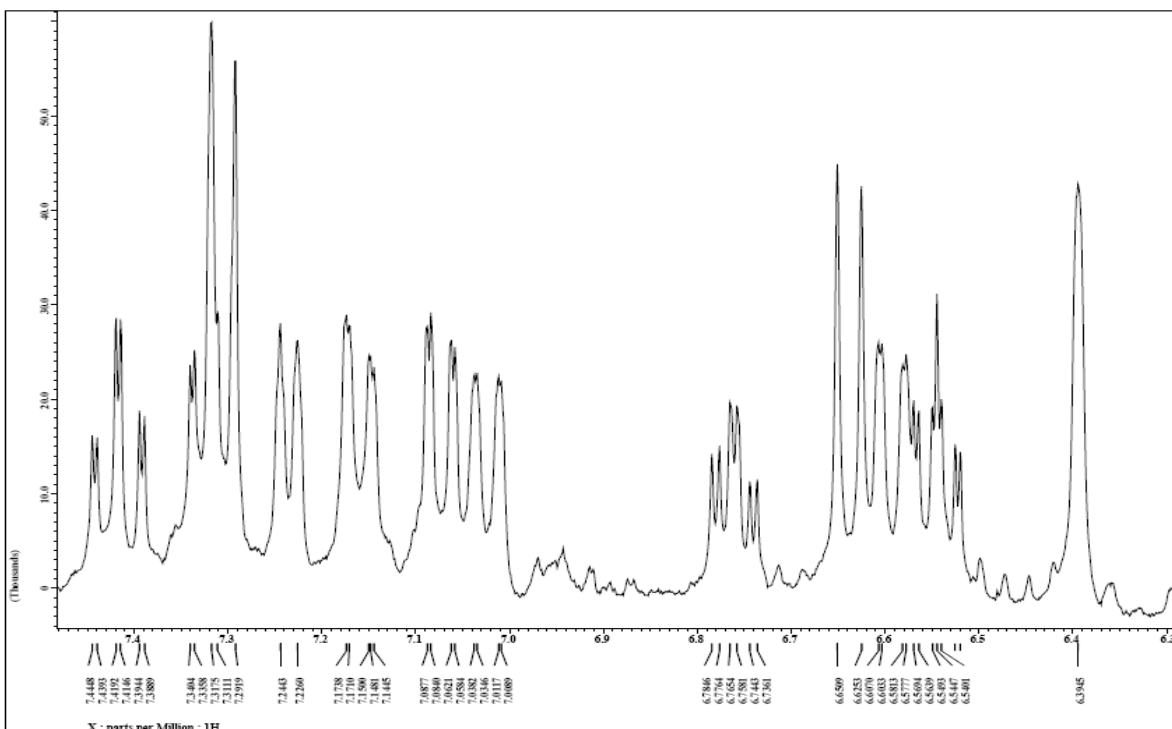
Espectro completo de [Ru(tolpy)(bi-tolpy)]PF₆



