



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS
CON Ru (II) Y (III), PDTO Y LIGANTES BIDENTADOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C A

P R E S E N T A:

CAROLINA TORRES GUTIÉRREZ



MÉXICO, D.F.

AÑO 2014



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: Lena Ruiz Azuara
Vocal: José Federico del Río Portilla
Secretario: Armando Marín Becerra
Primer Suplente: Claudia Paola Gómez Tagle Chávez
Segundo Suplente: María Elena Bravo Gómez

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

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

Carolina Torres Gutiérrez

Sustentante

M. en C. Juan Carlos García Ramos

Supervisor Técnico

Dra. Lena Ruiz Azuara

Asesora del tema

*Cuando vayan mal las cosas
como a veces suelen ir;
cuando ofrezca tu camino
sólo cuestas por subir.*

*Cuando tengas poco haber
pero mucho que pagar,
y precisas sonreír
aun teniendo que llorar.*

*Cuando ya el dolor te agobie
Y no aguantas el sufrir,
descansar, acaso, debes,
¡Pero nunca desistir...!*

*Tras las sombras de la duda
ya plateadas, ya sombrías,
puede bien surgir el triunfo,
no el fracaso que temías.*

*Y no es dable a tu ignorancia
figurarse cuan cercano
puede estar el bien que anhelas
y que juzgas tan lejano.*

*¡Lucha, pues! Aunque en la brega
mucho tengas que sufrir.
¡Cuando todo se nos cierra
más debemos insistir!*

*Si en la lid el destino te derriba;
si todo en tu camino es cuesta arriba;
si tu sonrisa es ansia insatisfecha;
si hay faena excesiva y vil cosecha;
si a tu caudal se contraponen diques,
date una tregua...pero... ¡NO CLAUDIQUES!*

Rudyard Kipling.

Índice.

1. Resumen	1
2. Introducción	3
2.1 Generalidades del Rutenio.....	3
2.1.1. Características Químicas generales de compuestos de coordinación con Rutenio(II).....	4
2.1.2. Características Químicas generales de compuestos de coordinación con Rutenio(III).....	5
2.2.1. Aplicaciones biológicas de compuestos con Rutenio (II) y (III).....	7
2.3. Compuestos de Rutenio (II) y (III) con ligantes azufrados.....	9
2.4. Compuestos de Rutenio (II) y (III) con ligantes diimínicos.....	11
2.5. Compuestos de Rutenio (II) y (III) con Bases Nitrogenadas.....	15
2.6. El Ligante PDTO.....	17
2.6.1 Compuestos de coordinación con Ru(II) y pdto.....	19
3. Objetivos	23
4. Parte experimental	24
4.1 Síntesis de Materias primas.....	25
4.2 Síntesis de Productos.....	27
4.3 Técnicas empleadas en la caracterización.....	32
4.3.1. Análisis elemental.....	32
4.3.2. Espectroscopia de infrarrojo.....	32
4.3.3. Conductividad.....	32
4.3.4. Momento magnético.....	32
4.3.5. Espectroscopia Ultravioleta-visible.....	33
4.3.6. Espectroscopia de masas.....	33
4.3.7. Resonancia Magnética Nuclear.....	33
4.3.8. Resonancia Paramagnética Electrónica.....	33
4.3.9. Espectroscopia de Rayos X.....	33
5. Resultados y Discusión	35
5.1 Caracterización.....	35
5.1.1 Espectroscopia infrarroja.....	36

5.1.2	Análisis elemental.....	39
5.1.3	Conductividad.....	40
5.1.4	Espectrometría de masas.....	41
5.1.5	Espectroscopia de UV-VIS.....	47
5.1.6	Momento magnético efectivo.....	52
5.1.7	Resonancia Paramagnética Electrónica.....	53
5.1.8	Resonancia Magnética Nuclear.....	54
5.1.9	Difracción de rayos X.....	72
5.1.9.1	Estructuras de Rayos x de los compuestos [Ru(pdto)(bipy)] ²⁺ y [Ru(pdto)(dmbipy)] ²⁺	72
5.1.9.3	Análisis comparativo de monocristales.....	79
6.	Conclusiones.....	83
7.	Perspectivas.....	85
8.	Referencias.....	86
Anexo 1.	Caracterización de materias primas.....	94
	Caracterización del ligante pdto.....	94
	Caracterización de [RuCl ₂ (PΦ ₃) ₃].....	96
	Caracterización de [RuCl(pdto)(PΦ ₃)]Cl.....	98
Anexo 2.	Espectros de IR.....	101
	Espectro IR del compuesto [Ru ^(II) (pdto)(bipy)]Cl ₂ (Rupbipy).....	101
	Espectro IR del ligante 2,2'-bipiridina.....	101
	Espectro IR del compuesto [Ru ^(II) (pdto)(dmbipy)]Cl ₂ (Rupdmbipy).....	102
	Espectro IR del ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina.....	102
	Espectro IR del compuesto [Ru ^(II) (pdto)(ade)]Cl (Ru^(II)pade).....	103
	Espectro IR del compuesto [Ru ^(III) (pdto)(ade)]Cl ₂ (Ru^(III)pade).....	103
	Espectro IR del ligante adenina.....	104
	Espectro IR del compuesto [Ru ^(II) (pdto)(gua)]Cl (Rupgua).....	104
	Espectro IR del ligante guanina.....	105
	Espectro IR del compuesto [Ru ^(II) (pdto)(met)]Cl (Rupmet).....	105
	Espectro IR del ligante metionina.....	106
Anexo 3.	Espectros de Masas.....	106
	Espectro de masas del compuesto Rupbipy	106

Espectro de masas del compuesto Rupdmbipy	107
Espectro de masas del compuesto Ru^(II)pade	108
Espectro de masas del compuesto Ru^(III)pade	109
Espectro de masas del compuesto Rupgua	110
Espectro de masas del compuesto Rupmet	111
Anexo 4. Espectros de UV-vis	112
Ventana espectral de los disolventes H ₂ O, DMSO y MeOH.....	112
Espectros electrónicos de materias primas y productos en distintos disolventes y coeficiente de absortividad (ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)) obtenido en cada caso.....	112
Anexo 5. Espectros de RMN en una y dos dimensiones	120
Espectro de ¹ H del compuesto Rupbipy	120
Espectro de ¹³ C del compuesto Rupbipy	120
Expansión de la región aromática del espectro COSY del compuesto Rupbipy	121
Expansión de la región alifática del espectro COSY del compuesto Rupbipy	121
Expansión de la región aromática del espectro HSQC del compuesto Rupbipy	122
Expansión de la región alifática del espectro HSQC del compuesto Rupbipy	122
Expansión de la región aromática del espectro HMQC del compuesto Rupbipy	123
Expansión de la región alifática del espectro HMQC del compuesto Rupbipy	123
Espectros de ¹ H del compuesto Rupdmbipy	124
Espectro de ¹³ C del compuesto Rupdmbipy	124
Expansión de la región aromática del espectro COSY del compuesto Rupdmbipy	125
Expansión de la región alifática del espectro COSY del compuesto Rupdmbipy	125
Expansión de la región aromática del espectro HSQC del compuesto Rupdmbipy	126
Expansión de la región alifática del espectro HSQC del compuesto Rupdmbipy	

Rupdmbipy	126
Expansión de la región aromática del espectro HMQC del compuesto	
Rupdmbipy	127
Expansión de la región alifática del espectro HMQC del compuesto	
Rupdmbipy	127
Espectro de ¹ H del compuesto Ru^(II)pade	128
Espectro de ¹ H del ligante adenina.....	128
Espectro de ¹ H del compuesto Rupgua	129
Espectro de ¹³ C del compuesto Rupgua	129
Espectro de ¹ H del ligante guanina.....	130
Espectro de ¹³ C del ligante guanina.....	130
Espectro de ¹ H del compuesto Rupmet	131
Espectro de ¹³ C del compuesto.....	132
Anexo 6. Solubilidad de materias primas y productos.....	132

Abreviaturas.

pdto	1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditioctano
$E_{1/2}$	Potencial de media onda
CI_{50}	Concentración Inhibitoria media
ADN	Ácido desoxirribunocléico
A	Absorbancia
M.B.	Magnetones de Bohr
UV-vis	Ultravioleta – Visible
V	Voltios
Fc^+-Fc	Par redox ferricinio-ferroceno
MCA	Antígeno tumoral asociado al cancer de mama.
fen	Fenantrolinas aromáticas
F.A.B.	Ionización por Bombardeo atómico rápido
ESI-MS	Ionización por electrospray
TBABF₄	Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio
N-N	Diiminas aromáticas
COSY	Correlation Spectroscopy
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
HMBC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
J	Constante de acoplamiento
ppm	Partes por millón
$P\Phi_3$	Trifenilfosfina
ORTEP	Oak Ridged Thermal Ellipsoid plot

1. Resumen.

Los compuestos con Ru (II) y (III) son una importante alternativa en la búsqueda de nuevos metalofármacos desde el punto de vista de la superación de la resistencia a cisplatino con una menor toxicidad¹, debido a que generalmente tienen geometría octaédrica, sus potenciales redox y transferencias electrónicas se pueden modular con distintos ligantes, algunos compuestos con Ru(III) pueden funcionar como profármacos que se activan por reducción como el glutatión, además el rutenio tiende a unirse selectivamente a biomoléculas como la transferrina. Debido a esto el interés por los compuestos de rutenio como probables agentes antineoplásicos ha crecido sustancialmente².

En nuestro grupo de investigación se ha trabajado con el ligante pdto (1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditioctano). Es un ligante de cadena abierta que presenta flexibilidad frente a la geometría preferencial del centro metálico ya que puede comportarse como ligante tetradentado o bidentado³. En el estudio de compuestos metal-pdto existen informes sobre distintas propiedades y aplicaciones interesantes⁴ entre las que destacan: interacción con ADN⁵ y ciclodextrinas, polímeros conductores⁶, miméticos de la enzima superóxido dismutasa⁷ y posible empleo en diagnóstico clínico⁸. Se ha informado que compuestos de tipo $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{diimina})](\text{PF}_6)_2$ pueden interactuar con ADN⁹.

Ortíz-Frade y colaboradores¹⁰ realizaron un estudio del comportamiento electroquímico y espectroscópico de distintos compuestos de Ru(II) de tipo $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{fen})]\text{Cl}_2$ y concluyeron que la capacidad como donador σ /aceptor π de los ligantes diimínicos permite entender la modulación las propiedades redox y espectroscópicas que son la base para diversas aplicaciones bioquímicas y de diagnóstico clínico.

Partiendo de los antecedentes mencionados, en éste trabajo se presenta la síntesis y caracterización de compuestos quirales heterolépticos de Ru(II) y Ru(III) con el ligante pdto y ligantes nitrogenados bidentados 2,2'-bipiridina, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, metionina, adenina y guanina. Estos ligantes fueron seleccionados

debido a que por su estructura química, pueden conferir una mayor posibilidad de interacción con el ADN y por lo tanto repercutir en su actividad biológica.

En la literatura no se han reportado aún compuestos de coordinación con pdto y Ru(III). En la síntesis para la obtención del compuesto $[\text{Ru}^{(II)}(\text{pdto})(\text{ade})]\text{Cl}$ también se obtuvo el compuesto $[\text{Ru}^{(III)}(\text{pdto})(\text{ade})]\text{Cl}_2$. Cabe mencionar que éste se forma al incrementar el pH.

2. Introducción.

2.1 Generalidades del Rutenio.¹³

El rutenio es un elemento químico de número atómico 44 situado en el grupo 8 de la tabla periódica, su configuración electrónica en estado gaseoso es $[\text{Kr}]4d^75s^1$. Muestra el mayor intervalo de estados de oxidación del grupo de los metales del platino, éstos van de -2 a $+8$. Sus estados de oxidación más comunes son 0 , $+2$, $+3$ y $+4$.

A continuación se enlistan los principales usos del Rutenio:

- Debido a su gran efectividad para endurecer al paladio y al platino se emplea en las aleaciones de estos metales que se usan en contactos eléctricos con una alta resistencia al desgaste.
- Se incorpora al titanio como elemento de aleación para aumentar la resistencia a la corrosión.
- Al igual que otros elementos del grupo de platino se puede emplear como catalizador en distintos procesos. El sulfuro de hidrógeno H_2S , se puede descomponer por la luz empleando óxido de rutenio en una suspensión acuosa de partículas de CdS . Esto puede ser útil en la eliminación de H_2S de las refinerías de petróleo y de otros procesos industriales. Dentro de este rubro también se encuentran los derivados de Ru(III) y bases de Schiff tetradentadas, las cuales han sido estudiadas debido a que presentan actividad como catalizadores en reacciones de hidrogenación de dobles ligaduras¹⁴.
- Se han reportado compuestos de coordinación y organometálicos de rutenio que tienen actividad antitumoral, antiparasitaria o que pueden ser usados como biosensores.

El $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, es con frecuencia la sal de partida para la síntesis de compuestos de Rutenio sean de coordinación u organometálicos (figura 2.1). Esta materia

prima se utilizó para la síntesis de los compuestos de coordinación de Ru(II) y (III) reportados en éste trabajo.

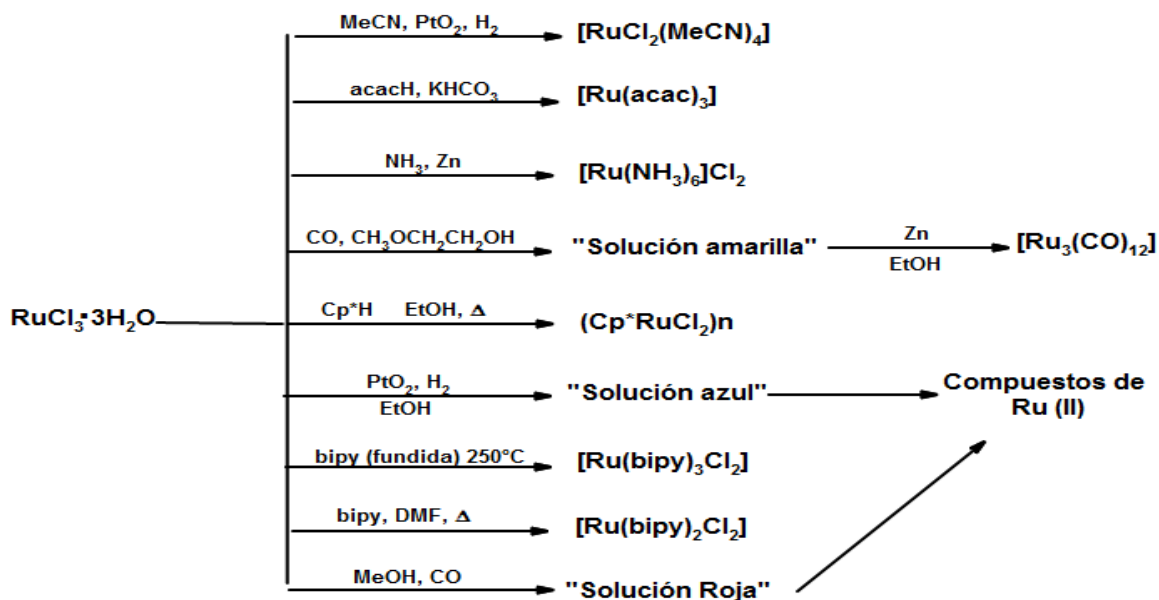


Figura 2.1. Esquema general de la obtención de compuestos a partir de la materia prima $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2.1.1. Características Químicas generales de compuestos de coordinación con Rutenio(II)

Los compuestos de coordinación de Ru(II) son octaédricos y diamagnéticos debido a que tienen una configuración t_{2g}^6 . Los ligantes aceptores π como cianuro, carbonilo, fosfinas terciarias tienden a estabilizar estados de oxidación bajos de rutenio como (II), (I) y (0); también se encuentran dentro de ésta categoría la piridina, la 2,2'-bipiridina y la 1,10-fenantrolina¹⁵.

Los compuestos de rutenio con fosfinas terciarias (PR_3), se han estudiado desde 1960, siendo el derivado más importante el $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$, que es el precursor más utilizado para la obtención de los compuestos de Ru(II), también es empleado como catalizador en reacciones de hidrogenación o transferencia de hidrógeno. Generalmente es preparado a partir de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{P}\Phi_3$ en metanol, sin embargo hay que ser cuidadosos en las condiciones de reacción, pues un gran número de compuestos se pueden sintetizar a partir de éstas materias primas¹⁶ (figura 2.2)

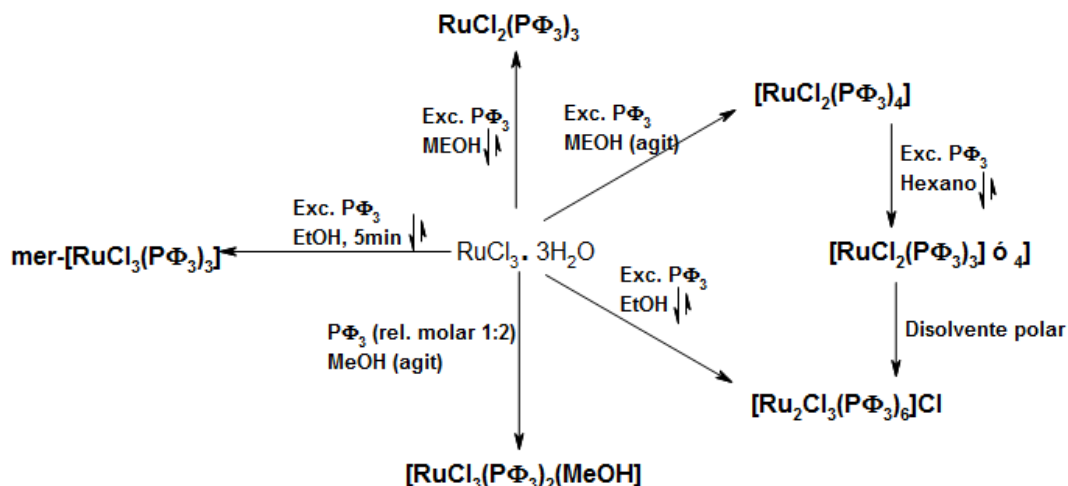


Figura 2.2. Compuestos resultantes de la interacción de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{P}\Phi_3$

2.1.2. Características generales de compuestos de coordinación con Rutenio(III)

Los compuestos con Ru(III) tienen geometría octaédrica y son de campo fuerte con un electrón desapareado (t_{2g}^5). Ligantes electrodonadores tales como amoníaco, agua, etilendiamina, salicilaldehído, entre otros estabilizan el estado de oxidación (III) del rutenio¹⁵. Los compuestos $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$, $[\text{RuCl}_3(\text{P}\Phi_3)_2(\text{MeOH})]$, $[\text{RuCl}_3(\text{As}\Phi_3)_2(\text{MeOH})]$, $[\text{RuCl}_3(\text{Sb}\Phi_3)_2(\text{MeOH})]$ entre otros se utilizan como materias primas para la obtención de compuestos de Ru(III). El aumento en el tiempo de reacción facilita oxidaciones de Ru(II) a Ru(III) así como también dimerizaciones¹⁷.

En 1989, Ruiz y Gasque¹⁸ presentaron la síntesis de varios compuestos de Ru(III) con bases de Schiff de tipo $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ (figura 2.3) con fórmula $[\text{Ru}(\text{BS})(\text{P}\Phi_3)\text{Cl}]$.

Se aumentó el rendimiento en un 40% con respecto a los rendimientos de compuestos similares reportados por Murray y colaboradores¹⁹. En el trabajo también se preparó el compuesto $[\text{Ru}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{P}\Phi_3)_2]$ que presenta un color rojo ladrillo. Disoluciones en THF desgasificado mantienen el color del compuesto, pero al disolver en metanol, acetona o THF producen un cambio a color verde. Lo anterior es indicativo en la facilidad de oxidación del metal en este tipo de compuestos.

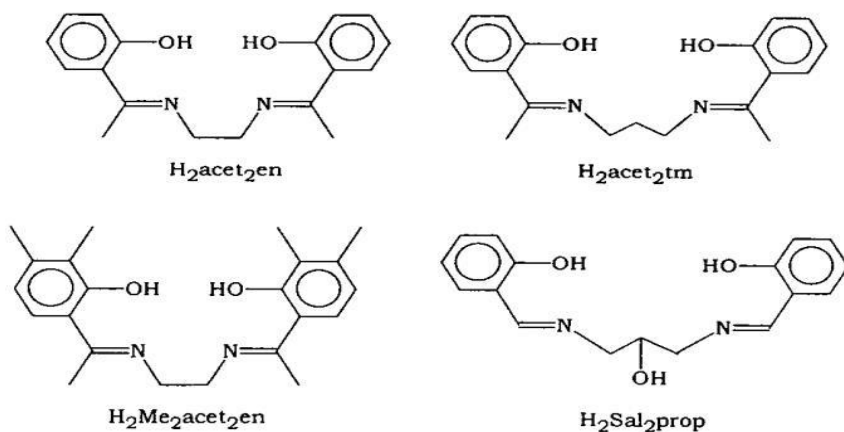


Figura 2.3. Ejemplos de bases de Schiff tetradentadas del tipo N₂O₂²⁻ empleadas para preparar compuestos de coordinación de Rutenio (II) y (III).

Con la finalidad de conocer más acerca de los factores que controlan ésta tendencia Marín y colaboradores²⁰ obtuvieron una serie de compuestos con fórmula [Ru(BS)(PΦ₃)₂] donde BS=N,N'-etilenbis(5,5'-R-salicildenimina y R= H⁻, Cl, Br, CH₃O⁻ ó NO₂⁻ para estudiar como la presencia del sustituyente en la posición 5,5' del anillo aromático de la base de Schiff afecta la estabilidad de los productos finales. Los compuestos fueron caracterizados por IR, AE, UV-vis, μ_{eff}, RMN ¹H, RMN ³¹P y voltamperometría cíclica. A partir de esta última técnica se obtuvieron los potenciales de media onda del par Ru(II)/Ru(III) para cada compuesto (tabla 2.1), se observó que la sustitución en 5,5'- tiene un efecto significativo sobre dicho potencial, se encontró que para sustituyentes electrodonadores se favorece el estado de oxidación (III) y para electroatrayentes el estado de oxidación (II) en el centro metálico.

Tabla 2.1. Potenciales de media onda para compuestos de Ru(II) con fórmula [Ru(BS)(P(C₆H₅)₃)₂]	
Compuesto	Potencial de media onda E_{1/2} (V)
[Ru(5MeO-Sal ₂ en)(PΦ ₃) ₂]	-0.58
[Ru(Sal ₂ en)(PΦ ₃) ₂]	-0.49
[Ru(5Br-Sal ₂ en)(PΦ ₃) ₂]	-0.38
[Ru(5Cl-Sal ₂ en)(PΦ ₃) ₂]	-0.37

[Ru(5NO ₂ -Sal ₂ en)(PΦ ₃) ₂]	-0.06
-----------------------------------------------------------------------------	-------

2.2.1. Aplicaciones biológicas de compuestos con Rutenio (II) y (III).

Las propiedades del Rutenio se han explotado en diversos campos de la clínica. Los compuestos de Ru(II) son ideales para la elaboración de pruebas de biopolímeros^{21,26} ya que son predominantemente octaédricos, con la esfera de coordinación saturada, rígidos y con una estructura bien definida además de que la banda de transferencia MLCT se modifica cuando el compuesto se enlaza al ADN²⁴. Las propiedades radiofísicas de ⁹⁷Ru se han aplicado en imágenes de radiodiagnóstico^{25,26}. El [Ru^(II)Cl₂(cloroquina)₂] se está desarrollando como antiparasitario contra la malaria, y otros compuestos para el tratamiento de la enfermedad de Chagas. Derivados de Ru(III) con tiosemicarbazonas actúan contra *Salmonella typhy* y *Enterobacter faecalis*. Compuestos de Ru(III) con poliaminocarboxilatos (que captan NO) como el AMD6245 (figura 2.4.) y AMD1226 muestran actividad para tratar el accidente cerebrovascular, el shock séptico, artritis, epilepsia, diabetes.

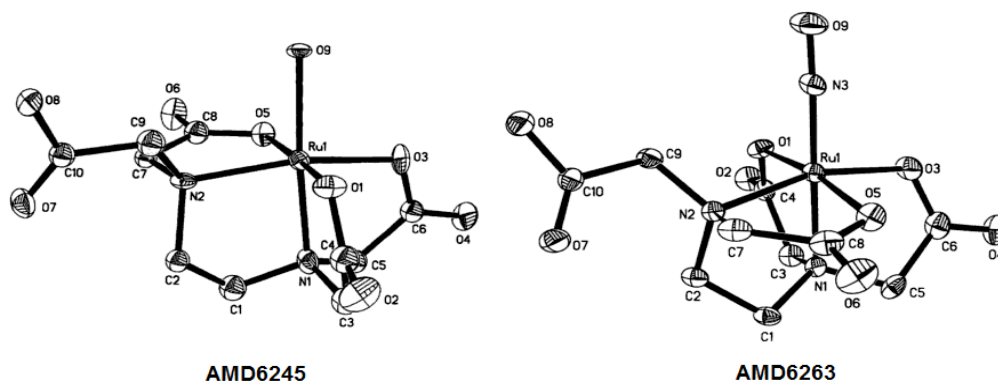


Figura 2.4. Diagramas ORTEP que muestran la estructura molecular de AMD6245 Y AMD6263, mostrando el enlace lineal Ru-NO en AMD6263 formado por la reacción de AMD6245 con NO. Los átomos de H se omiten por claridad.

Los compuestos de rutenio también son una gran alternativa en la búsqueda de nuevos metalofármacos que no contienen platino, sobre todo desde el punto de vista de la superación de la resistencia a cisplatino con una menor toxicidad².

El compuesto Na-trans-[Ru^(III)Cl₄(dmsO)(HIm)] (donde HIm=Imidazol) conocido como NAMI (figura 2.5.) puede ser utilizado para minimizar el crecimiento de micro

metástasis indetectables después de un tratamiento quirúrgico o de radioterapia. Tiene un potencial de reducción de 0.235V, lo cual indica que pueden ser activado por reductores biológicos como el ácido ascórbico o la cisteína; presenta una gran solubilidad en agua y es activo frente a una gran cantidad de líneas tumorales murinas incluidas el carcinoma del hígado de Lewis, melanoma B16 y carcinoma mamario MCA. Por otro lado NAMI-A ((H₂Im)-trans-[Ru^(III)Cl₄(dmsO)(HIm)]) es un compuesto diseñado para tener actividad farmacológica superior a NAMI, este compuesto es más estable, más fácil de sintetizar y presenta una menor toxicidad que el cisplatino²⁷.

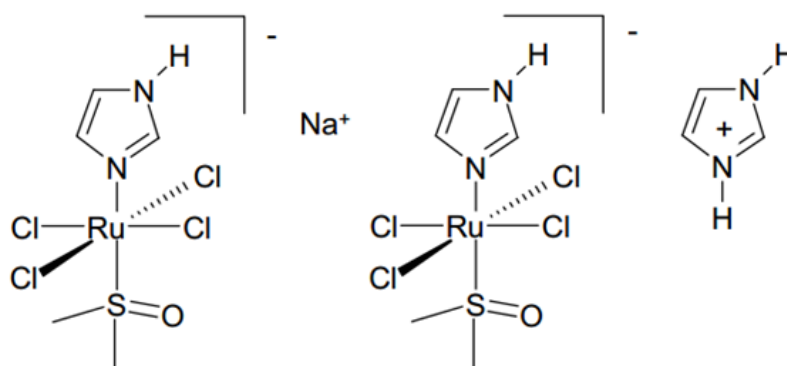


Figura 2.5. A la izquierda $\text{Na}\{\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{(III)}}\text{Cl}_4(\text{DMSO})(\text{HIm})]\}^-$ (NAMI), a la derecha $[\text{H}_2\text{Im}][\text{trans-Ru}^{\text{(III)}}\text{Cl}_4(\text{DMSO})(\text{HIm})]$ (NAMI-A).

Alessio y colaboradores caracterizaron tres compuestos de Ru(III) tipo NAMI con derivados del ligante triazolopirimidina ((Hdntp)-trans-[RuCl₄(DMSO)(DMTP)], (Na)[trans-RuCl₄(DMSO)(DMTP)] y mer-[RuCl₃(H₂O)(DMSO)(DMTP)], (DMTP=5,7-dimetil-1,2,4-triazolo(1,5-a)pirimidina)²⁸. Pruebas biológicas confirmaron que (Hdntp)-trans-[RuCl₄(DMSO)(DMTP)] inhibe significativamente el crecimiento de metástasis en ratones y tumores de carcinoma de mama por lo que podría utilizarse en lugar del compuesto NAMI-A para el tratamiento de cáncer.

Keppler y colaboradores prepararon un nuevo tipo de compuestos llamados “tipo-Keppler”. Estos son compuestos de Rutenio (III) con ligantes heterocíclicos donadores de nitrógeno monodentados. Los más exitoso son los que tienen la fórmula trans-[RuCl₄(L)₂] donde L es imidazol (KP418) o indazol (KP1019 y KP1339) y el contraión LH⁺ o Na⁺ (figura 2.6.). Se ha reportado que los dos

compuestos inhiben la resistencia colateral al platino de carcinomas de ratas²⁹. KP1019 completó los ensayos clínicos de la fase 1³⁰.

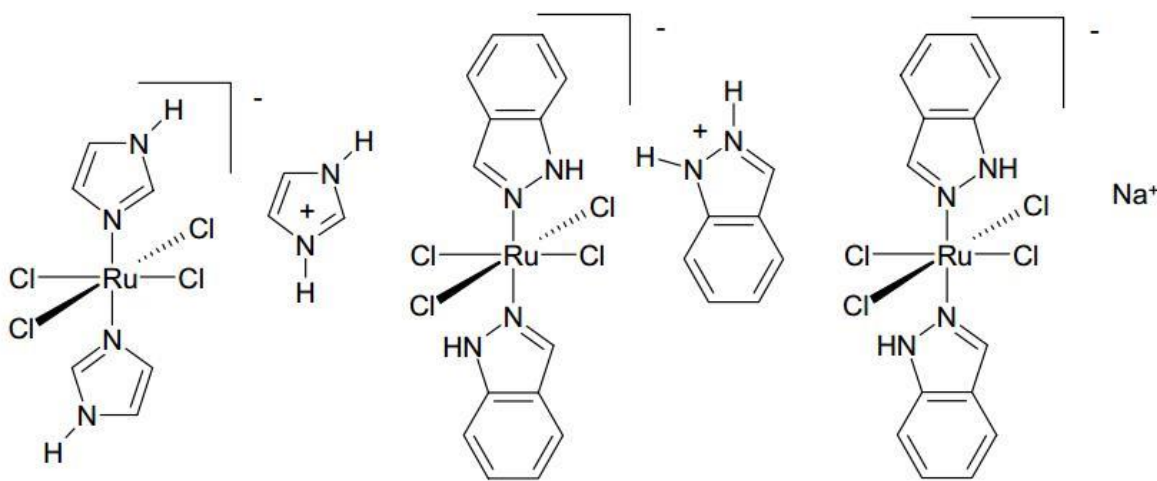


Figura 2.6. Fórmula molecular de compuestos tipo-Keppler. Indazolium-trans-[tetrachlorobis(imidazol)rutenato(III)] (KP418), indazolium-trans-[tetrachlorobis(indazol)rutenato(III)] (KP1019) y sodio-trans-[tetrachlorobis(indazol)rutenato(III)] (KP1339).

También se han reportado compuestos organometálicos, fotoreactivos y dinucleares con Rutenio además de otros compuestos heterodinucleares (Ru-Pt) y con poliaminocarboxilatos que han presentado actividad antineoplásica.

Los compuestos de coordinación sintetizados en éste trabajo contienen a los ligantes diimínicos 2,2'-bipiridina y 4,4-dimetil-bipiridina, a las bases púricas adenina y guanina y al aminoácido metionina por lo que se hizo una búsqueda bibliográfica sobre la aplicación de compuestos con Rutenio y éste tipo de ligantes esto se resume en los siguientes apartados.

2.3. Compuestos de Rutenio (II), (III) y ligantes azufrados.

Numerosos ejemplos de compuestos que contienen tioéteres cíclicos han sido estudiados por grupos dirigidos por Schröder y Yoshida¹¹ ya que estos ligantes cíclicos se enlazan preferencialmente a iones blandos permitiendo la preparación de compuestos con estereoquímicas y/o estados de oxidación inusuales. Los más conocidos son los que se observan en la figura 2.7.

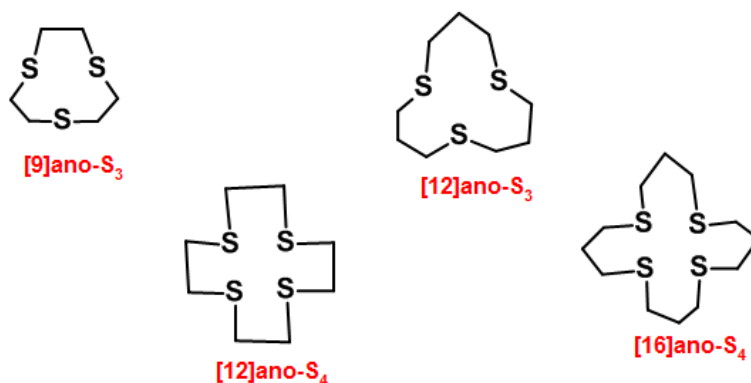


Figura 2.7. Tioéteres cíclicos más conocidos utilizados como ligantes.

Giovagnini y colaboradores³¹ en el 2008 reportaron la síntesis de compuestos con Rutenio (III) y ligantes ditiocarbamato ((DMDT)₂ y (RSDT)₂) (figura 2.8.).

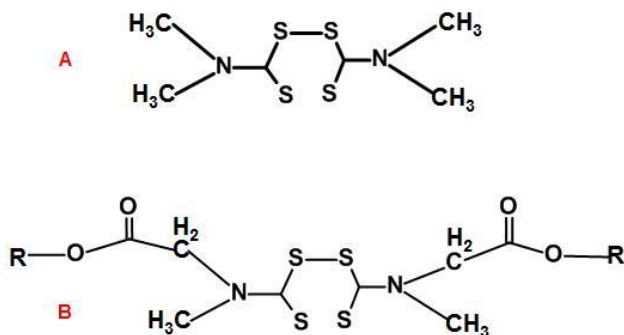


Figura 2.8. Estructura química de los ligantes diméricos (DMDT)₂ (A) y (RSDT)₂ (B) donde R= CH₃-, CH₃CH₂- y (CH₃)₃C-

Se eligieron los ligantes ditiocarbamato debido a su eficacia como inhibidores de la nefrotoxicidad (reacción del metal con los sitios de azufre de las enzimas renales) inducida por cisplatino, sin disminuir su actividad antitumoral. Los compuestos se caracterizaron por distintas técnicas espectroscópicas y electroquímicas y los ensayos biológicos sobre 11 líneas tumorales humanas entre ellas HeLa, OVCAR, MCF-7, mostrando una mayor actividad anticancerígena los compuestos iónicos [Ru₂(RSDT)₅]Cl, [Ru₂(DMDT)₅]Cl que los compuestos neutros [Ru(RSDT)₃] y [Ru(DMDT)₃] y la acción más selectiva de los compuestos neutros hacia las células leucémicas.

2.4. Compuestos de Rutenio (II) y (III) con ligantes diimínicos.

El $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pirazina})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$, conocido como el compuesto de Creutz-Taube³², contiene dos centros metálicos de Rutenio con diferentes estados de oxidación que están unidos a través de un puente de pirazina. Esta clase de compuestos permitieron un mejor entendimiento de la transferencia electrónica en los compuestos metálicos. Por este estudio Taube fue galardonado con el premio Nobel de Química en 1983.

Los compuestos de rutenio con piridinas y ligantes multidentados basados en iminas aromáticas han recibido gran atención desde mediados de los 70's, destacando el compuesto $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, debido a sus propiedades espectroscópicas que fueron estudiadas por Meyer¹⁸ con el objeto de controlar la transferencia de energía de los electrones en el estado excitado.

Se ha encontrado que muchos derivados de Rutenio (II) con poliaminas aromáticas se enlazan al ADN, tal es el caso de $[\text{Ru}(\text{fen})_3]^{2+}$ que incrementa su luminiscencia en presencia de ADN. Este compuesto ha sido ampliamente estudiado por el grupo de Barton³³.

Con el propósito de diseñar nuevas sondas biológicas luminiscentes Kenneth y su equipo de trabajo³⁴ sintetizaron 4 compuestos de Rutenio(II) con estradiol-polipiridinas (figura 2.9.), se estudiaron las propiedades fotofísicas, electroquímicas y lipofílicas de éstos compuestos. La alta lipoficidad de los compuestos de estradiol con $\text{P}\Phi_2$ -fenantrolina mostró intensidades de emisión y tiempos de vida prolongados tras la unión al receptor $\text{ER}\alpha$, lo que indicó que éstos nuevos compuestos pueden emplearse como nuevas sondas homogéneas para éste receptor. La citotoxicidad de todos los compuestos hacia células HeLa fue relativamente baja en comparación con cisplatino. Los estudios (citometría de flujo y microscopía confocal de células vivas) demostraron que estos compuestos se introducen rápidamente en células HeLa y la emisión de los mismos se mantiene después de su absorción.

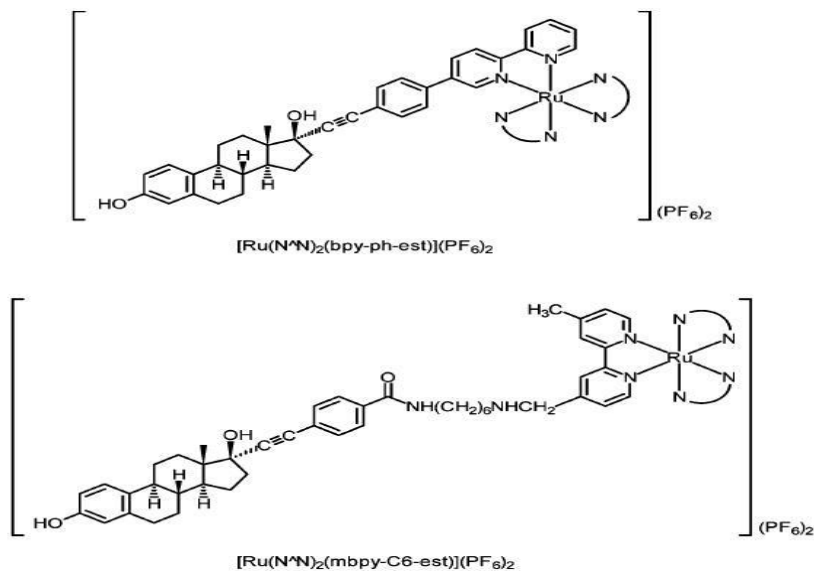


Figura 2.9. Estructuras químicas de los compuestos de Rutenio(II) con estradiol-polipiridinas. N-N= bipyridina o P Φ_2 -fenantrilina.

En el informe se concluyó que éstos compuestos pueden actuar como biosensores que contribuyan a la comprensión de la captación celular de compuestos de coordinación.

Rajendiran y colaboradores³⁵ recientemente reportaron la síntesis de una serie de compuestos con Rutenio(II) y ligantes diimínicos (figura 2.10.).

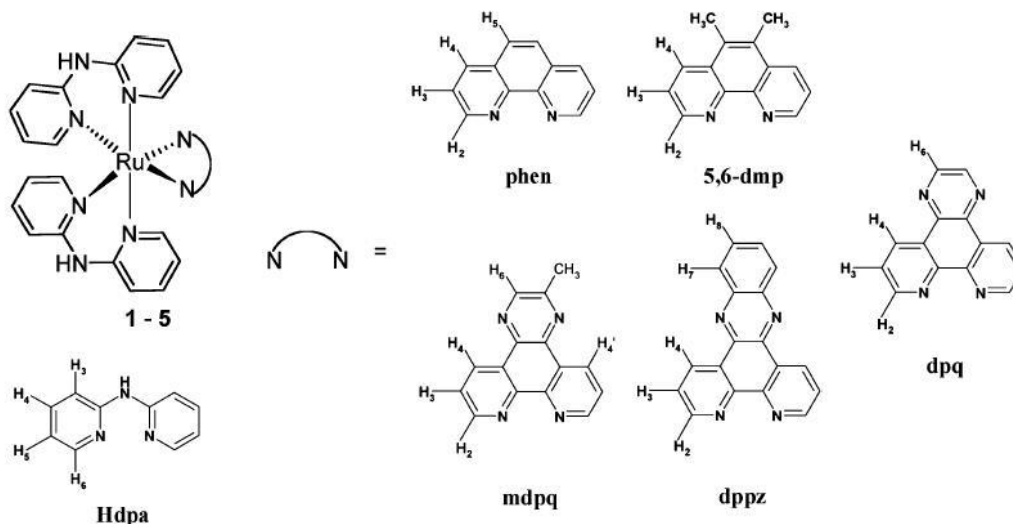


Figura 2.10. Esquema que muestra la estructura de compuestos de tipo $[\text{Ru}(\text{Hdpa})(\text{N-N})]^{2+}$

Los compuestos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos, en las pruebas biológicas se concluyó que la interacción de los compuestos con el ADN aumenta conforme aumenta el número de anillos aromáticos en los ligantes diimínicos. Tras la interacción con el ADN todos los compuestos en los voltamperogramas mostraron un aumento en la corriente anódica, lo que sugiere que están involucrados en la oxidación electrocatalítica de la guanina. El compuesto $[\text{Ru}(\text{Hdpa})_2(\text{dppz})]^{2+}$ fue el más activo (tabla 2.2.) de todos los compuestos (lo que concuerda con su estructura) y mostró 8 veces mayor citotoxicidad contra la línea celular de carcinoma cervical humano (me180) que el cisplatino durante 24 horas de incubación pero 4 veces menor que el cisplatino durante 48 horas de incubación.

Tabla 2.2. Ensayos de citotoxicidad <i>in vitro</i> para los compuestos de tipo $[\text{Ru}(\text{Hdpa})_2(\text{N-N})]^{2+}$ y el cisplatino contra la línea celular me180. CI_{50} (μM)		
Compuesto	CI_{50} (24h)/μM	CI_{50} (48h)/μM
$[\text{Ru}(\text{Hdpa})_2(\text{phen})]^{2+}$	30.0 ± 5.0	10.0 ± 2.1
$[\text{Ru}(\text{Hdpa})_2(5,6\text{-dmp})]^{2+}$	15.0 ± 2.5	10.0 ± 1.2
$[\text{Ru}(\text{Hdpa})_2(\text{dpq})]^{2+}$	5.5 ± 1.9	4.25 ± 1.53
$[\text{Ru}(\text{Hdpa})_2(\text{mdpq})]^{2+}$	5.6 ± 1.2	4.8 ± 1.1
$[\text{Ru}(\text{Hdpa})_2(\text{dppz})]^{2+}$	2.50 ± 0.8	2.50 ± 0.9
cisplatino	45.74 ± 5.00	1.80 ± 0.06

Jun Liu y colaboradores³⁶ en el 2012 reportaron la síntesis y caracterización de dos nuevos compuestos con Rutenio(II) y diiminas aromáticas (figura 2.11.) , las constantes de unión al ADN ($6.08 \pm 0.29 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ para el compuesto 1 y $1.78 \pm 0.30 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ para el compuesto 2) sugieren que éstos compuestos se intercalan al ADN.

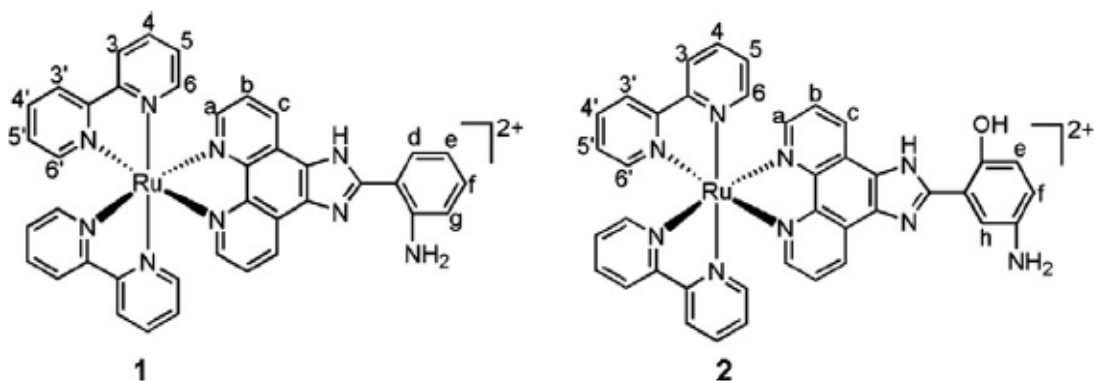


Figura 2.11. Compuestos con Rutenio(II) y diiminas aromáticas sintetizados por Jun Liu y colaboradores.

Rani y colaboradores³⁷ sintetizaron compuestos de coordinación con el ligante macrocíclico (L) de tipo N₄ (figura 2.12.), se obtuvieron 2 compuestos con geometría cuadrada plana con los metales Pd(II) y Pt(II) y 2 compuestos con geometría octaédrica con los metales Rutenio(III) e Iridio(III), todos los compuestos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas, se determinó la actividad antibacteriana (tabla 2.3.) y antimicótica del ligante libre y sus compuestos de coordinación y se concluyó que el ligante coordinado tiene una mayor actividad antipatógena que en su forma libre, además el compuesto que mostró mayor actividad biológica fue el compuesto de coordinación con Ru(III).

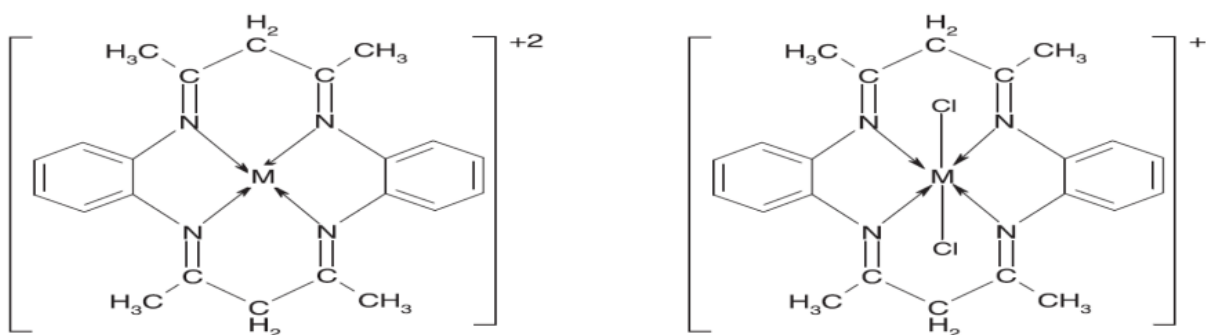


Figura 2.12. Compuestos de coordinación formados con el ligante (L) y los metales Pd y Pt (izquierda), Rutenio e Iridio (derecha).