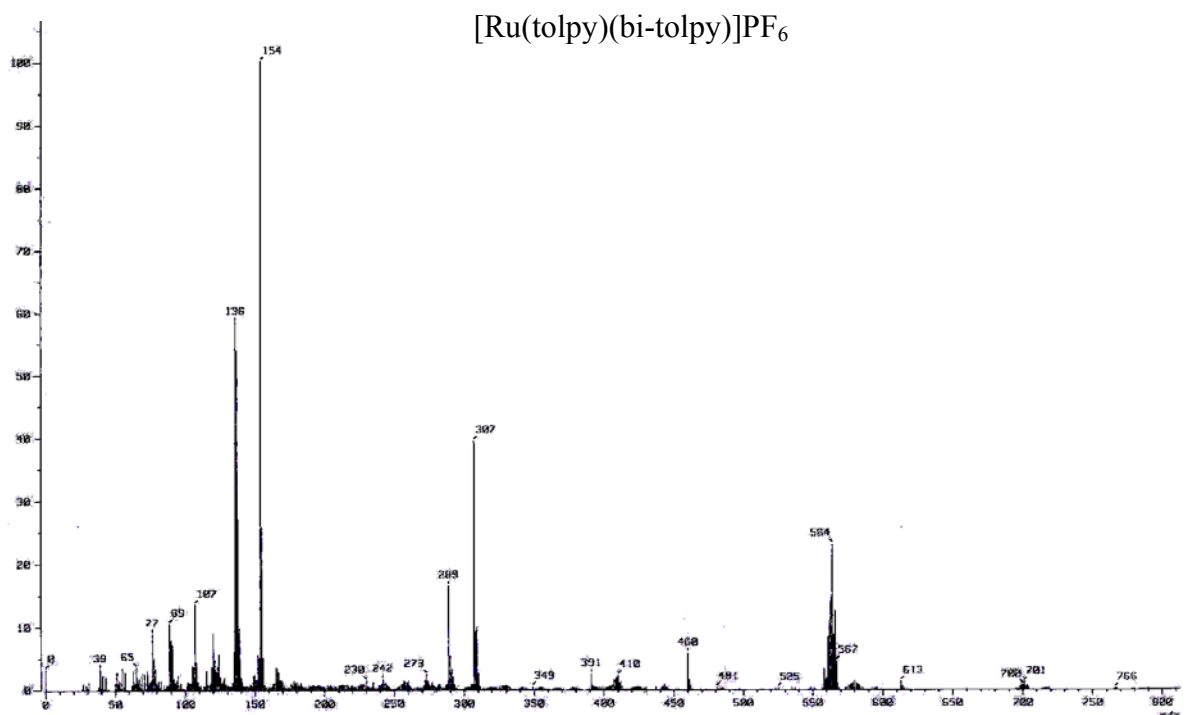
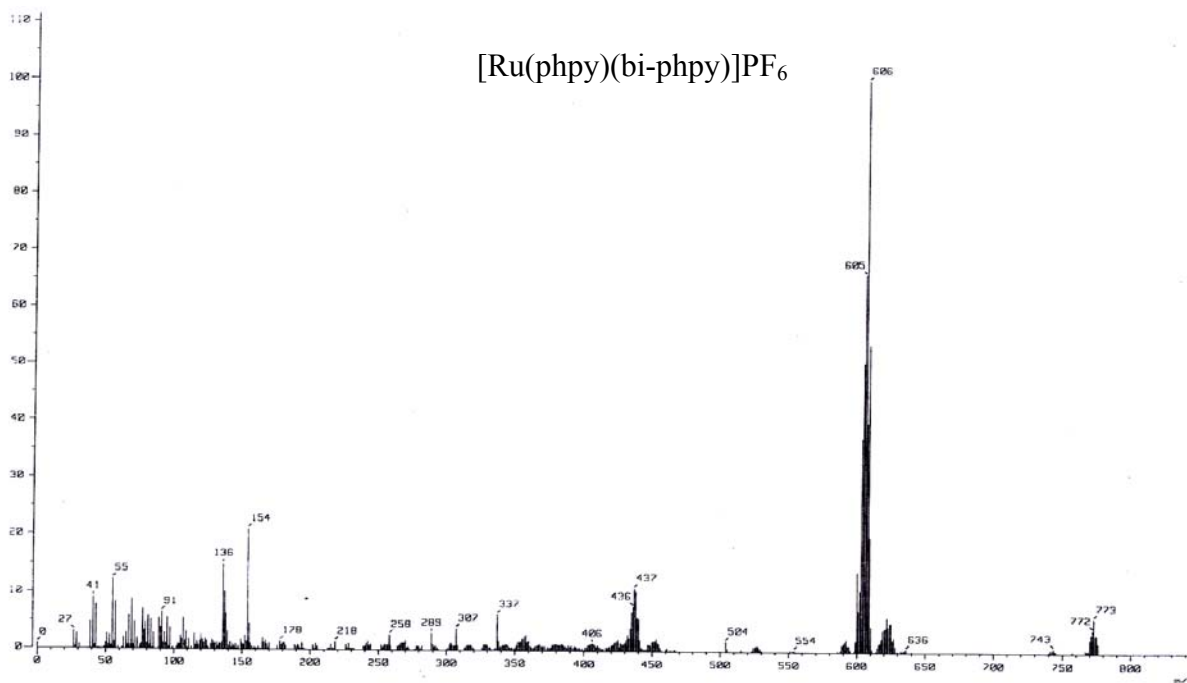
Espectro [Ru(tolpy)(bi-tolpy)]PF₆, ampliación de la zona 7.5 ppm – 8.7 ppm



Espectro [Ru(tolpy)(bi-tolpy)]PF₆, ampliación de la zona 6.3 ppm – 7.5 ppm



ANEXO 2. Espectrometría de masas.



ANEXO 3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