Tabla 2.3. Actividad antibacterial del ligante L y sus compuestos						
Compuesto	Zona de inhibición bacterial, mm(conc. en μgml^{-1})					
	<i>Xanthomonas campestris</i>			<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		
	(100)	(250)	(500)	(100)	(250)	(500)
Ligante L	-	-	07	-	05	07
[Pd(L)]Cl ₂	06	09	14	-	07	10
[Pt(L)]Cl ₂	08	12	16	05	09	12
[Ru(L)Cl ₂]Cl	11	14	19	09	13	16
[Ir(L)Cl ₂]Cl	05	07	10	-	06	08
Estándar(Streptomices)	30	30	30	35	35	35

Dos Santos y su equipo de trabajo^{38,39} en el 2013 reportaron la síntesis y caracterización de compuestos de tipo [Ru(Cl₂)(P)₂(N-N)] donde los ligantes fosfínicos son P=PPΦ₃, dppb =1,4bis(difenilfosfino)butano y dppp =1,3-bis(difenilfosfino)propano, y los ligantes diimínicos N-N son 5,5'-dimetil - 2,2'bipiridina(y 4,4'-dimetil-2,2'bipiridina. En los estudios de actividad biológica los valores de IC₅₀ para la línea celular de cáncer de mama (MDA-MB-231) de los compuestos mostraron mejor actividad que el fármaco de primera elección cisplatino y los valores de CIM de la actividad antimicrobiana de los compuestos mostraron una actividad comparable con la segunda línea de uso común en el tratamiento de la tuberculosis (cicloserina).

2.5. Compuestos de Rutenio(II) y (III) con Bases nitrogenadas.

Se han sintetizado compuestos organometálicos con Rutenio(II) y adenina⁴⁰ como los que se observan en la figura 2.13., los compuestos fueron caracterizados mediante diversas técnicas espectroscópicas, como H¹ RMN y rayos-X, no se realizaron pruebas biológicas con estos compuestos.

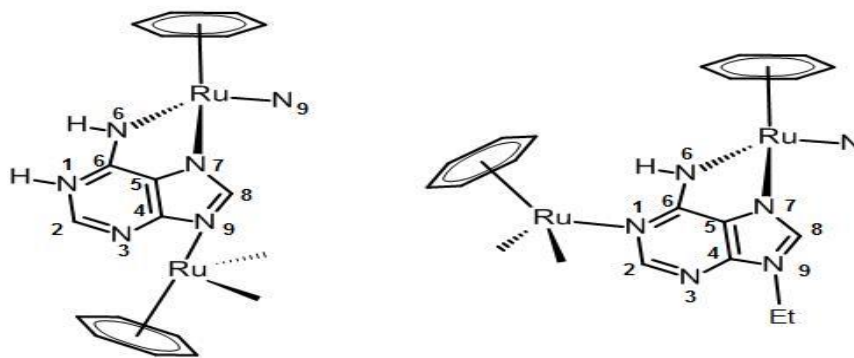


Figura 2.13. Compuestos organometálicos de tipo (η^6 -areno)Rutenio(III) con adenina y derivados de adenina N⁹ sustituidas.

Se han sintetizado y caracterizado espectroscópicamente compuestos de coordinación con Rutenio(III) de tipo $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dms})[\text{H}-(\text{N}^6\text{-butiladenina})]]$ y $[\text{LH}][\text{trans-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dms})(\text{L})]$, $[\text{trans-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{DMSO})(\text{LH})]$ donde L=nucleobases purina⁴¹. García-Raso y colaboradores en el 2008 reportaron la síntesis, caracterización y pruebas biológicas de los compuestos $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dms})[\text{H}-(\text{N}^6\text{-pentiladenina})]]$, $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dms})[\text{H}-(\text{N}^6\text{-hexiladenina})]]$, $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dms})[\text{H}-(\text{N}^6, \text{N}^6\text{-dibutiladenina})]]$ $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dms})[\text{H}-(\text{N}^6\text{-propiladenina})]]$, $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dms})[\text{H}-(\text{N}^6\text{-bencilaminopurina})]]$ ⁴² en la figura 2.14. se muestran las estructuras cristalográficas de los primeros 3 compuestos mencionados.

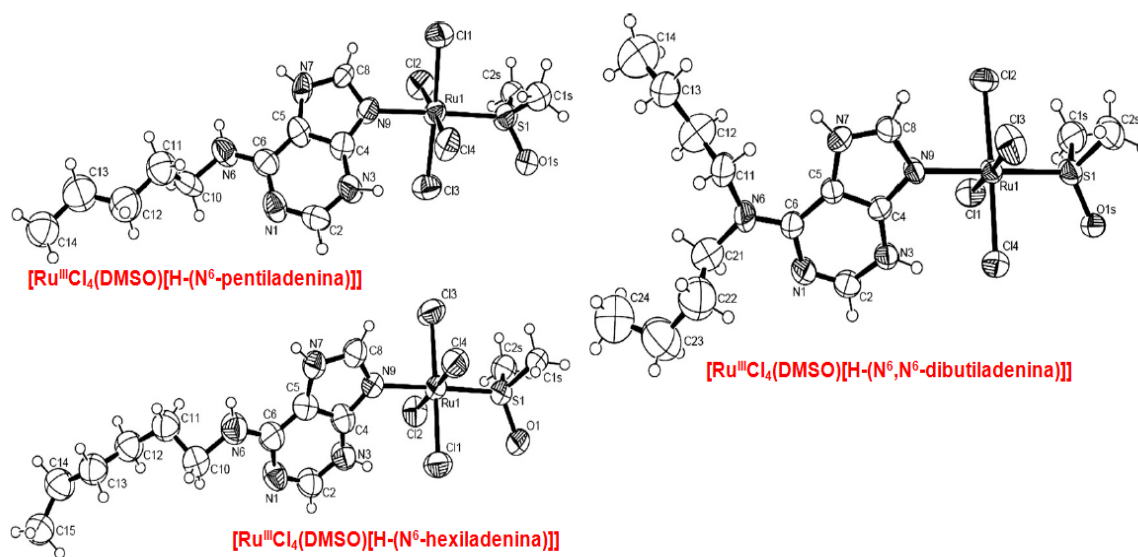


Figura 2.14. Estructuras cristalográficas de los compuestos $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dms})[\text{H}-(\text{N}^6\text{-pentiladenina})]]$, $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dms})[\text{H}-(\text{N}^6\text{-hexiladenina})]]$ y $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dms})[\text{H}-(\text{N}^6, \text{N}^6\text{-dibutiladenina})]]$.

Los estudios de movilidad electroforética (figura 2.15.) y microscopía de fuerza atómica (AFM) de la interacción de los compuestos de Rutenio(III) con el ADN plasmídico pBR322 muestran diferentes cambios morfológicos en el ADN.

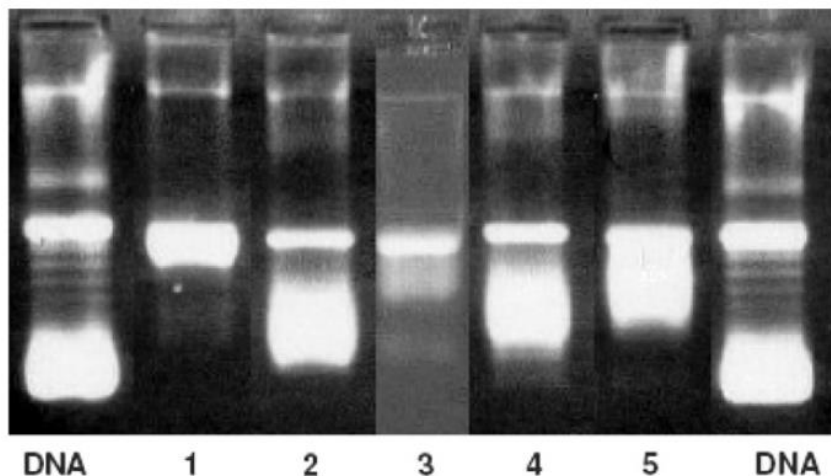


Figura 2.15. Experimentos de electroforesis ADN plasmídico pBR322(control) incubado en presencia de: $[\text{Ru}^{(\text{III})}\text{Cl}_4(\text{dms})[\text{H}-(\text{N}^6\text{-pentiladenina})]]$ (1), $[\text{Ru}^{(\text{III})}\text{Cl}_4(\text{dms})[\text{H}-(\text{N}^6\text{-hexiladenina})]]$ (2), $[\text{Ru}^{(\text{III})}\text{Cl}_4(\text{dms})[\text{H}-(\text{N}^6, \text{N}^6\text{-dibutiladenina})]]$ (3), $[\text{Ru}^{(\text{III})}\text{Cl}_4(\text{dms})[\text{H}-(\text{N}^6\text{-propiladenina})]]$ (4), $[\text{Ru}^{(\text{III})}\text{Cl}_4(\text{dms})[\text{H}-(\text{N}^6\text{-bencilaminopurina})]]$ (5).

Por otro lado, dado que en los compuestos reportados en esta tesis el ligante pdto permanece constante en todos los compuestos de coordinación, en el siguiente apartado se hablara de este ligante.

2.6. El Ligante PDTO

En 1960 Goodwin y Lions³ reportaron la síntesis del ligante pdto (1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano). La caracterización del pdto se complementó con la determinación de su estructura cristalográfica por difracción de rayos X en 1984⁴³ (figura 2.16.).

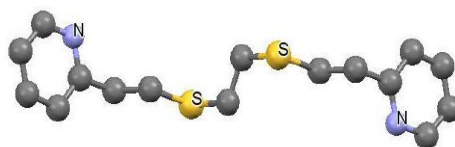
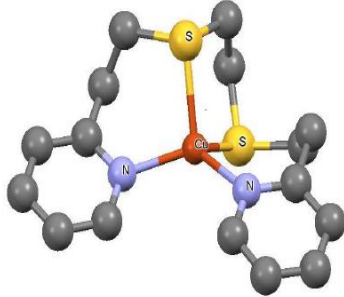
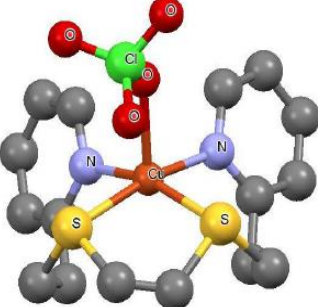
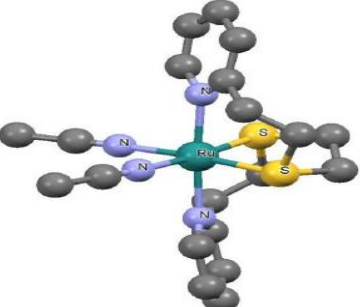
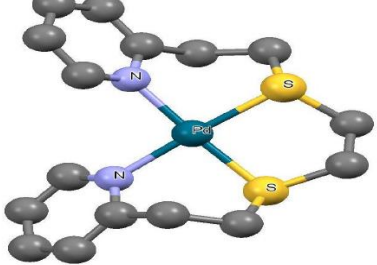
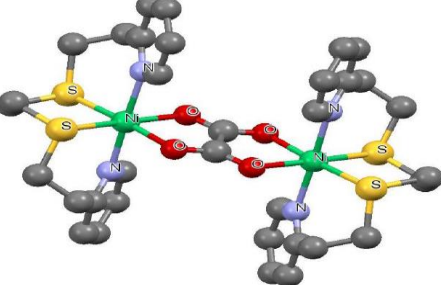
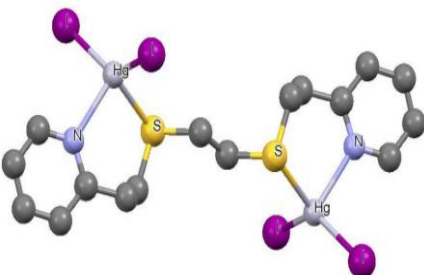


Figura 2.16. Estructura molecular del ligante pdto

El pdto es un ligante tetradentado de cadena abierta de tipo N_2S_2 , con dos anillos piridínicos y 2 átomos de azufre unidos mediante cadenas etilénicas. Goodwin y

Lions clasificaron al pdto como un ligante “facultativo”, este término se refiere a la capacidad del ligante a tomar la geometría preferencial del centro metálico con el que se coordina, ya que en sus compuestos de coordinación con metales, presenta diferentes modos de coordinación algunos ejemplos se presentan en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Estructuras moleculares obtenidas mediante difracción de rayos x de compuestos de coordinación de pdto con Cu, Ru, Pd, Ni y Hg.

 <p>Compuesto: $[\text{Cu}(\text{pdto})]^+$ ⁴⁴ Geometría: Tetraédrica</p>	 <p>Compuesto: $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{ClO}_4)]^+$ ⁴⁴ Geometría: Pirámide Cuadrada</p>	 <p>Compuesto: $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ ¹⁰ Geometría: Octaédrica</p>
 <p>Compuesto: $[\text{Pd}(\text{pdto})]^{2+}$ ⁴ Geometría: Cuadrada</p>	 <p>Compuesto: $[\{\text{Ni}(\text{pdto})_2\}(\mu\text{-oxalato})]^{2+}$ ⁴⁵ Geometría: Octaédrica</p>	 <p>Compuesto: $[\text{Hg}_2(\text{pdto})\text{I}_4]$ ⁴⁶ Geometría: Tetraédrica</p>

En el estudio de compuestos metal-pdto existen informes sobre distintas propiedades y aplicaciones interesantes entre las que destacan: interacción con ADN⁵ y ciclodextrinas, polímeros conductores⁶, miméticos de la enzima superóxido dismutasa⁷ y posible empleo en diagnóstico clínico⁸.

2.6.1 Compuestos de coordinación con Ru(II) y pdto

Goodwin y Lions en 1960 reportaron el compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(2,2'\text{-bipiridina})](\text{ClO}_4)_2$ que se obtuvo a partir de una mezcla de $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridina})\text{Cl}_4](\text{NH}_4)_2$, pdto y etanol, la caracterización sólo consistió en el análisis elemental³.

En el 2004 Ortiz-Frade^{10,47,48} realizó un estudio del comportamiento electroquímico y espectroscópico de distintos compuestos de Rutenio con pdto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{phen})]\text{Cl}_2$, donde phen son diferentes 1,10-fenantrolinas sustituidas, en la figura 2.17 se muestran algunas de las estructuras reportadas en ese trabajo. Se obtienen los potenciales de media onda ($E_{1/2}$) para el par Ru(II)/Ru(III) y la reducción de las fenantrolinas (phen-phen⁻) en una solución $1 \times 10^{-4}\text{M}$ del compuesto en acetonitrilo con 0.1M de tetrafluoroborato de tetra-N-butilamonio como electrolito soporte y un alambre de platino como electrodo de trabajo.

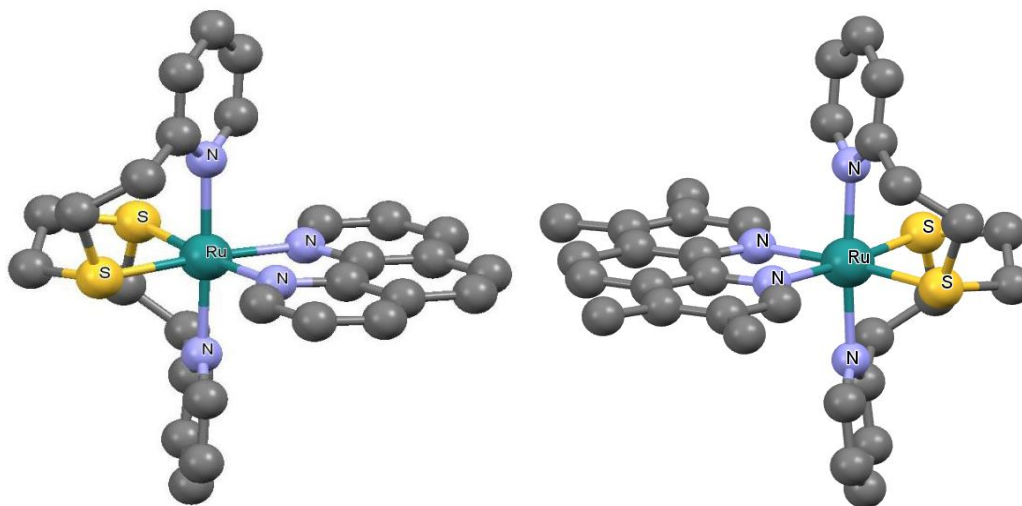


Figura 2.17. Estructuras moleculares de los compuestos $[\text{Ru}(\text{pdto})(1,10\text{-fen})]^{2+}$ y $[\text{Ru}(\text{pdto})(3,4,7,8\text{-tm-}1,10\text{-fen})]^{2+}$

Estos potenciales se correlacionan con los valores de pka de las fenantrolinas, las bandas de transferencia de carga (MLCT) de los compuestos y el desplazamiento químico del hidrogeno orto al nitrógeno fenantrolínico, observando una relación lineal entre éstas propiedades. El estudio concluye que la capacidad como donador σ -aceptor π de los ligantes diimínicos permite entender la modulación de las propiedades redox de los compuestos, y, a la vez, como se modulan sus

propiedades espectroscópicas, las cuales son útiles en diversas aplicaciones, por ejemplo como marcadores en diagnóstico clínico y bioquímico.

Murali y colaboradores^{49,50} en el 2007 sintetizaron los compuestos $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{dppt})](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Ru}(\text{bbdo})(\text{dppt})](\text{ClO}_4)_2$ donde bbdo =1,8-bis(bencimidazol-2-il)-3,6-ditiooctano y dppt =3-(piridin-2-il)-5,6-difenil-1,2,4-triazina, los compuestos fueron caracterizados mediante RMN y EPR.^{49,50} También se obtuvo el compuesto dinuclear de Rutenio con pdto (figura 2.18.) en donde los átomos metálicos se encuentran enlazados a cloros que funcionan como puentes. En el estudio se obtuvieron relaciones lineales entre las propiedades de densidad electrónica de los compuestos, el potencial de media onda y las bandas de transferencia de carga metal-ligante.

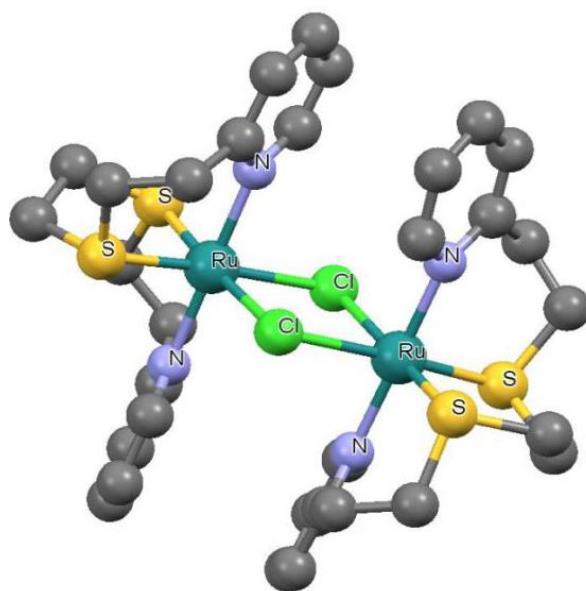


Figura 2.18. Estructura molecular del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\mu\text{-Cl})_2]^{2+}$

En el 2008 Rajendiran *et al.*⁹ reportaron la síntesis de los compuestos mostrados en la figura 2.19. utilizando el ligante pdto y ligantes diimínicos.

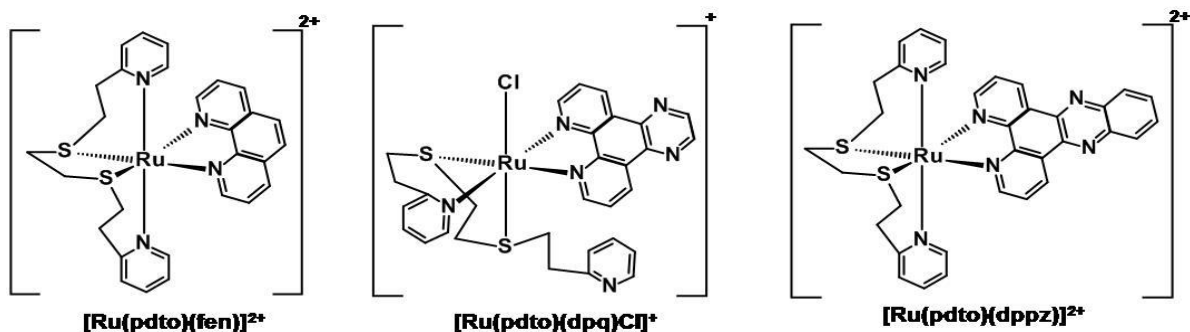


Figura 2.19. Esquema que muestra la estructura química de compuestos de Rutenio(II) con pdto y diiminas.

En la estructura cristalográfica del compuesto $[Ru(pdto)(dpq)Cl]^+$ se observó que el pdto está coordinado de forma tridentada. En el estudio de la interacción de los compuestos con el ADN, las constantes de unión al ADN del compuesto $[Ru(pdto)(dpq)]^{2+}$ ($K_b=2,00\pm 0,02\times 10^4 M^{-1}$, $s=1.0$) y del compuesto $[Ru(pdto)(dppz)]^{2+}$ ($K_b=3.00\pm 0.01\times 10^6 M^{-1}$, $s=1.3$) demostraron que el segundo interactúa con el ADN más fuertemente que el primer compuesto a través de intercalación parcial del ligante diimínico dppz con las bases nitrogenadas del ADN. En éste informe se concluyó que la interacción de los compuestos con el ADN aumenta conforme el número de anillos aromáticos planares aumenta.

En el 2013 Reeves y su equipo de trabajo⁵¹ reportaron la síntesis de los compuestos $[Ru(pdtn)(Me_2Bzimpy)](ClO_4)_2$, $[Ru(pdto)(Me_2Bzimpy)](ClO_4)_2$, $[Ru(pdtd)(Me_2Bzimpy)](ClO_4)_2$ y $[Ru(pttu)(phen)](ClO_4)_2$ donde los ligantes tioéteres son: pdto, pdtn = 1,9-bis(2'-piridil)-3,7-ditiooctano, pdtd = 1,10-bis(2'-piridil)-3,8-ditiooctano y pttu = 1,11-bis(2'-piridil)-3,6-9-ditiooctano y los ligantes diimínicos son 1,10-fenantrolina, y 2,6-bis(N'-metil- bencimidazolilo)piridina ($Me_2Bzimpy$). Los compuestos se obtuvieron a través de dos métodos, en el primero los ligantes tioéteres se utilizaron para formar compuestos dinucleares de Ru(II) de tipo $[Ru(pdtx)]_2(\mu-Cl)_2$ a través de la reacción con $RuCl_3\cdot nH_2O$, después los compuestos dinucleares al reaccionar con el ligante ($Me_2Bzimpy$), se producen rupturas de enlace en el puente de los compuestos dinucleares dando como resultado a los compuestos mononucleares. El segundo método consistió en la reacción de $Ru(Me_2Bzimpy)Cl_3$ con el pdtx en etanol. En el informe se reportó la estructura de rayos X del compuesto $[Ru(pttu)(phen)](ClO_4)_2$ (figura 2.20.) en la

cual se puede observar que la naturaleza fuertemente octaédrica del Rutenio (II), obliga a que no se coordine uno de los anillos piridínicos del ligante pentadentado pttu.

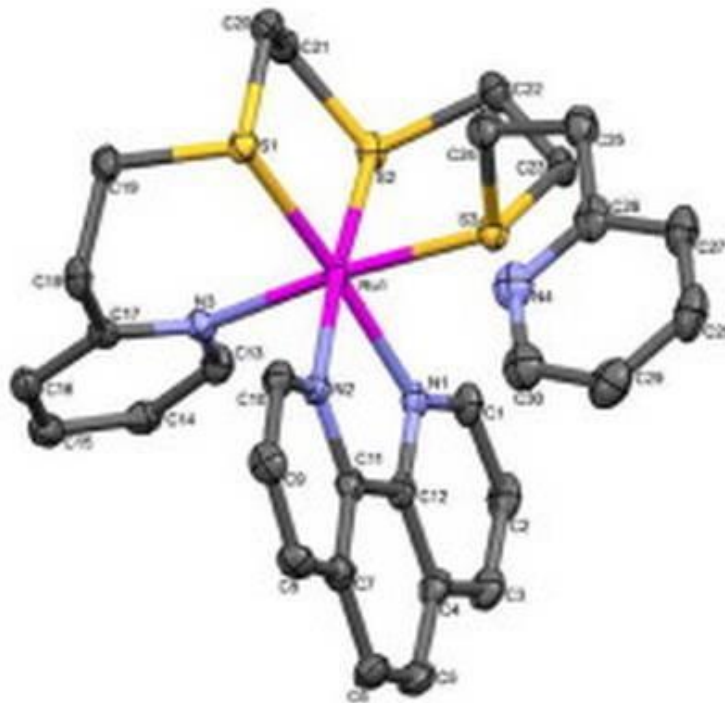


Figura 2.20. Estructura molecular del compuesto $[Ru(pttu)(phen)](ClO_4)_2$, en la cual se puede observar que el ligante pentacoordinado pttu sólo tiene coordinado uno de sus anillos piridínicos al ión metálico.

3. Objetivos.

Objetivo general:

Realizar la síntesis de compuestos de coordinación de Ru(II) que contengan al ligante tetradentado pdto y ligantes bidentados 2,2'-bipiridina, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, adenina, guanina y metionina que puedan ser utilizados para el desarrollo de nuevas herramientas moleculares con posibles aplicaciones en diagnóstico y terapia.

Objetivos particulares:

- Sintetizar y caracterizar a las materias primas pdto, $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$ y $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$.
- Sintetizar y caracterizar mediante diversas técnicas espectroscópicas (IR, AE, Δ , μ_{eff} , EPR, RMN mono y bidimensional, E. Masas, UV-VIS y si es posible mediante Rayos-X) a los nuevos compuestos de coordinación esperados, de fórmula general $[\text{Ru}^{(\text{II})}\text{pdto}(\text{E}-\text{E})\text{Cl}_n]$: $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{bipy})]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{dmbipy})]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{ade})]\text{Cl}$, $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{gua})]\text{Cl}$, $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{met})]\text{Cl}$, $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{gly})]\text{Cl}$ y $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{acac})]\text{Cl}$

4. Parte experimental.

Reactivos

Los reactivos empleados para la síntesis, purificación y caracterización de los compuestos presentados en esta tesis fueron los siguientes y se utilizaron sin otra purificación.

Reactivo y pureza	Marca
Cloruro de rutenio (III) trihidratado.	Aldrich
Trifenilfosfina 99%	Aldrich
2-vinilpiridina 97%	Aldrich
Etilenditiol 90%	Aldrich
Hidróxido de sodio 97% en pellets	Sigma
Adenina 99%	Aldrich
Clorhidrato de Guanina 99%	HPLC
2,2'-Bipiridina 99%	Aldrich
4,4'-dimeril-2,2'-bipiridina 99%	Aldrich
L-metionina 99%	Aldrich
Acetilacetato 99.9%	Aldrich
Etilendiamina 99.9%	Aldrich
Glicina 99.9%	Sigma
Alúmina neutra activada 150 mesh	Aldrich
Bromuro de potasio 99+%	Aldrich
Metanol R.A. 99.9%	J.T. Baker
Éter de petróleo R.A. 99%	J.T. Baker
Éter etílico anhidro R.A. 99%	J.T. Baker
Diclorometano R.A. 99%	J.T. Baker
Agua destilada Lab. 1-C Facultad de química UNAM	
Etanol R.A. 99%	J.T. Baker
Dimetilsulfóxido R.A. 99%	J.T. Baker
Acetonitrilo R.A. 99%	J.T. Baker
Acetona R.A. 99%	J.T. Baker

4.1 Síntesis de Materias primas

1,8-bis-(2-piridil)-3,6-ditioctano (pdto)

Se modificó la metodología descrita por Goodwin y Lions³. Se destilaron 150mL (1.4mol) de 2-vinilpiridina a presión reducida para evitar su polimerización. A la 2-vinilpiridina destilada se añadieron 60mL (0.7mol) de etilenditiol, la mezcla se colocó durante 8 horas bajo agitación constante y a temperatura ambiente hasta la aparición de un precipitado blanco rosáceo, el cual fue purificado por recristalización con éter de petróleo. Se obtuvieron agujas blancas brillantes. El rendimiento de la reacción fue del 86.7%. El análisis elemental experimental/teórico: %C=63.08/63.1, %H=6.422/6.6, %N=9.207/9.2, %S=21.005/20.5.

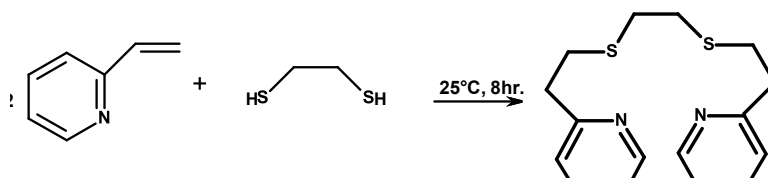


Figura 4.1. Esquema de reacción para la síntesis del ligante pdto

Diclorotris-(trifenilfosfina)-rutenio(II), [RuCl₂(PΦ₃)₃]

Se modificó la técnica original de Stephenson y Wilkinson⁵² utilizando un exceso de trifenilfosfina. Se pesaron 24g. (91,6mmol) de trifenilfosfina, y se agregaron a 200mL de metanol calentando moderadamente. Posteriormente se adicionó una disolución de 4g (15.3mmol) de RuCl₃·3H₂O en 100mL de metanol. La mezcla se calentó a reflujo durante 4 horas. Se obtuvo un precipitado color café ladrillo y una solución azul verdosa. El precipitado obtenido se filtró y lavó varias veces con éter etílico para quitar la trifenilfosfina que no reaccionó. El rendimiento de esta reacción fue del 91.1%. El análisis elemental experimental/teórico: %C=67.1/67.6, %H=4.7/4.73.

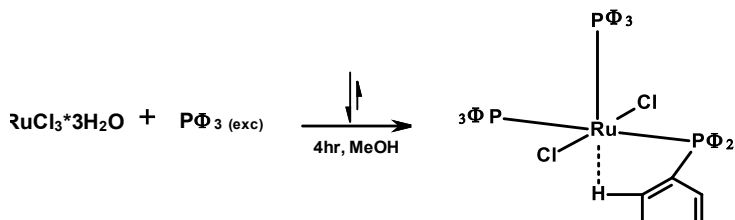


Figura 4.2. Esquema de reacción para la síntesis de $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]\text{Cl}$

Cloruro de (cloro)(pdto)(trifenilfosfina) rutenio(II), $[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$

Se siguió el procedimiento descrito por Ortíz Frade y colaboradores¹⁰. Se hizo una mezcla con 13,4g (14mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$ en 400mL de metanol, posteriormente se agregó una disolución de pdto (4.25g (14mmol) en 100mL de metanol), de la cual se obtuvo una suspensión café, la cual se colocó a reflujo durante 5 horas. Se obtuvo una disolución de color naranja a la cual se le evaporó el disolvente en un rotavapor y después se adicionó éter etílico obteniéndose un precipitado amarillo. El precipitado amarillo obtenido se redisolvió en metanol y precipitó nuevamente con éter etílico para eliminar el exceso de trifenilfosfina que no se eliminó en la primera precipitación. Este producto se purificó a través de una columna cromatográfica, hecha con alúmina neutra utilizando CH_2Cl_2 como disolvente y una mezcla de $\text{CHCl}_2:\text{MeOH}$ (8:1) como eluyente. Se obtuvo un rendimiento del 89.5%.

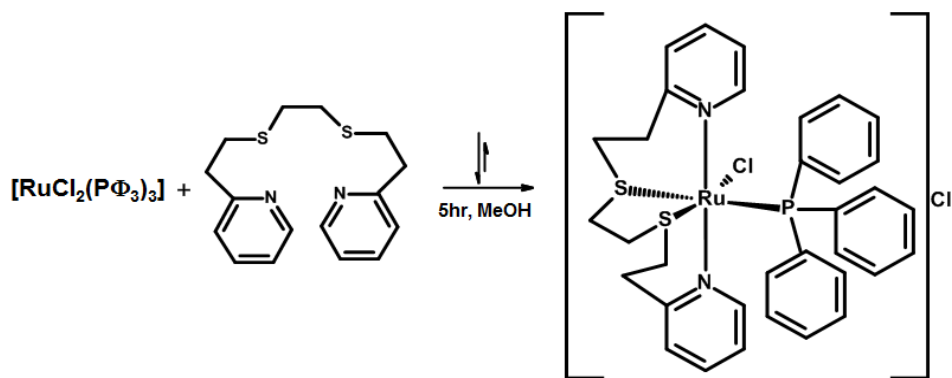


Figura 4.3. Esquema de reacción para la síntesis del compuesto $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$

4.2 Síntesis de Productos

Cloruro de (pdto)(2,2'-bipiridina) rutenio(II), [Ru(pdto)(2,2'-bipiridina)]Cl₂

Se disolvió 1mmol (0.156g) de 2,2'-bipiridina en 40mL de MeOH caliente, después a ésta disolución se agregó 1mmol (0.757g) de [RuCl(pdto)(Pφ₃)]Cl disueltos en 10mL de MeOH. La disolución obtenida se colocó a reflujo durante 3 horas, obteniéndose una disolución naranja. Terminado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a la mínima cantidad y se agregó éter etílico para obtener un precipitado color naranja. El precipitado se disolvió en la mínima cantidad de agua y después se filtro, para quitar el exceso de ligante que no reaccionó. El polvo naranja obtenido se purificó en una columna cromatográfica empacada con alúmina neutra y utilizando diclorometano como disolvente y una mezcla diclorometano-metanol (5:1) como eluyente. Se obtuvieron cristales de color naranja claro. El rendimiento obtenido fue del 93.3%.

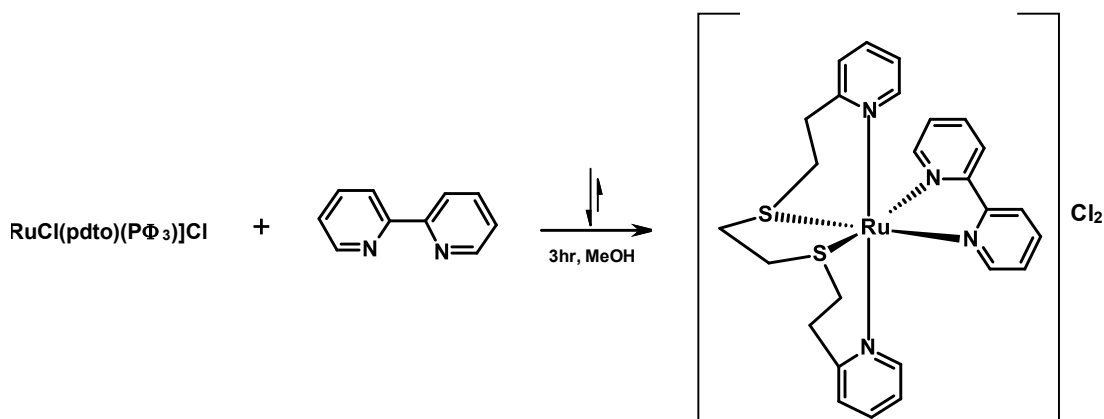


Figura 4.4. Esquema de reacción para la síntesis del compuesto [Ru(pdto)(2,2'-bipiridina)]Cl₂

Cloruro de (pdto)(4,4'-dimetil-2,2'bipiridina) rutenio(II), [Ru(pdto)(4,4'-dimetil-2,2'bipiridina)]Cl₂

Se disolvió 0.186g (1mmol) de 4,4'-dimetil-bipiridina en 40mL de MeOH caliente, después a esta disolución se agregó 0.757g (1mmol) de [RuCl(pdto)(Pφ₃)]Cl disueltos en 10mL de MeOH. La disolución amarilla resultante se calentó a reflujo

durante 3 horas, obteniéndose una disolución naranja. Terminado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a la mínima cantidad y se agregó éter etílico para obtener un precipitado color naranja. El polvo naranja obtenido se redisolvió en agua y se filtró para quitar la bipyridina que no reaccionó, después de evaporar el disolvente el compuesto se purificó a través de una columna cromatográfica utilizando alúmina neutra como soporte y diclorometano como disolvente, el eluyente utilizado, fue una mezcla diclorometano-metanol (4:1). El rendimiento obtenido fue del 90.2%.

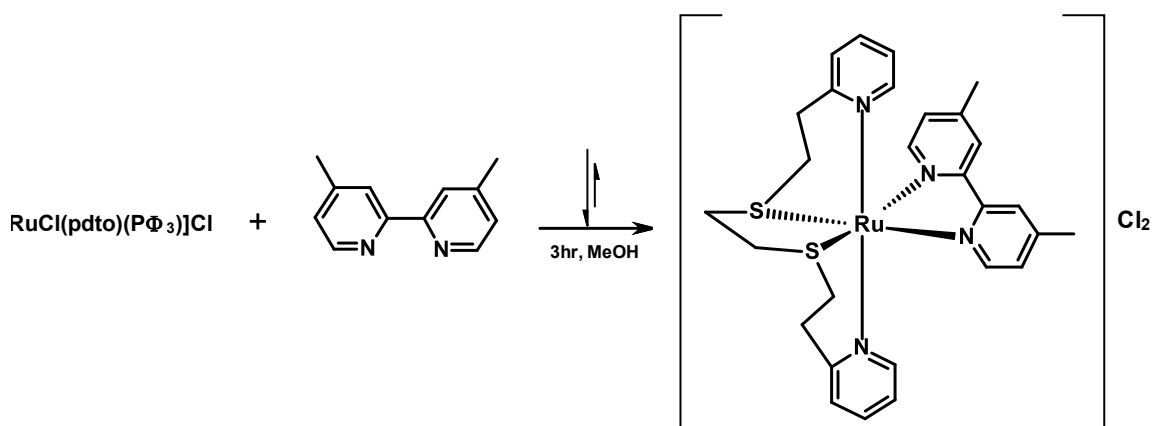


Figura 4.5. Esquema de reacción para la síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})]\text{Cl}_2$

Cloruro de (pdto)(6-amino purinato) rutenio(II) $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{adeninato})]\text{Cl}$ y Cloruro de (pdto)(6-amino purinato) rutenio(III) $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{adeninato})]\text{Cl}_2$

Se prepararon 60mL de una disolución de NaOH 1M pH=13 en H_2O (Solución 1). Se disolvió 1mmol de adenina (0.135g) en 20mL de solución 1 (solución 2). Se preparó otra disolución disolviendo 1mmol de $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$ (0.757g) en 40mL de solución 1(solución3). La solución 3 se colocó en agitación y calentamiento moderado y se agregó lentamente la solución 2, (en este paso se formó un precipitado amarillo canario al obtener el IR mostró ser materia prima sin reaccionar), la mezcla formada se colocó a reflujo durante 3 horas obteniéndose un precipitado café verdoso (materia prima que no reaccionó) y una disolución

verde (producto). Se filtró la disolución verde obtenida y posteriormente se evaporó el disolvente, el precipitado obtenido se disolvió en la mínima cantidad de agua y se filtro, se evaporó el disolvente y al polvo obtenido se le repitió el mismo procedimiento pero esta vez en diclorometano para quitar el exceso de base, por último el producto se purificó por una columna cromatográfica de alúmina neutra utilizando diclorometano como disolvente y una mezcla (5:1) diclorometano-metanol como eluyente. Se obtuvieron 3 fracciones la primera de color amarillo, la segunda de color verde botella y la tercera de color café (impurezas). El rendimiento: Fracción amarilla 23.4%. Fracción verde 60.1%

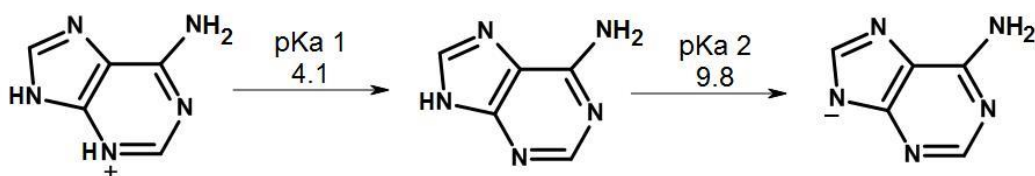


Figura 4.6. pKa del ligante adenina⁵³.

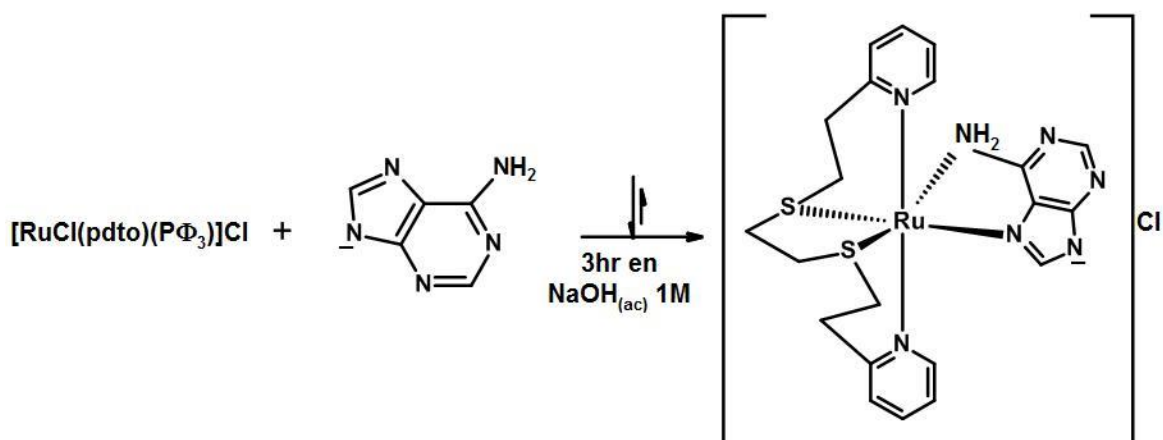


Figura 4.7. Esquema de reacción para la síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{adeninato})]\text{Cl}$ (fracción amarilla)

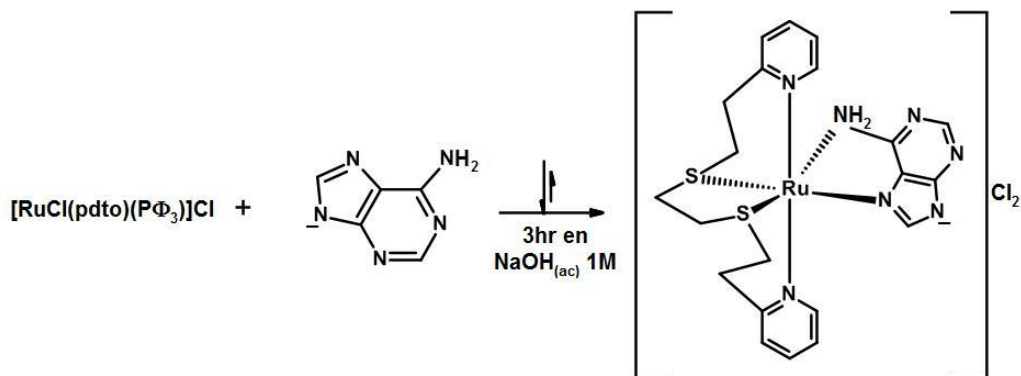


Figura 4.8. Esquema de reacción para la síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{adeninato})]\text{Cl}_2$ (fracción verde)

Cloruro de (pdto)(2-amino 6-oxo purinato) rutenio(II), $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{guaninato})]\text{Cl}$

Se prepararon 60mL de una disolución de NaOH 1M pH=13 en H_2O (Solución 1). Se disolvió 1mmol de guanina (0.151g) en 20mL de solución 1 (solución 2). Se preparó otra disolución disolviendo 1mmol de $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$ (0.757g) en 40mL de solución 1(solución3). La solución 3 se colocó en agitación y calentamiento moderado y se agregó lentamente la solución 2, (en este paso se formó un precipitado amarillo canario), la mezcla formada se colocó a reflujo durante 1 hora obteniéndose un precipitado café y una solución café-rojiza (producto). El precipitado se filtró y lavó varias veces con agua y se obtuvo un filtrado de color café-rojizo que se juntó con la solución proveniente de la reacción, posteriormente se evaporó el disolvente y el polvo obtenido se disolvió en la mínima cantidad de agua y se filtró, se evaporó el disolvente y al polvo remanente se le repitió el mismo procedimiento pero esta vez en diclorometano para quitar el exceso de base, posteriormente el producto se purificó en una columna cromatográfica empacada con alúmina neutra y utilizando diclorometano como disolvente y una mezcla diclorometano-metanol (5-1) como eluyente. Se obtuvo un polvo color café rojizo. El rendimiento obtenido fue del 77.8%.

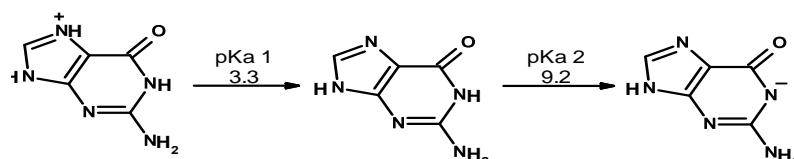


Figura 4.9. pKa del ligante guanina⁵⁴.

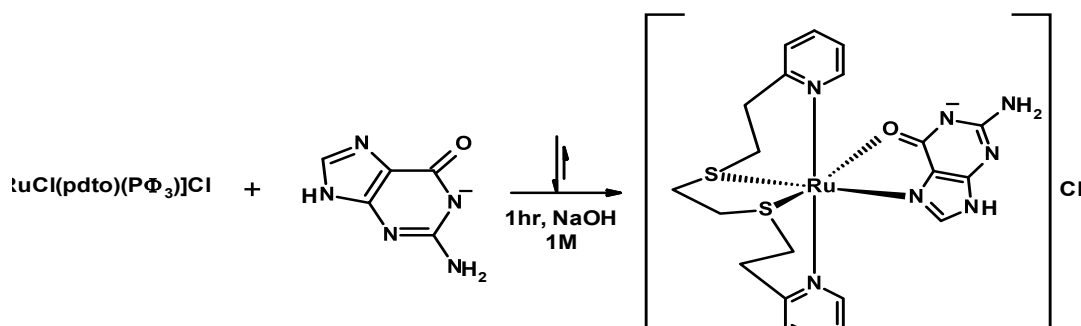


Figura 4.10. Esquema de reacción para la síntesis del compuesto [Ru(pdto)(guaninato)]Cl

Cloruro de (pdto)(metioninato) rutenio(II), [Ru(pdto)(met)]Cl

Se disolvieron 0.757g (1mmol) de [RuCl(pdto)P Φ_3]Cl en 40mL de H₂O (solución 1). Se preparó 10mL de una disolución 0.5M de NaOH(ac) y en la misma se disolvió 1mmol (0.149g) de metionina (solución 2). La disolución 2 se adicionó a la disolución 1 y se colocó a reflujo durante 3 horas. Se obtuvo una disolución color ámbar. Se evaporó el disolvente y el polvo obtenido se disolvió en la mínima cantidad de agua destilada y posteriormente se filtró, se repitió el mismo procedimiento pero ésta vez en diclorometano, por último el producto se purificó en una columna cromatográfica empacada con alúmina neutra, utilizando diclorometano como disolvente y una mezcla diclorometano-metanol (4:1) como eluyente. Se obtuvo un producto de color amarillo dorado. El rendimiento fue del 86.4%.

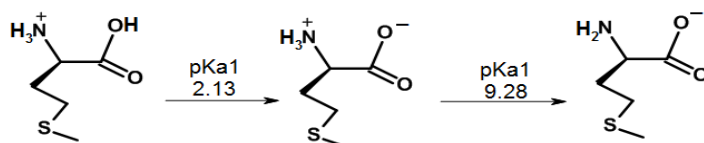


Figura 4.11. pKa del ligante metionina⁵⁵.

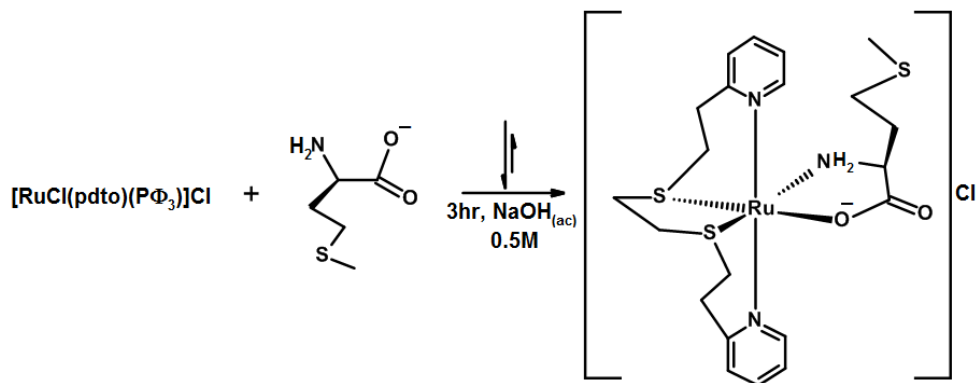


Figura 4.12. Esquema de reacción para la síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{metionato})]\text{Cl}$

4.3 Técnicas empleadas en la caracterización.

4.3.1. Análisis elemental

Los análisis elementales fueron realizados en la USAI en un equipo *Fisons Instruments Analyzer* modelo EA 1108 usando un estándar de sulfanilamida.

4.3.2. Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía IR se realizó en un espectrofotómetro *Nicolet AVATAR 320 FT-IR* en el intervalo de 400 a 4000cm^{-1} , las muestras fueron preparadas en pastillas de KBr de grado espectroscópico.

4.3.3. Conductividad

Las mediciones de conductividad se realizaron en un conductímetro *JENWAY 4330 Conductivity and pH meter* utilizando una concentración $1 \times 10^{-3}\text{M}$ de cada compuesto en metanol.

4.3.4. Momento magnético.

La determinación de la susceptibilidad magnética por gramo de compuesto se determinó mediante el método de Gouy⁵⁶ y se utilizó para determinar el momento magnético efectivo, para ello se empleó una balanza magnética Mkl de Sherwood Scientific con valor de constante de 0.99128

4.3.5. Espectroscopía Ultravioleta-visible

Se empleó un Espectrofotómetro Hewlett-Packard 8452 A de arreglo de diodos en un intervalo de 190 a 900nm. Se midió un blanco del respectivo disolvente y después se analizaron las diferentes muestras de compuestos partiendo de una concentración 1mM en celdas de cuarzo con longitud de paso óptico de 1cm.

4.3.6. Espectroscopía de masas

Los espectros de masas se realizaron en la USAI con un espectrofotómetro de masas JEOL JMS-SX102A. La técnica utilizada fue FAB⁺, utilizando una matriz de alcohol nitrobenílico y como disolvente CH₃CN. Para el compuesto [Ru(ade)(pdto)]Cl el espectro de masas se adquirió a través de la técnica de ionización por electro-espray.

4.3.7. Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros se realizaron en la USAI utilizando un equipo VARIAN UNITY Inova de 300MHz. Se disolvieron 20mg de cada compuesto en CD₃OD. Se obtuvieron espectros monodimensionales de ¹H y ¹³C al igual que correlaciones bidimensionales ¹H, ¹H (COSY), ¹H, ¹³C (HSQC) y (HMBC) de cada uno de los compuestos. Los desplazamientos químicos están referidos a TMS: δ¹H=0.00ppm

4.3.8. Resonancia Paramagnética Electrónica.

El espectro de RPE del compuesto [Ru(ade)(pdto)]Cl₂, se obtuvo en un equipo JEOL, a una frecuencia de 9.10GHZ, en un intervalo de campo magnético entre 246mT y 347mT. La muestra se preparó en MeOH a una concentración 1mM. El espectro fue adquirido a temperatura de nitrógeno líquido (77K).

4.3.9. Espectroscopía de Rayos X

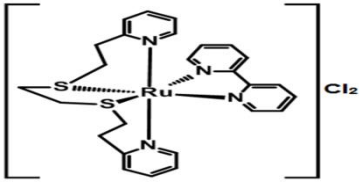
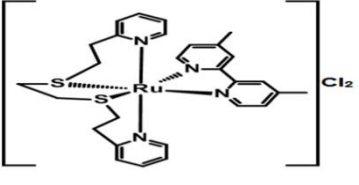
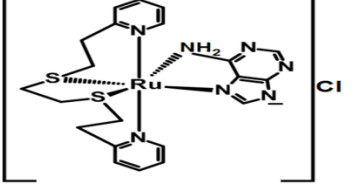
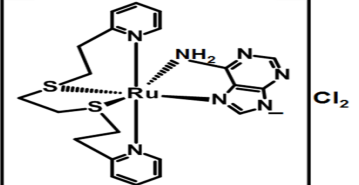
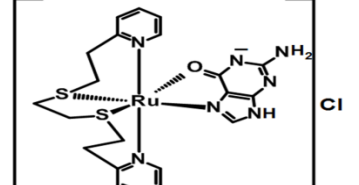
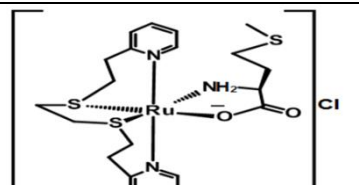
Para la formación de los monocristales de los compuestos [Ru(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina(pdto)]Cl₂ y [Ru(2,2'-bipiridina(pdto)]Cl₂ se disolvió 80mg de cada compuesto por separado en 30mL de metanol, las disoluciones obtenidas se

colocaron en una cámara de éter a 15°C. 1 mes después se obtuvieron cristales de color naranja de cada compuesto. Los datos cristalográficos fueron obtenidos con un difractómetro Oxford Diffraction Gemini "A" con un detector de área CCD, la fuente de radiación fue $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ monocromatizada con grafito. Los programas CrysAlisPro and CrysAlis RED fueron empleados para la colección y la integración de los datos. La resolución y refinación de las estructuras se llevó a cabo utilizando el programa *ShelXS*. Todos los átomos, con excepción de los hidrógenos fueron refinados anisotrópicamente. Las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron generadas geoméricamente e incluidas en el refinamiento con parámetros térmicos isotrópicos. El factor de dispersión para cada átomo y las correcciones de las dispersiones anómalas fueron tomadas de las Tablas Internacionales de Cristalografía. Los gráficos de las estructuras moleculares fueron generados usando el programa ORTEP3 para Windows y Mercury 3.1.⁵⁷

5. Resultados y Discusión.

5.1 Caracterización

Los productos obtenidos se identificaron de acuerdo a las claves indicadas en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Compuestos sintetizados y sus respectivas claves	
Estructura	
	<p>Compuesto $[Ru(pdto)(2,2'-bipiridina)]Cl_2 \cdot 4H_2O$ $[Ru^{(II)}(pdto)(bipy)]Cl_2$ Clave Rupbipy</p>
	<p>Compuesto $[Ru(pdto)(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)]Cl_2 \cdot 4H_2O$ $[Ru^{(II)}(pdto)(dmbipy)]Cl_2$ Clave Rupdmbipy</p>
	<p>Compuesto $[Ru(pdto)(adeninato)]Cl \cdot 4H_2O$ $[Ru^{(II)}(pdto)(ade)]Cl$ Clave Ru^(II)pade</p>
	<p>Compuesto $[Ru(pdto)(adeninato)]Cl_2 \cdot 4MeOH$ $[Ru^{(III)}(pdto)(ade)]Cl_2$ Clave Ru^(III)pade</p>
	<p>Compuesto $[Ru(pdto)(guaninato)]Cl_2 \cdot 5MeOH \cdot 2CH_2Cl_2$ $[Ru^{(II)}(pdto)(gua)]Cl$ Clave Rupgua</p>
	<p>Compuesto $[Ru(pdto)(metioninato)]Cl \cdot 2.5 H_2O$ $[Ru^{(II)}(pdto)(met)]Cl$ Clave Rupmet</p>

El procedimiento de síntesis de los compuestos de tipo $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{L-L})]\text{Cl}_x$ así como las técnicas empleadas en su caracterización se resumen en el capítulo 4. La caracterización de las materias primas se encuentra en el anexo 1.

En todos los compuestos el Rutenio tiene una geometría octaédrica distorsionada y 4 de las 6 posiciones están ocupadas por el ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditioctano (**pdto**). Las dos posiciones restantes las ocupa el ligante secundario correspondiente según el compuesto. Solo en el compuesto 4 el Rutenio tiene un número de oxidación +3 y en los demás compuestos el estado de oxidación es +2.

La clave de la materia prima $[\text{RuCl}(\text{pdtoP}\Phi_3)]\text{Cl}$ es **RuClpP**, ya que se mencionara con frecuencia para compararla con los productos.

5.1.1 Espectroscopia infrarroja.

En la tabla 5.2 en color morado se muestran las frecuencias de absorción más importantes ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{S}-\text{CH}_2)$ y $\nu(\text{C}-\text{H})$) del ligante tetradentado pdto en su forma libre, en la misma tabla se indican las frecuencias de absorción más importantes del ligante pdto coordinado en los productos de tipo $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{L-L})]\text{Cl}_x$. Haciendo una comparación entre las frecuencias de absorción asociadas a las vibraciones ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{S}-\text{CH}_2)$ y $\nu(\text{C}-\text{H})$) del pdto libre con las frecuencias de este ligante encontradas en los productos obtenidos, observamos desplazamientos que sugieren que el pdto se encuentra coordinado al Rutenio en los nuevos compuestos de coordinación.

En la tabla 5.2 en color azul se presentan las frecuencias de absorción asignadas a la vibración $\nu(\text{OH})$ encontradas en el espectro IR para cada compuesto de coordinación, hecho que nos indica que todos los compuestos están hidratados.

Las señales intensas encontradas en 696.21 y 526.5cm⁻¹ que corresponden a la vibración $\nu(\text{C-P})^{48}$ de la trifenilfosfina coordinada al Rutenio en la materia prima con clave RuCpIP (que es el precursor de todos los productos) desaparecen en todos los productos obtenidos lo que nos indica que este ligante se descoordinó.

Tabla 5.2. Principales bandas de absorción en el infrarrojo (4000–400 cm⁻¹) de los compuestos obtenidos.

Compuesto	$\nu(\text{OH})$	ν del pdto libre (morado) y coordinado en (cm ⁻¹)				
		$\nu(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$ piridina $\nu(\text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{S}-\text{CH}_2)$	
pdto	-----	2923.7 1475.35	1591.06 1436.78	759.85 3043.27	1324.92	Ligante bidentado
						ν del Ligante libre (naranja) ν del Ligante coordinado
Rupbipy	3415.4	2921.77 1477.28	1602.64 1434.85	775.28 3064.48	1311.42	bipy=2,2'-bipiridina 1580 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1557 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 760 $\nu(\text{C}-\text{H})$ 1627.71 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1581.42 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 775.28 $\nu(\text{C}-\text{H})$
						dmbipy=4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina 1592 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1561 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 2960, 2870, 1460 $\nu(\text{CH}_3)$, 827 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1616.13 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1565.99 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 2960.34, 1417.49 $\nu(\text{CH}_3)$, 835.07 $\nu(\text{C}=\text{C})$
Ru ^(III) pade	3405.8	2923.7 1475.35	1594.92 1436.78	767.57 3066.41	1309.49	ade=Adenina 3294, 3117 $\nu(\text{NH}_2)$, 1674 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1604 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 3405.84, 3193.7 $\nu(\text{NH}_2)$, 1683.63 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1646.99 $\nu(\text{C}=\text{N})$
						ade 3396.2, 3184.86 $\nu(\text{NH}_2)$, 1685.56 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1641.21 $\nu(\text{C}=\text{N})$
Ru ^(III) pade	3396.2	2917.91 1477.28	1592.9 1440.64	767.57 3062.56	1313.35	ade 3396.2, 3184.86 $\nu(\text{NH}_2)$, 1685.56 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1641.21 $\nu(\text{C}=\text{N})$
						Gua=Guanina 3322, 3116 $\nu(\text{NH}_2)$, 1699, 1676 $\nu(\text{R}-\text{CO}-$ $\text{N}-\text{R})$, 851 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 3421.27 $\nu(\text{NH}_2)$, 1623.85, 1569.85 $\nu(\text{R}-$ $\text{CO}-\text{N}-\text{R})$, 829.28 $\nu(\text{C}=\text{C})$
Rupgua	3421.2	2923.7 1479.21	Traslape de $\nu(\text{C}=\text{C})$ con $\nu(\text{R}-\text{CO}-\text{N}-\text{R})$. 1442.56	769.5 3072.2	1311.42	Met=Metionina 3166, 2957 $\nu(\text{NH}_2)$, 1612 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1318 $\nu(\text{S}-\text{CH}_3)$, 2957, 1363 $\nu(\text{CH}_3)$ 3392.34, 3212.98 $\nu(\text{NH}_2)$, 2968.06, 1606.49 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1340.35 $\nu(\text{S}-\text{CH}_3)$, 2968.06, 1386.64 $\nu(\text{CH}_3)$,
						Met=Metionina 3166, 2957 $\nu(\text{NH}_2)$, 1612 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1318 $\nu(\text{S}-\text{CH}_3)$, 2957, 1363 $\nu(\text{CH}_3)$ 3392.34, 3212.98 $\nu(\text{NH}_2)$, 2968.06, 1606.49 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1340.35 $\nu(\text{S}-\text{CH}_3)$, 2968.06, 1386.64 $\nu(\text{CH}_3)$,

En la tabla 5.2 en color naranja se presentan las frecuencias de absorción de los ligantes bidentados en su forma libre, y también se indican las frecuencias de absorción encontradas para estos ligantes en los espectros IR de los productos.

Confirmamos que los ligantes 2,2'-bipiridina (bipy) y 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (dmbipy) están coordinados en los compuestos con clave Rupbipy y Rupdmbipy respectivamente, debido a que se encontraron desplazadas las vibraciones más importantes ($\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$)^{58,59} de los ligantes libres, también se observó la vibración $\nu(\text{CH}_3)$ característica de los grupos metilos del ligante dmbipy.

Debido a que en la espectroscopia de infrarrojo sólo se pueden identificar los grupos funcionales, en los resultados de IR de los compuestos con clave $\text{Ru}^{\text{(II)}}\text{pade}$ y $\text{Ru}^{\text{(III)}}\text{pade}$, se observaron frecuencias de absorción muy parecidas. Se encontraron frecuencias de absorción asociadas a la vibración $\nu(\text{NH}_2)$ a partir de 3000cm^{-1} correspondientes a la amina primaria del ligante adenina^{42,58,60} (ade), de la misma forma el ensanchamiento de las señales alrededor de 1400 y 1500cm^{-1} indica que hay una superposición de las bandas asociadas a los grupos $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Al igual que en los compuestos con adenina, en el compuesto con clave Rupgua se presenta un ensanchamiento de las bandas $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$ alrededor de 1400 a 1600cm^{-1} , también se observó desplazamiento en la vibración $\nu(\text{NH}_2)$ para este compuesto, además de que la vibración de la amida $\nu(\text{R}-\text{C}=\text{O}-\text{N}-\text{R})$ se encuentra desplazada hacia menores longitudes de onda comparando con el valor reportado^{58,61}, los datos mencionados sugieren la presencia del ligante guanina (gua) en la esfera de coordinación del compuesto.

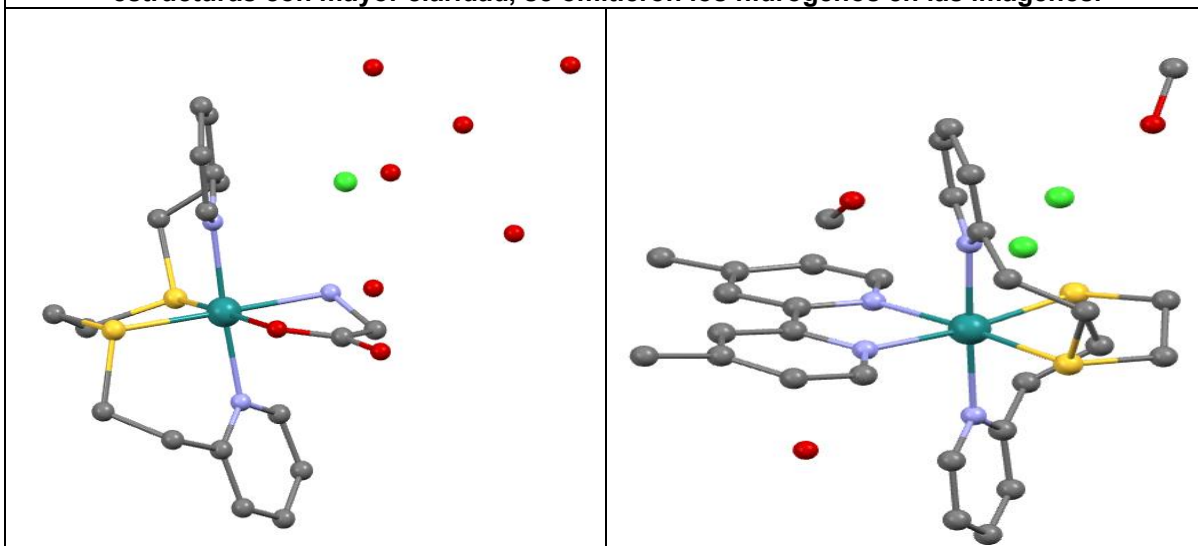
Para el caso del compuesto con el ligante metionina (met), debido a que se encontró un desplazamiento en las frecuencias de absorción correspondiente al carboxilato $\nu(\text{COO}^-)$ y a la amina primaria $\nu(\text{NH}_2)$ ⁵⁸ se comprueba que el aminoácido está coordinado al centro metálico. Todos los espectros de IR tanto de los compuestos como de los ligantes se encuentran en el anexo 2.

5.1.2 Análisis elemental.

A partir de los resultados de análisis elemental experimental se sugieren las formulas mínimas enlistadas en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Análisis elemental de los compuestos de tipo Ru(pdto)(L-L) _{C_{ix}}					
Compuesto	A.E. Teórico	A.E. Experimental	%Error	Fórmula mínima	P.M. (g/mol)
Rupbipy	%C=44.79 %H=5.63 %N=7.46 %S=8.54	%C=43.92 %H=4.825 %N=7.855 %S=8.060	C=1.94 H=14.2 N=5.29 S=5.6	RuC ₂₆ H ₂₈ N ₄ S ₂ Cl ₂ · 3H ₂ O · 2MeOH	750.76
Rupdmbipy	%C=45.89 %H=5.50 %N=7.64 %S=8.75	%C=45.01 %H=5.27 %N=7.34 %S=8.32	C=1.9 H=4.1 N=3.9 S=4.9	RuC ₂₈ H ₃₂ N ₄ S ₂ Cl ₂ · 4H ₂ O	732.75
Ru ^(III) pade	%C=38.97 %H=4.98 %N=15.14 %S=9.90	%C=39.65 %H=4.73 %N=14.99 %S=9.64	C=1.74 H=5.02 N=0.99 S=2.62	RuC ₂₁ H ₂₄ N ₇ S ₂ Cl · 4H ₂ O	647.17
Ru ^(III) pade	%C=40.64 %H=5.45 %N=13.27 %S=8.68	%C=41.76 %H=4.59 %N=13.39 %S=8.3	C=2.75 H=15.77 N=0.9 S=4.37	RuC ₂₁ H ₂₄ N ₇ S ₂ Cl ₂ · 4MeOH	738.73
Rupgua	%C=36.5 %H=5.25 %N=10.64 %S=6.96	%C=38.59 %H=4.55 %N=10.20 %S=6.99	C=5.72 H=13.33 N=4.13 S=0.43	RuC ₂₁ H ₂₄ N ₇ S ₂ OCl · 5MeOH · 2CH ₂ Cl ₂	921.18
Rupmet	%C=39.76 %H=5.4 %N=6.62 %S=15.16	%C=38.712 %H=4.839 %N=6.659 %S=14.845	C=2.65 H=13 N=0.5 S=2.1	RuC ₂₁ H ₃₀ N ₃ S ₃ O ₂ Cl · 2.5H ₂ O	634.24

Figura 5.1. Estructuras de los compuestos [Ru(pdto)(glicina)Cl]·6H₂O (izquierda) y [Ru(pdto)(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)Cl₂·2CH₃OH·H₂O (derecha), para observar las estructuras con mayor claridad, se omitieron los hidrógenos en las imágenes.



Se confirma que todos los productos están hidratados (lo que observamos previamente en la espectroscopia de infrarrojo). También se indica en la tabla 5.3 que el porcentaje de error del hidrógeno en los compuestos Rupbipy, Ru^(III)pade y Ruggua y Rupmet, excede el 5%. Lo anterior se puede justificar con el hecho de que este tipo de compuestos se empaquetan en estructuras moleculares muy hidratadas por ejemplo el compuesto [Ru(pdto)(glicina)Cl] (figura 5.1) tiene 6 moléculas de H₂O, y el compuesto [Ru(pdto)(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)Cl]₂ tiene dos de MeOH y una de H₂O.

5.1.3 Conductividad.

Los compuestos Rupbipy, Rupdmbipy y Ru^(III)pade, se encuentran en el intervalo de electrolitos (1:2) que en MeOH es de [160-220 Scm²mol⁻¹]⁶². Los compuestos Ru^(II)pade, Ruggua y Rupmet se encuentran en el intervalo de electrolitos (1:1) que en MeOH es de [80-115 Scm²mol⁻¹]. En todos los casos el cloro funge como contraión. En los compuestos Ru^(II)pade y Ru^(III)pade la adenina que se encuentra cargada negativamente, neutraliza una de las cargas del Rutenio. Se presenta el mismo caso en los compuestos Ruggua y Rupmet, donde los ligantes guanina y metionina respectivamente se encuentran cargados negativamente. La conductancia, conductividad y tipo de electrolito se muestran en la tabla 5.4.

Compuesto	Conductancia	Cantidad (mg)	PM (g/mol)	Conductividad Λ (Scm²mol⁻¹)^a	Tipo de electrolito
Rupbipy	175	4	750.76	164.2	1:2
Rupdmbipy	166	3.5	732.75	173.7	1:2
Ru^(II)pade	73	2.9	647.18	81.46	1:1
Ru^(III)pade	182	3.5	738.73	192.1	1:2
Ruggua	84.8	4.58	921.18	85.28	1:1
Rupmet	82.1	3	634.24	86.79	1:1

^a Conductividad determinada a temperatura ambiente.

5.1.4 Espectrometría de masas

Todos los espectros de masas fueron adquiridos utilizando la técnica de FAB⁺, a excepción de Ru^(III)pade que se obtuvo empleando la técnica de electrospray (ESI-MS) y se encuentran en el anexo 3.

Como todos los compuestos tienen en común al ión metálico Rutenio, en el programa MASS se simuló el patrón isotópico de éste elemento (figura 5.2) para ser comparado con los iones moleculares obtenidos para cada compuesto.

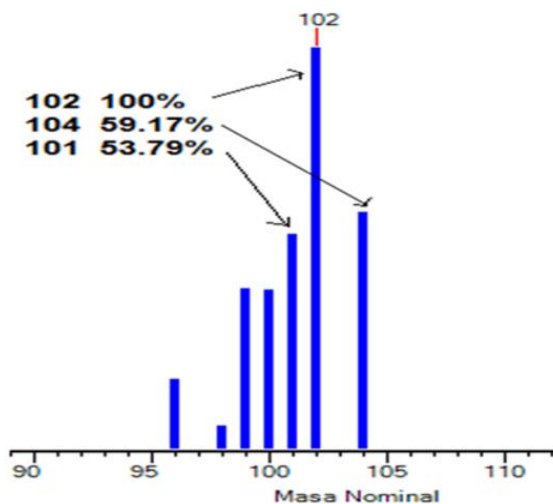
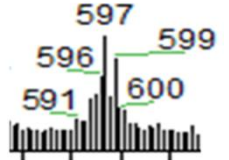
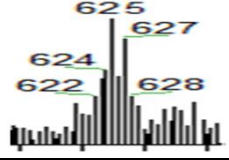
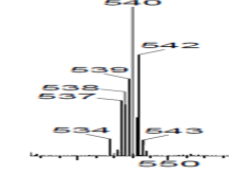
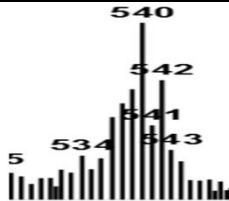
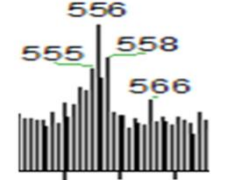
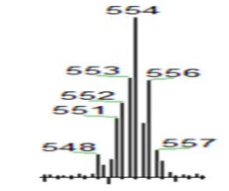


Figura 5.2. Patrón isotópico del elemento Rutenio.

Como podemos observar en la tabla 5.5 todos los iones moleculares presentan el patrón isotópico del Rutenio. Mediante éstos resultados se confirma la información observada en el análisis elemental (PM) y la conductividad (tipo de electrolito) para cada compuesto.

Tabla 5.5. Ión molecular de cada compuesto			
Compuesto	Ión molecular (m/z)	Abundancia Relativa (%)	Patrón isotópico
Rupbipy	$[\text{RuN}_4\text{S}_2\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}]^+$ 597	10	
Rupdmbipy	$[\text{RuN}_4\text{S}_2\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Cl}]^+$ 625	5	
Ru ^(II) pade*	$[\text{RuN}_7\text{S}_2\text{C}_{21}\text{H}_{24}]^+$ 540	100	
Ru ^(III) pade	$[\text{RuN}_7\text{S}_2\text{C}_{21}\text{H}_{24}]^+$ 540	8	
Rupgua	$[\text{RuN}_7\text{S}_2\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}]^+$ 556	2.5	
Rupmet	$[\text{RuN}_3\text{S}_3\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2]^+$ 554	71	
* Obtenido empleando TOF MS ES+			

Los iones moleculares de los compuestos Rupbipy ($[\text{RuN}_4\text{S}_2\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}]$) y Rupdmbipy ($[\text{RuN}_4\text{S}_2\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Cl}]^+$), nos indican que tienen un cloruro coordinado en su esfera de coordinación, esto puede deberse al efecto trans inducido por las diiminas (figura 5.3), lo que provoca la descoordinación de uno de los azufres

coordinados en posición *cis* al centro metálico, y entrando en la posición vacante el ión cloruro.

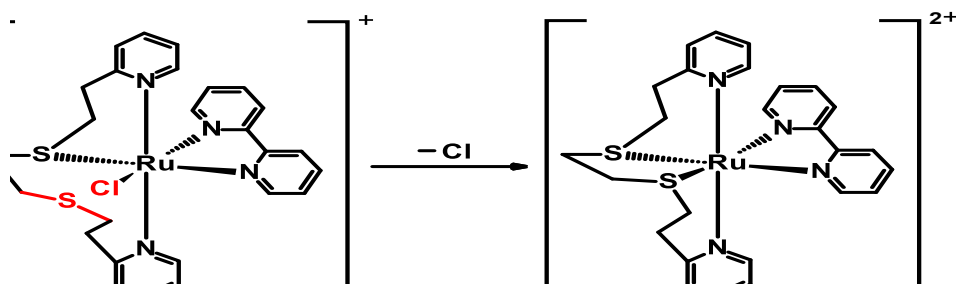
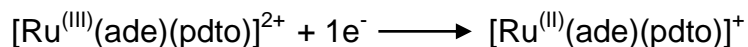


Figura 5.3. Estructura propuesta para la descoordinación de un azufre del ptdo en el compuesto Rubbipy.

Los picos en los espectro de masas se obtienen dividiendo la masa (m) de la especie entre su carga (z). El ión molecular (masa/carga) que se esperaba para los compuestos Rubbipy, Rupdmbipy y $Ru^{(III)}$ pade era la masa de cada uno dividido entre su carga que en estos casos es $2+$, para los 2 primeros compuestos la carga se reduce a $1+$ debido a que se coordinó un cloruro neutralizando una de las cargas del ión metálico.

En el compuesto $Ru^{(III)}$ pade, no se coordinó un cloruro, sino suponemos que al momento de ser ionizado captó un electrón:



Por lo que el ión molecular encontrado fue la masa del compuesto dividida entre sólo una carga.

Para los compuestos $Ru^{(III)}$ pade, Rupgua y Rupmet se encontró que el ión molecular es la masa de cada compuesto dividida entre sólo una carga que es lo que se propuso teóricamente ya que la carga de éstos compuestos es $1+$.

Los pesos de los iones moleculares de los compuestos Rubbipy y Rupdmbipy son pares, pues tienen un número par de átomos de nitrógeno⁶³, por lo que en teoría se espera que los picos de mayor abundancia sean impares. Sin embargo, ocurre lo contrario (ver figura 5.4), los picos de mayor abundancia para éstos compuestos

son pares, lo que nos indica que existen transposiciones que producen éste comportamiento en los espectros discutidos. De la misma manera ocurre para los otros compuestos, el peso molecular de los iones moleculares obtenidos es impar pues tienen un número impar de nitrógenos, pero los fragmentos con mayor abundancia son impares.

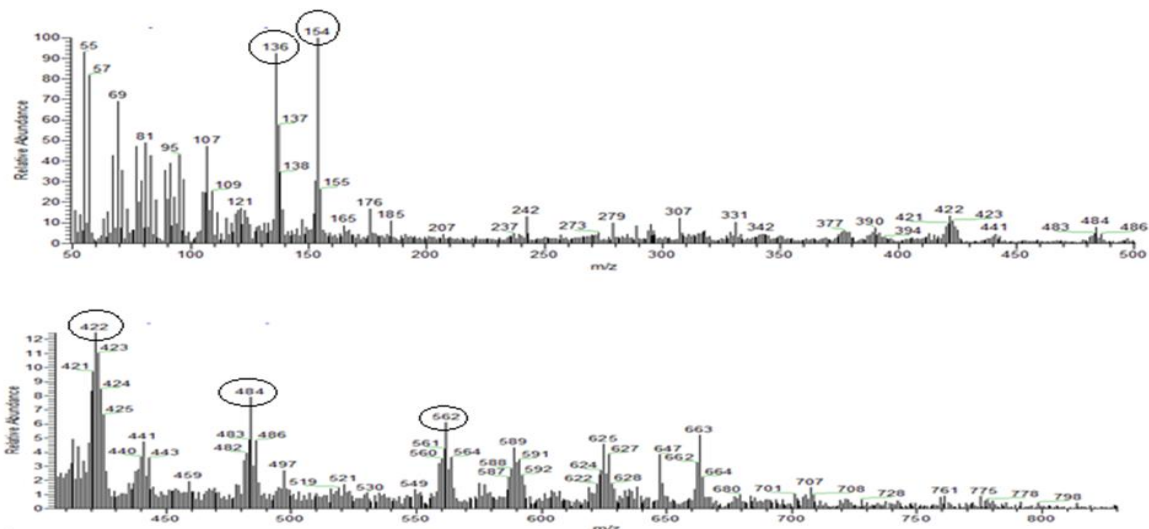


Figura 5.4. Espectro de masas del compuesto Rupbipy.

Se propuso un mecanismo de fragmentación del compuesto Rupdbipy que se muestra en la figura 5.5.

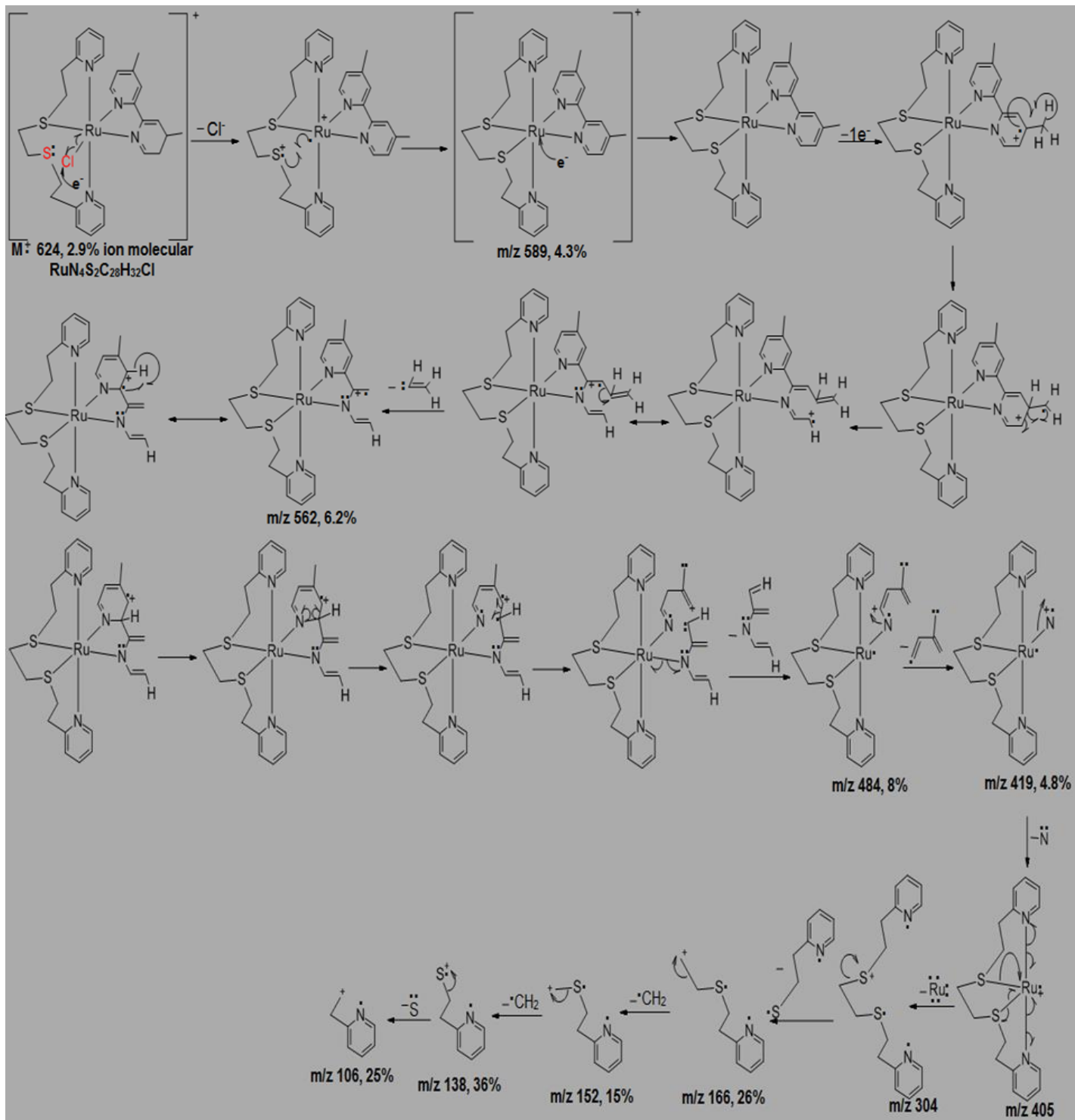


Figura 5.5. Mecanismo de fragmentación propuesto para el compuesto Rupdbmipy.

Mediante el mecanismo propuesto y los resultados obtenidos en la espectrometría de cada compuesto, podemos decir lo siguiente:

El orden de fragmentación de los compuestos Rupbipy y Rupdmbipy es el siguiente: primero se descoordina el ion cloruro, después el ligante diimina, posteriormente el pdto, quien finalmente sufre los procesos de fragmentación como se observa en la figura 5.6.

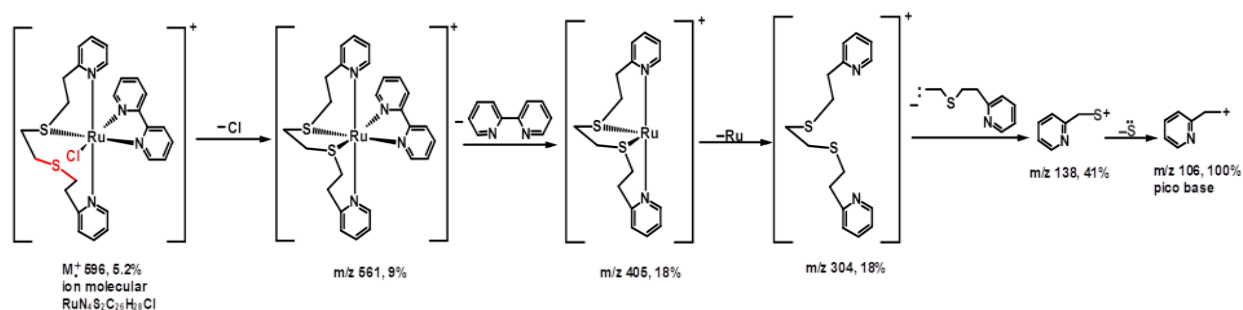


Figura 5.6 Esquema del orden de fragmentación del compuesto Rupbipy

En los compuestos $Ru^{(II)}$ pade, $Ru^{(III)}$ pade, Rupgua y Rupmet, se omite solo el primer paso.

Los fragmentos encontrados en 154 y 136 m/z en los compuestos Rupdmbipy y Rupmet corresponden a la matriz de alcohol nitrobenílico (ANB) que fue utilizada en la espectrometría de estos compuestos.

El fragmento encontrado en 279 m/z nos indica que existe contaminación por ftalatos provenientes del plástico del contenedor donde se mandaron las muestras de los compuestos Rupbipy, $Ru^{(III)}$ pade y Rupgua.

5.1.5 Espectroscopia de UV-VIS

Cuando un compuesto de coordinación de Ru(II) se irradia con luz de longitud de onda adecuada, se produce la promoción de los electrones desde los orbitales ocupados en el estado fundamental a cualquiera de los estados excitados¹². En la figura 5.7 se observan las transiciones electrónicas que pueden ser posibles en un compuesto de Ru (II) con simetría octaédrica y ligantes de campo fuerte.

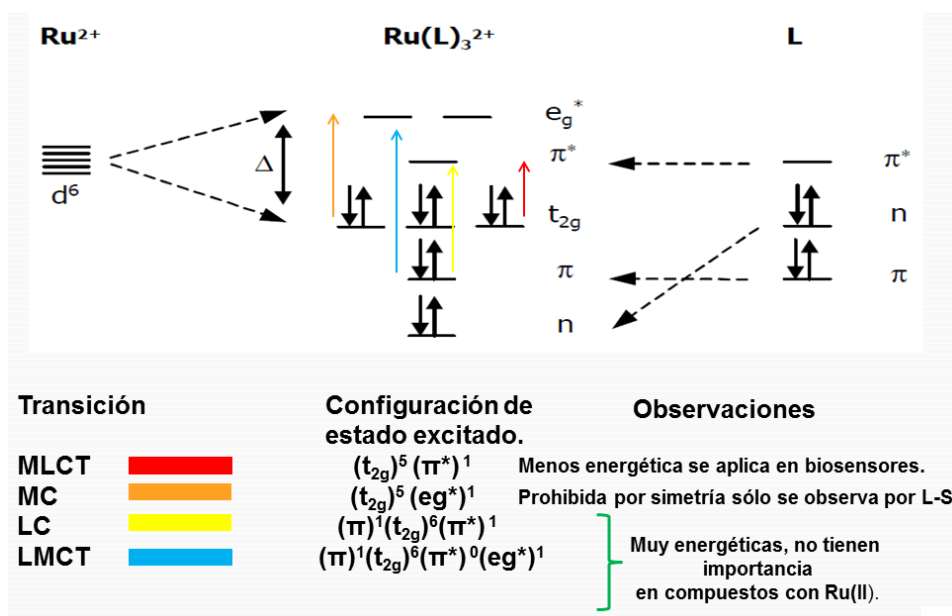


Figura 5.7. Posición relativa de los orbitales moleculares en un compuesto de coordinación de Ru(II) con simetría octaédrica y ligantes de campo fuerte.

En la figura 5.8 se presenta el espectro electrónico de $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{bipy})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en MeOH en el cual se muestra la asignación de la transición a cada máximo de absorción encontrado.

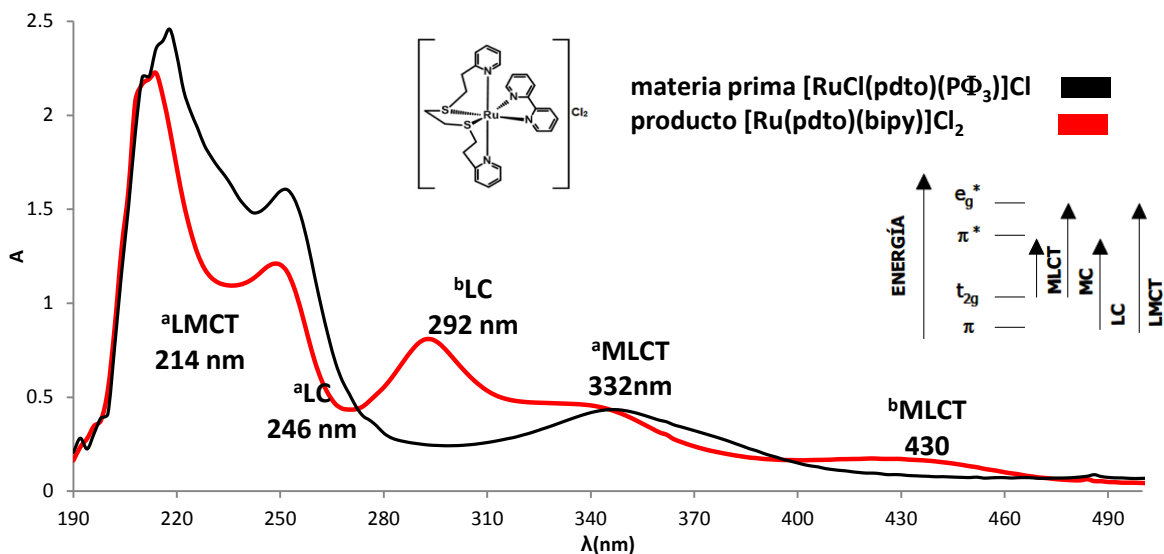


Figura 5.8. Espectro UV-Vis de la materia prima $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$ y del producto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{bipy})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en MeOH. ^aTransiciones debidas al pdto coordinado, ^bTransiciones debidas al ligante 2,2-bipiridina coordinado.

En el espectro electrónico del producto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{bipy})]\text{Cl}_2$ (figura 5.8) se observan 3 máximos asociados a las transiciones del ligante pdto coordinado en 214, 246 y 332 nm que también se presentan en el espectro electrónico de la materia prima $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$ un poco desplazados (216, 252 y 346 nm). Adicionalmente en el espectro electrónico de $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{bipy})]\text{Cl}_2$ se aprecian otros 2 máximos en 292 y 430 nm que son evidencia de la coordinación de la 2,2-bipiridina al Ru(II).

En la tabla x se presenta la asignación de las transiciones a los máximos de absorción con sus respectivas absorptividades molares en MeOH para cada uno de los productos sintetizados. La asignación de la transición de cada máximo de absorción se basó en la figura x. Se obtuvieron los espectros UV-vis de todas las materias primas y de los compuestos Rupbipy , Rupdmbipy , $\text{Ru}^{(\text{III})}\text{pade}$, $\text{Ru}^{(\text{III})}\text{pade}$, Rupgua y Rupmet , en diferentes disolventes. En el anexo 4 se encuentra la ventana espectral de cada disolvente utilizado, todos los espectros obtenidos, así como los coeficientes de extinción calculados.

En la tabla 5.6 se observan cambios en los valores de los máximos de absorción LMCT debidos a la coordinación del ligante pdto y en los máximos de absorción LC del ligante bidentado, prácticamente no hay cambios en la transición LC del

ligante pdto. En la misma tabla también podemos observar cambios significativos en los valores de los máximos de absorción MLCT debidos a la coordinación tanto del ligante pdto como del ligante bidentado.

	LMCT ^a $\lambda_{\max}(\text{nm})$ $\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	LC ^a $\lambda_{\max}(\text{nm})$ $\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	LC ^b $\lambda_{\max}(\text{nm})$ $\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	MLCT ^a $\lambda_{\max}(\text{nm})$ $\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	MLCT ^b $\lambda_{\max}(\text{nm})$ $\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	Banda característica Ru(III) $\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
Rupbipy	214 nd	246 (24,147)	292 (16,518)	332 (7498.8)	430 (2718.5)	no
Rupdmbipy	214 nd	250 (15,824)	290 (17,589)	342 (9135)	420 (4477.9)	no
Ru ^(III) pade	224 nd	248 (25,728)	nd	358 (8,239)	no	no
Ru ^(III) pade	224 nd	250 (nd)	nd	356 (8,380)	no	656
Rupgua	208 nd	248 (14,282)	274 nd	362 (4,544)	no	no
Rupmet	214 nd	248 (17,379)	no	370 (15,945)	no	no

^aTransiciones debidas al pdto coordinado, ^b Transiciones debidas al ligante bidentado coordinado, nd no determinado, ^{no} no se observa

Para el compuesto Ru^(III)pade al saturar el espectro en H₂O se observó una banda en 718nm (tabla x) que no se encontró en los compuestos de Ru(II) y que es característica de compuestos de Ru(III)¹⁵.

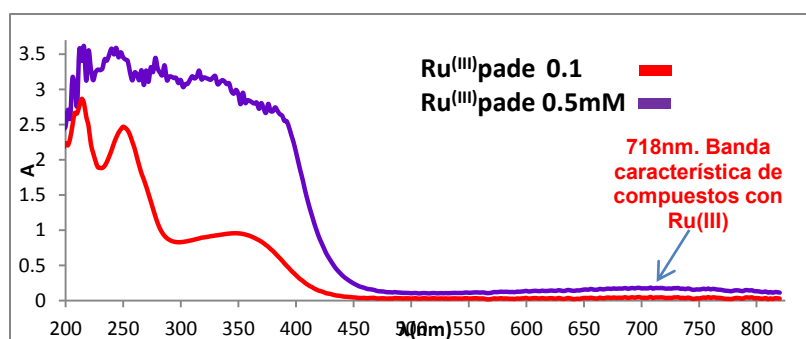


Figura 5.9. Espectro electrónico del compuesto Ru^(III)pade en diferentes concentraciones.

En la tabla 5.6 se observa que para los compuestos Rupbipy y Rupdmbipy se tienen máximos asociados a las transiciones MLCT de los ligantes bipyridina y dimetilbipyridina con el Ru (II). Esto se debe a que los ligantes diimínicos pueden aceptar densidad electrónica en sus orbitales π^* vacíos de los orbitales d (t_{2g}) llenos del metal, y a su vez pueden ceder densidad electrónica mediante sus

orbitales σ al metal, en éste proceso de retrodonación de densidad electrónica metal-ligante se fortalece tanto el sistema σ como el sistema π (si uno se refuerza el otro también). Cabe mencionar que éste caso no se presenta en sistemas Ru-fosfinas donde la donación se da en orbitales d vacíos del ligante por lo que si el sistema σ se fortalece, el sistema π se debilita y viceversa.

Los máximos asociados a las transiciones MLCT de los ligantes bipyridina y dimetilbipyridina con el Ru(II) en los compuestos Rupbipy y Rupdmbipy no tienen la misma posición en el espectro de UV-Vis uno se encuentra en 430 nm (MLCT Ru-bipyridina) y otro en 420 nm (MLCT Ru-dimetilbipyridina). El desplazamiento de estas bandas se puede explicar mediante el carácter sigma donador (σ) de éstos ligantes que esta en función del pKa. En la tabla 5.7 se indican los pKa de los ligantes bidentados.

Tabla 5.7. pKa de ligantes bidentados y carácter sigma.

Ligante bidentado	Pka	Carácter σ del ligante bidentado en orden creciente. bipy > dmbipy > met > gua > ade
2,2-bipyridina	4.42	
4,4-dimetil-bipyridina	5.34	
Adenina	9.8	
Guanina	9.6	
Metionina	9.08	

En la tabla 5.7 podemos observar que la bipyridina tiene un menor carácter sigma que la dimetilbipyridina. Al tener un mayor carácter sigma la dimetilbipyridina donará una mayor densidad electrónica al rutenio que la bipyridina mediante su orbital σ , pero a la vez también aceptará una mayor densidad electrónica que la bipyridina de los orbitales t_{2g} del rutenio a sus orbitales π^* de antienlace estableciendo una mayor retrodonación que en el caso de la bipyridina. Al haber una mejor retrodonación en el sistema Ru-dimetilbipyridina que en el sistema Ru-bipyridina los orbitales t_{2g} del rutenio se estabilizarán más (bajaran en energía) que en el caso del sistema Ru-bipyridina donde la retrodonación es menor y los orbitales t_{2g} tienen una mayor energía como se observa en la figura 5.10.

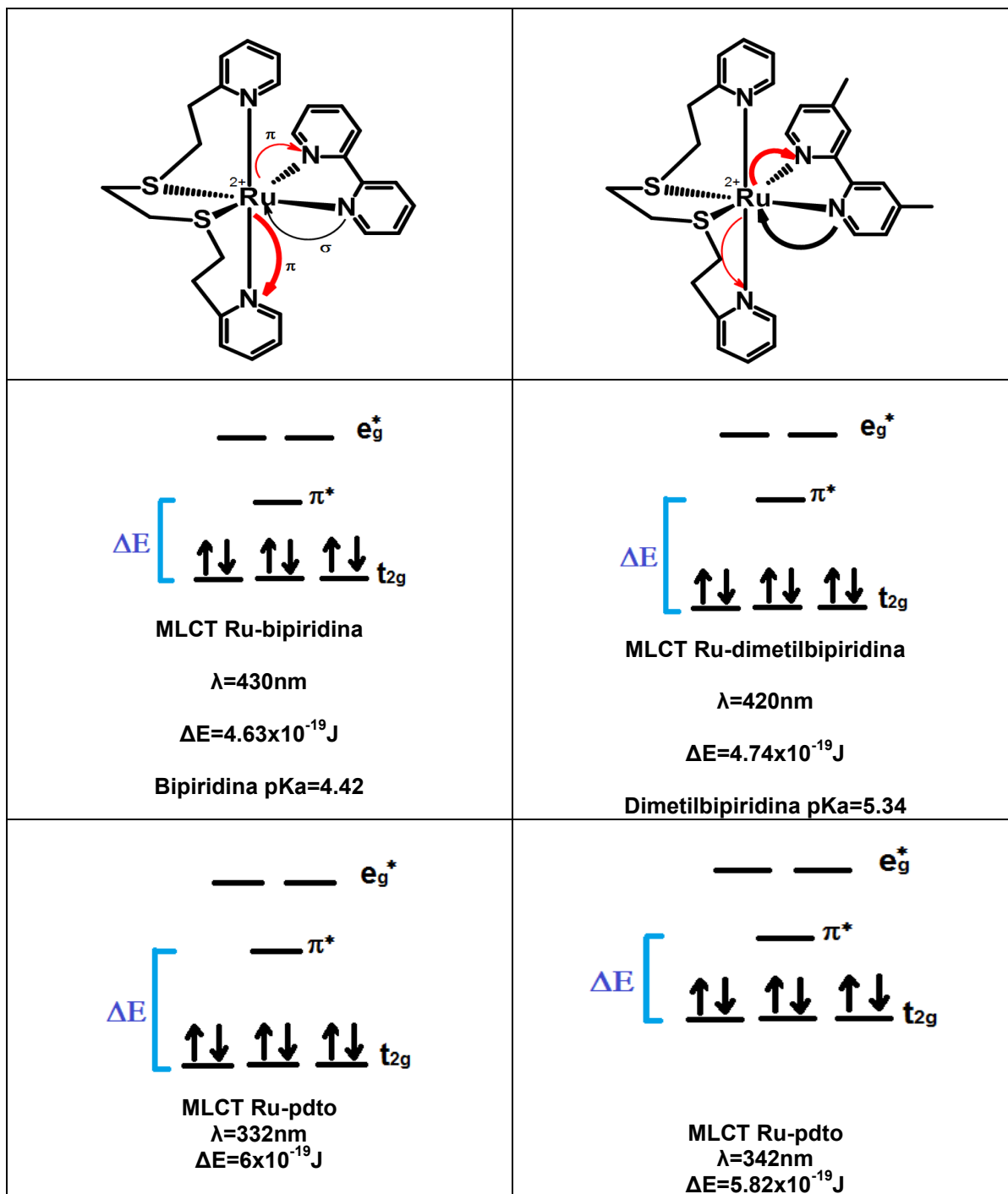


Figura 5.10. Diagramas de energía de las transiciones MLCT encontradas en los compuestos Rubipy y Rupdbipy.

La diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} y π^* en los compuestos Rubipy y Rupdbipy es lo que provoca que los máximos de las transiciones MLCT no tengan la misma posición en el espectro UV-Vis. Al haber una mayor diferencia de energía entre los orbitales π^* y t_{2g} del compuesto Rupdbipy la transición MLCT

Ru-dmbipy aparecerá a una menor longitud de onda (420 nm) que en el caso del compuesto Rupbipy donde la diferencia de energía entre los orbitales de la transición MLCT Ru-bipiridina es menor y por lo tanto aparece a una mayor longitud de onda (430nm). Podemos decir que éstos sistemas se comportan como los carbonilos metálicos donde los carbonilos establecen retrodonación con el centro metálico y estabilizan los orbitales t_{2g} del metal tanto que la diferencia de energía entre los orbitales π^* de antienlace y los orbitales t_{2g} es tan grande que no se observa en el espectro visible⁶⁴.

Los anillos piridínicos del pdto tienen un mayor carácter electrodonador que los ligantes bipiridínicos lo que provoca que por retrodonación bajen en energía los orbitales t_{2g} del metal por lo tanto la diferencia de energía entre los orbitales π^* y t_{2g} será mayor y la transición MLCT Ru-pdto de todos los compuestos se observará a una menor longitud de onda (alrededor de 350nm) que en el caso de las transiciones MLCT Ru-bipiridinas como se observa en la tabla 5.6.

Los máximos de las transiciones MLCT Ru-pdto en los compuestos con los ligantes bidentados se desplazan a una mayor longitud de onda conforme aumenta el carácter electrodonador del ligante bidentado. Este debido a que al aumentar el pKa aumenta la electrodonación del ligante bidentado y con ello la retrodonación Ru-ligante bidentado se fortalece debilitando la retrodonación entre el Rutenio y los anillos piridínicos del pdto debido a esto los orbitales t_{2g} aumentan en energía y la transición MLCT Ru-pdto aparece a una mayor longitud de onda. Esto se refleja en las transiciones MLCT Ru-ligante bidentado de los compuestos con ligantes adenina guanina y metionina que tienen una mayor pKa que las bipiridinas y las transiciones están desplazadas a una mayor longitud de onda (358, 356, 362 y 370 nm) que en el caso de las transiciones Ru-pdto de los compuestos con ligantes bipiridínicos (332 y 342 nm).

5.1.6 Momento magnético efectivo.

El Rutenio (II) (d^6) forma compuestos que por lo general son diamagnéticos en este caso tenemos 5 compuestos que son diamagnéticos: Rupbipy, Rupdmbipy, $Ru^{(III)}pade$, Rupgua y Rupmet, el único compuesto paramagnético es el $Ru^{(III)}pade$ que contiene al ión metálico Ru (III) (d^5). Se empleó el método de Gouy⁵⁶ para determinar la susceptibilidad magnética por gramo, con el valor obtenido se determinó la susceptibilidad molar a la cual se le hicieron las correcciones por aportaciones diamagnéticas correspondientes para obtener el momento magnético efectivo.

El valor obtenido fue 1.87 M.B. y corresponde para un electrón desapareado (1.8-2.1 M.B.) lo que nos comprueba que el Rutenio se encuentra en estado de oxidación de +3.

5.1.7 Resonancia Paramagnética Electrónica.

En las condiciones experimentales bajo las cuales se realizó este estudio (descritas en el capítulo 4), el espectro de EPR del compuesto $Ru^{(III)}pade$ (figura 5.11) no permite obtener demasiada información ya que presenta un comportamiento casi isotrópico (en teoría el patrón esperado es anisotrópico con 3 valores distintos de g ya que tenemos una geometría octaédrica en el compuesto) con un valor de $g=2.01097$ (que es diferente a $g=2.00232$ para un electrón libre), por lo que con este experimento sólo podemos comprobar que si hay un electrón desapareado en el compuesto $Ru^{(III)}pade$.

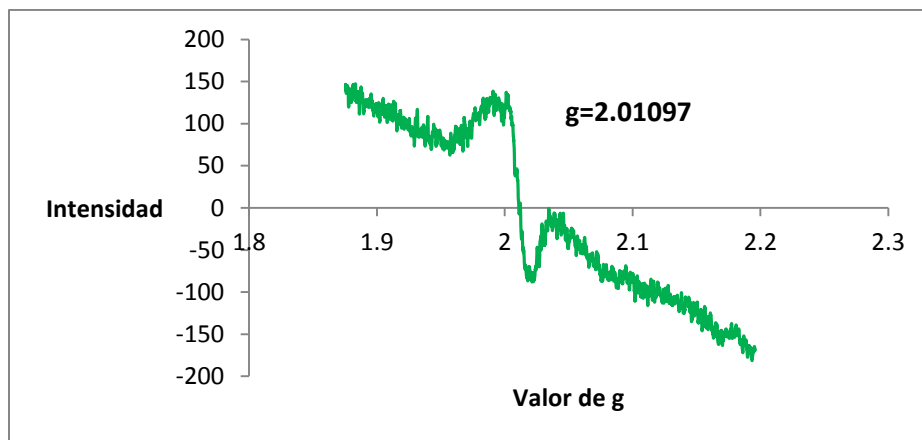


Figura 5.11. EPR del compuesto $\text{Ru}^{(\text{III})}$ pade $([\text{Ru}^{(\text{III})}(\text{pdto})(\text{ade})]\text{Cl}_2 \text{ C}=1\text{mM}$ en MeOH.

5.1.8 Resonancia Magnética Nuclear.

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto Rupmet en CD_3OD (figura 5.12), se observan 4 señales en la región aromática que corresponden a los protones de los anillos piridínicos del pdto coordinado y en la región alifática se observan muchas señales traslapadas debidas a los protones de las cadenas alifáticas del pdto y al metioninato coordinado. Todas las señales integran para un protón, excepto las señales situadas en 7.38, 1.9 y 1.83 ppm que integran para 4, 3 y 2 protones, respectivamente.

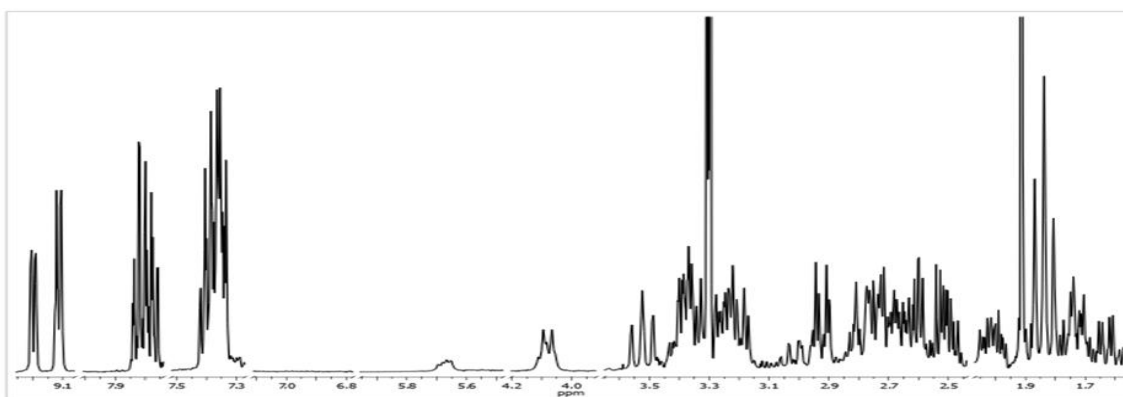


Figura 5.12. Espectro de ^1H RMN del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{L-metionato})]\text{Cl} \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ en CD_3OD

La asignación de los desplazamientos químicos de los protones del compuesto, se harán en función de la figura 5.13.

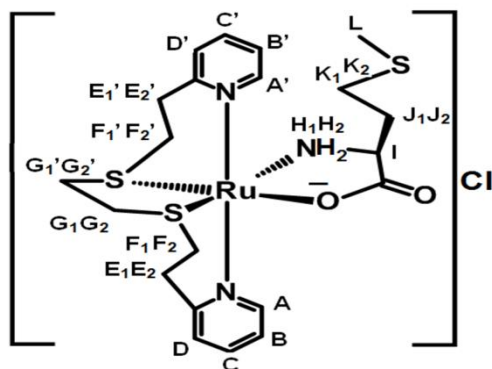


Figura 5.13. Estructura del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{L-metionato})]\text{Cl}$

Debido a que la molécula no es simétrica la resonancia protónica del compuesto de coordinación es muy compleja. Con el objeto de asignar cada uno de los protones del compuesto se realizó un experimento de correlación homonuclear COSY, con el cual se pueden asignar las correlaciones H-H a 2 y 3 enlaces de distancia. Cabe mencionar que para asignar los desplazamientos químicos de cada protón que conforma la molécula en cuestión, nos guiamos con los resultados de RMN de ^1H del compuesto RuClpP reportados por Ortíz-Frade⁴⁸ y con el espectro de RMN de ^1H del ligante metionina⁵⁸.

La expansión de la región aromática del experimento COSY se muestra en la figura 5.14. Los resultados que se muestran en la tabla 5.8 resumen la información obtenida del espectro. En la misma tabla podemos observar dos sistemas de protones aromáticos diferentes, debido a la asimetría y estructura del compuesto estudiado.

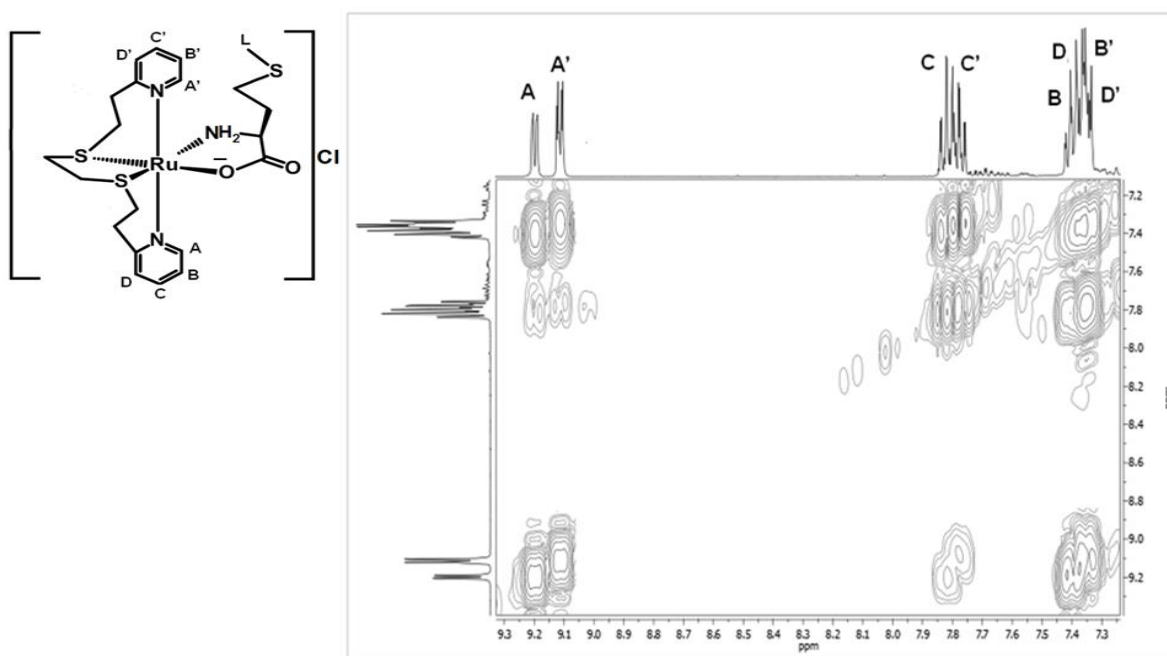


Figura 5.14. Expansión de la región aromática del espectro COSY del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{L-metioninato})]\text{Cl} \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ en CD_3OD

δH_x (ppm)	H_x	D	C	B	A	D'	C'	B'	A'
7.38	D								
7.81	C								
7.40	B								
9.19	A								
7.34	D'								
7.77	C'								
7.36	B'								
9.11	A'								

Como ya se mencionó el compuesto Rupmet es asimétrico y cada protón constituyente del compuesto presentará una señal en los experimentos de resonancia, pero aunque se estuviera analizando la estructura de un compuesto simétrico (por ejemplo Rubbipy y Rupdmbipy), los protones de las cadenas alifáticas del ligante pdto no serían equivalentes debido a que son diastereotópicos pues se encuentran fijos en el espacio quedando en diferentes entornos químicos. La expansión de la región alifática del experimento COSY se muestra en la figura 5.15 y en las tablas 5.9 y 5.10 se resume la información obtenida del espectro.

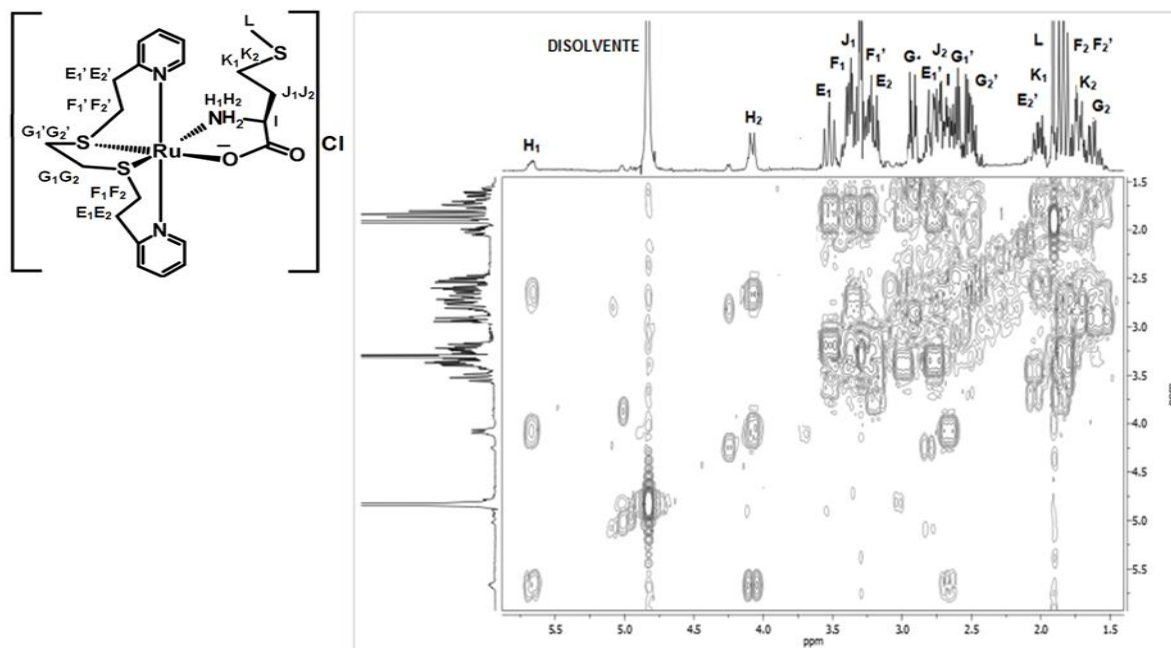


Figura 5.15. Expansión de la región alifática del espectro COSY del compuesto [Ru(pdto)(L-metionato)]Cl · 2.5 H₂O en CD₃OD

δH_x (ppm)	H_x	G_1	G_2	F_1	F_2	E_1	E_2	G_1'	G_2'	F_1'	F_2'	E_1'	E_2'
2.93	G_1												
1.63	G_2												
3.38	F_1												
1.83	F_2												
3.52	E_1												
3.2	E_2												
2.6	G_1'												
2.5	G_2'												
3.25	F_1'												
1.83	F_2'												
2.73	E_1'												
2	E_2'												

Se confirma que existen cuatro sistemas alifáticos químicamente diferentes, 3 sistemas de protones alifáticos pertenecen al pdto, y el cuarto sistema de protones alifático pertenece al metioninato.

δH_x (ppm)	H_x	H_1	H_2	I	J_1	J_2	K_1	K_2
5.65	H_1							
4.07	H_2							
2.66	I							
3.38	J_1							
2.76	J_2							
2	K_1							
1.7	K_2							
1.9	L							

Las señales 5.65 y 4.07 ppm, se acoplan, son anchas, integran cada una para un protón y las dos tienen una multiplicidad de doblete dobleteado. Debido a su desplazamiento químico y morfología de la señal, corresponden a los protones del grupo amino de la metionina. El singulete situado en 1.9 ppm integra para tres protones y corresponde al grupo metilo del ligante metionina.

El espectro de RMN de ^{13}C de éste compuesto de coordinación en CD_3OD (figura 5.16), presenta 11 señales en la región aromática y 10 señales en la región alifática.

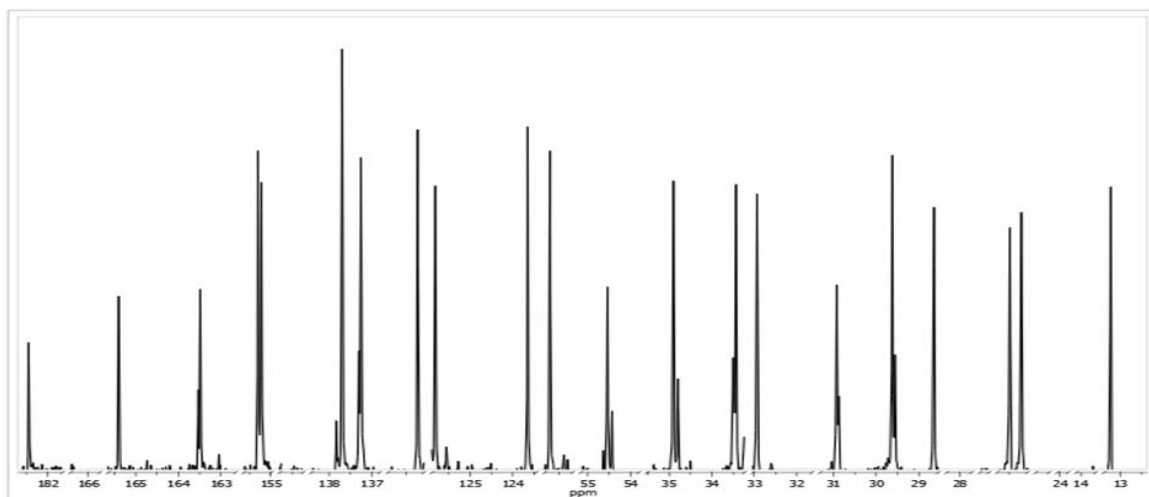
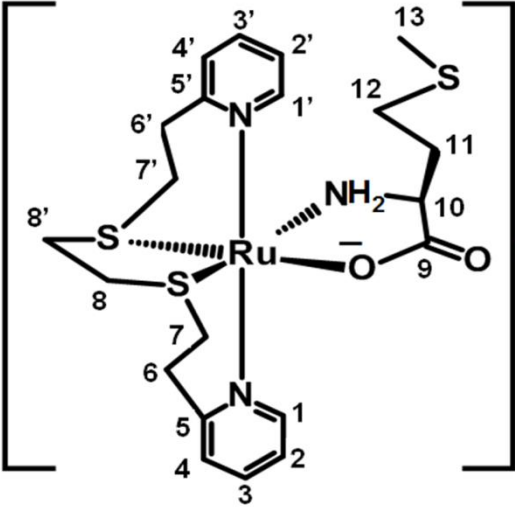


Figura 5.16. Espectro de ^{13}C RMN del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{L-metionato})]\text{Cl} \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ en CD_3OD

Por comparación con el espectro de RMN de ^{13}C del ligante libre metionina, se puede deducir con facilidad que la señal con mayor desplazamiento químico y menor intensidad, situada en 182.47 ppm corresponde al carbono del grupo carboxilato del ligante metionina que está desprotegido debido a la electronegatividad de los átomos de oxígeno. La señal situada en 13.21 ppm corresponde al carbono del grupo metilo de la metionina que está protegido debido a la densidad electrónica que le proporcionan los hidrógenos. La asignación de los otros carbonos constituyentes del ligante metionina coordinado se indica en la tabla 5.13. Comparando nuestros resultados con los resultados reportados por Ortíz-Frade^{10,48}, los señales situados en 165.39 y 163.49 ppm corresponden a los carbonos cuaternarios 5 y 5' respectivamente, de los anillos piridínicos del pdto, las señales ubicadas en 155.3 y 155.21 ppm corresponden a los carbonos 1 y 1' del pdto, estos carbonos se encuentran muy desprotegidos debido a que el átomo de nitrógeno, y la doble ligadura le quitan densidad electrónica a estos anillos. La asignación de cada señal de carbono se realizó en base a la figura 5.17 y en la tabla 5.11 se resume el desplazamiento químico que corresponde a cada señal.

 <p>Figura 5.17. Asignación numérica de los carbonos constituyentes del compuesto [Rupmet].</p>	Tabla 5.11. asignación de los desplazamientos químicos de ^{13}C RMN del compuesto [Rupmet].			
	C_x	δC_x (ppm)	C_x	δC_x (ppm)
	4	123.64	7	25.19
	3	137.69	6	33.43
	2	126.28	8'	29.61
	1	155.30	7'	25.04
	4'	122.80	6'	28.63
	3'	137.25	10	54.52
	2'	125.64	11	34.90
	1'	155.21	12	30.91
	5	165.39	13	13.21
	5'	163.49	9	182.47
	8	32.92		

Para completar la asignación de cada núcleo de hidrógeno y carbono, se llevó a cabo el experimento de correlación heteronuclear HSQC (figuras 5.18 y 5.19) que nos muestra los acoplamientos a un enlace de distancia entre carbón y protón, de esta manera es posible conocer los protones que están enlazados a un solo carbón en ambas regiones, alifática y aromática.

En el espectro de la figura 5.18 se observan los acoplamientos H-C de la región aromática del compuesto [Rupmet] y la tabla 5.12 resume la información obtenida del mismo.

H_x	δH_x (ppm)	C_x	δC_x (ppm)
D	7.38	4	123.64
C	7.81	3	137.69
B	7.40	2	126.28
A	9.19	1	155.30
D'	7.34	4'	122.80
C'	7.77	3'	137.25
B'	7.36	2'	125.64
A'	9.11	1'	155.21
-	-	5	165.39
-	-	5'	163.49

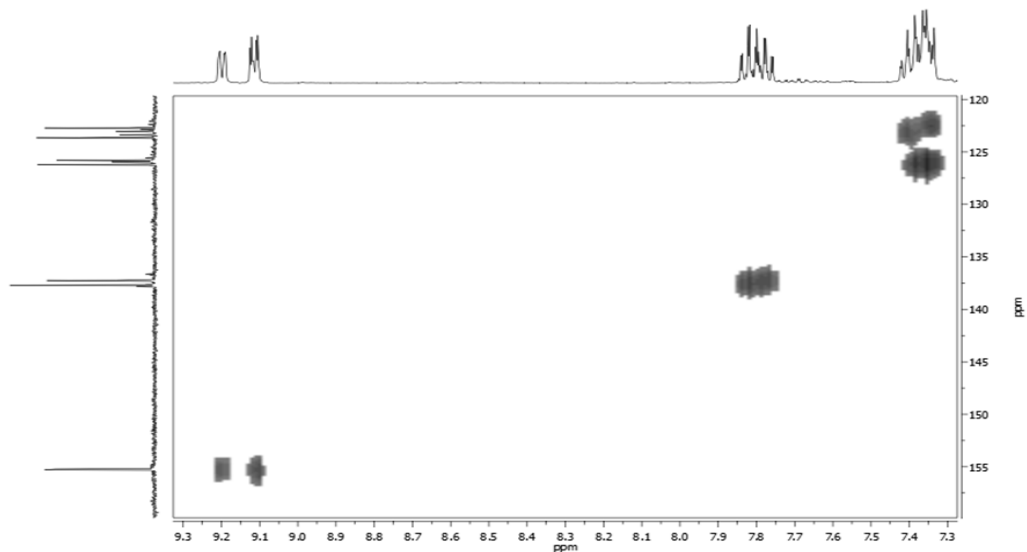


Figura 5.18. Expansión de la región aromática del espectro HSQC del compuesto [Ru(pdto)(L-metionato)]Cl 2.5 H₂O en CD₃OD

La expansión de la región alifática del experimento HSQC se puede observar en la figura 5.19 y en la tabla 5.13 se indica la información obtenida del mismo.

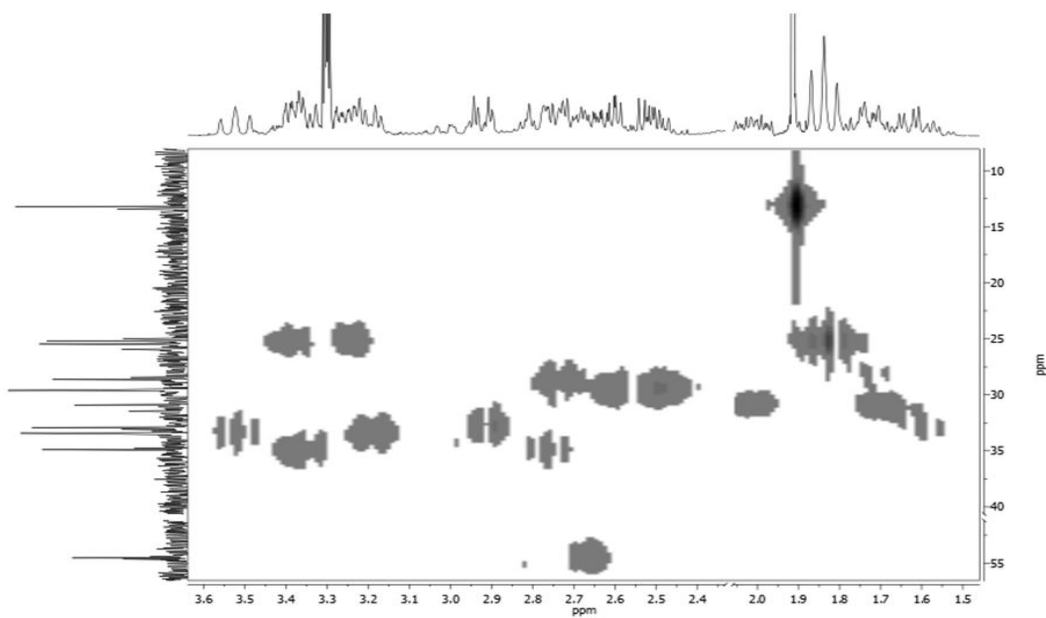


Figura 5.19. Expansión de la región alifática del espectro HSQC del compuesto [Ru(pdto)(L-metionato)]Cl 2.5 H₂O en CD₃OD

Tabla 5.13. Acoplamientos en CD ₃ OD de H y C en la región alifática del compuesto [Rupmet]								
Ligante pdto coordinado					Ligante metionina coordinado			
H _x	δH _x (ppm)	C _x	δC _x (ppm)		H _x	δH _x (ppm)	C _x	δC _x (ppm)
G ₁	2.93	8	32.92		H ₁	5.65	-	-
G ₂	1.63				H ₂	4.07		
F ₁	3.38	7	25.19		I	2.66	10	54.52
F ₂	1.83				J ₁	3.38	11	34.90
E ₁	3.52	6	33.43		J ₂	2.76		
E ₂	3.2				K ₁	2	12	30.91
G ₁ '	2.6	8'	29.61		K ₂	1.7		
G ₂ '	2.5				L	1.9	13	13.21
F ₁ '	3.25	7'	25.04		-	-	9	182.47
F ₂ '	1.83							
E ₁ '	2.73	6'	28.63					
E ₂ '	2							

Para saber con qué sistema alifático se acopla cada anillo aromático, se realizó el experimento HMBC que nos indica la correlación a dos o tres enlaces de distancia entre núcleos distintos, en éste experimento se pudieron observar algunos acoplamientos espaciales.

En las figuras 5.20 y 5.21 se presenta la expansión de la región aromática y alifática respectivamente del experimento HMBC, en la tabla 5.5 se resume la información obtenida del experimento, en la figura de la misma tabla se muestra la asignación de los desplazamientos químicos de protón y carbono del compuesto Rupmet.

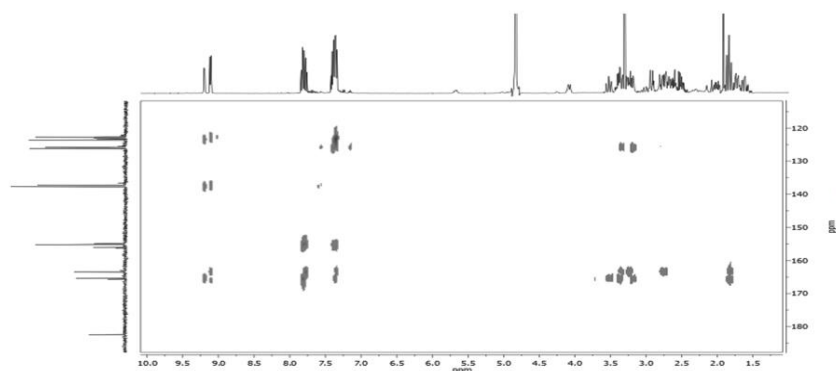


Figura 5.20. Expansión de la región aromática del espectro HMBC del compuesto [Ru(pdto)(L-metionato)]Cl 2.5 H₂O en CD₃OD

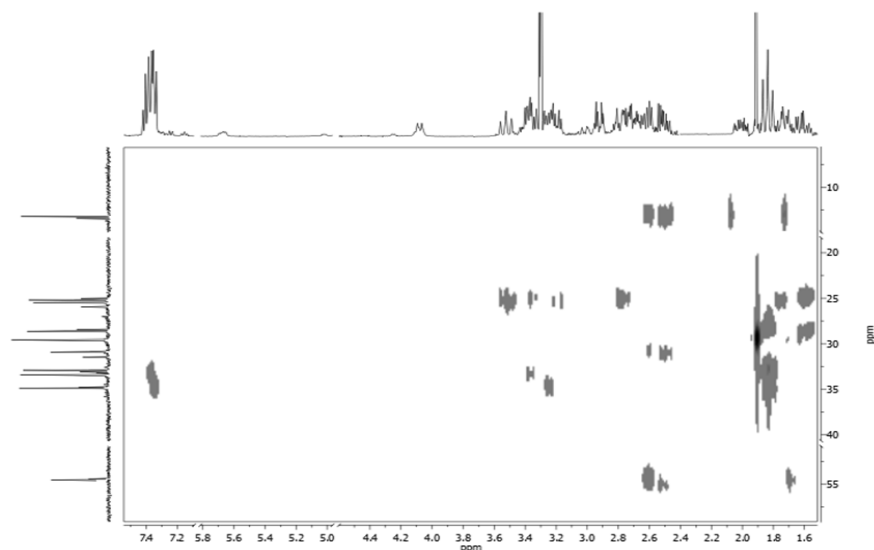
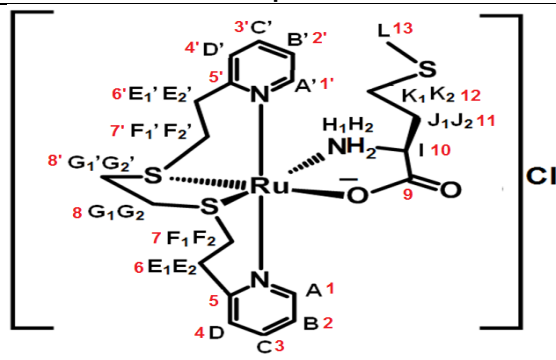
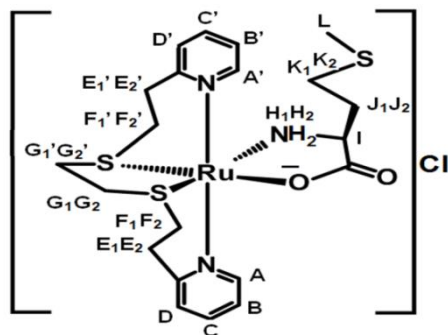


Figura 5.21. Expansión de la región alifática del espectro HMBC del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{L-metionato})]\text{Cl} \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ en CD_3OD

Tabla 5.5. Acoplamientos C-H observados en el experimento HMBC	
Carbono C_x	Se acopla a H_x
3	A
3'	A'
1	C
5'	C', A' F ₁ ', F ₂ ', E ₁ ', J ₁
5	C, A, F ₁ , F ₂ , E ₁ , E ₂
13	K ₁ , K ₂
7	F ₁ , F ₂ , E ₁ , E ₂ G ₂
12	L
6'	F ₂ '
8	F ₂
10	K ₂ , I



En el experimento de RMN ^1H (figura 5.12) se puede observar que los dobletes de los protones A y A' no tienen la misma intensidad, pero los dos integran para un protón, lo anterior puede explicarse suponiendo que la cadena alifática de la metionina se encuentra espacialmente más inclinada sobre un anillo piridínico que otro y provee una mayor protección al anillo. Con lo anterior podemos decir que la cadena alifática de la metionina se encuentra inclinada más hacia el anillo que está más protegido (A', B', C', D'), y por ello las intensidades de los dobletes de los protones A y A' son diferentes.



En las tablas 5.14 5.15 y 5.16 se resume la información obtenida de todos los experimentos tanto en una como en dos dimensiones para el compuesto **Rupmet**.

Tabla 5.14. Datos obtenidos del estudio conjunto de RMN del compuesto [Rupmet]. Parte aromática del ligante coordinado pdto

$\int \delta_{HI}$	Multipl cidad	δH_i (ppm)	H_i	JH_i (Hz)								C_i	δC_i (ppm)	
				D 7.38	C 7.81	B 7.40	A 9.19	D' 7.34	C' 7.77	B' 7.36	A' 9.11			
1	dd	7.38	D		-	-						4	123.64	
1	td	7.81	C	7.6		7.6	1.4					3	137.69	
1	td	7.40	B		-		-					2	126.28	
1	d	9.19	A			5.8						1	155.30	
1	dd	7.34	D'							-	-	4'	122.80	
1	td	7.77	C'						7.6		7.6	1.57	3'	137.25
1	td	7.36	B'							-	-	2'	125.64	
1	dd	9.11	A'							1.46	6.32	1'	155.21	
-	-	-	-									5	165.39	
-	-	-	-									5'	163.49	

Tabla 5.15. Datos obtenidos del estudio conjunto de RMN del compuesto [Rupmet]. Parte alifática del ligante coordinado pdto

$\int \delta_{HI}$	Mul tipli cid ad	δH_i (pp m)	H_i	JH_i (Hz)												C_i	δC_i (ppm)
				G_1 2.93	G_2 1.63	F_1 3.38	F_2 1.83	E_1 3.52	E_2 3.2	G_1' 2.6	G_2' 2.5	F_1' 3.25	F_2' 1.83	E_1' 2.73	E_2' 2		
1	dd	2.93	G_1		13.9							3.6				8	32.92
1	td	1.63	G_2	13.9								4.8					
1	td	3.38	F_1				4.5		11.6							7	25.19
2	t	1.83	F_2					12.5	12.5								
1	t	3.52	E_1			14.5	14.5									6	33.43
1	ddd	3.2	E_2			8.7	15.2	3.3									
1	td	2.6	G_1'	4.6								13.5				8'	29.61
1	td	2.5	G_2'		5.76						13.5						
1	dd	3.25	F_1'										5.73		12.3	7'	25.04
2	t	1.83	F_2'											12.3	12.3		
1	dd	2.73	E_1'										14.5		4.25	6'	28.63
1	td	2	E_2'									15.8	6.23	3.8			

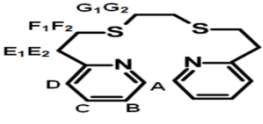
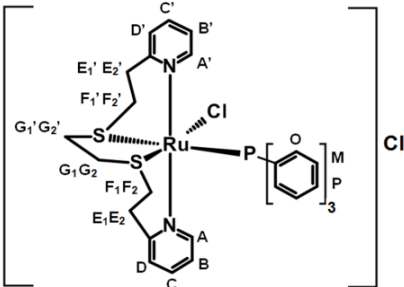
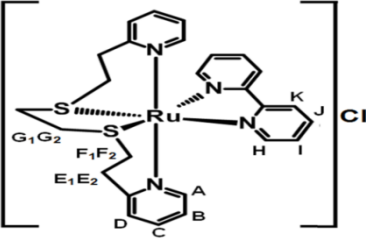
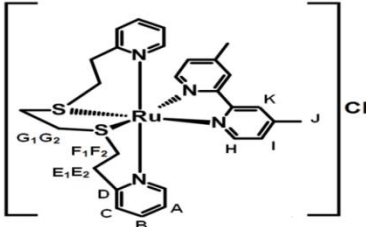
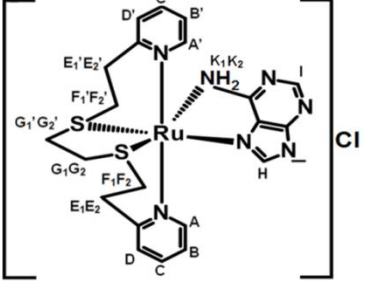
Tabla 5.16. Datos obtenidos del estudio conjunto de RMN del compuesto [Rupmet]. Ligante coordinado metionina

$J_{\delta H_i}$	Multipl cidad	δH_i (ppm)	H_i	JH_i (Hz)						C_i	δC_i (ppm)	
				H_1 5.65	H_2 4.07	I 2.66	J_1 3.38	J_2 2.76	K_1 2			K_2 1.7
1	dd	5.65	H_1		10.8	5.9					-	-
1	dd	4.07	H_2	10.9		6.9						
1	ddd	2.66	I	5.6	6.37		2.22				10	54.52
1	dd	3.38	J_1						8.88	4.18	11	34.90
1	dd	2.76	J_2				10.4					
1	dd	2	K_1							14.8	12	30.91
1	dd	1.7	K_2					3.97	14.0			
3	d	1.9	L								13	13.21
											9	182.47

En las tablas 5.17, 5.18 y 5.19 podemos observar que no hay una correspondencia directa entre las constantes de acoplamiento para los sistemas equivalentes, en otras palabras J_{AB} es diferente de la J_{BA} , lo que nos indica que hace falta considerar que pueden existir más interacciones, en éste caso nos referimos a la interacción espacial que pueden tener los protones.

Tanto los experimentos de RMN de 1H , ^{13}C , como los experimentos de correlaciones homonucleares y heteronucleares se realizaron para los compuestos Rupbipy, Rupdibipy y Rupgua en CD_3OD . Para el compuesto $Ru^{(II)}$ pade sólo se obtuvo el experimento de RMN de 1H en el mismo disolvente. Los espectros de 1H , ^{13}C y en dos dimensiones de cada compuesto se encuentran en el anexo 5. Para comparar y discutir los desplazamientos químicos de cada compuesto, en la tabla 5.17 y 5.18 se presentan los datos espectroscópicos de RMN de 1H y ^{13}C de los compuestos de coordinación y de las materias primas pdto y RuClpP, la asignación de cada señal se realizó en base a su figura correspondiente. Los datos de RMN de las materias primas pdto y RuClpP se obtuvieron del artículo reportado por Ortíz-Frade¹⁰.

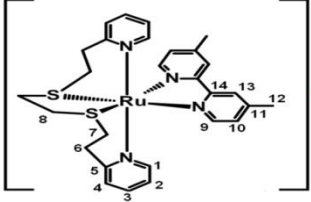
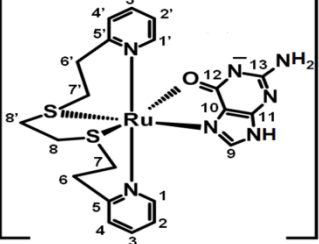
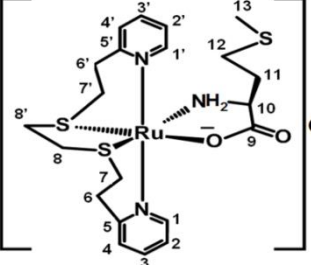
Tabla 5.17. Datos de RMN de ^1H del ligante pdto y de los compuestos RuClpP, Rubipy, Rupdbmipy, Rupade2, Ruggua, Rupmet. (δ/ppm , multiplicidad, (integración), J/Hz).

	<p>$\delta\text{A}=8.48$, dd (1); $\delta\text{B}=7.16$, ddd (1); $\delta\text{C}=7.65$, dd (1); $\delta\text{D}=7.23$, d (1); $\delta\text{E}_1, \text{E}_2=3$, m (2); $\delta\text{F}_1, \text{F}_2=2,9$, m(2); $\delta\text{G}_1, \text{G}_2=2.69$, s(2); $\text{J}_{\text{A-B}}=4.8$; $\text{J}_{\text{A-C}}=0.9$; $\text{J}_{\text{B-C}}=7.5$; $\text{J}_{\text{B-D}}=1.20$; $\text{J}_{\text{D-C}}=7.80$</p>
	<p>$\delta\text{A}=9.86$, dd(1); $\delta\text{B}=7.25$, ddd(1); $\delta\text{C}=7.65$, ddd(1); $\delta\text{D}=6.91$, dd(1); $\delta\text{E}_1, \text{E}_2$; 4.8, td(1), $\delta 3.18$, ddd(1); $\delta\text{F}_1, \text{F}_2=3.5$, td(1), 1.95, dd(1); $\delta\text{G}_1, \text{G}_2=3.05$, dd(1), 1.84, ddd(1); $\delta\text{A}'=8.74$, dd(1); $\delta\text{B}'=6.55$, ddd(1); $\delta\text{C}'=7.59$, ddd(1); $\delta\text{D}'=7.304$, dd(1), $\delta\text{E}'_1, \text{E}'_2=3.32$, ddd(1), 2.5, td(1); $\delta\text{F}'_1, \text{F}'_2=2.82$, ddd(1), 1.95, td(1); $\delta\text{G}'_1, \text{G}'_2=2.74$, dd(1), 1.84, ddd(1), $\delta\text{O}, \text{M}, \text{P}=6.62$, 7.2, 7.5 $\text{J}_{\text{A-B}}=6.29$, $\text{J}_{\text{A-C}}=1.5$, $\text{J}_{\text{B-C}}=7.49$, $\text{J}_{\text{B-D}}=1.5$, $\text{J}_{\text{C-D}}=7.79$, $\text{J}_{\text{E}_1-\text{F}_2}=15.88$, $\text{J}_{\text{E}_1-\text{F}_1}=15.88$, $\text{J}_{\text{E}_1-\text{E}_2}=2.09$, $\text{J}_{\text{E}_2-\text{F}_2}=15.28$, $\text{J}_{\text{E}_2-\text{F}_1}=4.79$, $\text{J}_{\text{F}_1-\text{F}_2}=2.09$, $\text{J}_{\text{G}_1-\text{G}_2}=2.08$, $\text{J}_{\text{G}_1-\text{G}'_2}=4.79$, $\text{J}_{\text{G}_2-\text{G}'_1}=10.19$, $\text{J}_{\text{G}_2-\text{G}'_2}=4.79$, $\text{J}_{\text{G}'_1-\text{G}'_2}=2.08$, $\text{J}_{\text{F}'_1-\text{F}'_2}=4.49$, $\text{J}_{\text{F}'_1-\text{E}'_2}=16.18$, $\text{J}_{\text{F}'_1-\text{E}'_1}=7.49$, $\text{J}_{\text{E}'_2-\text{F}'_2}=14.98$, $\text{J}_{\text{E}'_1-\text{E}'_2}=2.1$, $\text{J}_{\text{F}'_2-\text{E}'_1}=12.59$, $\text{J}_{\text{C}'-\text{A}'}=1.5$, $\text{J}_{\text{C}'-\text{B}'}=7.19$, $\text{J}_{\text{A}'-\text{B}'}=5.69$, $\text{J}_{\text{D}'-\text{B}'}=1.5$, $\text{J}_{\text{D}'-\text{C}'}=7.7$</p>
	<p>$\delta\text{A}=8.73$, dd(1); $\delta\text{B}=7.14$, ddd(1); $\delta\text{C}=7.67$, td(1); $\delta\text{D}=7.26$, dd(1); $\delta\text{E}_1, \text{E}_2=3.34$, td (2); $\delta\text{F}_1, \text{F}_2=3.74$, dt(1), 2.36, dd(1); $\delta\text{G}_1, \text{G}_2=3.19$, d(1), 2.24, d(1); $\delta\text{H}=10.09$, d(1); $\delta\text{I}=7.98$, ddd (1); $\text{J}=8.22$, ddd(1); $\text{K}=8.47$ d(1); $\text{J}_{\text{E}_1-\text{E}_2}=3.3$, $\text{J}_{\text{F}_1-\text{E}_1}=11.47$, $\text{J}_{\text{F}_1-\text{F}_2}=3.87$, $\text{J}_{\text{F}_2-\text{E}_1}=10.94$, $\text{J}_{\text{F}_2-\text{F}_1}=4.67$, $\text{J}_{\text{G}_1-\text{G}_2}=\text{J}_{\text{G}_2-\text{G}_1}=9.9$, $\text{J}_{\text{A-B}}=6.01$, $\text{J}_{\text{A-C}}=1.13$, $\text{J}_{\text{B-A}}=6.1$, $\text{J}_{\text{B-C}}=7.6$, $\text{J}_{\text{B-D}}=1.6$, $\text{J}_{\text{C-A}}=1.49$, $\text{J}_{\text{C-B}}=\text{J}_{\text{C-D}}=7.63$, $\text{J}_{\text{D-C}}=7.75$, $\text{J}_{\text{H-I}}=5.4$, $\text{J}_{\text{I-H}}=\text{J}_{\text{I-J}}=6$, $\text{J}_{\text{I-K}}=1.12$, $\text{J}_{\text{J-H}}=1.20$, $\text{J}_{\text{J-I}}=\text{J}_{\text{J-K}}=8.1$, $\text{J}_{\text{K-J}}=7.83$.</p>
	<p>$\delta\text{A}=8.73$, dd(1); $\delta\text{B}=7.13$, ddd(1); $\delta\text{C}=7.66$, td(1); $\delta\text{D}=7.25$, dd(1); $\delta\text{E}_1, \text{E}_2=3.34$, td(2); $\delta\text{F}_1, \text{F}_2=3.7$, dt(1), 2.29, dd(1); $\delta\text{G}_1, \text{G}_2=3.18$, d(1), 2.2, d(1); $\delta\text{H}=9.881$, d(1); $\delta\text{I}=7.82$, ddd (1); $\delta\text{J}=2.6$, s(3); $\delta\text{K}=8.37$, s (1); $\text{J}_{\text{E}_1-\text{E}_2}=3.3$, $\text{J}_{\text{F}_1-\text{E}_1}=11.05$, $\text{J}_{\text{F}_1-\text{F}_2}=4.26$, $\text{J}_{\text{F}_2-\text{E}_1}=10.9$, $\text{J}_{\text{F}_2-\text{F}_1}=4.7$, $\text{J}_{\text{G}_1-\text{G}_2}=\text{J}_{\text{G}_2-\text{G}_1}=9.9$, $\text{J}_{\text{A-B}}=6$, $\text{J}_{\text{A-C}}=1.3$, $\text{J}_{\text{B-A}}=6.1$, $\text{J}_{\text{B-C}}=7.6$, $\text{J}_{\text{B-D}}=1.6$, $\text{J}_{\text{C-A}}=1.6$, $\text{J}_{\text{C-B}}=\text{J}_{\text{C-D}}=7.6$, $\text{J}_{\text{D-C}}=7.8$, $\text{J}_{\text{H-I}}=5.84$, $\text{J}_{\text{I-H}}=5.9$, $\text{J}_{\text{I-K}}=0.6$, $\text{J}_{\text{I-J}}=1.8$</p>
	<p>$\delta\text{A}=9.02$, $\delta\text{B}=7.18$, $\delta\text{C}=7.75$, $\delta\text{D}=7.43$, $\delta\text{E}_1=3.56$, $\delta\text{E}_2=3.56$, $\delta\text{F}_1=2.85$, $\delta\text{F}_2=1.65$, $\delta\text{G}_1=2.93$, $\delta\text{G}_2=1.5$, $\delta\text{A}'=8.92$, $\delta\text{B}'=7.03$, $\delta\text{C}'=7.56$, $\delta\text{D}'=7.13$, $\delta\text{E}'_1=2.73$, $\delta\text{E}'_2=1.8$, $\delta\text{F}'_1=3.25$, $\delta\text{F}'_2=1.65$, $\delta\text{G}'_1=2.6$, $\delta\text{G}'_2=2.5$, $\delta\text{H}=8.1$, $\delta\text{I}=8.08$, $\delta\text{K}_1, \text{K}_2=6.86$</p>

	$\delta A=9.15$, $\delta B=7.61$, $\delta C=8.8$, $\delta D=7.55$, $\delta E_1=3.57$, $\delta E_2=3.15$, $\delta F_1=3.48$, $\delta F_2=1.82$, $\delta G_1=3.03$, $\delta G_2=1.5$, $\delta A'=9.02$, $\delta B'=7.46$, $\delta C'=7.66$, $\delta D'=7.16$, $\delta E_1'=2.90$, $\delta E_2'=1.93$, $\delta F_1'=3.38$, $\delta F_2'=1.68$, $\delta G_1'=2.79$, $\delta G_2'=2.59$, $\delta H=7.64$, $\delta K_1, K_2=7.18$, δI =intercambio D, aprox. 12.8.
	$\delta A=9.19$, d(1); $\delta B=7.40$, td(1); $\delta C=7.81$, td(1); $\delta D=7.38$, dd(1); $\delta E_1, E_2$; 3.52, t(1), 3.2, ddd(1); $\delta F_1, F_2=3.38$, td(1), 1.83, t(2); $\delta G_1, G_2=2.93$, dd(1), 1.63, ddd(1); $\delta A'=9.11$, dd(1); $\delta B'=7.36$, td(1); $\delta C'=7.77$, td(1); $\delta D'=7.34$, dd(1), $\delta E_1', E_2'=2.73$, dd(1), 2, td(1); $\delta F_1', F_2'=3.25$, dd(1), 1.83, t(2); $\delta G_1', G_2'=2.6$, td(1), 2.5, td(1); $J_{A-B}=5.8$, $J_{C-D}=J_{C-B}=7.6$, $J_{C-A}=1.4$, $J_{E_1-F_1}=14.5$, $J_{E_1-F_2}=14.5$, $J_{E_2-F_1}=8.7$, $J_{E_2-F_2}=15.2$, $J_{E_2-E_1}=3.3$, $J_{F_1-F_2}=4.5$, $J_{F_1-E_2}=11.6$, $J_{F_2-E_1}=12.5$, $J_{F_2-E_2}=12.5$, $J_{G_1-G_2}=J_{G_2-G_1}=13.9$, $J_{G_1-G_1'}=3.6$, $J_{G_2-G_2'}=4.8$, $J_{E_1'-F_2'}=14.5$, $J_{E_1'-E_2'}=4.25$, $J_{E_2'-F_1'}=15.8$, $J_{E_2'-F_1'}=6.23$, $J_{E_2'-E_1'}=3.8$, $J_{F_1'-F_2'}=5.73$, $J_{F_1'-E_2'}=12.3$, $J_{F_2'-E_1'}=12.3$, $J_{F_2'-E_2'}=12.3$, $J_{G_1'-G_2'}=J_{G_2'-G_1'}=13.5$, $J_{G_1'-G_1}=4.6$, $J_{G_2'-G_2}=5.76$, $J_{H_1-H_2}=10.8$, $J_{H_1-I}=5.9$, $J_{H_2-H_1}=10.09$, $J_{H_2-I}=6.9$, $J_{I-H_1}=5.6$, $J_{I-H_2}=6.37$, $J_{I-J_1}=2.2$, $J_{J_1-K_1}=8.88$, $J_{J_1-K_1}=4.18$, $J_{J_2-J_1}=10.4$, $J_{K_1-K_2}=14.8$, $J_{K_2-J_2}=3.97$, $J_{K_2-K_1}=14$, $J_{A'-B'}=6.32$, $J_{A'-C'}=1.46$, $J_{C'-D'}=J_{C'-B'}=7.6$, $J_{C'-A'}=1.57$.

Tabla 5.18. Datos de RMN de ^{13}C del ligante pdto y de los compuestos RuClipP, Rupbipy, Rupdbipy, Rupgua, Rupmet. (δ/ppm).

	$\delta C_1=149.14$, $\delta C_2=121.22$, $\delta C_3=136.21$, $\delta C_4=123.04$, $\delta C_5=160.04$, $\delta C_6=37.97$, $\delta C_7=30.90$, $\delta C_8=31.67$
	$\delta C_1=160$, $\delta C_2=122$, $\delta C_3=138$, $\delta C_4=127$, $\delta C_6=35$, $\delta C_7=27.3$, $\delta C_8=37.5$, $\delta C_1'=157$, $\delta C_2'=123$, $\delta C_3'=129$, $\delta C_4'=126$, $\delta C_6'=36.3$, $\delta C_7'=26.4$, $\delta C_8'=30$
	$\delta C_1=153.57$, $\delta C_2=123.59$, $\delta C_3=138.5$, $\delta C_4=127.29$, $\delta C_5=163.86$, $\delta C_6=34.47$, $\delta C_7=26.45$, $\delta C_8=31.52$, $\delta C_9=156.78$, $\delta C_{10}=139.47$, $\delta C_{11}=128.24$, $\delta C_{12}=123.96$, $\delta C_{13}=157.76$.

	<p>$\delta C1=153.71$, $\delta C2=123.48$, $\delta C3=138.34$, $\delta C4=127.17$, $\delta C5=163.87$, $\delta C6=34.23$, $\delta C7=26.36$, $\delta C8=31.43$, $\delta C9=156.13$, $\delta C10=128.92$, $\delta C11=152.41$, $\delta C12=19.45$, $\delta C13=124.6$, $\delta C14=157.29$</p>
	<p>Las señales se ensancharon por lo que la asignación de los carbonos en éste compuesto no fue posible.</p>
	<p>$\delta C1=155.3$, $\delta C2=126.28$, $\delta C3=137.69$, $\delta C4=123.64$, $\delta C5=165.39$, $\delta C6=33.43$, $\delta C7=25.19$, $\delta C8=32.92$, $\delta C1'=155.21$, $\delta C2'=125.64$, $\delta C3'=137.25$, $\delta C4'=122.8$, $\delta C5'=163.49$, $\delta C6'=28.63$, $\delta C7'=25.04$, $\delta C8'=29.61$, $\delta C9=182.47$, $\delta C10=54.52$, $\delta C11=34.90$, $\delta C12=30.91$, $\delta C13=13.21$</p>

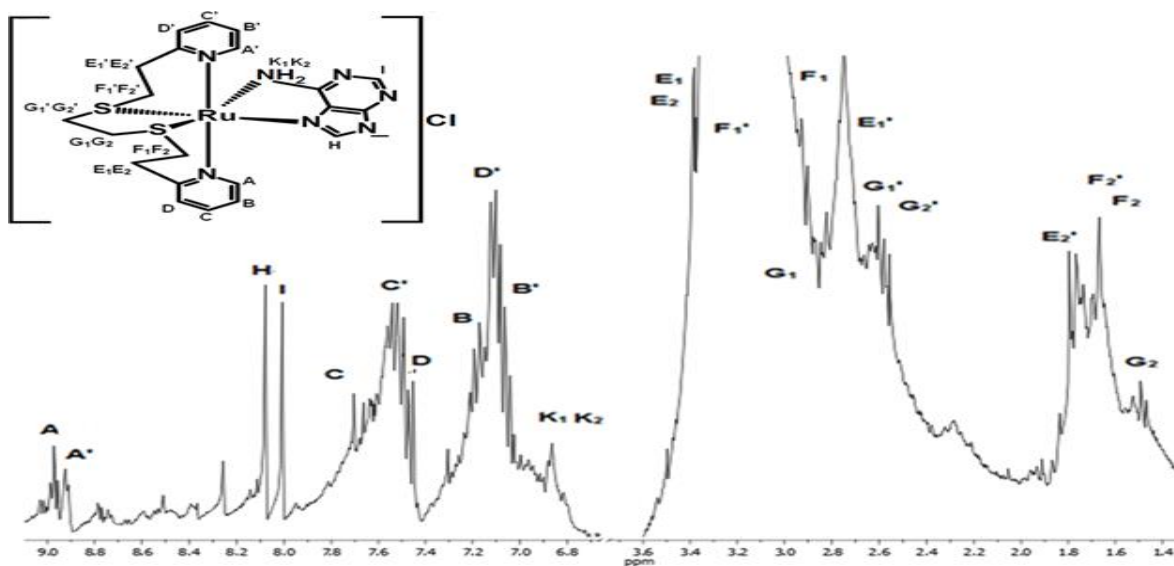


Figura 5.22. Espectro de ^1H RMN del compuesto $[\text{Ru}^{(\text{III})}(\text{pdto})(\text{ade})]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en CD_3OD

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{Ru}^{(\text{II})}\text{pade}$ ($[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{ade})]\text{Cl}$) (figura 5.22) se observan señales muy anchas lo que nos hizo pensar en primera instancia que el compuesto estaba contaminado por materia prima RuClpP , se compararon los espectros de materia prima y producto y no se observaron señales asociadas a la materia prima RuClpP , por lo que pensamos que este compuesto está contaminado por $\text{Ru}^{(\text{III})}\text{pade}$ ($[\text{Ru}^{(\text{III})}(\text{pdto})(\text{ade})]\text{Cl}_2$) que es paramagnético y de color verde (figura 5.23).

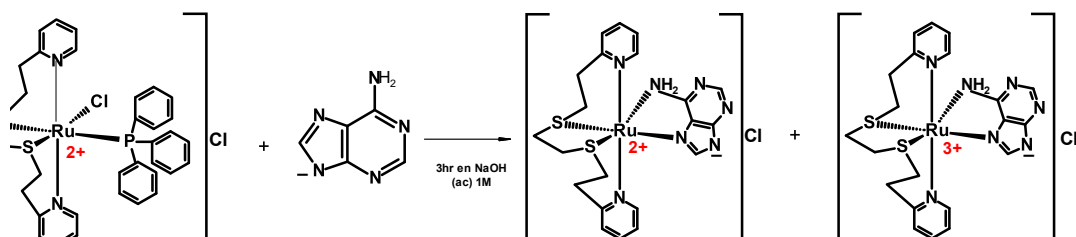


Figura 5.23. Esquema que muestra la obtención del compuesto $[\text{Ru}^{(\text{III})}(\text{ade})(\text{pdto})]\text{Cl}_2$

Propongo que para obtener el compuesto $\text{Ru}^{(\text{III})}\text{pade}$ se realice la síntesis a un pH menor que la síntesis en la que se obtuvo en esta tesis, pues así el producto mayoritario será éste compuesto, por lo que probablemente en RMN se observen señales mejor definidas, otra propuesta sería que en la purificación se utilicen disolventes que separen más las fases en la columna cromatográfica para obtener mayor pureza en las fracciones obtenidas.

Para el compuesto Rupgua se observó el mismo comportamiento que en el compuesto $\text{Ru}^{(\text{II})}\text{pade}$, donde se observan señales muy anchas (figura 5.24), se obtuvieron los espectros de RMN de ^{13}C y HSQC del compuesto Rupgua, en el espectro de RMN de ^{13}C (anexo 5) también se observaron señales anchas, y en el experimento HSQC casi no se observaron señales, éstos resultados se justifican con el hecho de que el rutenio se está oxidando del estado 2+ al 3+ en disolución, por lo que el compuesto se vuelve paramagnético y las señales en RMN se empiezan a ensanchar⁴².

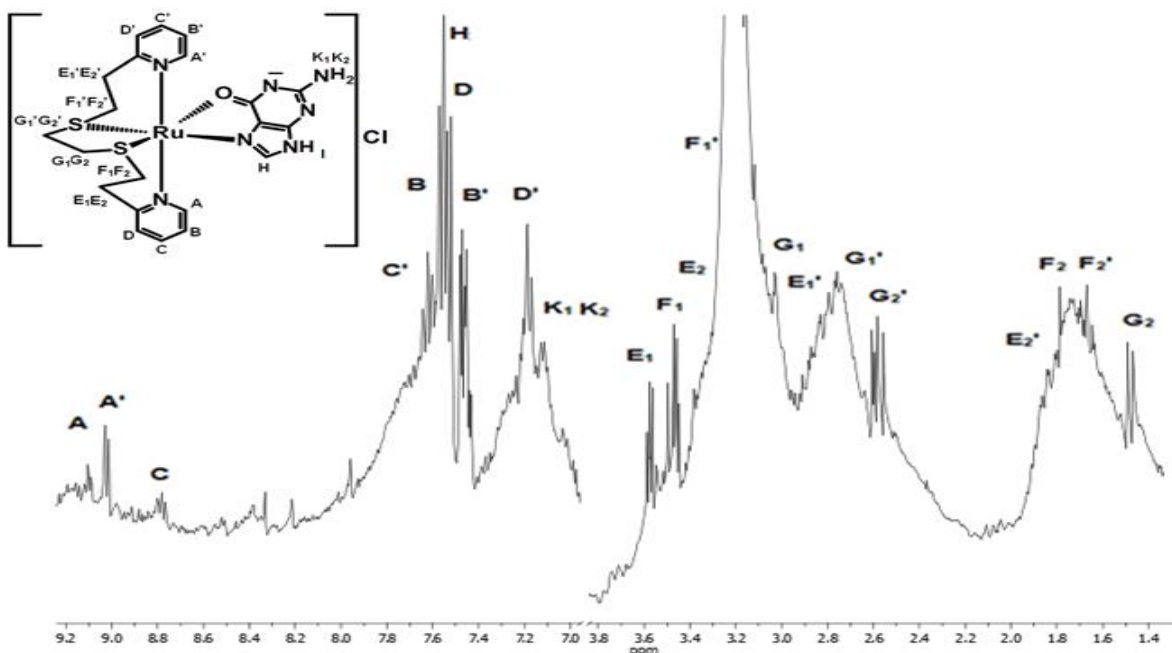


Figura 5.24. Espectro de 1H RMN del compuesto $[Ru(pdto)(guanina)]Cl \cdot 5MeOH \cdot 2CH_2Cl_2$ en CD_3OD .

Los desplazamientos de protón de los compuestos $Ru^{(II)}$ pade y Rupgua que se indican en la tabla 5.20 se obtuvieron comparando los espectros de RMN de 1H de éstos compuestos con los espectros de RMN 1H de los compuestos $RuClpP$, $Rupmet$ y de los ligantes adenina y guanina.

Ahora analizaremos los desplazamientos químicos de los protones del ligante pdto que se encuentran más cerca de los átomos de S y N que forman el enlace de coordinación con el Rutenio en cada compuesto (tabla 5.17), debido a que estos protones sufren un mayor efecto de desprotección por la densidad electrónica que indirectamente les quita el ión metálico, en comparación con los protones del ligante libre.

Los protones A y A' de los anillos piridínicos del pdto tanto en su forma libre como coordinada, son los que se encuentran más desplazados a campo bajo, su alta desprotección se debe a que se encuentran al lado del nitrógeno que es un átomo donador perteneciente a un anillo aromático.

Tabla 5.19. Desplazamientos químicos de RMN de ¹H del ligante pdto en su forma libre y coordinada*			
Compuesto	$\delta_{H_{A,A'}}$	$\delta_{H_{G,G'}}$	$\delta_{H_{F,F'}}$
Pdto	8.48	2.69	2.9
RuClpP	9.86, 8.74	3.05, 1.84 2.74, 1.84	3.5, 1.95 2.82, 1.95
Rupbipy	8.73	3.19, 2.24	3.74, 2.36
Rupdmbipy	8.73	3.18, 2.2	3.7, 2.29
Ru ^(III) pade	9.02, 8.92	2.93, 1.5 2.6, 2.5	2.85, 1.65 3.25, 1.65
Rupgua	9.15, 9.02	3.03, 1.5 2.79, 2.59	3.48, 1.82 3.38, 1.68
Rupmet	9.19, 9.11	2.93, 1.63 2.6, 2.5	3.38, 1.83 3.25, 1.83

*Solo se muestran los desplazamientos químicos de los protones del pdto que se encuentran más cercanos a los enlaces de coordinación con el ión metálico.

Como podemos observar en la tabla 5.19 los protones A de los compuestos Rupbipy y Rupdmbipy se encuentran desplazados a campos más altos que los protones A de los compuestos asimétricos RuClpP, Ru^(III)pade, Rupgua y Rupmet, esto concuerda con los resultados obtenidos en la espectroscopia UV-Vis donde se observó que al aumentar el pKa del ligante bidentado aumentaba su retrodonación con el centro metálico dejando una menor densidad electrónica disponible para la retrodonación entre los anillos piridínicos del pdto y el centro metálico y por lo tanto provocando una mayor desprotección de los anillos piridínicos del pdto.

Los protones G, G' y F, F', como ya se mencionó en este capítulo son diastereotópicos por lo que se encuentran en diferente arreglo estereoquímico en cada compuesto de coordinación, se observa que de los protones de los metilenos unidos a los átomos de azufre, los protones G y F se desplazan a campo alto, y los protones G' y F', se desplazan a campo bajo con respecto a los protones del ligante libre. La protección de los protones G' y F' se origina porque debido a su posición espacial, las nubes electrónicas de los orbitales d del rutenio, les confieren densidad electrónica.

Los cambios más significativos en los valores de desplazamiento químico de ^{13}C para el pdto coordinado con respecto a su forma libre, al igual que en RMN de ^1H , se observan en los carbonos más cercanos a los enlaces de coordinación, estos datos se indican en la tabla 5.20

Tabla 5.20. Desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C del ligante pdto en su forma libre y coordinada*			
Compuesto	$\delta\text{C}_{1,1'}$	$\delta\text{C}_{7,7'}$	$\delta\text{C}_{8,8'}$
pdto	149.4	30.9	31.67
RuClpP	160, 157	27.3, 26.4	37.5, 30
Rupbipy	153.57	26.45	31.52
Rupdmbipy	153.71	26.36	31.43
Rupmet	155.3, 155.21	25.19, 25.04	32.92, 29.61

*Solo se muestran los desplazamientos químicos de los protones del pdto que se encuentran más cercanos a los enlaces de coordinación con el ión metálico.

Los carbonos C1 y C1' en todos los compuestos mostrados en la tabla 5.18 se desplazan a campo más bajo con respecto al carbono C1 del ligante pdto, los carbonos 7 y 7' se desplazan a campos más altos con respecto al ligante libre, esto es debido a que el carácter aceptor π del ligante pdto coordinado incrementa la densidad electrónica de estos átomos. Por último y no menos importante, los carbonos 8 y 8' de los compuestos Rupbipy y Rupdmbipy están desplazados a campos más altos con respecto al ligante libre pdto debido a la deslocalización de densidad electrónica en estos sistemas por sus orbitales π . Los carbonos 8 y 8' de los compuestos RupClpP y Rupmet se encuentran desplazados a campos más bajos con respecto al ligante pdto.

En los ligantes bidentados coordinados también se observan los cambios de desplazamientos químicos más significativos en los átomos que están más cerca del enlace de coordinación con respecto a los ligantes bidentados libres.

5.1.9 Difracción de rayos X

5.1.9.1 Estructuras de Rayos x de los compuestos $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{bipy})]^{2+}$ y $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{dmbipy})]^{2+}$.

Se logró obtener monocristales de los compuestos Rupbipy y Rupdmbipy, mediante el procedimiento descrito en el apartado de rayos X en el capítulo 4.

Tabla 5.21. Datos cristalográficos de los compuestos Rupbipy y Rupdmbipy		
Datos cristalográficos	Rupbipy	Rupdmbipy
Fórmula empírica	$\text{C}_{28} \text{H}_{38} \text{Cl}_2 \text{N}_4 \text{O}_3 \text{Ru S}_2$	$\text{C}_{30} \text{H}_{42} \text{Cl}_2 \text{N}_4 \text{O}_3 \text{Ru S}_2$
Peso molecular	714.71	742.77
Temperatura	130(2) K	130(2) K
Longitud de onda	1.54180 Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	C 2/c	P-1
Parámetros de celda	a = 20.1391(5) Å $\alpha = 90^\circ$. b = 13.6053(3) Å $\beta = 104.113(2)$. c = 11.5222(3) Å $\gamma = 90^\circ$.	a = 10.4154(8) Å $\alpha = 87.934(4)^\circ$. b = 11.7427(6) Å $\beta = 71.818(6)^\circ$. c = 14.0070(8) Å $\gamma = 89.195(5)^\circ$.
Volumen	3061.77(13) Å ³	1626.52(18) Å ³
Z	4	2
Densidad (calculada)	1.550 Mg/m ³	1.517 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	7.325 mm ⁻¹	0.812 mm ⁻¹
Dimensión del cristal	0.33x 0.1382 x 0.1019 mm ³	0.5818 x 0.4333 x 0.2173 mm ³
Reflexiones colectadas	9799	12642
Reflexiones independientes	2792 [R(int) = 0.0239]	6414 [R(int) = 0.0302]
GOOF en F ²	1.079	1.074
R índices finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0241, wR2 = 0.0618	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0832
R índices (todos los datos)	R1 = 0.0259, wR2 = 0.0628	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0876

El compuesto [Ru(pdto)(2,2'-bipiridina)]Cl₂•2CH₃OH•H₂O (Rupbipy), cristaliza en el sistema monoclinico en el grupo espacial C 2/c. El compuesto [Ru(pdto)(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)]Cl₂•2CH₃OH•H₂O (Rupdmbipy), cristaliza en el sistema triclinico en el grupo espacial P-1. Los datos cristalográficos así como las distancias y ángulos de enlace seleccionados para estos compuestos se presentan en las tablas 5.21, 5.22 y 5.23.

Tabla 5.22. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionadas de [Rupbipy]

S(1)-Ru(1)	2.3260(5)	N(2)-Ru(1)-S(1)	173.89(5)
Ru(1)-N(2)	2.1082(18)	N(2)#1-Ru(1)-S(1)	97.95(5)
Ru(1)-N(1)	2.1390(19)	N(2)-Ru(1)-S(1)#1	97.95(5)
N(2)-Ru(1)-N#(2)	77.17(10)	N(2)#1-Ru(1)-S(1)#1	173.89(5)
N(2)-Ru(1)-N(1)	91.19(7)	S(1)-Ru(1)-S(1)#1	87.15(3)
N(2)#1-Ru(1)-N(1)	92.67(7)		
N(2)-Ru(1)-N(1)#1	92.67(7)		
N(2)#1-Ru(1)-N(1)#1	91.19(7)		
N(1)-Ru(1)-N(1)#1	175.07(10)		

Transformaciones de simetría para generar los átomos equivalentes: #1 -x,y,-z+1/2

Tabla 5.23. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionadas de [Rupdmbipy]

S(1)-Ru(1)	2.3108(7)	N(4)-Ru(1)-N(3)	177.77(9)
S(2)-Ru(1)	2.3232(7)	N(2)-Ru(1)-S(1)	97.05(7)
Ru(1)-N(1)	2.113(2)	N(1)-Ru(1)-S(1)	172.05(6)
Ru(1)-N(2)	2.113(2)	N(4)-Ru(1)-S(1)	86.05(7)
Ru(1)-N(3)	2,145(2)	N(3)-Ru(1)-S(1)	93.58(7)
Ru(1)-N(4)	2.122(2)	N(2)-Ru(1)-S(2)	175.51(6)
N(2)-Ru(1)-N(1)	77.09(9)	N(1)-Ru(1)-S(2)	98.81(7)
N(2)-Ru(1)-N(4)	89.20(9)	N(4)-Ru(1)-S(2)	92.55(7)
N(1)-Ru(1)-N(4)	88.47(9)	N(3)-Ru(1)-S(2)	85.23(6)
N(2)-Ru(1)-N(3)	93.03(9)	S(1)-Ru(1)-S(2)	87.20(3)
N(1)-Ru(1)-N(3)	92.11(9)		

En la figura 5.25 se presenta el diagrama ORTEP del compuesto Rupbipy. El compuesto presenta una geometría octaédrica distorsionada en torno al átomo de Ru(II) con los azufres de las cadenas etilénicas del pdto [S(1)-Ru(1)-S(1)#1, 87.15(3)] y los nitrógenos del ligante 2,2'-bipiridina [N(2)Ru(1)-N#(2), 77.17(10)] en posición cis. Mientras que los nitrógenos de los anillos piridínicos del ligante pdto [N(1)-Ru(1)-N(1)#1, 175.07(10)] se coordinan en posición trans. En la figura

x, sólo se observa un anión cloruro como contraión, en realidad son dos, pero la simetría de la celda no permite ver en la imagen a los dos aniones. Como moléculas de hidratación se encontraron 2 moléculas de metanol y una molécula de agua.

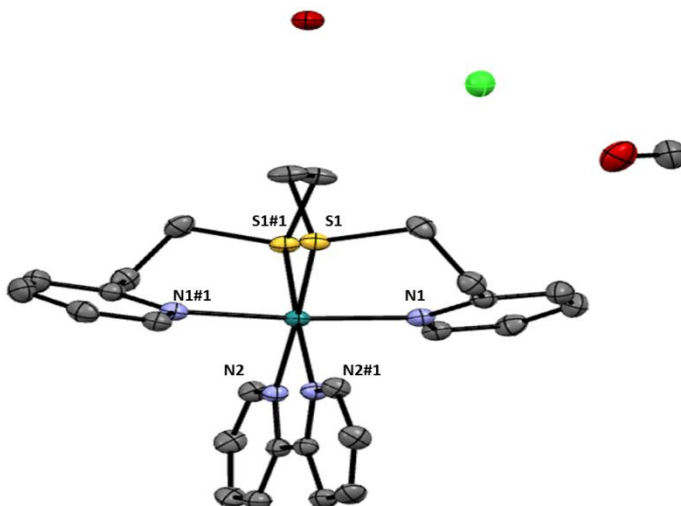


Figura 5.25. Diagrama ORTEP mostrando la estructura molecular del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(2,2'\text{-bipiridina})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, para observar la estructura con más claridad, se omiten los hidrógenos de la imagen

Los ángulos $[\text{N}(2)\#1\text{-Ru}(1)\text{-N}(1)\#1, 91.19(7)]$, $[\text{N}(2)\text{-Ru}(1)\text{-N}(1)\#1, 92.67(7)]$, $[\text{N}(2)\#1\text{-Ru}(1)\text{-N}(1), 92.67(7)]$ y $[\text{N}(2)\text{-Ru}(1)\text{-N}(1), 91.19(7)]$ presentan desviaciones de 1.19° y 2.67° y los ángulos $[\text{N}(1)\text{-Ru}(1)\text{-N}(1)\#1, 175.07(10)]$, $[\text{N}(2)\text{-Ru}(1)\text{-S}(1), 173.89(5)]$ presentan desviaciones de 4.93° y 6.11° con respecto a una geometría octaédrica regular.

En la figura 5.26 se presenta el diagrama ORTEP de la estructura química del compuesto Rupdmbipy, la cual también presenta una geometría octaédrica distorsionada en torno al Ru(II) (ver tabla). Los átomos de nitrógeno del ligante pdto $[\text{N}(4)\text{-Ru}(1)\text{-N}(3), 177.77(9)]$ tienen un arreglo trans, los dos átomos de azufre del pdto $[\text{S}(1)\text{-Ru}(1)\text{-S}(2), 87.20(3)]$ ocupan la posición cis, y los dos átomos de nitrógeno de la dimina $[\text{N}(2)\text{-Ru}(1)\text{-N}(1), 77.09(9)]$, ocupan las dos posiciones cis restantes. Como contraiones se encontraron dos moléculas de cloro que no forman parte de la esfera de coordinación, como moléculas de hidratación se encontraron 2 moléculas de metanol y una de agua.

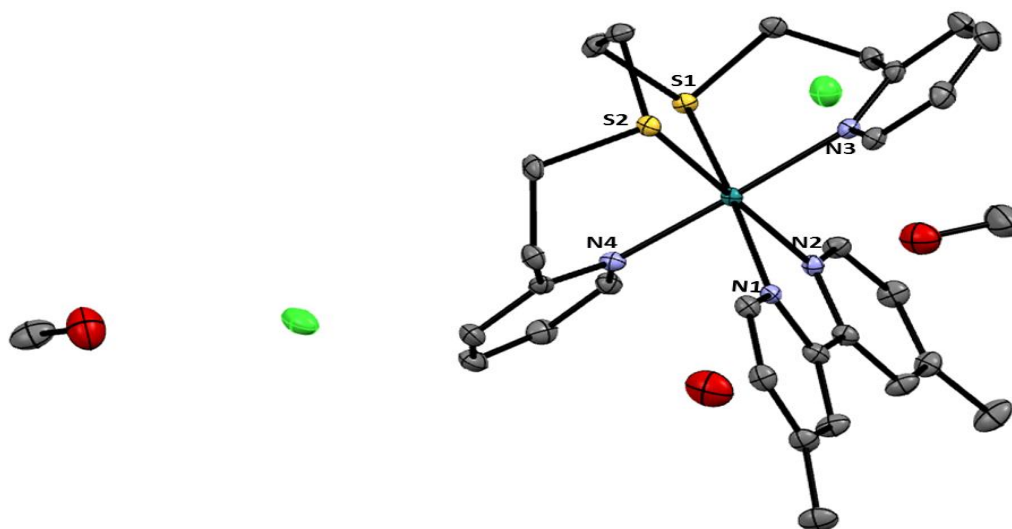


Figura 5.26. Diagrama ORTEP mostrando la estructura molecular del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(4,4'\text{-dimetil-2,2'}\text{-bipiridina})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, para observar la estructura con más claridad, se omiten los hidrógenos de la imagen.

Los ángulos $[\text{N}(2)\text{-Ru}(1)\text{-N}(4)$, $89.20(9)$], $[\text{N}(1)\text{-Ru}(1)\text{-N}(4)$, $88.47(9)$], $[\text{N}(2)\text{-Ru}(1)\text{-N}(3)$, $93.03(9)$] y $[\text{N}(1)\text{-Ru}(1)\text{-N}(3)$, $92.11(9)$], tienen desviaciones entre 1° y 3° con respecto a 90° , los ángulos $[\text{N}(1)\text{-Ru}(1)\text{-S}(1)$, $172.05(6)$], $[\text{N}(2)\text{-Ru}(1)\text{-S}(2)$, $175.51(6)$] y $[\text{N}(4)\text{-Ru}(1)\text{-N}(3)$, $177.77(9)$], tienen desviaciones entre 3° y 8° con respecto a 180° , por lo que podemos decir que la geometría octaédrica está distorsionada. Las desviaciones observadas en este compuesto son ligeramente mayores a las observadas en la estructura de rayos x del compuesto Rupbipy, esto puede deberse a que los metilos de la diimina en el compuesto Rupdmbipy provocan un mayor efecto estérico en el octaédro dando lugar a distorsiones mayores.

En los compuestos Rupbipy y Rupdmbipy, la presencia de anillos quelatos generados por los ligandos pdto y diiminas sugieren la presencia de centros quirales que generan imágenes especulares no superponibles⁴⁸ (enantiómeros), este hecho se comprueba con las celdas unitarias de cada compuesto mostradas en la figura 5.27.

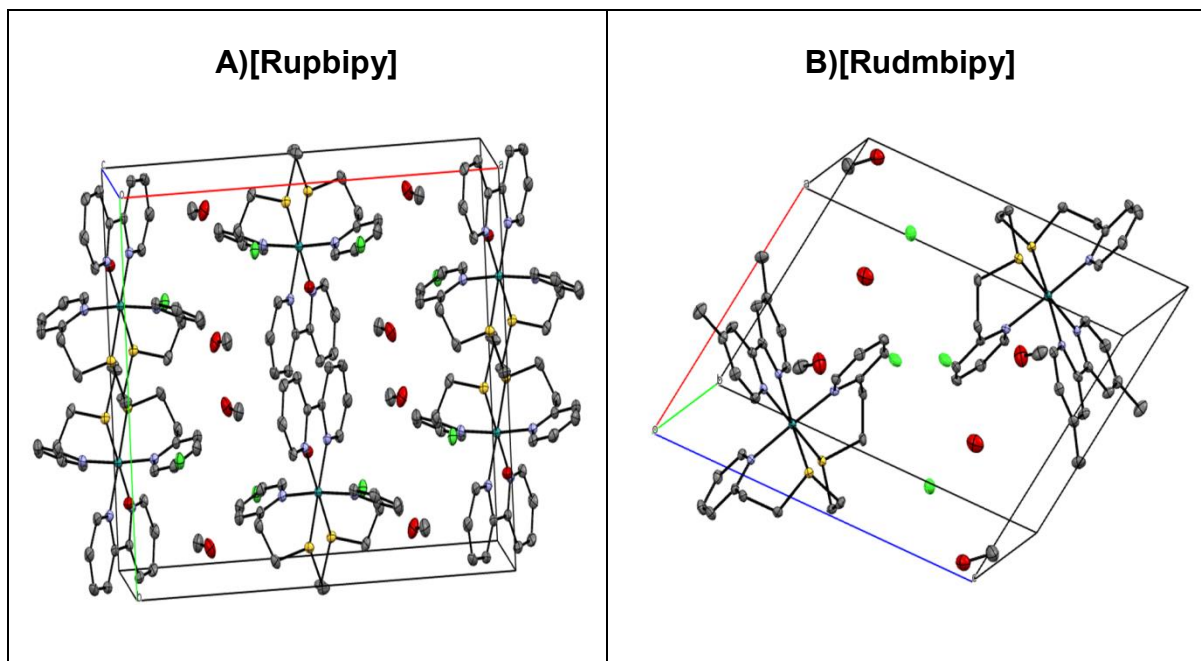


Figura 5.27. A) Celda unitaria del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{bipy})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, B) Celda unitaria del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{dmbipy})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en cada caso se muestra la mezcla racémica con una probabilidad del 50%.

En la figura 5.27.A. podemos observar que por celda unitaria se encuentran 4 unidades de $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{bipy})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, y en la figura 5.27.B. sólo se observan 2 unidades del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{dmbipy})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ por celda unitaria, la única diferencia entre estos dos compuestos es el ligante bidentado bipyridínico, ya que en el compuesto Rupbipy, el ligante bipyridínico no tiene metilos y en el compuesto Rupdmbipy si los tiene, estos metilos no permiten que el empaquetamiento sea tan compacto en el compuesto Rupdmbipy ocasionando además que las moléculas de hidratación y el ión cloruro tengan interacciones intermoleculares muy diferentes a las encontradas en el compuesto Rupbipy, éstas interacciones se discutirán en los siguientes párrafos.

La forma de empaquetamiento de un compuesto, se puede explicar por interacciones intermoleculares de corto y de largo alcance como por ejemplo puentes de hidrógeno, interacciones π - π , C-H- π , etc.

Se obtuvieron mediante el programa Mercury las interacciones intermoleculares de corto alcance (entre 2 y 3.5 Å) de los arreglos cristalinos de los compuestos

Rupbipy y Rupdmbipy, para entender que interacciones le dan estabilidad al arreglo molecular de cada compuesto.

Para el compuesto Rupbipy se encontraron interacciones por puente de hidrógeno (Calif)-H \cdots Cl \cdots H-O-H \cdots Cl \cdots H-(Calif), donde la distancia Cl \cdots H-(Calif) es 2.684 Å y la distancia Cl \cdots O-H es 2.404Å, bipyCar-H \cdots O \cdots H-Carbipy (2.317Å), bipyCar-H \cdots O-H-CH₃ (2.644Å), también se encontraron interacciones C-H las cuales son: HO-CH₂-H \cdots Carbipy (2.807 y 2.898), Carpir \cdots H-CH₂-OH(2.884Å), Carpir-H \cdots Cl (2.664 Å). Con lo anterior podemos decir que tenemos un arreglo de interacciones intermoleculares muy simétrico ya que los 2 iones cloruro y las dos moléculas de MeOH tienen el mismo tipo de interacción molecular (figura 5.28.A.), en general podemos decir que los puentes de hidrógeno formados entre las moléculas de hidratación con los iones cloruro y la molécula Rupbipy, son los que le dan la estabilidad al arreglo cristalino encontrado para este compuesto (figura 5.29 A).

Para el compuesto Rupdmbipy, también se encontraron interacciones por puente de hidrógeno: (Carpir)-CH₂-H \cdots O-H-CH₃ (2.527 Å), (Carbipy)-H \cdots O-H \cdots Cl (2.422 y 2.358 Å), H-O-H \cdots Cl \cdots H-(Carbipy) (2.337 y 2.790 Å), CH₃-H-O \cdots H-(Carbipy) (2.635 Å), CH₃-H-O \cdots H-(Carpir) (2.485 Å), (Carbipy)-H \cdots H-O-CH₃ (2.369 Å), (Carbipy)-H \cdots O-H-CH₃ (2.328 Å), CH₃-H-O \cdots H-CH₂-OH (2.574 Å), S-CH₂ \cdots H-CH₂-OH (2.204 Å), S-CH \cdots Cl (2.757 Å, 2.707 Å), (Carbipy)-H \cdots Cl (2.849 Å), CH₂pdto \cdots Cl (2.739 y 2.717 Å), se encontraron interacciones C-H: (Car)-H \cdots CH₃-OH (2.876 Å), (Carbipy) \cdots H-CH₂-OH (2.854 Å), (Carpir) \cdots H-O-CH₃ (2.365 Å), (Carpir)-H \cdots CH₂pdto (2.809 Å), S-H₂-C \cdots H-CH₂-OH (2.882 Å), S-H₂-C \cdots H-(Carpir) (2.809 Å), e interacciones C-C: (Carbipy) \cdots CH₃-OH (3.342 Å), (Carpir) \cdots (Carpir) (3.393, 3.242, 3.393 Å). Con las interacciones intermoleculares encontradas para éste compuesto, podemos decir que el arreglo intermolecular es menos simétrico ya que en este caso se encuentran distintas interacciones moleculares para cada ión cloruro y cada molécula de hidratación, además también se observaron interacciones entre moléculas de Rupdmbipy. En resumen los metilos del ligante diimínico en el compuesto Rupdmbipy, ocasionan que las interacciones de las moléculas de hidratación y los iones cloruro tengan un arreglo menos simétrico

(Figura 5.28.B.) originando un mayor número de interacciones moleculares que en el compuesto Rubipy. Las interacciones por puente de hidrógeno, C-H y C-C son las encargadas de darle estabilidad al arreglo cristalino de éste compuesto, en la figura 5.29B se muestra el arreglo molecular espacial como resultado de las interacciones intermoleculares.

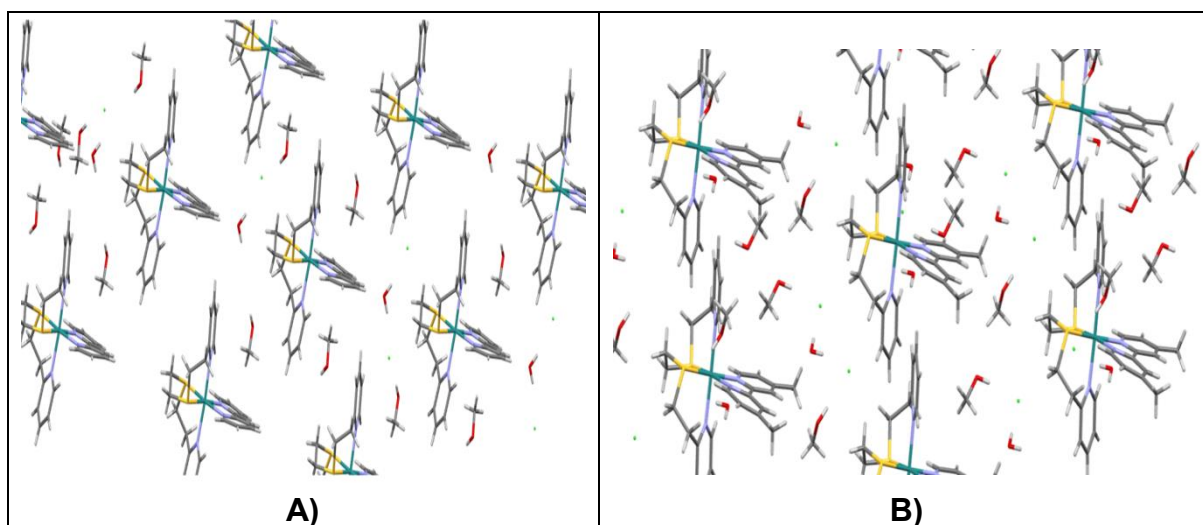


Figura 5.28. Esquema que muestra el patrón de empaquetamiento que van formando las interacciones intermoleculares en los compuestos Rubipy (A) y Rupdbmpipy (B).

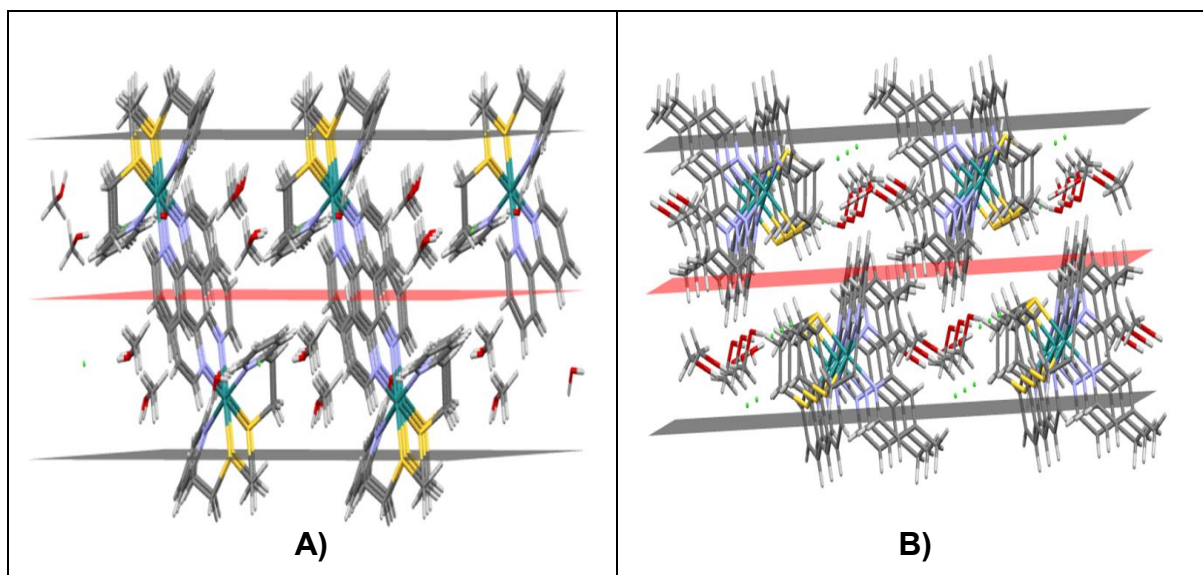


Fig 5.29. Esquema que muestra el empaquetamiento espacial de las unidades moleculares de Rubipy (A) y Rupdbmpipy (B) como resultado de las interacciones intermoleculares.

5.1.9.3 Análisis comparativo de monocristales.

Con el fin de conocer un poco más acerca del ambiente de coordinación que proporcionan los ligantes bidentados al sistema Ru-pdto en cada compuesto, se compararon las distancias y ángulos de enlace de los compuestos Rupbipy y Rupdmbipy con los compuestos de coordinación [Ru(pdto)(1,10fenantrolina)Cl₂] y [Ru(pdto)(3,4,7,8-tetrametil-1,10fenantrolina)Cl₂] con claves **Rupfen** y **Rup3fen** respectivamente ya reportados por Ortíz Frade¹⁰ en el 2004..

En la tabla 5.24 se conjuntó la información (ángulos y distancias de enlace, grupo espacial y pKa, ^aMLCT, ^bMLCT y δC₁) que nos permite hacer un análisis comparativo entre los diferentes compuestos.

Tabla 5.24. Distancias y ángulos de enlace, grupo espacial, pKa, ^a MLCT, ^b MLCT y δC ₁ , de los átomos donadores al centro metálico en los compuestos de coordinación comparados.				
Compuesto	Rupbipy	Rupfen	Rupdmbipy	Rup3fen
Ru-S(1)Å	2.3260(5)	2.312(2)	2.3108(7)	2.319(1)
Ru-S(2)Å	2.3260(5)	2.319(1)	2.3232(7)	2.319(1)
Ru-N(1)Å	2.1390(19)	2.142(4)	2.145(2)	2.152(3)
Ru-N(2)Å	2.1390(19)	2.143(4)	2.122(2)	2.152(3)
Ru-N(3)Å	2.1082(18)	2.112(4)	2.113(2)	2.121(3)
Ru-N(4)Å	2.1082(18)	2.104(4)	2.113(2)	2.121(3)
Ru-P(1)Å	--	--	--	--
Ru-Cl(1)Å	--	--	--	--
Ru-O(1)Å	--	--	--	--
Ru-O(2)Å	--	--	--	--
S(1)-Ru-S(2)(°)	87.15(3)	87.3(1)	87.2(3)	87.1(2)
N(1)-Ru-N(2)(°)	175.078(10)	178.4(2)	177.77(9)	176.4(2)
N(3)-Ru-N(4)(°)	77.17(10)	78.1(2)	77.09(9)	77.9(2)
O(1)-Ru-O(2)(°)	--	--	--	--
O(1)-Ru-N(1)(°)	--	--	--	--
P(1)-Ru-Cl(1)(°)	--	--	--	--
Grupo espacial	C2/c	I ₂ /a	P-1	C2/c
pKa del ligante bidentado	4.42	4.93	5.34	6.31
MLCT _{Ru-pdto} (nm)	332	330	342	334
MLCT _{Ru-L bidentado} (nm)	430	400	420	392
δC ₁ (ppm)	153.57	153.8	153.71	154.1

El C₁ es el carbono que se encuentra unido al átomo de N en la piridina del pdto.

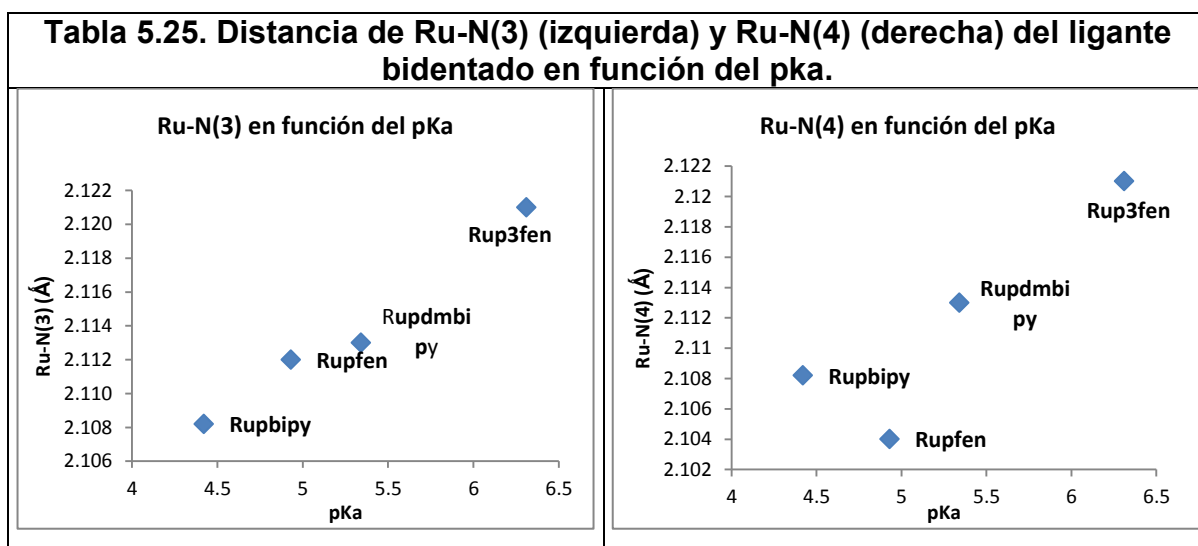
El ángulo que se forma entre los átomos de azufre del ligante pdto y el Rutenio, en todos los compuestos analizados oscila entre 87 y 88 Å (ver tabla x). Los ángulos entre los nitrógenos de los anillos piridínicos (N(1)-Ru-N(2)) del pdto coordinado en los distintos compuestos de la tabla 5.30, se encontró que son menores a 180°.

El ángulo N(3)-Ru-N(4) en los compuestos Rupbipy, Rupdmbipy, Rupen, Rupfen y Rup3fen correspondiente a los ligantes bidentados nitrogenados es muy similar y oscila entre 77 y 78°.

En la tabla 5.24 se encontraron ciertas tendencias:

Se puede observar que los ligantes bipyridínicos se comportan diferente a los ligantes fenantrolínicos, pero los dos tipos de ligantes mantienen las siguientes tendencias.

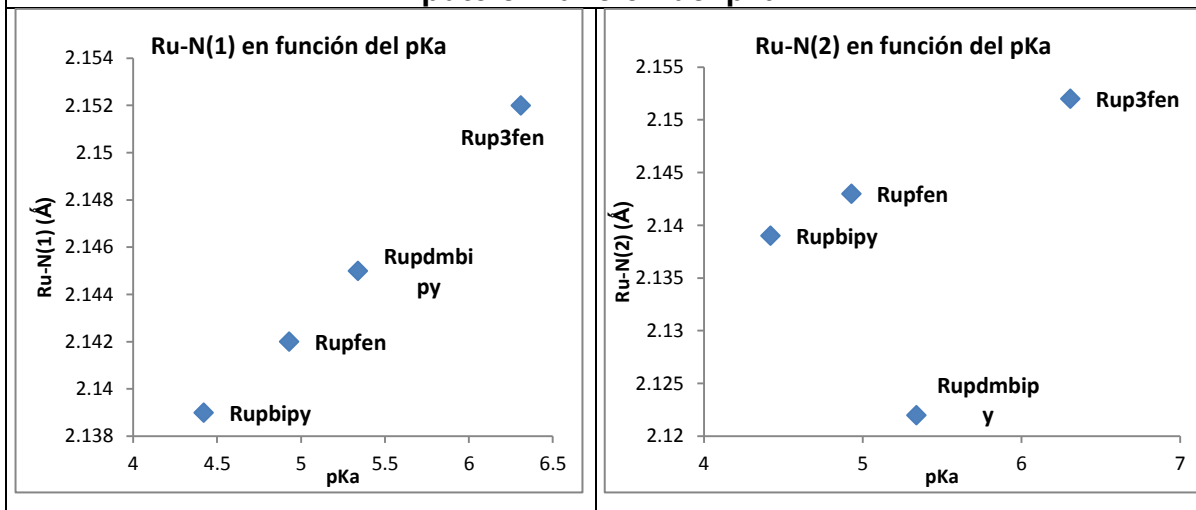
Al aumentar el pKa del ligante bidentado, la distancia Ru-N del ligante bidentado en cada compuesto aumenta debido a que aumenta el carácter donador sigma del ligante como se observa en la tabla 5.25.



Pero como los ligantes 2,2-bipiridina, 4,4-dimetil-2,2-bipiridina, 1,10-fenantrolina y 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina tienen orbitales π que aceptan densidad electrónica al aumentar el carácter donador sigma de los ligantes en los compuestos se refuerza el enlace por retrodonación. Lo anterior provoca una

disminución de la densidad electrónica sobre el sistema Ru-pdto de cada compuesto. Por lo tanto al aumentar el pKa del ligante bidentado el enlace Ru-N del pdto se hará más débil, esto lo podemos ver en la tabla 5.26 donde se observa que aumenta la distancia Ru-N del pdto conforme aumenta el pKa del ligante bidentado coordinado al centro metálico.

Tabla 5.26. Distancia de Ru-N(1) (izquierda) y Ru-N(2) (derecha) del ligante pdto en función del pKa.



Lo anterior también se puede comprobar en la figura 5.30 donde se observa que conforme aumenta el pKa del ligante bidentado aumenta la desprotección del carbono unido al nitrógeno de la piridina del pdto.

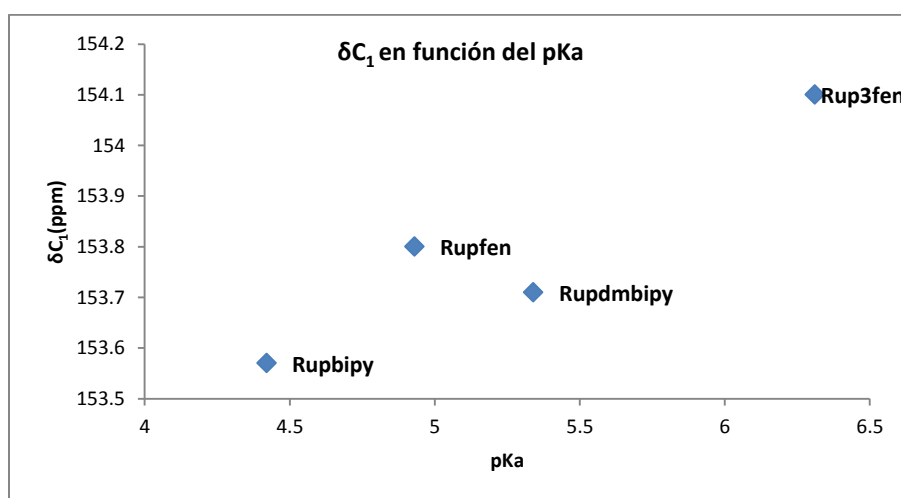


Figura 5.30. Relación entre δC_1 y el pKa

También podemos observar en la figura 5.31 que conforme aumenta el pKa del ligante bidentado el máximo de la transición MLCT Ru-pdto se desplaza a una mayor longitud de onda lo que nos indica que la energía entre los niveles energéticos disminuye dando como resultado una retrodonación más débil.

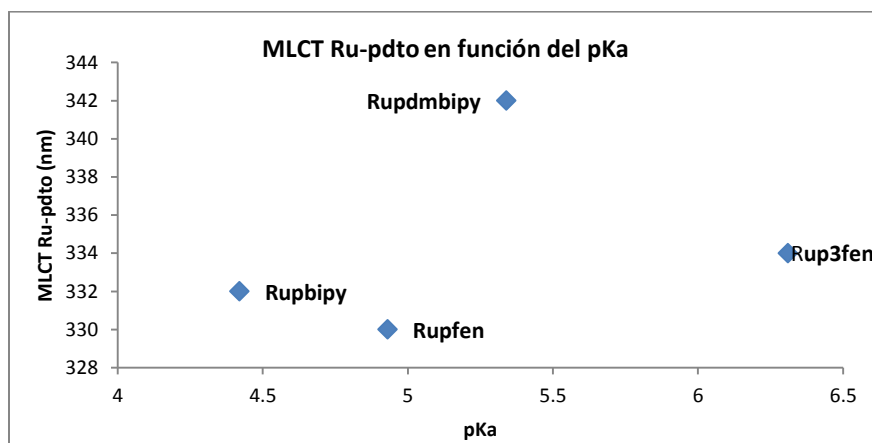


Figura 5.31. Relación entre MLCT Ru-pdto y el pKa

6. Conclusiones.

- ♣ Se sintetizaron y caracterizaron mediante AE, IR, Δ , μ_{eff} , E.M., EPR, UV-vis, ^1H -RMN, ^{13}C -RNM, 9 compuestos de coordinación octaédricos quirales con Ru(II) y (III), que contienen al ligante pdto coordinado en forma tetradentada, (con los azufres de sus cadenas etilénicas en posición cis, y los nitrógenos de los anillos piridínicos en posición trans) y las dos posiciones cis vacantes de la geometría octaédrica se coordinaron con ligantes bidentados de tipo N-N y N-O.
- ♣ La presencia de anillos quelatos generados por el ligante pdto y los ligantes bidentados en los compuestos $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{bpy})]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{dmbpy})]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$ $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{gly})]\text{Cl}_2$ generan enantiomeros, hecho que se comprueba con la celda unitaria de cada compuesto dilucidada mediante Rayos-X.
- ♣ El empaquetamiento molecular de $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{bpy})]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{dmbpy})]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{en})]\text{Cl}_2$ y $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{pdto})(\text{gly})]\text{Cl}_2$ se encuentra estabilizado por puentes de hidrógeno generados por las moléculas de solvatación en cada compuesto.
- ♣ Mediante las distancias (Ru-N(3) y Ru(N4) Å) obtenidas de los cristales de los compuestos con ligantes bipyridínicos y fenantrolinicos concluimos que a mayor pKa mayor carácter electrodonador del ligante bidentado.
- ♣ Se observó que conforme aumenta el pKa del ligante bidentado la transición $\text{MLCT}_{\text{Ru-pdto}}$ se desplaza a una mayor longitud de onda, lo que implica que la retodonación Ru-pdto se debilita. Lo anterior se comprobó mediante Rayos-x y RMN ^{13}C .
- ♣ Se sintetizó y caracterizó el primer compuesto de Ru(III) con pdto, el $[\text{Ru}^{(\text{III})}(\text{ade})(\text{pdto})]\text{Cl}_2$, éste compuesto se formó al aumentar el pH de reacción, en éstas condiciones el ligante bidentado donador sigma (adenina), aumentó su capacidad electrodonante y al coordinarse al centro metálico estabilizó y favoreció la formación del ión metálico Ru(III).

- ♣ En el espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{gua})]\text{Cl}$ se observaron señales anchas debido a que el ión metálico se oxidó y el $\text{Ru}(\text{III}) d^5$ es paramagnético.

7. Perspectivas.

- ♣ Es importante estudiar la actividad biológica de compuestos con Ru(III) ya que pueden actuar como profármacos *in vivo* reduciéndose a Ru(II) (especie más activa) por biomoléculas que participan en reacciones redox como el glutatión. Por esta razón proponemos sintetizar una serie de compuestos con Ru(III), pdto y ligantes electrodonadores para estabilizar el estado de oxidación Ru(III), en condiciones fuertemente alcalinas y largos tiempos de reacción.
- ♣ Los compuestos caracterizados en este trabajo son catiónicos, solubles en agua a pH fisiológico y disolventes polares, presentan cierto grado de hidrofobicidad (por la presencia de ligantes voluminosos insaturados) que les puede ayudar a su paso a través de membranas. Por su estructura química los compuestos obtenidos podrían tener actividad anticancerígena, antiparasitaria, o podrían utilizarse en el desarrollo de biosensores. Por lo que se propone realizar los estudios electroquímicos y las pruebas biológicas pertinentes, entre otros estudios, para conocer qué tan activos son estos compuestos en sistemas biológicos.

8. Referencias

1. Clarke, M.J., Zhu, T., Frasca, D. **Non-Platinum Chemotherapeutic Metallopharmaceuticals**. Chemical Reviews. 1999, 99:2511-2533.
2. Tullius, T.D., **Metals and Molecular Biology, Metal-DNA Chemistry**. ACS Symposium Series, 1989, 1-21, 0097-6156, 402.
3. Goodwin, H.A., Lions, F. **Quadridentate Chelate Compounds. II¹**. Journal of American Society, 1960, 82, 5013-5023
4. Hernández-Ayala, L.F. Tesis licenciatura. **Síntesis y caracterización de compuestos de Cobalto y Níquel (II) con 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditioctano**. Facultad de Química UNAM. México D.F. 2013.
5. Mahadevan, S., Palanindiar, M. **Spectroscopic and voltammetric studies of copper (II) complexes of bis(pyrid-2-yl)-di/trithia ligands bound to calf thymus DNA**. Inorganica Chimica Acta. 1997, 254, 291-302.
6. Humphrey, D.G., Fallon, G.D., Murray, K.S. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. 1988, 1356-1361.
7. Rodríguez-Torres, D., García-Ramos, J.C., Manríquez, J., Moreno-Esparza, R., Altamirano Lozano, M., González, I., Gracia-Mora, I., Ruiz-Azuara, L., Antaño-Lopez, R., Ortíz-Frade L. **Biological study and electrochemical characterization of Cu(II) 1,8-bis-(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane (pdto) complex**. Polyhedron. 2009, 28, 1186-1190.
8. Davies, K.M., Whyte, K.D., Libermann, J., Mahr, J.A. **Effect of solvent on the stability and electron-transfer kinetics of 1,8-bis-(2-pyridyl)-3,6-dithiaether copper (II)**. Polyhedron. 1991, 10, 1647-1651.
9. Venugopal Rajendiran, Mariappan Murali, Eringathodi Suresh, Sarika Sinha, Kumaravel Somasundaram. **Mixed ligand ruthenium(II) complexes of bis(pyrid-2-yl)-/bis(benzimidazol-2-yl)-dithioether and diimines: Study of non-covalent DNA binding and cytotoxicity**. Dalton Transactions., 2008, 148–163
10. Ortíz-Frade, L.A., Ruiz-Ramírez, L., González, I., Marín-Becerra, A., Alcarazo, M., Alvarado-Rodríguez., Moreno-Esparza, R. **Synthesis and spectroelectrochemical studies of mixed heteroleptic chelate**

- complexes of ruthenium(ii) with 1,8-bis(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane (pdto) and substituted 1,10-phenanthrolines.** Inorganic Chemistry 2003, 42, 1825-1834.
11. Vázquez- Gasser, A.C. Tesis de licenciatura. **Síntesis y caracterización de compuestos hexacoordinados de Ru(II) y el ligante 1,8-(2-piridil)-3,6-ditiooctano (pdto) y ligantes bidentados de tipo (N-N), (N-O) y (O-O).** Facultad de Química UNAM. México D.F., 2004.
 12. Seddon, E. A. y Seddon, K. R., **The Chemistry of Ruthenium, en Topics in Inorganic and General Chemistry**, vol. 19, Clark, R. J. H. (ed.), Elsevier, Amsterdam (Holanda), **1984**; pp. 1173-1260.
 13. Seddon, E.A., Seddon, K.R. **The Chemistry of ruthenium**, 1984, Elsevier, Amsterdam.
 14. Jayabalakrishnan, C., **Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organometallic-chemistry**, 2001, 983-995.
 15. Ruiz Ramírez, L., Stephenson, T. A., Switkes, E. S. **New ruthenium(III) and ruthenium(II) complexes containing triphenyl-arsine and -phosphine and other ligands.** J. Chem. Soc. Dalton Trans.1973, 1770-1782.
 16. Bruce, R. **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, 1994, John Wiley & Sons Ltd., New York, Vol. 6.
 17. Sileo de Restano E.E. Tesis de maestría. **Síntesis de nuevos compuestos mixtos catiónicos y aniónicos de Rutenio(II) y Rutenio (III).** Facultad de Química UNAM. México D.F., 1977.
 18. López-Zepeda J.L., Tesis de licenciatura. **Síntesis y caracterización de compuestos de Ru(III) con bases de Schiff tetradentadas.** Facultad de Química UNAM. México D.F. 1999.
 19. Murray, K.S., Bergen, A.M. y West, B.O. Aust. **Ruthenium complexes with a tetradentate salicylaldimine Schiff base.** J. Chem., 1978 31: 203-207.
 20. Marín Becerra, A., Ruiz-Ramírez, L., Moreno Esparza, R. y del Rio Portilla, J.F. **Ruthenium(II)-Schiff Base Complexes Complexes Derived from Substituted Salicylaldimines and Triphenylphosphine** J. Coord. Chem., 1993, 29: 359-370

21. Corral, E.; Hotze, A.C.G.; den Dulk, H.; Hannon, M.J.; Reedijk, J., **Ruthenium polypyridyl complexes and their modes of interaction with DNA: is there a correlation between these interactions and the antitumour activity of the compounds.** J. Biol. Inorg. Chem., 2009, 14(3): 439–448.
22. Stanbury, D. M.; Haas, O.; Taube, H. **Reduction of oxygen by ruthenium (II) ammines.** Inorg. Chem. 1980, 19, 518-524.
23. Clarke M.J. **Ruthenium Metallopharmaceuticals.** Coordination Chemistry Reviews, 2002, 232, 69-93.
24. Allardyce, C. S.; Dyson, P. J. **Ruthenium in medicine: current clinical uses and future prospects.** Platinum Metals Rev. 2001, 45, 62-69.
25. Lentzen, O.; Moucheron, C.; Kirsch-De Mesmaeker, A., **Metallotherapeutic drugs & metal-based diagnostic agents.** John Wiley & Sons, Ltd: West Sussex, 2005; p 359-378.
26. Clarke M.J., Stubbs M., **Metal Ions in Biological Systems**, 1996, 32, 727.
27. García-Ramos, J.C. Tesis de licenciatura. **Estudio QSAR de compuestos de coordinación de cobre de tipo [Cu-(N-N)(glicinato)]NO₃.** Facultad de Química, UNAM. México D.F., 2007.
28. Velders A.H., Bergamo A., Alessio E., Zangrando E., Haasnoot J.G, Casarsa C., Cocchietto M., Zorzet S., Sava G. **NAMI-A-Type Ru(III) Complexes (Hdmtp)[trans-RuCl₄(dmsO-S)(dmtP)], (Na)[trans-RuCl₄(dmsO-S)(dmtP)], and [mer-RuCl₃(H₂O)(dmsO-S)(dmtP)].** Journal Medical Chemistry, 2004, 47, 1110-1121
29. Kapitza, S.; Pongratz, M.; Jakupec, M. A.; Heffeter, P.; Berger, W.; Lackinger, L.; Keppler, B. K.; Marian, B., J. **Heterocyclic complexes of ruthenium (III) induce apoptosis in colorectal carcinoma cells.** Cancer Res. Clin. Oncol. 2005, 131, 101-110.
30. Hartinger, C. G.; Zorbas-Seifried, S.; Jakupec, M. A.; Kynast, B.; Zorbas, H.; Keppler, B. K. **From bench to bedside--preclinical and early clinical development of the anticancer agent indazolium trans-**

- [tetrachlorobis(1H-indazole)ruthenate(III)]** (KP1019 or FFC14A). *J. Inorg. Biochem.* 2006, 100, 891-904.
31. Giovagnini, L., Sitran, S., Castagliuolo, I., Brun, P., Corsini, M., Zanello, P., Zoleo, A., Maniero, A., Biondia B., Fregona, D. **Ru(III)-based compounds with sulfur donor ligands: synthesis, characterization, electrochemical behaviour and anticancer activity.** *Dalton Trans.*, 2008, 6699–6708.
 32. Creutz, C.; Taube, H. **Binuclear complexes of ruthenium ammines.** *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 1086-1094.
 33. Barton, J., Lolis, E. **Chiral discrimination in the covalent binding of bis(phenanthroline)dichlororuthenium (II) to B-DNA.** *Journal of the American Chemical Society*, 1985, 107, 708.
 34. Kenneth Kam-Wing Lo, Terence Kwok-Ming Lee, Jason Shing-Yip Lau, Wing-Lin Poon, Shuk-Han Cheng. **Luminescent Biological Probes Derived from Ruthenium(II) Estradiol Polypyridine Complexes.** *Inorganic Chemistry*, 2008 Vol. 47, No. 1.
 35. Venugopal Rajendiran, Mariappan Murali, Eringathodi Suresh, Mallayan Palaniandavar, Vaiyapuri Subbarayan Periasamy y Mohammad Abdulkader Akbarshac. **Non-covalent DNA binding and cytotoxicity of certain mixed-ligand ruthenium (II) complexes of 2,2'-dipyridylamine and diimines.** *Dalton Transactions.*, 2008, 2157–2170.
 36. Yun-Jun Liu, Zhen-Hua Liang, Xian-Lan Hong, Zheng-Zheng Li, Jun-Hua Yao, Hong-Liang Huang. **Synthesis, characterization, cytotoxicity, apoptotic inducing activity, cellular uptake, interaction of DNA binding and antioxidant activity studies of ruthenium(II) complexes.** *Inorganica Chimica Acta* 2012 387 117–124
 37. Soni Rani, Sumit Kumar , Sulekh Chandra.S. Rani et al. **Spectroscopic and biological approach in the characterization of a novel 14-membered [N₄] macrocyclic ligand and its Palladium(II), Platinum(II), Ruthenium(III) and Iridium(III) complexe.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2014, 118, 244–250.

38. Dos Santos, E.R., Mondelli, M.A., Pozzi, L.V., Corr ea, R.S., Salistre-de-Araújo, H.S., Pavan, F.R., Clarice Q.F. Leite, J.E., Malta, V.R.S., Machado, S.P., Batista, A.A. **New ruthenium(II)/phosphines/diimines complexes: Promising antitumor (human breast cancer) and *Mycobacterium tuberculosis* fighting agents.** Polyhedron 2013 51, 292–297.
39. Pavan, F.R., Poelhsitz, G.V., Barbosa, M.I.F., Leite, S.R.A., Batista, A.A., et al. **Ruthenium(II) phosphine/diimine/picolinate complexes: Inorganic compounds as agents against tuberculosis.** European Journal of Medicinal Chemistry 2011, 46, 5099-5107.
40. Korn, S., Sheldrick, W.S. **Oligomeric (η^6 -arene) ruthenium(II) complexes of adenine and adenosine with N6,N7 coordination.** Inorganica Chimica Acta, 1997, 85-91
41. García-Raso, A., Fiol, J.J., Tasada, A., Prieto, M.J., Moreno, V., Mata, I., Molins, E., Bunic, T., Golobic, A., Turel, I., **Ruthenium complexes with purine derivatives: Syntheses, structural characterization and preliminary studies with plasmidic DNA.** Inorg. Chem. Commun. 2005, 8, 800-804.
42. Fiol Juan J., García-Raso Angel., Albert  Francisca M., Tasada Andr s., Barcel -Oliver Miquel, Terr n Angel, Prieto María J., Moreno Virtudes, Molins Elies. **Ruthenium(III) complexes with modified nucleobases: N⁶-Substituted adenines.** Polyhedron 2008 27, 2851–2858
43. Castineiras, A.; Paredes, M.V.; Hiller, W., **Struktur von 1,8-di-2-pyridyl-3,6-dithiaoctan, C₁₆H₂₀N₂S₂.** Acta Crystallographica, Section C. 1984, C40, 2078-2079.
44. Brubaker, G.r.; Brown, J.N.; Yoo, M.K.; Kinsey, R.A.; Kutchan, T.M.; Mottel, E.A. **Crystal and molecular structures of (1,8-bis(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane)copper(I) hexafluorophosphate and perchlorato(1,8-bis(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane)copper(II) perchlorate: stereodynamics of the copper(II)-copper(I) couple.** Inorganic Chemistry. 1979, 18, 299-302.

45. Kolotilov, S.V.; Goreshnik, E.A; Pavlishchuk, V.V; Yatsimirskii, K.B. **Nickel (II), Nickel(I) and Nickel (0) complexes with 1,8-Bis(2'-pyridyl)-3,6-dithiaoctane.** Zhurnal Neorganicheskoi Khimii. 2000, 45, 615-621.
46. Castineiras, A.; Diaz, G.; Florencio, F.; García-Blanco, S.; Martínez-Carrera, S.Z., **Zinc(II), cadmium(II), and mercury(II) halide coordination compounds with 1,8-bis(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane. The crystal and molecular structure of Hg₂(C₁₆H₂₀N₂S₂)Br₄.** Zeitschrift für anorganische and allgemeine Chemie. 1988, 101, 567.
47. Ortiz-Frade L.A.; Manríquez, J.; González, I.; Ruiz-Azuara, L; Moreno-Esparza, R.; **Chronoamperometric study and x-ray analysis of Ru(II)-pdto (1,8-bis-(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane) complexes with substituted 1,10-phenanthrolines.** Polyhedron. 2010, 29, 328-332.
48. Ortíz Frade, L.A., Tesis doctoral. **Síntesis y caracterización de compuestos de Ru(II) con ligantes tetradentados y bidentados N₂S₂ y N-N.** Facultad de química UNAM 2003
49. Murali, M. Palanindiavar, M. **Synthesis, Structure and Spectral and Redox Properties of New Mixed Ligand Monomeric and Dimeric Ru(II) Complexes : Predominant Formation of "cis-α" Diastereoisomer and Unusual ³MC Emission by Dimeric Complexes.** Journal of Chemical Society. Dalton Transactions. 2006, 730-743.
50. Murali, M., Palanindiavar, M. **Synthesis, Spectral and Electrochemical Properties of Mixed Ligand Ruthenium(II) complexes of bis(pyrid-2-yl)- and bis(benzimidazol-2-yl)-dithioether Ligands: Effect of an Asymmetric Diimine Co-ligand.** Polyhedron. 2007, 26, 3980-3992.
51. Reeves Gordan T., Addison Anthony W., Zeller Matthias, Hunter Allen D. **Ru(II) thioether complexes with dangling pyridine ligands.** Polyhedron, Volume 2013, 68, 70-75
52. Stephenson TA., Wilkinson JG., **New complexes of ruthenium(II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands.** Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1996, 28, 945-956.

53. http://www.diss.fuberlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000001322/04_Chapter4.pdf?hosts
54. Verdolino Vincenzo, Cammi Roberto, Munk Barbara H., Schlegel H. Bernhard. **Calculation of pKa Values of Nucleobases and the Guanine Oxidation. Products Guanidinohydantoin and Spiroiminodihydantoin using Density Functional Theory and a Polarizable Continuum Model.** J.Phys. Chem. B, 2008, 112 (51), 16860-16873.
55. Voet, D.; Voet, J.G. **Bioquímica**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2006.
56. Chamizo-Guerrero, J.A. **Susceptibilidad magnética**. Tesis de licenciatura. Facultad de Química UNAM, 1976.
57. Farrugia L.J. **ORTEP-3 for Windows – a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI)**. Journal of applied Crystallography. 1997,30:565.
58. http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
59. Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W. **“Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos”** Alhambra, 2ª. Edición 1985.
60. Tarek A. Mohamed, Ibrahim A. Shabaan, Wajdi M. Zoghaib, John Husband, Rabei S. Farag ,Abd El-Nasser M.A. Alajhaz. **Tautomerism, normal coordinate analysis, vibrational assignments, calculated IR, Raman and NMR spectra of adenine**. Journal of Molecular Structure. 2009, 938, 263–276.
61. Smets J., Schoone K., Ramaekers R., Adamowicz L., Maes G. **Theoretical density functional and H-bond properties of 1,7-di-CH₃-guanine: a comparison with FT-IR data from matrix isolation experiments**. Journal of Molecular Structure. 1998, 442, 202-220.
62. Girolami, G.S., Rauchfuss, T.B. y Angelici, R.J. **Synthesis and techniques in inorganic chemistry: a laboratory manual**. University Science Book. Sausalito, California. 1998. Apéndice 2.
63. Skoog D. A., Holler F. J. Nieman T.A. **“Principios de Análisis Instrumental”** Mc.Graw Hill, 5ª Ed. 2001.

64. Huheey, J.E., Keiter E.A., Keiter, R.L. **Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad.** Cuarta edición. Oxford University Press. México, D.F. 1997.

Anexo 1. Caracterización de materias primas.

Caracterización del ligante pdto

Análisis elemental.

El análisis elemental teórico concuerda con el obtenido experimentalmente, en la tabla 9.1 se muestra la fórmula mínima y el peso molecular del pdto.

Tabla 9.1. Análisis elemental del pdto.				
A.E. Teórico	A.E. Experimental	%Error	Fórmula mínima	P.M. (g/mol)
%C=63.21	%H=6.422	C=0.04	$C_{16}H_{20}N_2S_2$	304.47
%H=6.62	%C=63.08	H=2.99		
%N=9.2	%N=9.207	N=0.07		
%S=21.06	%S=21.005	S=0.26		

Espectroscopia de IR

En la figura 9.1 se presenta el espectro IR del ligante pdto en la cual podemos observar a las frecuencias de absorción de los grupos funcionales (C=C), (C=N), (C-S), (S-CH₂), correspondientes a los anillos piridínicos, y a la cadena etilénica del pdto.

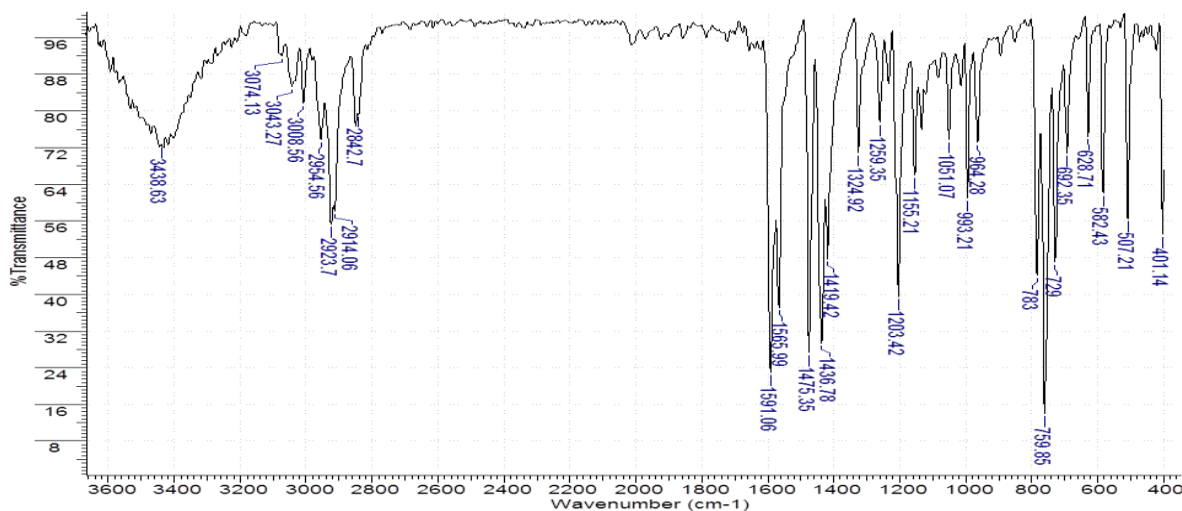


Figura 9.1. Espectro IR del ligante pdto

En la tabla 9.2 se indica la asignación del grupo funcional a las frecuencias de absorción más importantes correspondientes al ligante.

Tabla 9.2. Frecuencias de absorción del ligante pdto	
Frecuencias de absorción (cm ⁻¹)	Vibración asignada
2923.7, 2954.56 y 1475.35	^a v _{as} (CH ₂), v _s ^b (CH ₂) y δ_s^b (CH ₂)
3043.27, 3008.56	v(=C-H)
1591.06, 1436.78	v(C=C)+ v(C=N)
2000 a 1600	Sobretonos de δ (=CH)
759.85, 692.35	Flexión fuera del plano C-H(mono sust.)
628.71	v(C-S)
1324.92	v(S-CH ₂)

^a=elongación asimétrica, ^b=elongación simétrica

Espectroscopia de UV-vis

Para el ligante pdto se obtuvieron los espectros electrónicos en MeOH y DMSO.

En el espectro electrónico del ligante en metanol (figura 9.2), se observan 4 bandas, la primer banda localizada en 210nm se debe a una transición electrónica de tipo π - π^* de los enlaces σ del ligante, las tres bandas restantes en la región UV-cercana se deben a las transiciones electrónicas de tipo n- π^* de los anillos piridínicos del pdto.

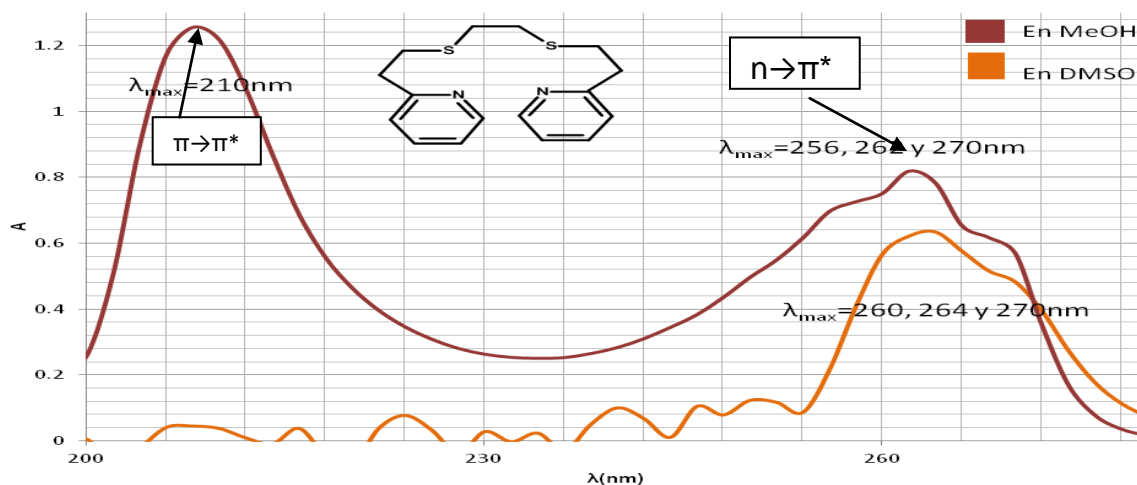


Figura 9.2. Espectro electrónico del ligante pdto en MeOH y DMSO C=0.1mM

Para las bandas localizadas en la región UV-cercana fue posible obtener el coeficiente de extinción que se encuentran en el apartado UV-vis del anexo 4.

Para la banda localizada alrededor de 210nm no se obtuvo el coeficiente de extinción debido a que la ventana espectral del MeOH comienza muy cerca de ésta longitud provocando un desplazamiento en λ_{\max} hacia menores longitudes de onda al disminuir la concentración del ligante.

En el espectro electrónico del pdto en DMSO (figura 9.2) se observan sólo las bandas de transferencia electrónica π - π^* del pdto que se encuentran a partir de 256nm en el espectro electrónico del ligante en MeOH ya que la ventana espectral del DMSO comienza en 264nm , y por ello tampoco se pudieron definir los coeficientes de extinción asociados con éstas bandas en éste disolvente.

Se observó efecto batocrómico, se desplazan las bandas a mayor longitud de onda en DMSO que en MeOH.

Caracterización de $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$

Análisis elemental.

El análisis elemental teórico concuerda con el obtenido experimentalmente, en la tabla 9.3 se muestra la fórmula mínima y el peso molecular del compuesto.

Compuesto	A.E. Teórico	A.E. Experimental	%Error	Fórmula mínima	P.M. (g/mol)
$[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$	%C=67.6 %H=4.73	%C=67.1 %H=4.7	C=0.79 H=0.63	$\text{RuCl}_2\text{P}_3\text{C}_{54}\text{H}_{45}$	958.83

Espectroscopia de IR

En el espectro infrarrojo (figura 9.3) observamos las frecuencias de absorción características de los grupos funcionales de la materia prima $[\text{RuCl}(\text{P}\Phi_3)_3]$ como son $\nu(\text{C-P})$ y $\nu(\text{C=C})$.

En la tabla 9.4 se indica la asignación de las frecuencias de absorción más importantes correspondientes al compuesto.

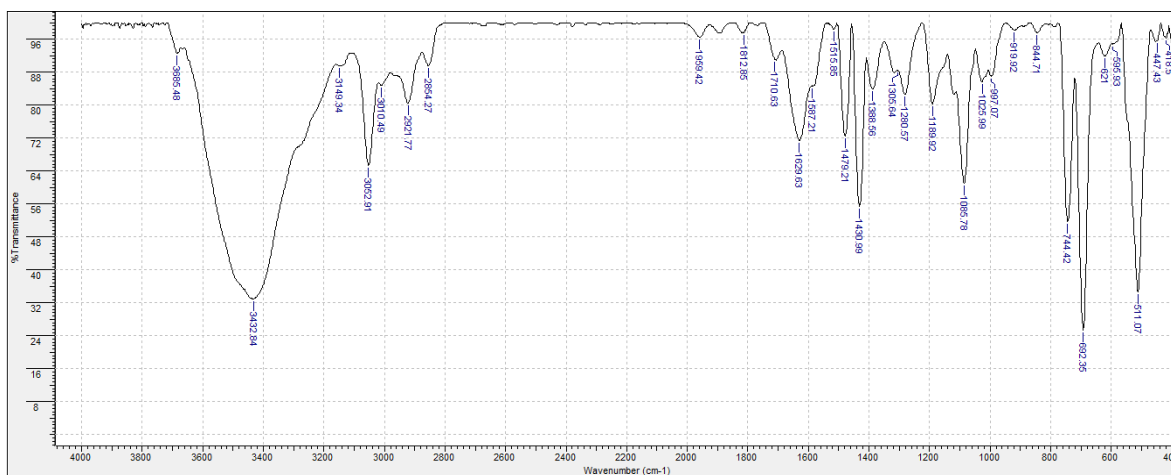


Figura 9.3. Espectro IR de la materia prima $[\text{RuCl}(\text{P}\Phi_3)_3]$

Tabla 9.4. Asignación de las frecuencias de absorción de $[\text{RuCl}(\text{P}\Phi_3)_3]$	
Frecuencias de absorción (cm^{-1})	Vibración asignada
3052.91	$\nu(\text{=CH})$
1479.21, 1430.99	$\nu(\text{C=C})$
2000 -1600	Sobretonos $\delta(\text{=CH})$
744.42, 692.35	$\nu(\text{C-H})$ piridina y fosfina.
511.07	$\nu(\text{C-P})$

Espectroscopia de UV-vis

En el espectro electrónico de $[\text{RuCl}(\text{P}\Phi_3)_3]$ en MeOH (figura 9.4) podemos observar 2 bandas de transferencia electrónica de los orbitales $\pi\text{-}\pi^*$ en la región ultravioleta correspondientes a los grupos aromáticos de las trifenilfosfinas.

También podemos observar 2 bandas en la región del espectro visible, la primera localizada en una $\lambda_{\text{max}}=396\text{nm}$ correspondiente a la transferencia de carga metal ligante (MLCT) del Ru(II) a las trifenilfosfinas. La segunda banda en $\lambda_{\text{max}}=618\text{nm}$ se debe a la transición d-d del Ru(III) que se formó debido a que el compuesto en cuestión no es estable en solución metanólica, pues de color café paso a color verde en tan sólo 3 días, la explicación que le podemos dar a éste fenómeno es que un cloro está oxidando al Ru(II), obteniendo el Ru(III) que le da una coloración verdosa.

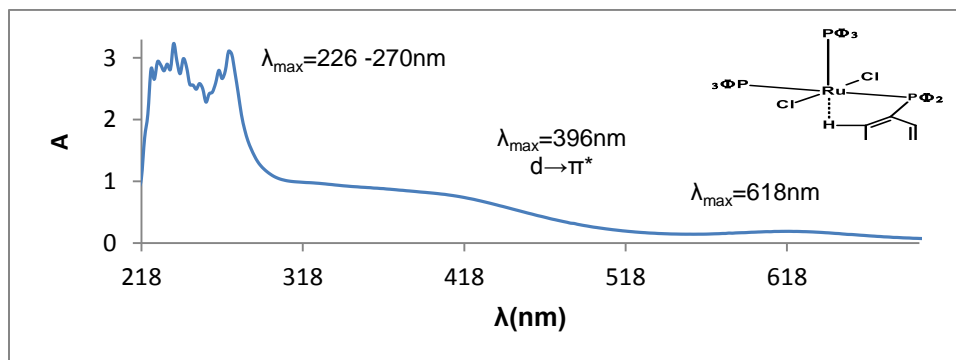


Figura 9.4. Espectro electrónico del compuesto $[\text{RuCl}(\text{P}\Phi_3)_3]$ en MeOH $C=0.39\text{mM}$

Caracterización de $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$ ($\text{RuCl}|\text{P}$)

Análisis elemental

El análisis elemental teórico concuerda con el obtenido experimentalmente, en la tabla 9.5 se muestra la fórmula mínima y el peso molecular del compuesto.

Compuesto	A.E. Teórico	A.E. Experimental	%Error	Fórmula mínima	P.M. (g/mol)
$[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$	%C=53.96 %H=4.92 %N=3.7 %S=8.47	%C=53.5 %H=4.98 %N=3.7 %S=8.4	C=0.85 H=1.21 N=0 S=0.82	$\text{RuC}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{S}_2\text{P}\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	756.75

Espectroscopía de IR

Podemos decir que el Rutenio está coordinado al pdto porque se encontró un desplazamiento en las frecuencias de absorción $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{S})$ correspondientes al ligante. Las frecuencia de vibración en 526.5 confirma que la trifenilfosfina está coordinada al centro metálico. En la tabla 9.6 se indican las frecuencias de absorción más importantes de esta materia prima y la vibración asignada a cada una de ellas y en la figura 9.5 se encuentra el espectro de IR.

Frecuencias de absorción (cm^{-1})	Vibración asignada
2927.56, 2954.56, 1481.14	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
3050.99	$\nu(\text{C}-\text{H})$
1604.56, 1432.92	$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$
1315.28	$\nu(\text{S}-\text{CH}_2)$
2000 - 1600	Sobretonos de $\delta(\text{=CH})$
763.71, 696.21	Flexión fuera del plano, C-H(mono sust.) piridina y fosfina
526.5	$\nu(\text{C}-\text{P})$

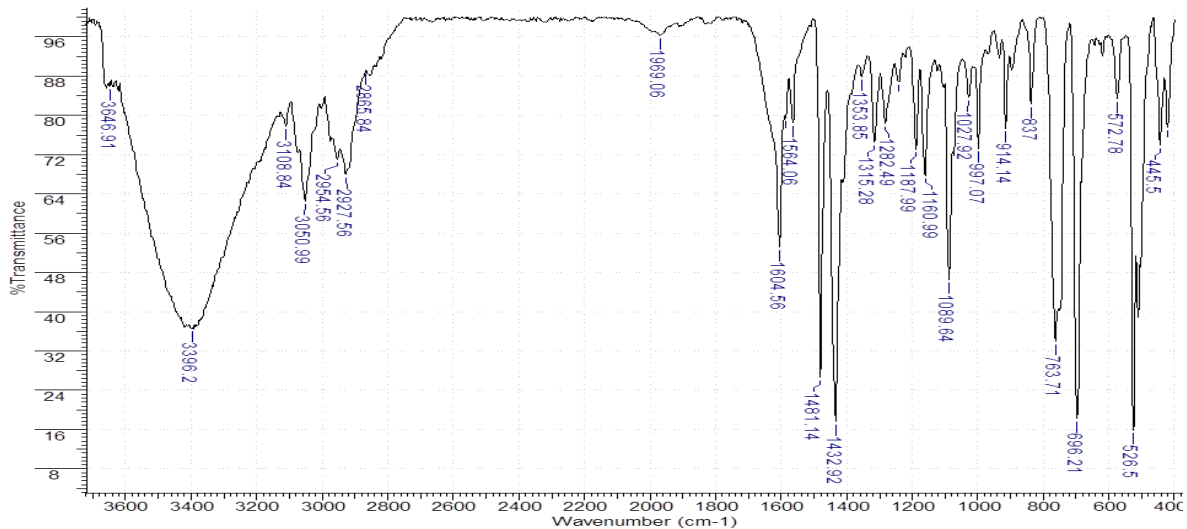


Fig. 9.5. Espectro IR de la materia prima $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$

Espectroscopía de UV-vis

Para este compuesto se obtuvieron los espectros electrónicos en MeOH y H_2O .

En los espectros electrónicos de la materia prima $[\text{RuCl}(\text{pdto})\text{P}\Phi_3]\text{Cl}$ en MeOH y en H_2O (figura 9.6) se observan 3 bandas, las primeras dos alrededor de 216 y 252nm que como ya se discutió en la caracterización del pdto, se deben a la transferencias electrónicas del sistema pdto, y una tercer banda en la región visible en 346nm debida a la transferencia de carga metal-ligante (MLCT) del Rutenio (II) a los anillos piridínicos del pdto.

En la gráfica de la figura 9.6 podemos observar que existe efecto batocrómico en éste compuesto ya que se observa un desplazamiento en las λ_{max} cuando se cambia el disolvente de MeOH a H_2O , lo que quiere decir que las moléculas de H_2O generan un campo magnético mayor en este compuesto.

Para las bandas en los dos disolventes que presentaron una longitud máxima constante se obtuvo su correspondiente coeficiente de extinción, estos datos se encuentran en el anexo en el apartado de UV-vis.

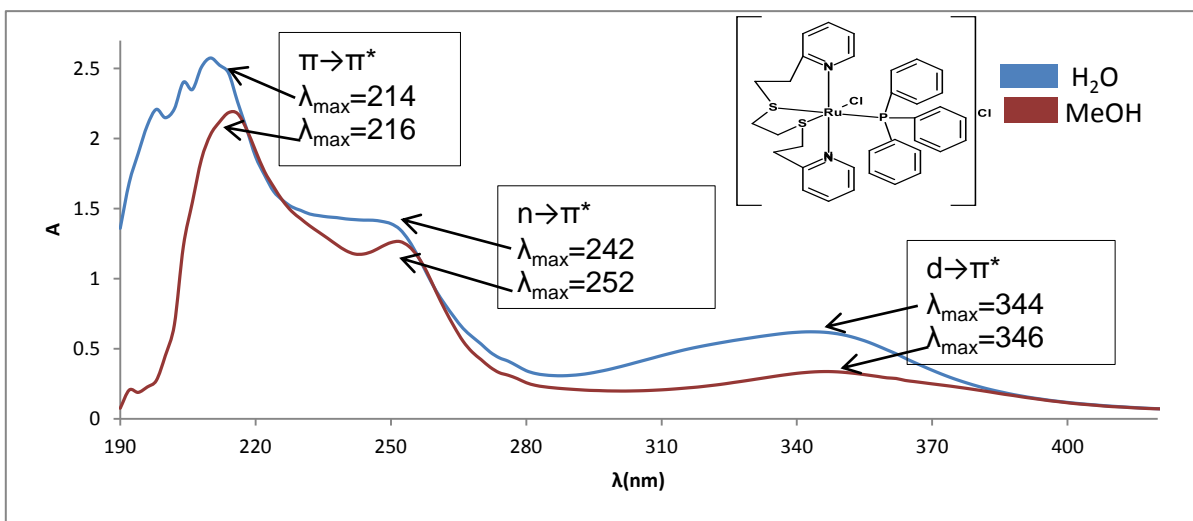


Figura 9.6. Espectro electrónico del compuesto $[\text{RuCl}(\text{pdto})\text{P}\Phi_3]\text{Cl}$ en MeOH $C=0.035\text{mM}$ y en H_2O $C=0.1\text{mM}$.

Conductividad

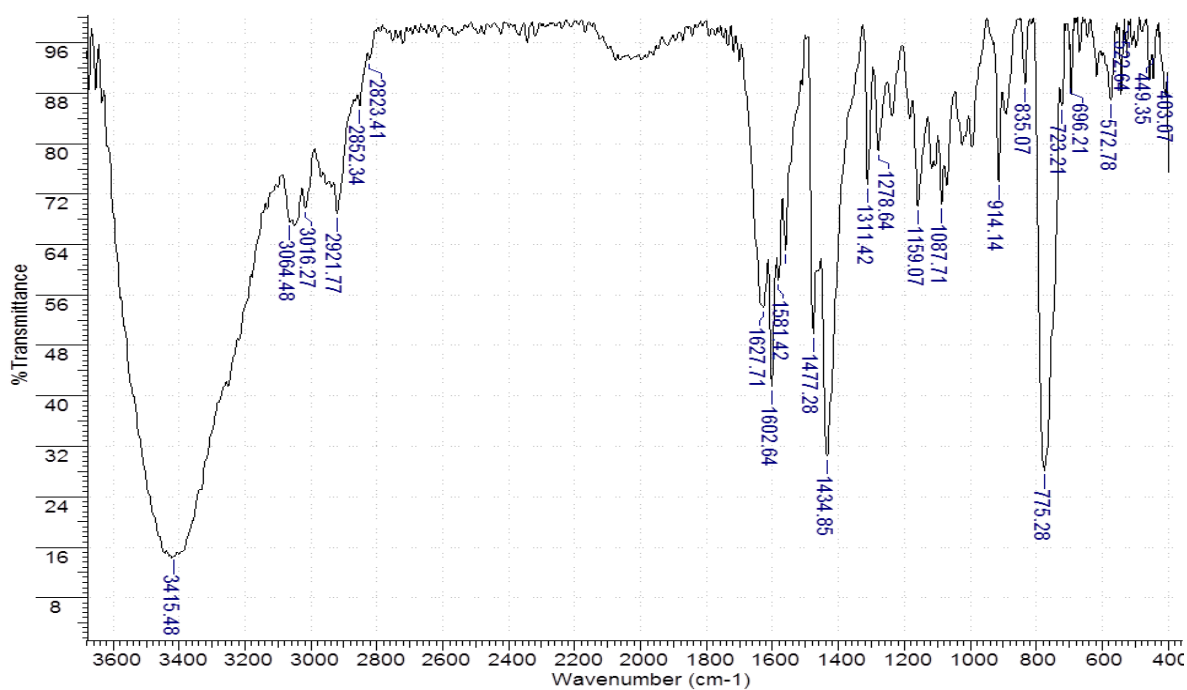
La conductividad obtenida experimentalmente para este compuesto en MeOH (9.7) cae dentro del rango $[80\text{-}115 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}]$ que es el reportado⁴ para electrolitos de tipo 1:1, lo que nos comprueba que un cloruro neutraliza una carga del Ru(II) y el otro cloruro actúa como contra-ión confirmando la estructura propuesta para este compuesto.

Tabla 9.7. Conductividad de $[\text{RuCl}(\text{pdto})(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$

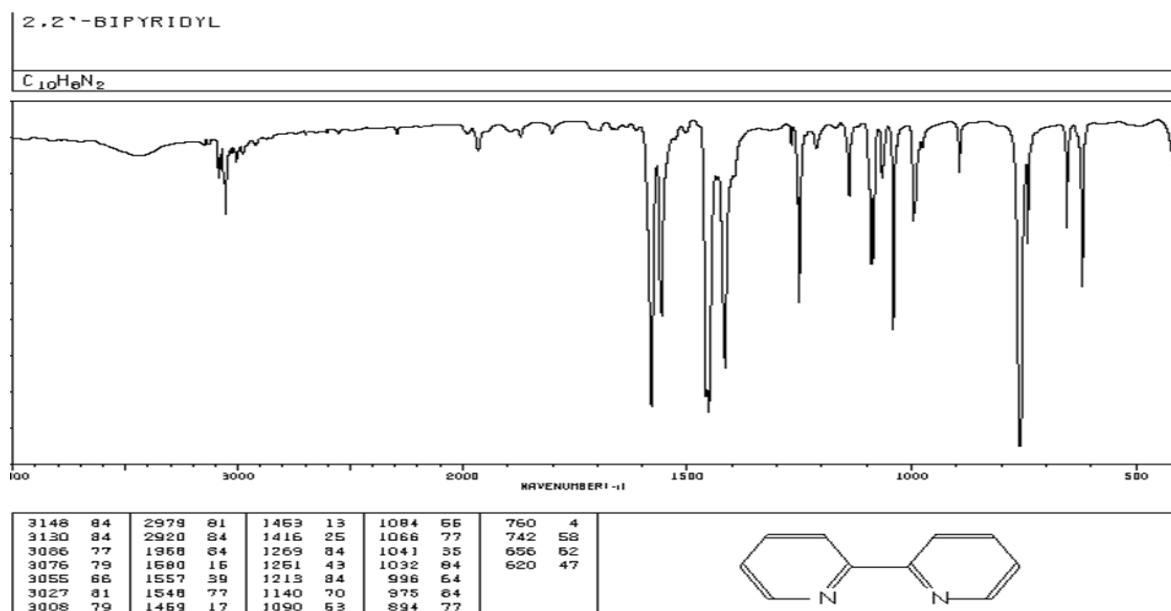
Compuesto	Conductancia	Cantidad (mg)	PM (g/mol)	Conductividad Λ ($\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$)	Tipo de electrolito
$[\text{Ru}(\text{pdto})\text{Cl}(\text{P}\Phi_3)]\text{Cl}$	109.4	3.9	756.75	106.14	1:1

Anexo 2. Espectros de IR.

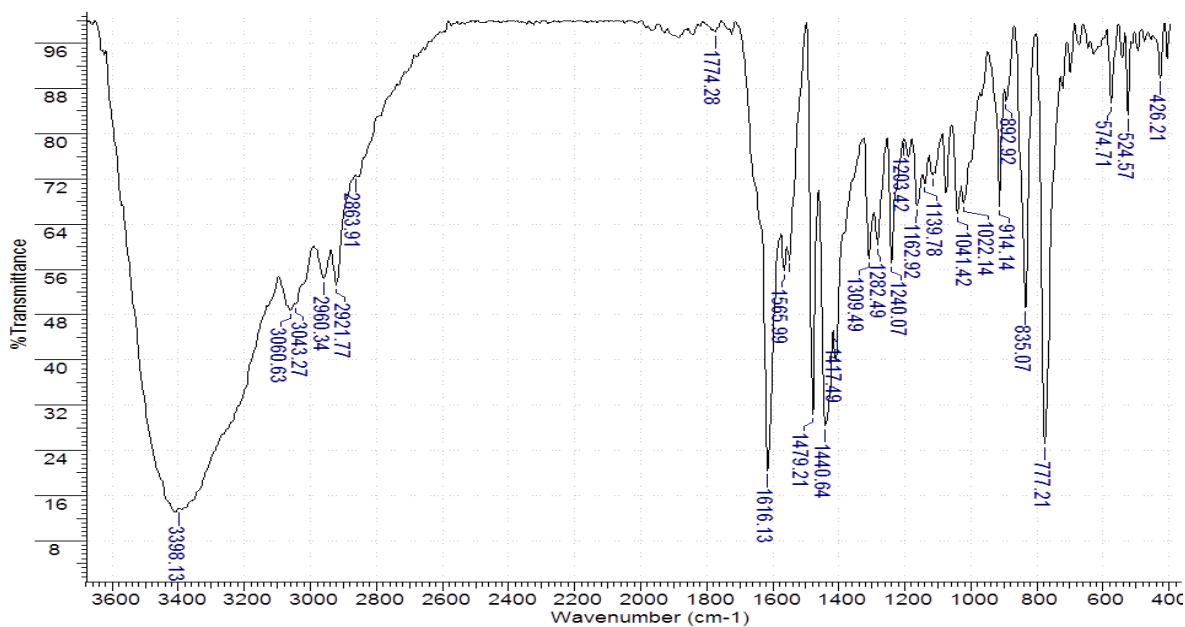
Espectro de IR del compuesto $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{pdto})(\text{bipy})]\text{Cl}_2$



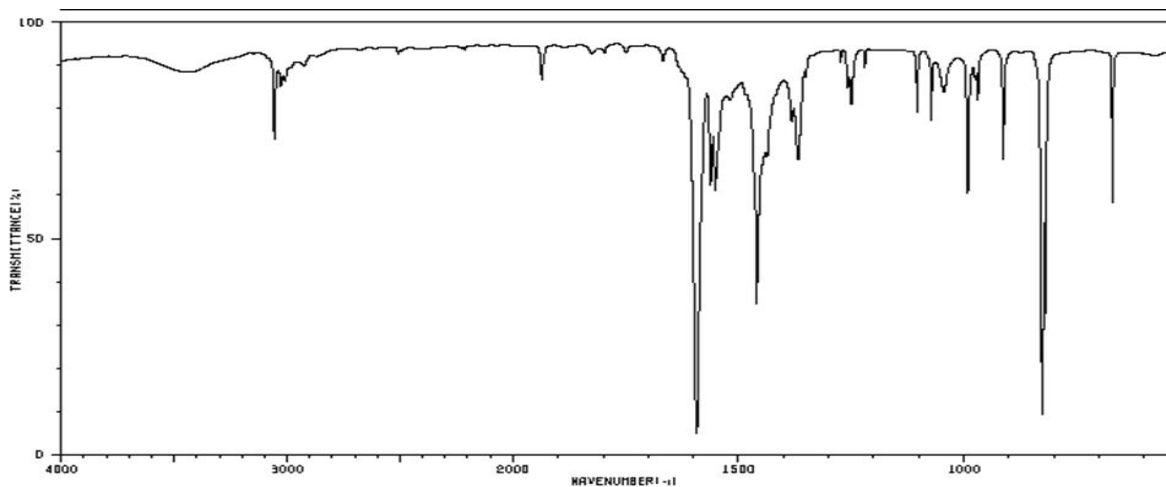
Espectro de IR del ligante 2,2'-bipiridina



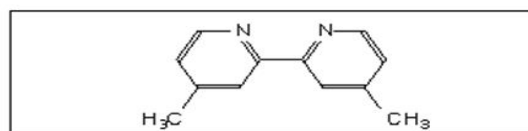
Espectro de IR del compuesto Rupdbmbipy



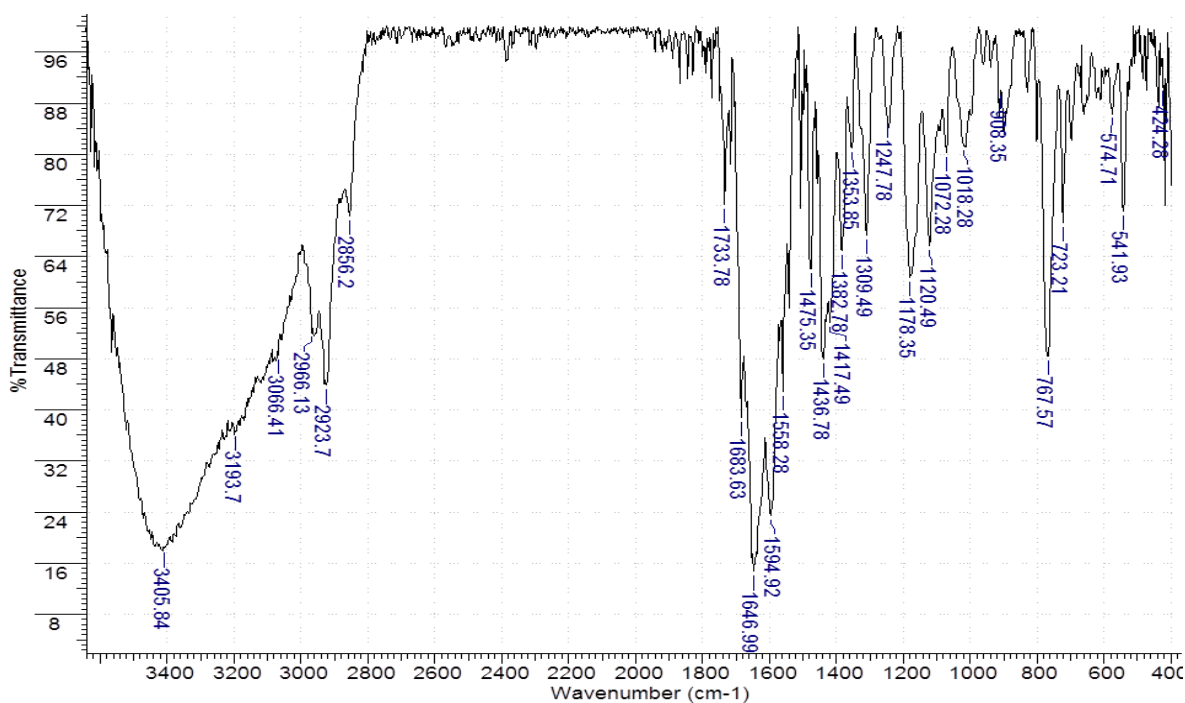
Espectro de IR del ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina



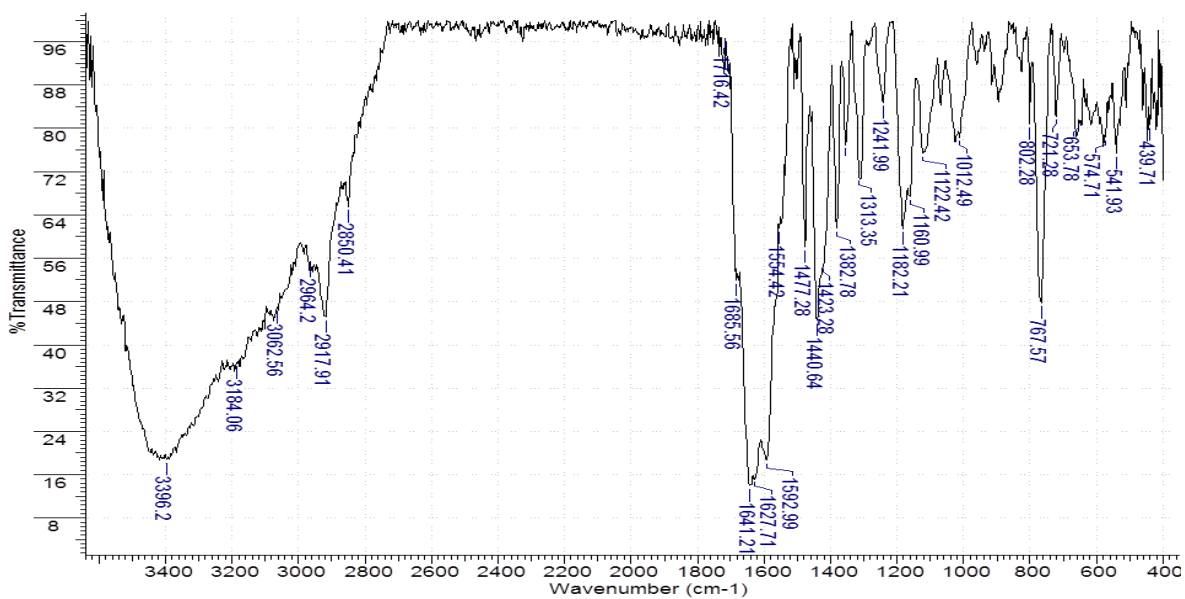
3067	70	1618	79	1260	79	969	79
3028	81	1460	33	1220	86	913	66
3009	84	1437	66	1104	77	827	9
1936	84	1382	74	1072	74	820	31
1592	4	1367	66	1045	81	672	55
1561	80	1352	84	991	58	524	46
1661	68	1268	81	976	84	616	36



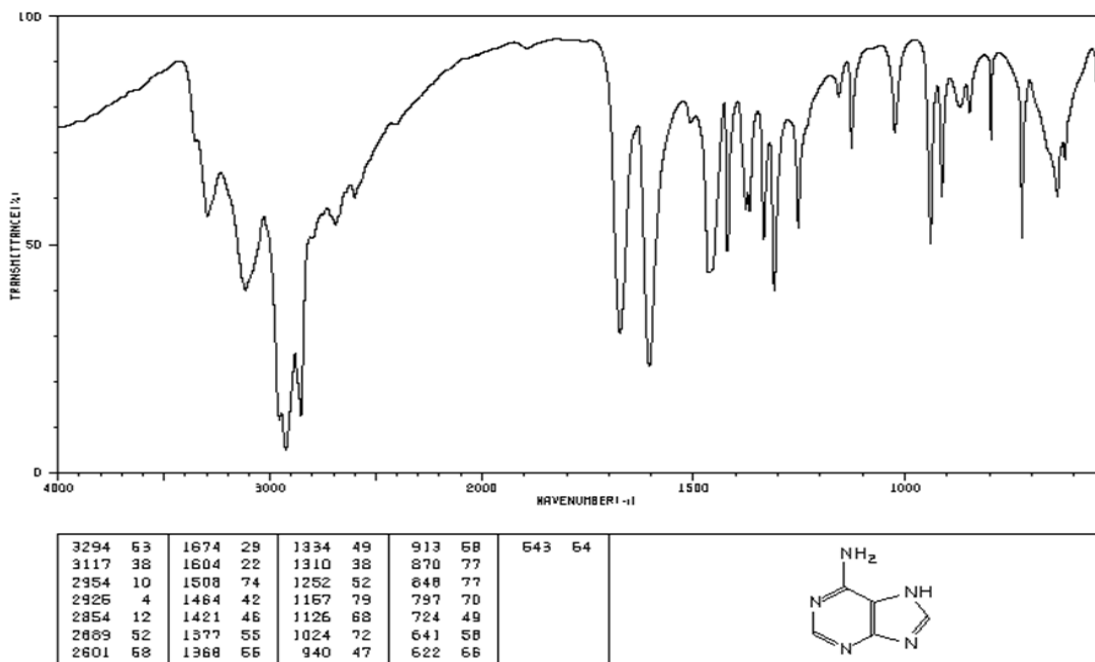
Espectro de IR del compuesto Ru^(III)pade



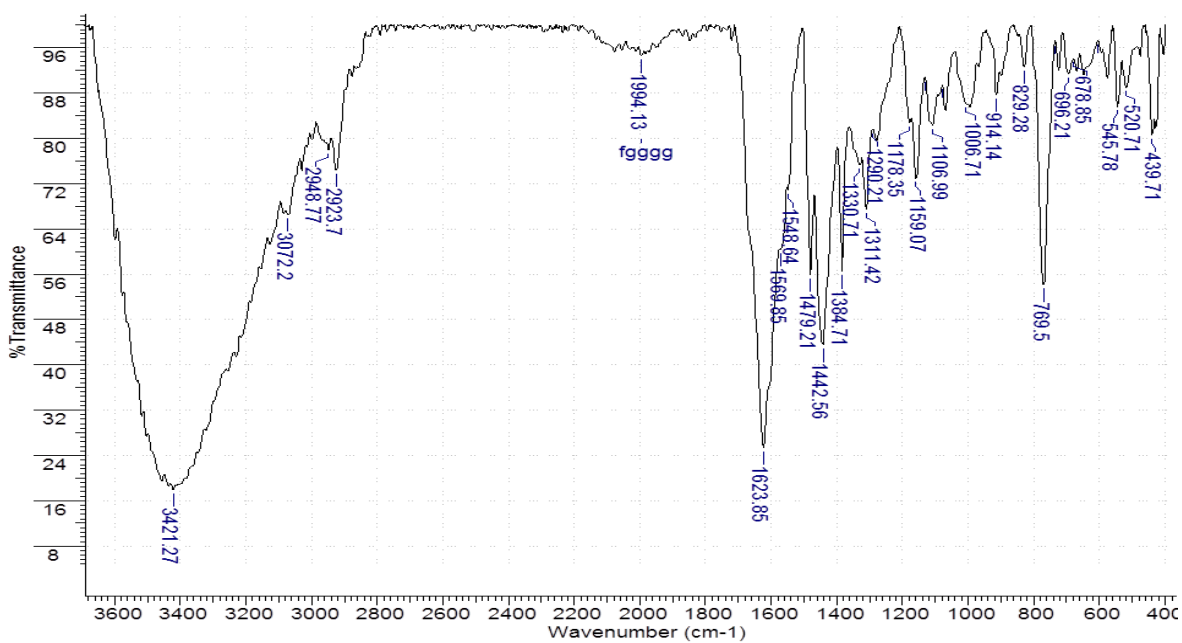
Espectro de IR del compuesto Ru^(III)pade



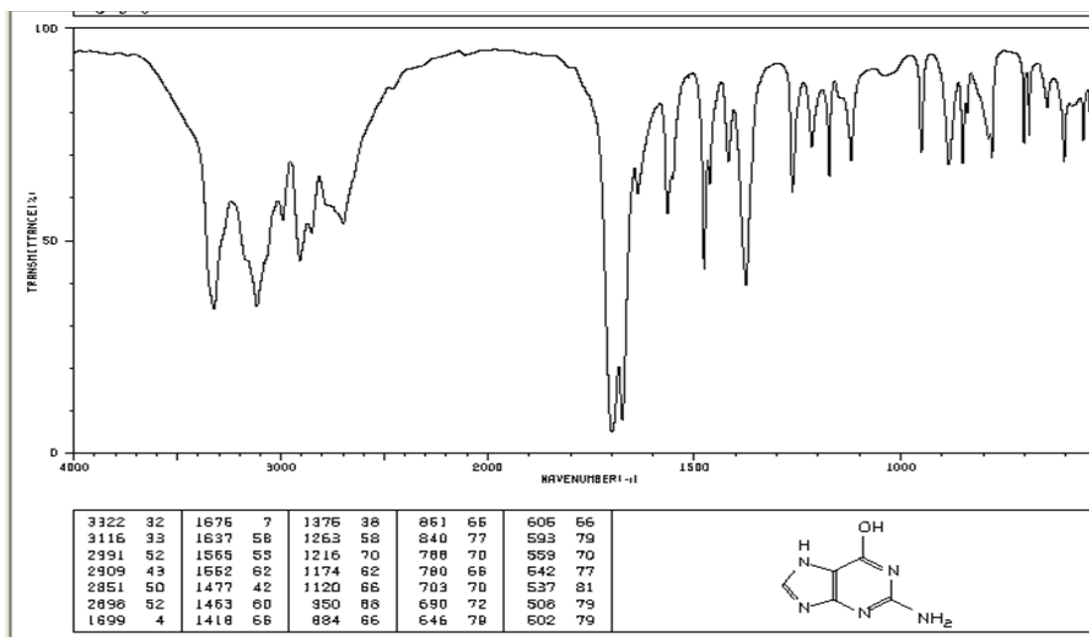
Espectro de IR del ligante adenina



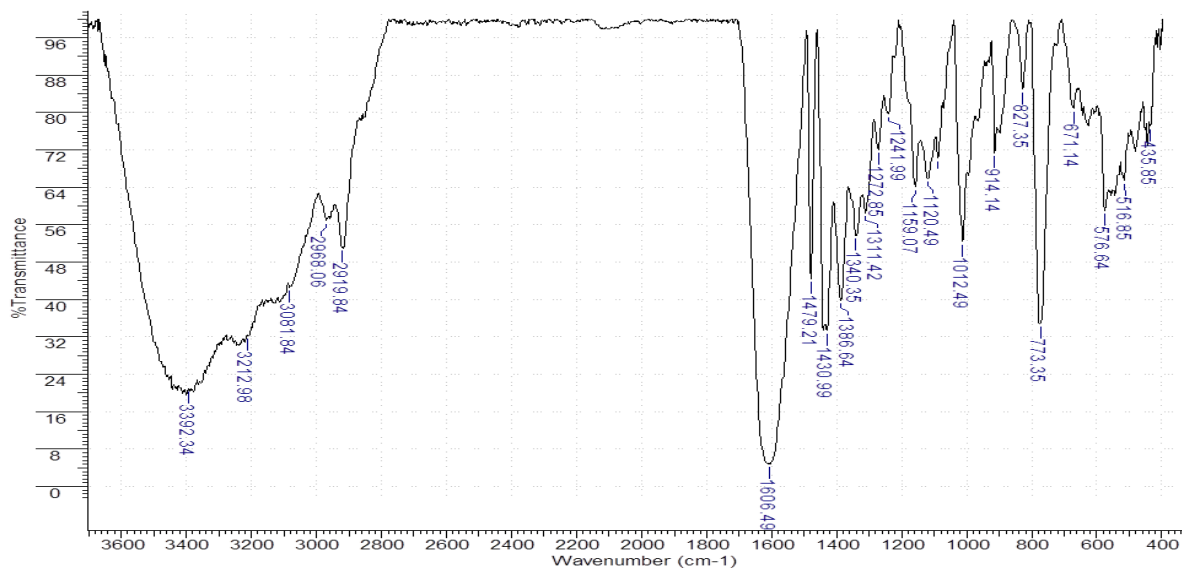
Espectro de IR del compuesto Ruggua



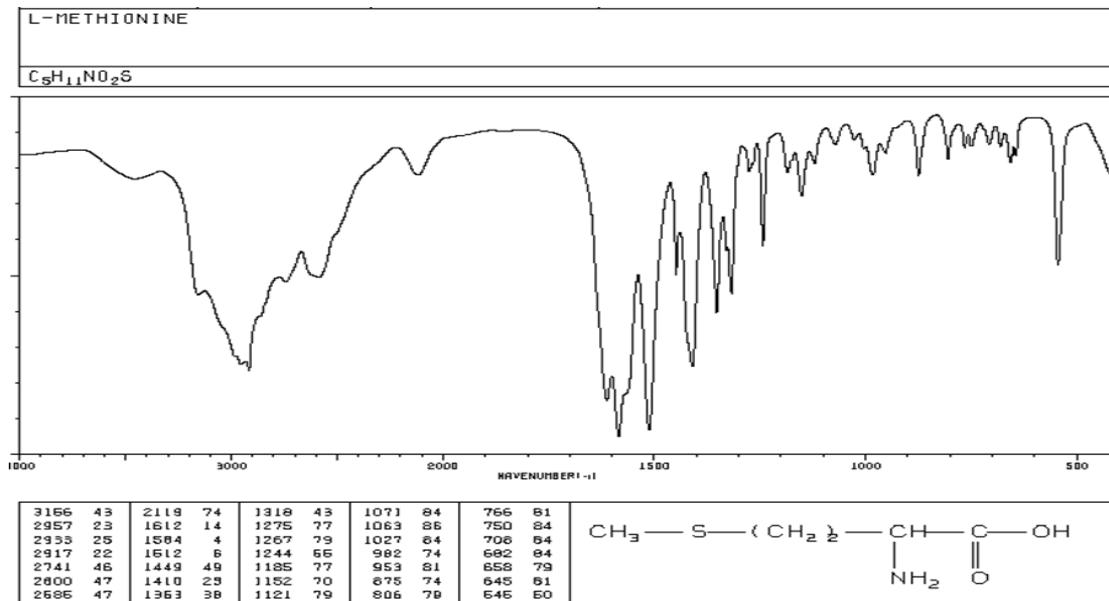
Espectro de IR del ligante guanina



Espectro de IR del compuesto Rupmet

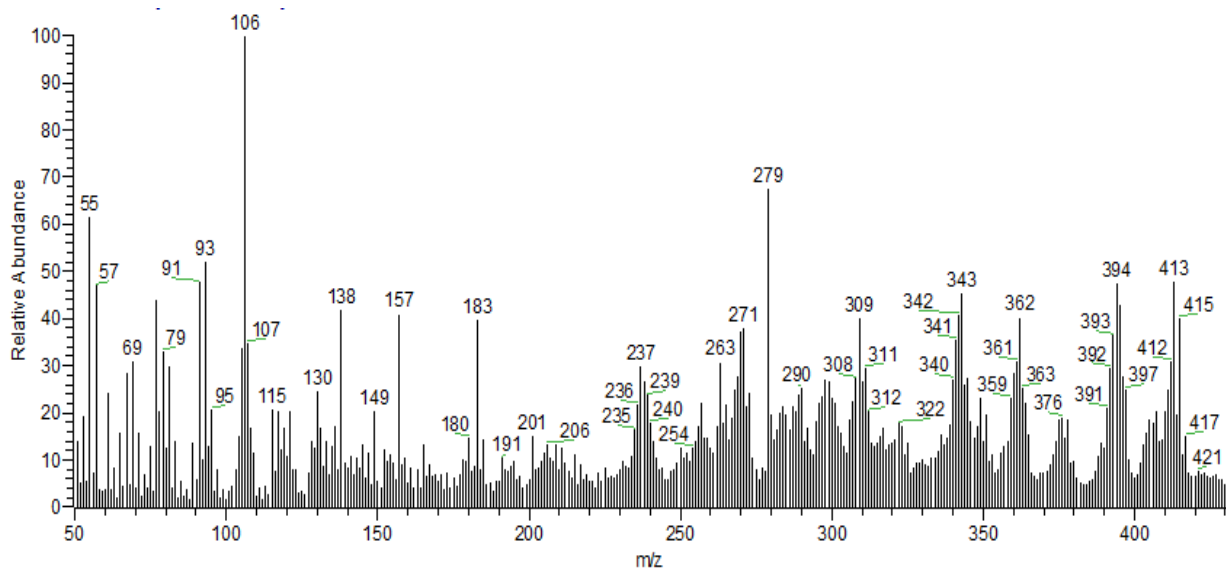


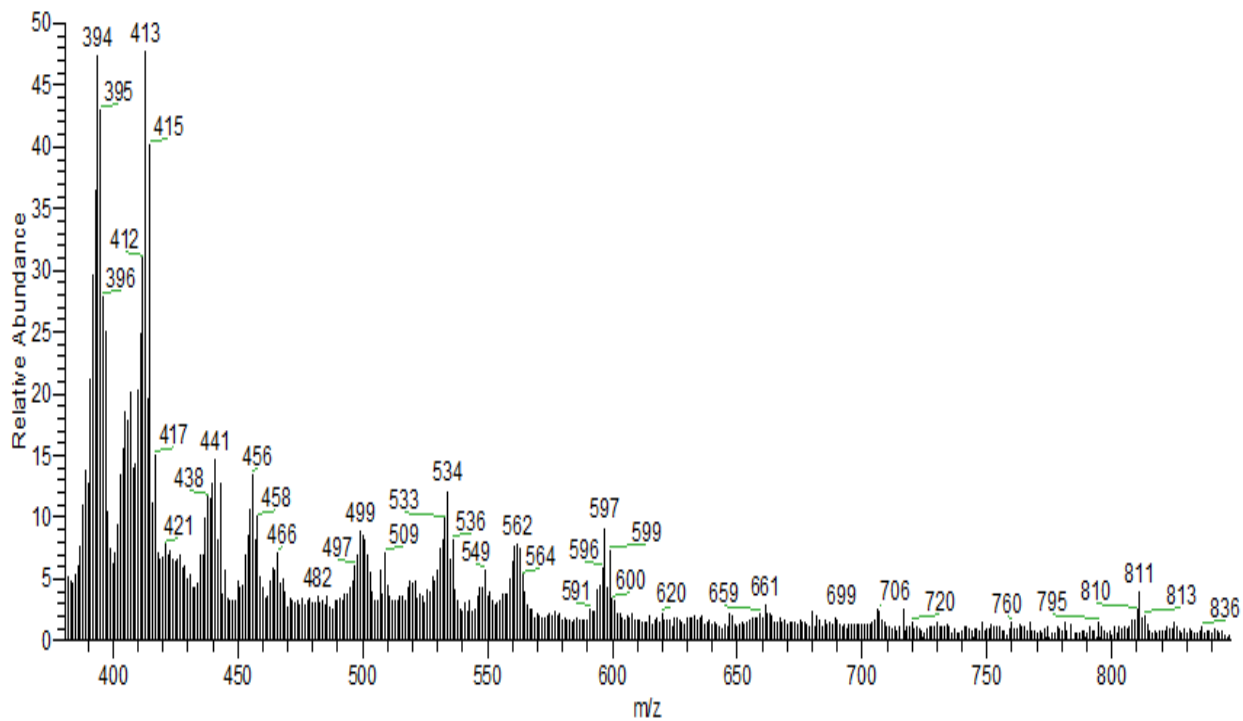
Espectro de IR del ligante L-metionina



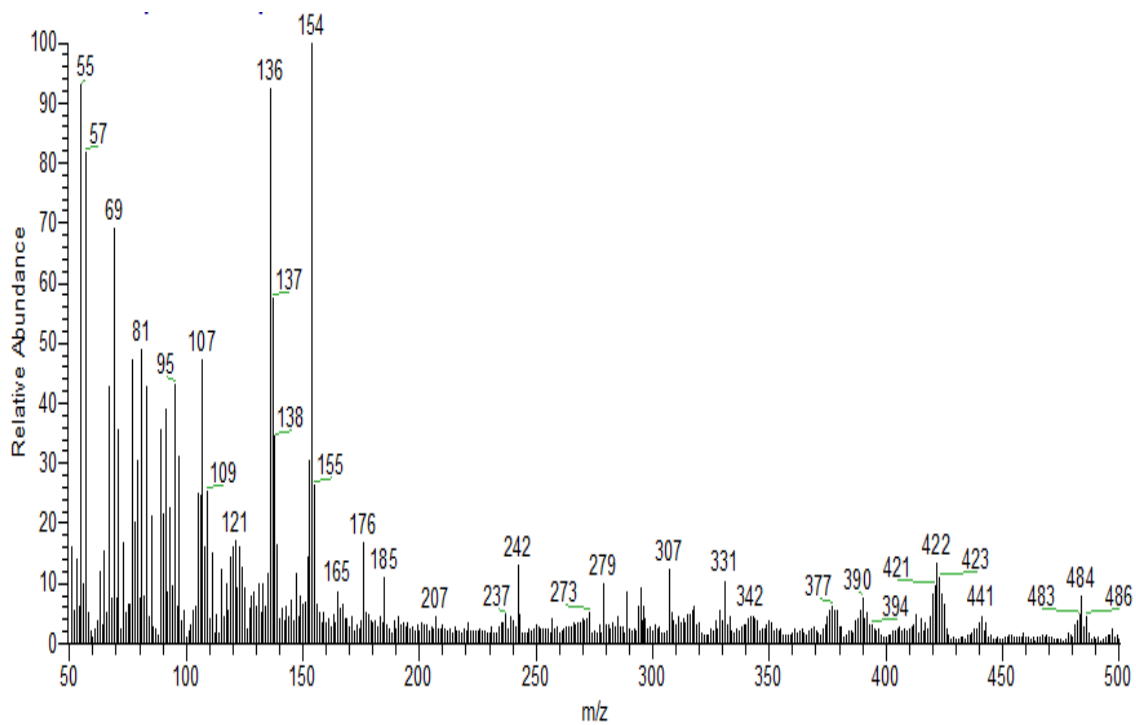
Anexo 3. Espectros de masas.

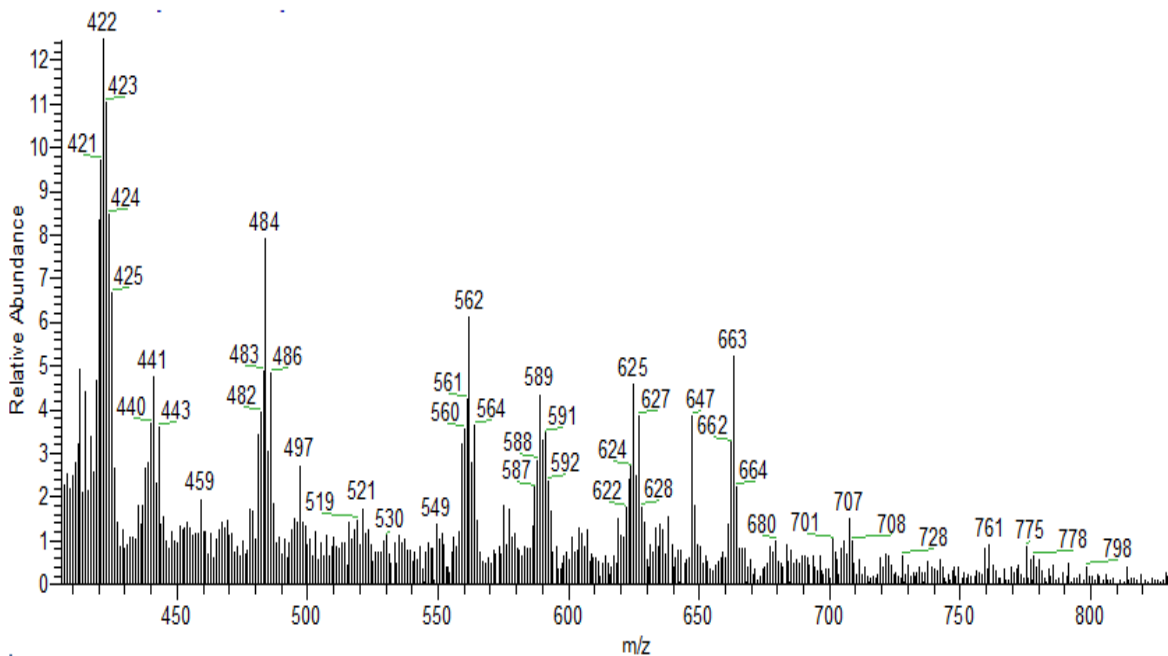
Espectro de masas del compuesto Rubipy



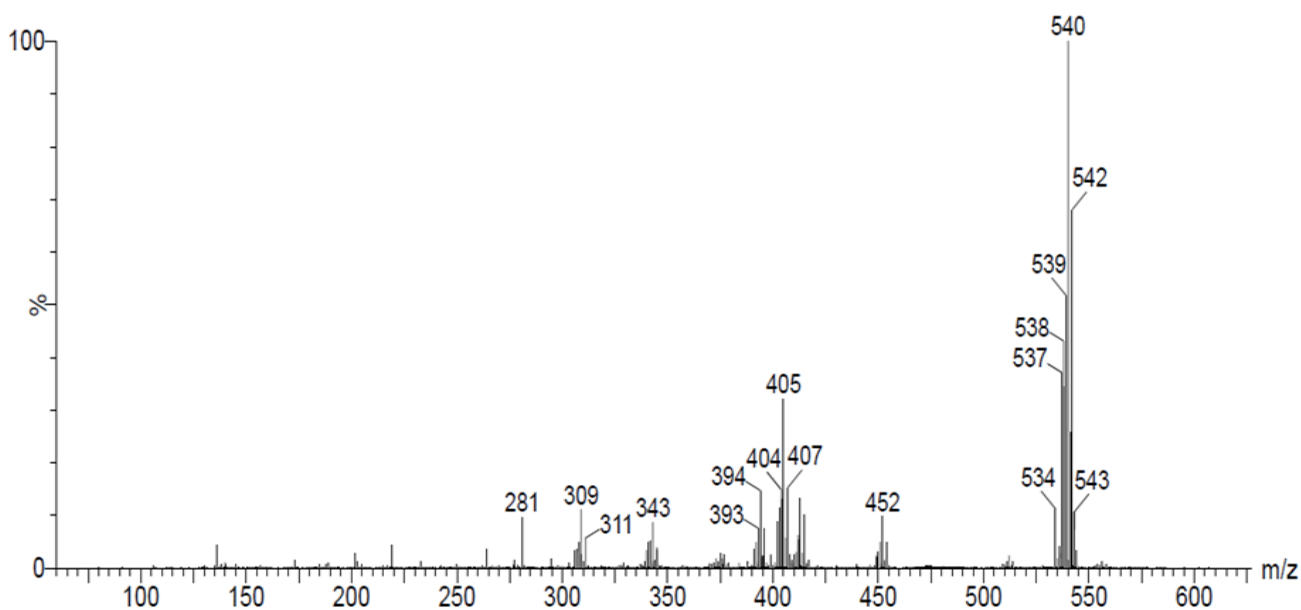


Espectro de masas del compuesto Rupdmby

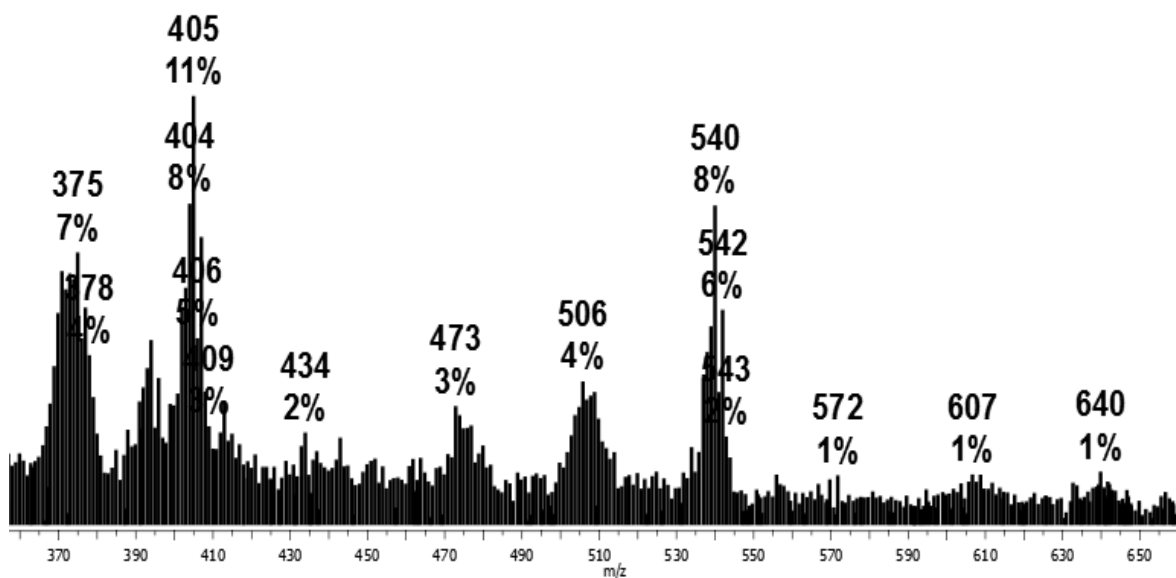
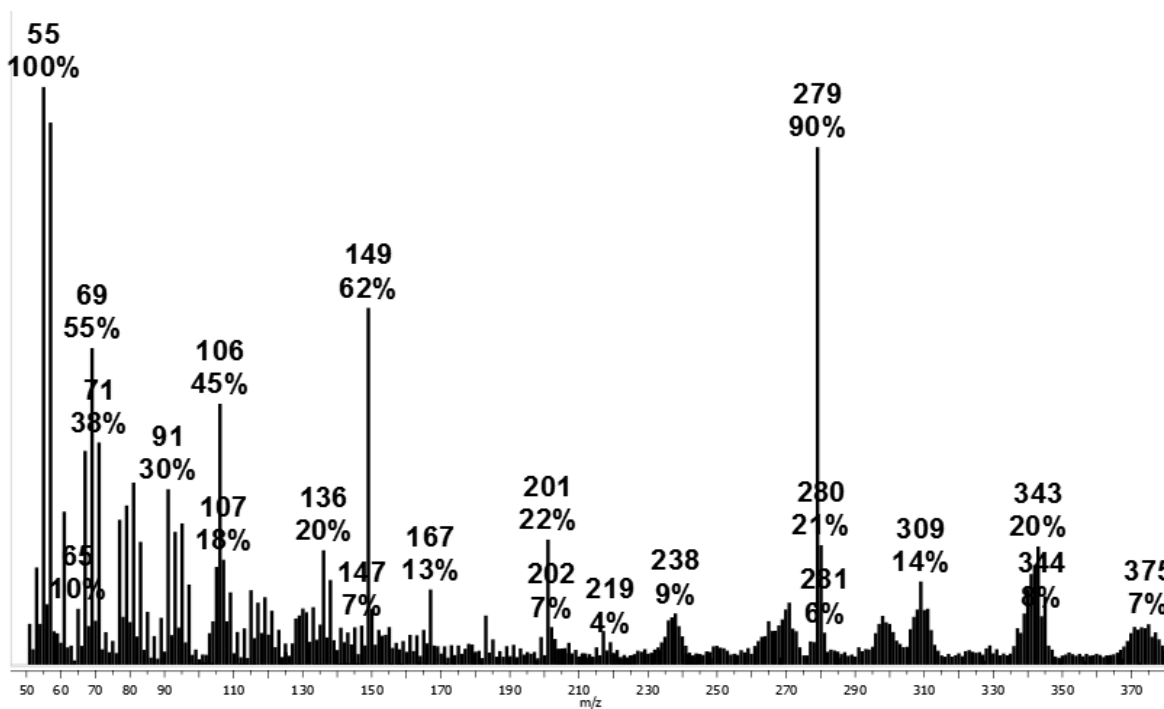




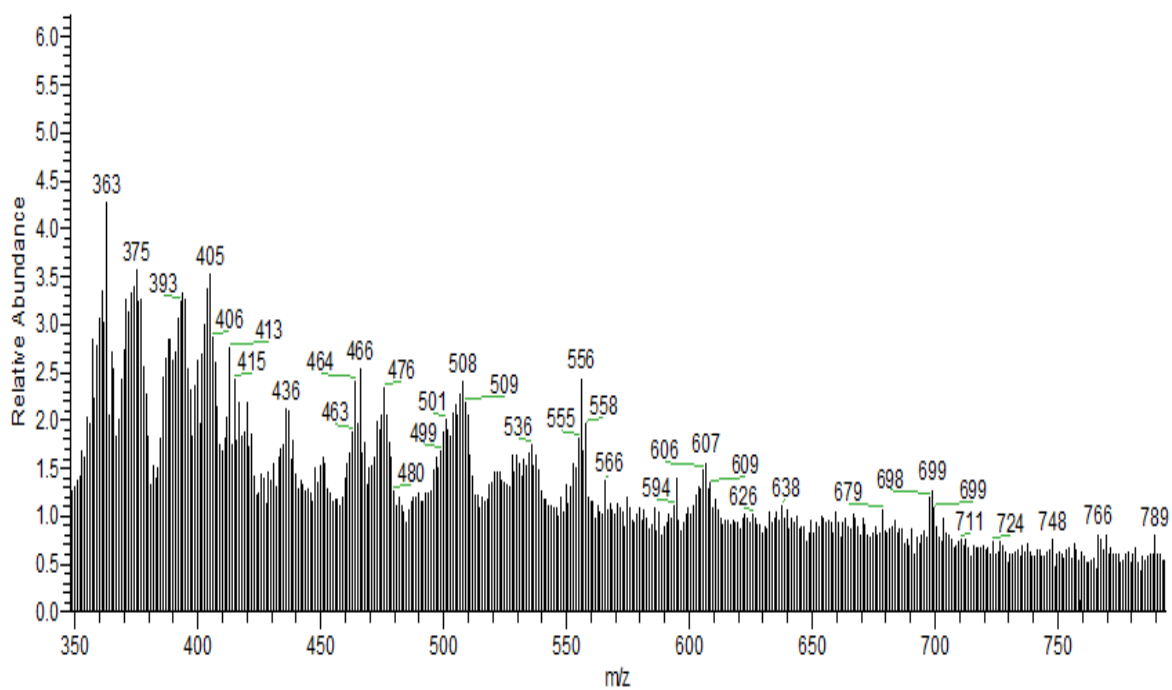
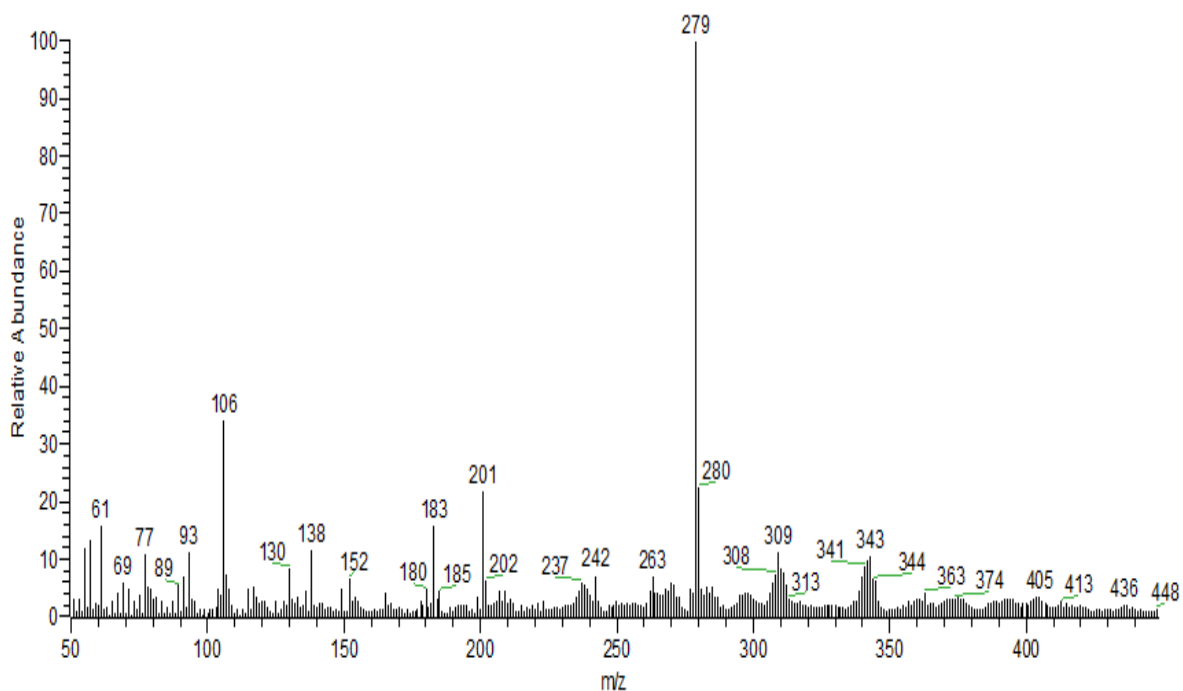
Espectro de masas del compuesto Ru^(III)pade



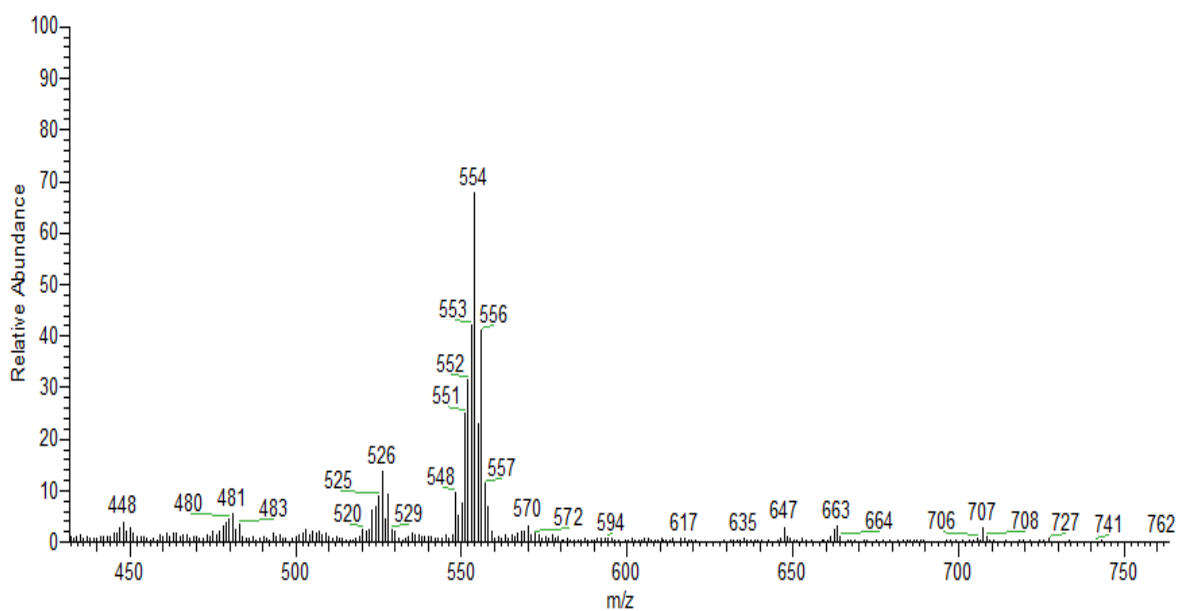
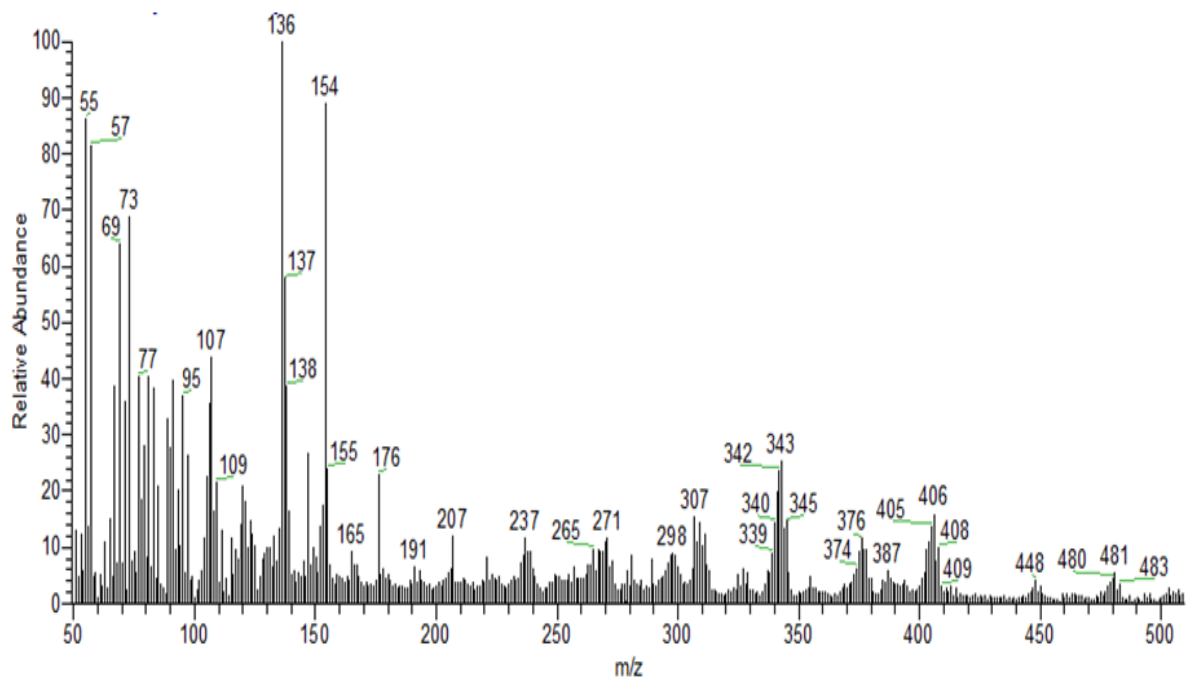
Espectro de masas del compuesto Ru^(III)pade



Espectro de masas del compuesto Ruggua



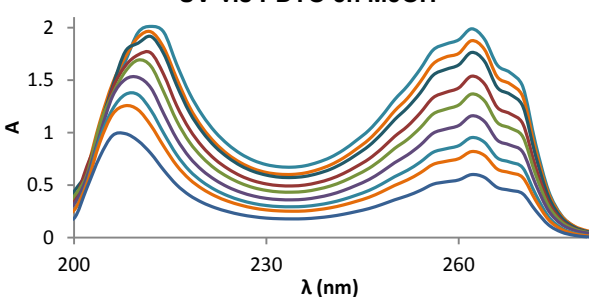
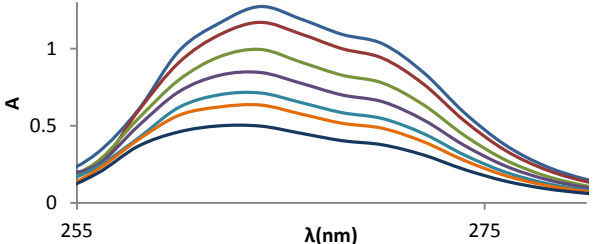
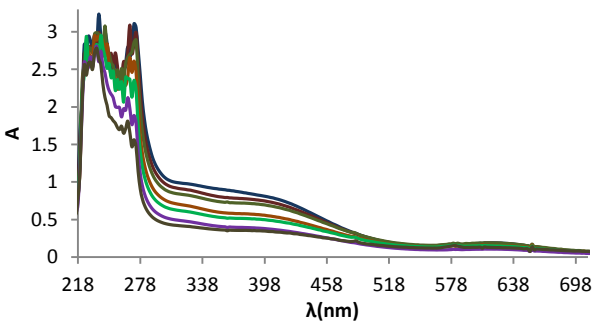
Espectro de masas del compuesto Rupmet

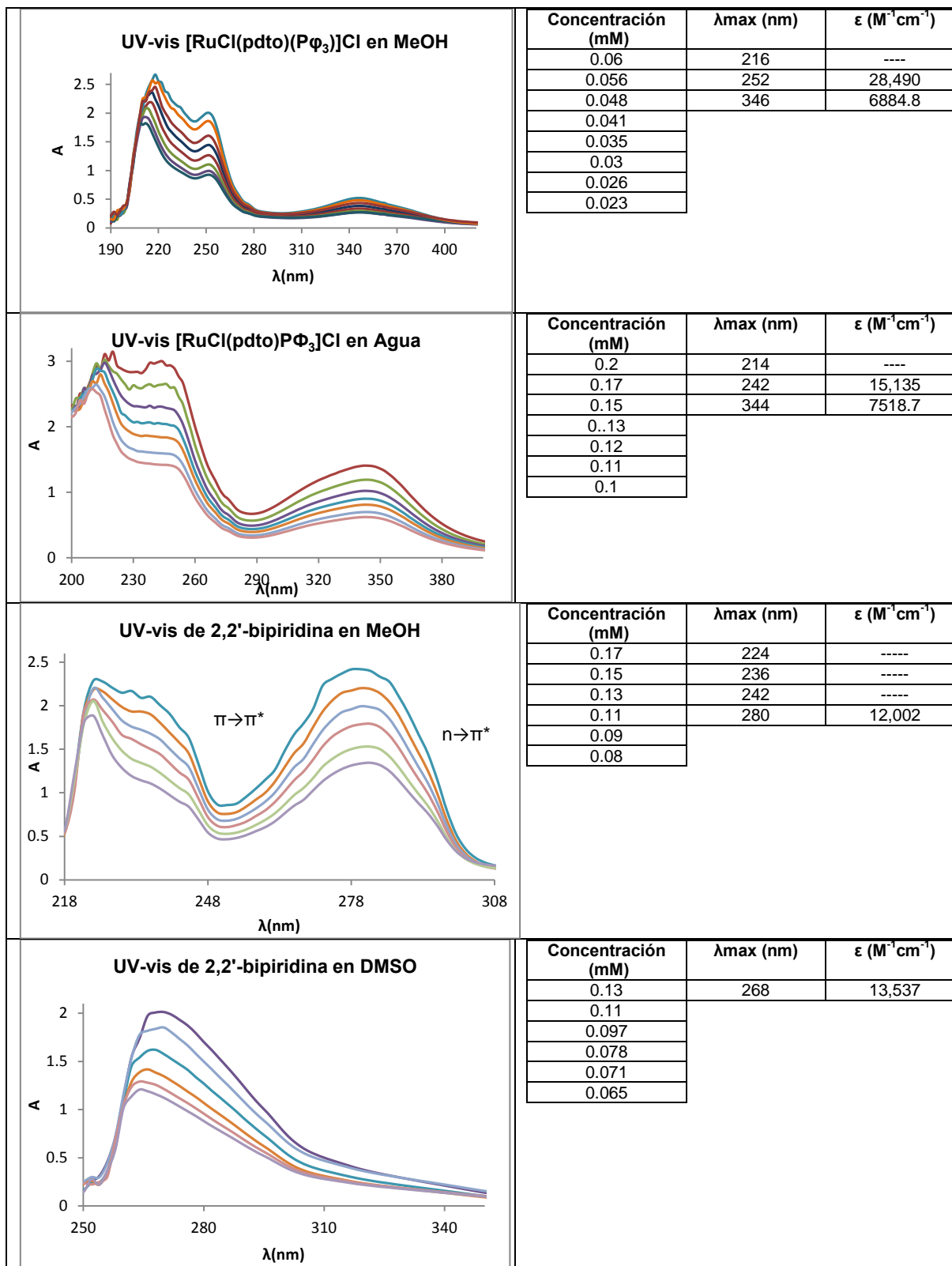


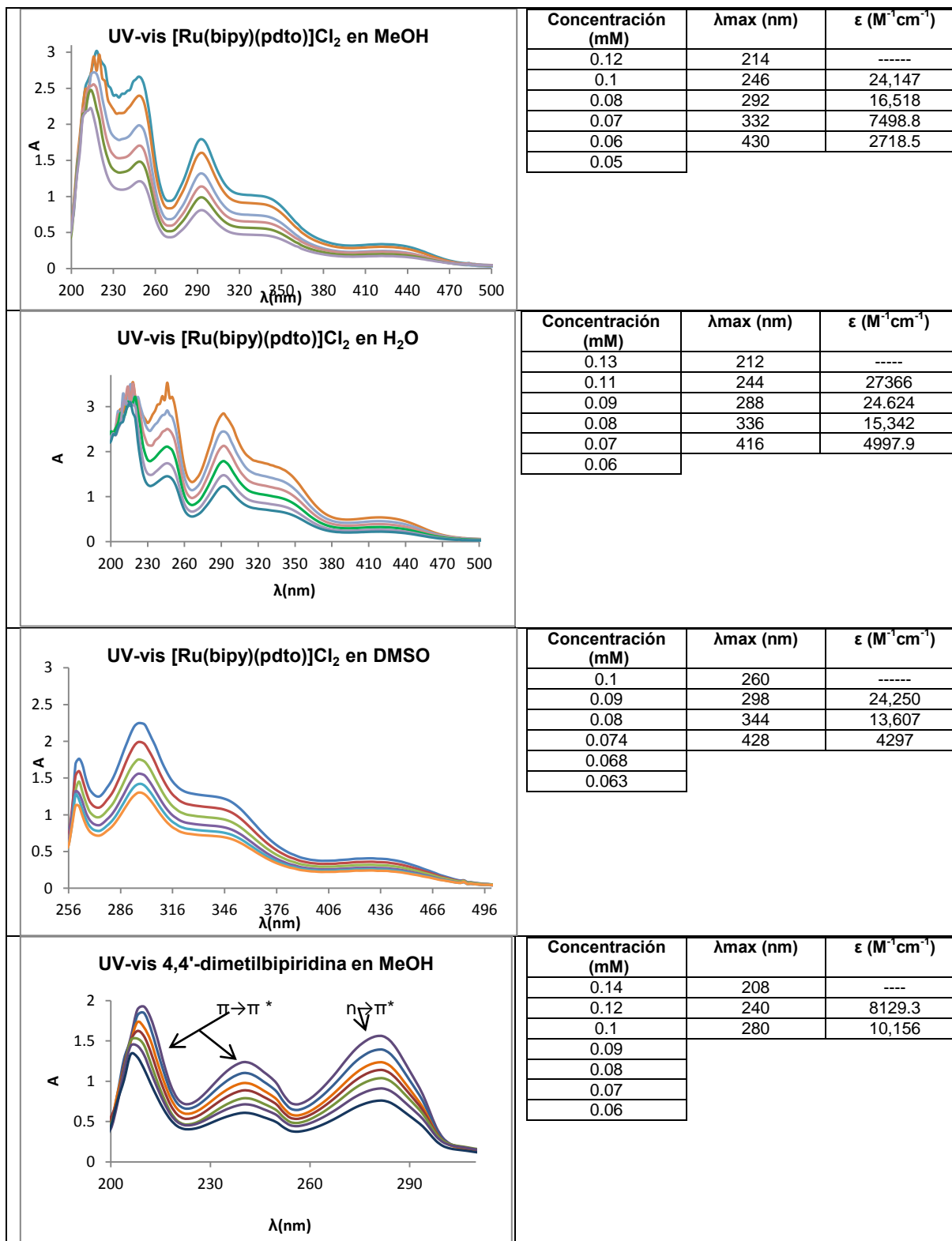
Anexo 4. Espectros de UV-vis

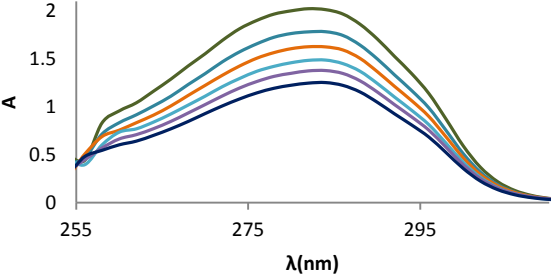
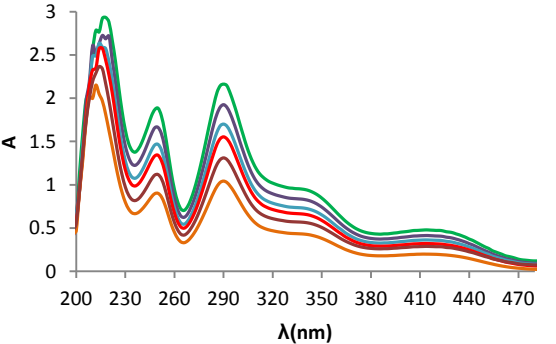
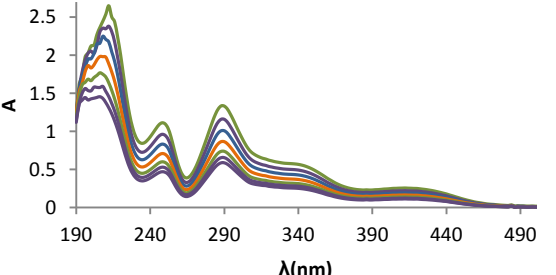
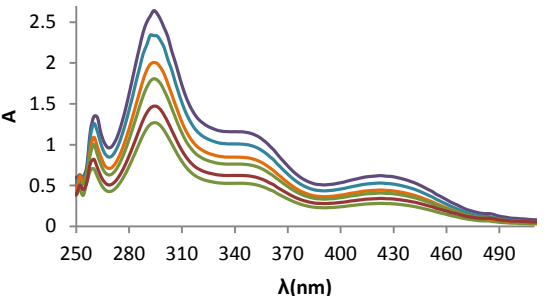
Ventana espectral de los disolventes H ₂ O, DMSO y MeOH	
H ₂ O	192-820nm
DMSO	265-820nm
MeOH	205-820nm

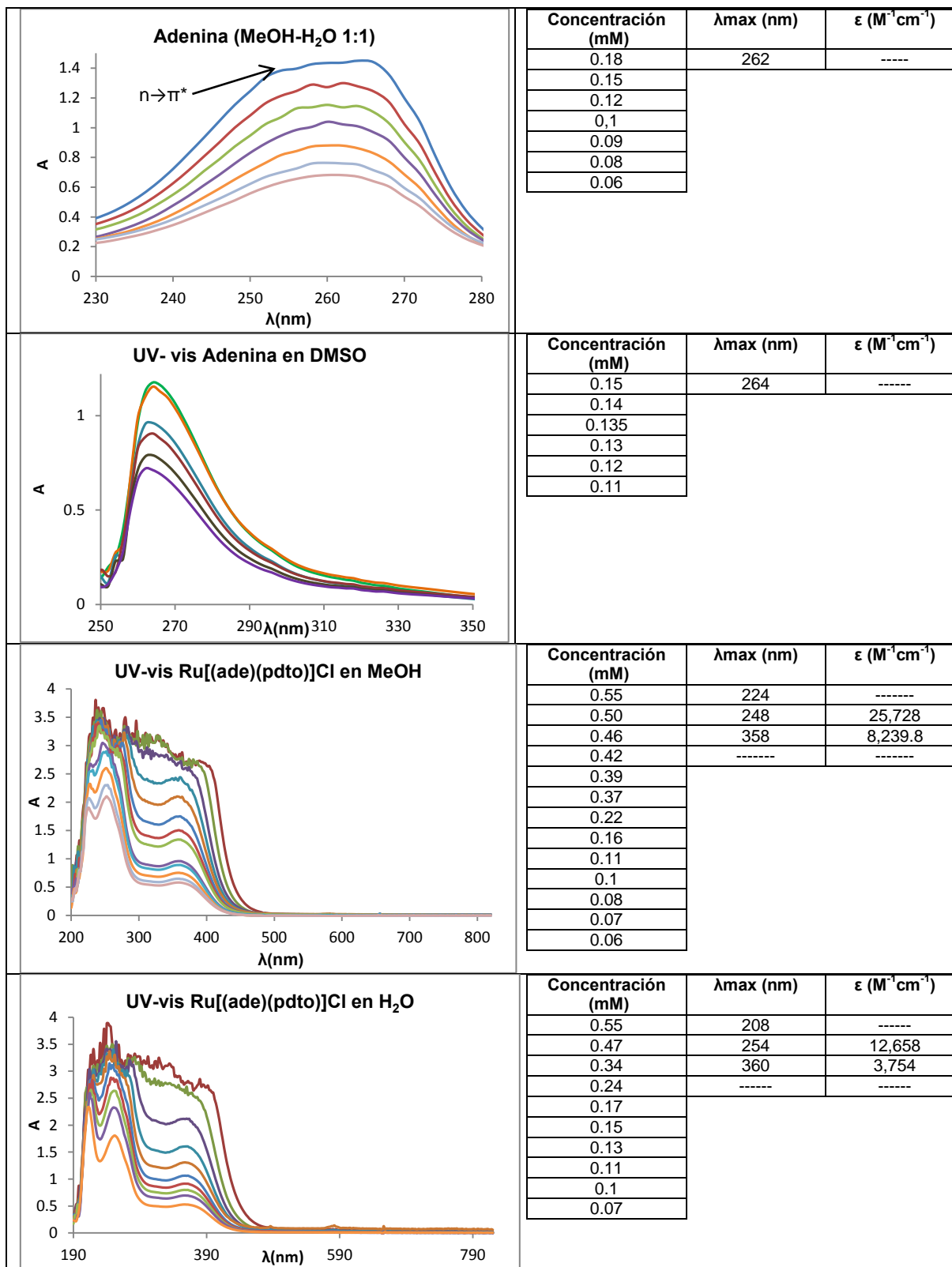
Espectros electrónicos de materias primas y productos en distintos disolventes y coeficiente de absorptividad (ϵ (M⁻¹cm⁻¹)) obtenido en cada caso

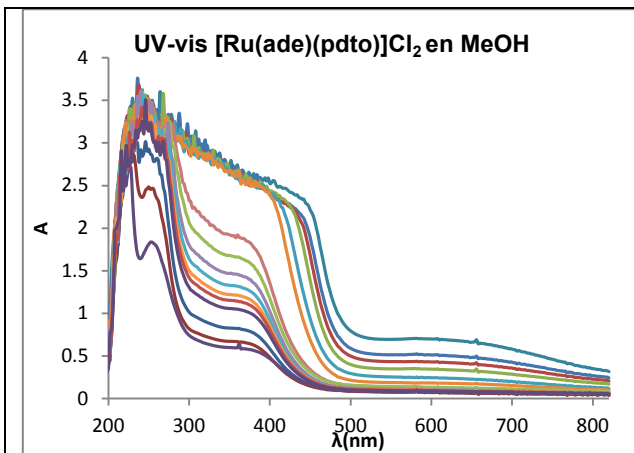
<p style="text-align: center;">UV-vis PDTO en MeOH</p> 	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Concentración (mM)</th> <th>λ_{max} (nm)</th> <th>ϵ (M⁻¹cm⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0.27</td><td>210</td><td>----</td></tr> <tr><td>0.25</td><td>256</td><td>6658.1</td></tr> <tr><td>0.23</td><td>262</td><td>7291.1</td></tr> <tr><td>0.2</td><td>270</td><td>5328.2</td></tr> <tr><td>0.18</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>0.17</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>0.15</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>0.13</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>0.1</td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>	Concentración (mM)	λ_{max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	0.27	210	----	0.25	256	6658.1	0.23	262	7291.1	0.2	270	5328.2	0.18			0.17			0.15			0.13			0.1		
Concentración (mM)	λ_{max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)																													
0.27	210	----																													
0.25	256	6658.1																													
0.23	262	7291.1																													
0.2	270	5328.2																													
0.18																															
0.17																															
0.15																															
0.13																															
0.1																															
<p style="text-align: center;">UV-vis PDTO en DMSO</p> 	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Concentración (mM)</th> <th>λ_{max} (nm)</th> <th>ϵ (M⁻¹cm⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0.22</td><td>260</td><td>----</td></tr> <tr><td>0.2</td><td>264</td><td>----</td></tr> <tr><td>0.17</td><td>270</td><td>----</td></tr> <tr><td>0.14</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>0.12</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>0.1</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>0.08</td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>	Concentración (mM)	λ_{max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	0.22	260	----	0.2	264	----	0.17	270	----	0.14			0.12			0.1			0.08								
Concentración (mM)	λ_{max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)																													
0.22	260	----																													
0.2	264	----																													
0.17	270	----																													
0.14																															
0.12																															
0.1																															
0.08																															
<p style="text-align: center;">UV-vis [RuCl₂(Pφ₃)₃] en MeOH</p> 	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Concentración (mM)</th> <th>λ_{max} (nm)</th> <th>ϵ (M⁻¹cm⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0.30</td><td>226-270</td><td>----</td></tr> <tr><td>0.28</td><td>396</td><td>1865.8</td></tr> <tr><td>0.27</td><td>618</td><td>511.9</td></tr> <tr><td>0.24</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>0.21</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>0.18</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>0.15</td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>	Concentración (mM)	λ_{max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	0.30	226-270	----	0.28	396	1865.8	0.27	618	511.9	0.24			0.21			0.18			0.15								
Concentración (mM)	λ_{max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)																													
0.30	226-270	----																													
0.28	396	1865.8																													
0.27	618	511.9																													
0.24																															
0.21																															
0.18																															
0.15																															



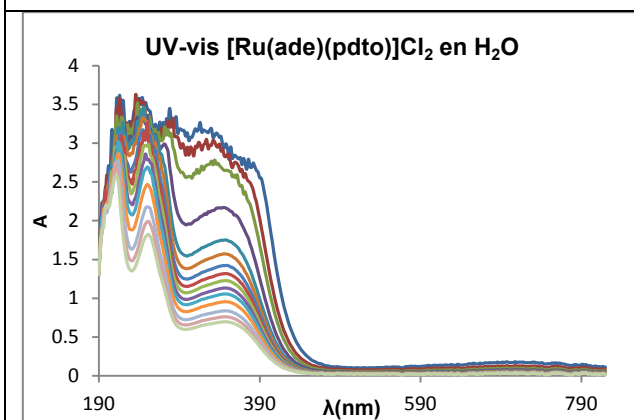


<p>UV-vis 4,4'-dimetilbipiridina en DMSO</p> 	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Concentración (mM)</th> <th>λmax (nm)</th> <th>ε (M⁻¹cm⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.21</td> <td>282</td> <td>9184.5</td> </tr> <tr> <td>0.16</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>0.14</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>0.13</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>0.12</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>0.1</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Concentración (mM)	λmax (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)	0.21	282	9184.5	0.16			0.14			0.13			0.12			0.1					
Concentración (mM)	λmax (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)																							
0.21	282	9184.5																							
0.16																									
0.14																									
0.13																									
0.12																									
0.1																									
<p>UV-vis [Ru(dimebipy)(pdto)]Cl₂ en MEOH</p> 	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Concentración (mM)</th> <th>λmax (nm)</th> <th>ε (M⁻¹cm⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.12</td> <td>214</td> <td>----</td> </tr> <tr> <td>0.1</td> <td>250</td> <td>15,824</td> </tr> <tr> <td>0.093</td> <td>290</td> <td>17,589</td> </tr> <tr> <td>0.084</td> <td>342</td> <td>9,135</td> </tr> <tr> <td>0.077</td> <td>420</td> <td>4477.9</td> </tr> <tr> <td>0.054</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Concentración (mM)	λmax (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)	0.12	214	----	0.1	250	15,824	0.093	290	17,589	0.084	342	9,135	0.077	420	4477.9	0.054					
Concentración (mM)	λmax (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)																							
0.12	214	----																							
0.1	250	15,824																							
0.093	290	17,589																							
0.084	342	9,135																							
0.077	420	4477.9																							
0.054																									
<p>UV-vis [Ru(dimebipy)(pdto)]Cl₂ en H₂O</p> 	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Concentración (mM)</th> <th>λmax (nm)</th> <th>ε (M⁻¹cm⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.077</td> <td>208</td> <td>----</td> </tr> <tr> <td>0.067</td> <td>248</td> <td>15,278</td> </tr> <tr> <td>0.059</td> <td>288</td> <td>17,624</td> </tr> <tr> <td>0.05</td> <td>340</td> <td>7453.9</td> </tr> <tr> <td>0.043</td> <td>416</td> <td>3,314</td> </tr> <tr> <td>0.038</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>0.034</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Concentración (mM)	λmax (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)	0.077	208	----	0.067	248	15,278	0.059	288	17,624	0.05	340	7453.9	0.043	416	3,314	0.038			0.034		
Concentración (mM)	λmax (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)																							
0.077	208	----																							
0.067	248	15,278																							
0.059	288	17,624																							
0.05	340	7453.9																							
0.043	416	3,314																							
0.038																									
0.034																									
<p>UV-vis [Ru(dimebipy)(pdto)]Cl₂ en DMSO</p> 	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Concentración (mM)</th> <th>λmax (nm)</th> <th>ε (M⁻¹cm⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.16</td> <td>260</td> <td>----</td> </tr> <tr> <td>0.14</td> <td>294</td> <td>17,135</td> </tr> <tr> <td>0.12</td> <td>348</td> <td>7695.8</td> </tr> <tr> <td>0.11</td> <td>424</td> <td>4077.1</td> </tr> <tr> <td>0.09</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>0.079</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Concentración (mM)	λmax (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)	0.16	260	----	0.14	294	17,135	0.12	348	7695.8	0.11	424	4077.1	0.09			0.079					
Concentración (mM)	λmax (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)																							
0.16	260	----																							
0.14	294	17,135																							
0.12	348	7695.8																							
0.11	424	4077.1																							
0.09																									
0.079																									

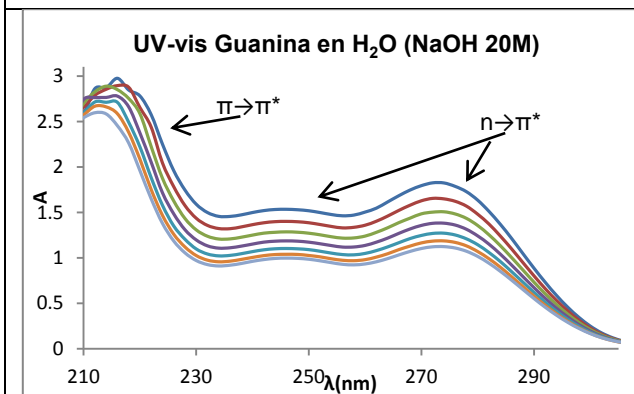




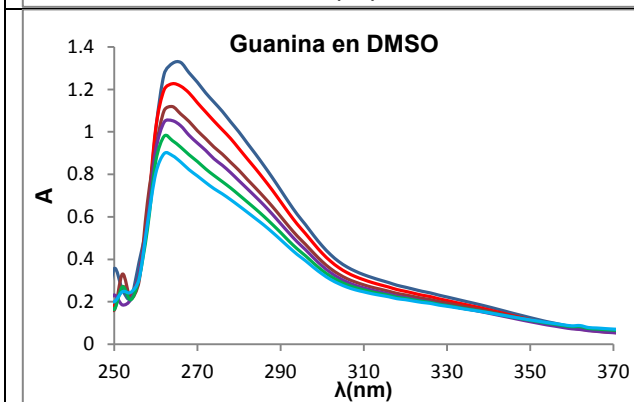
Concentración (mM)	λ _{max} (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)
0.52	224	-----
0.50	250	-----
0.49	356	8380.2
0.47	656	6677.1
0.46		
0.44		
0.31		
0.26		
0.22		
0.19		
0.17		
0.16		
0.14		
0.12		
0.11		
0.086		



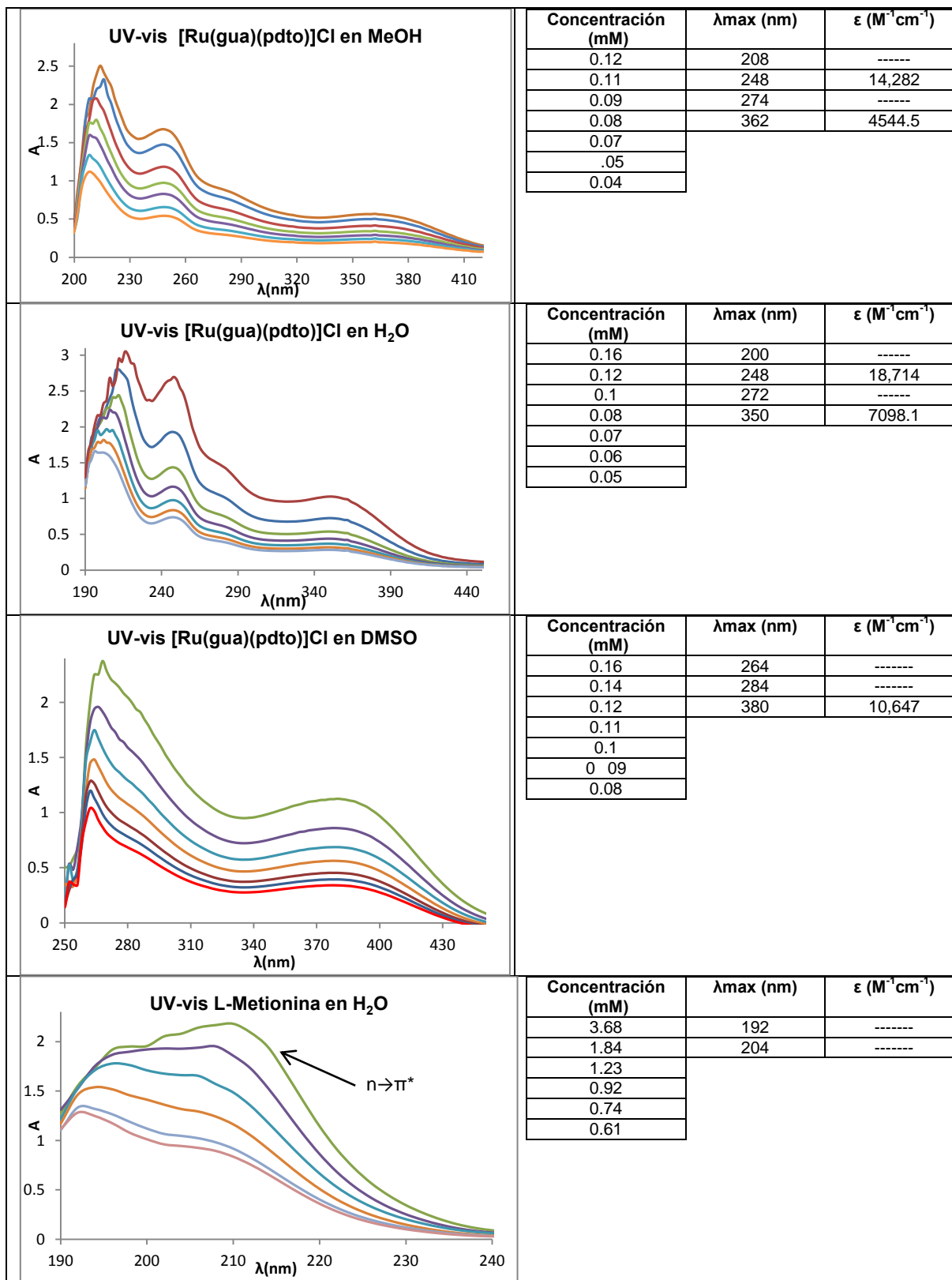
Concentración (mM)	λ _{max} (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)
0.5	210	-----
0.4	250	12,279
0.33	350	5116.9
0.3	718	533.5
0.26		
0.24		
0.22		
0.2		
0.18		
0.17		
0.15		
0.13		
0.11		
0.09		
0.08		

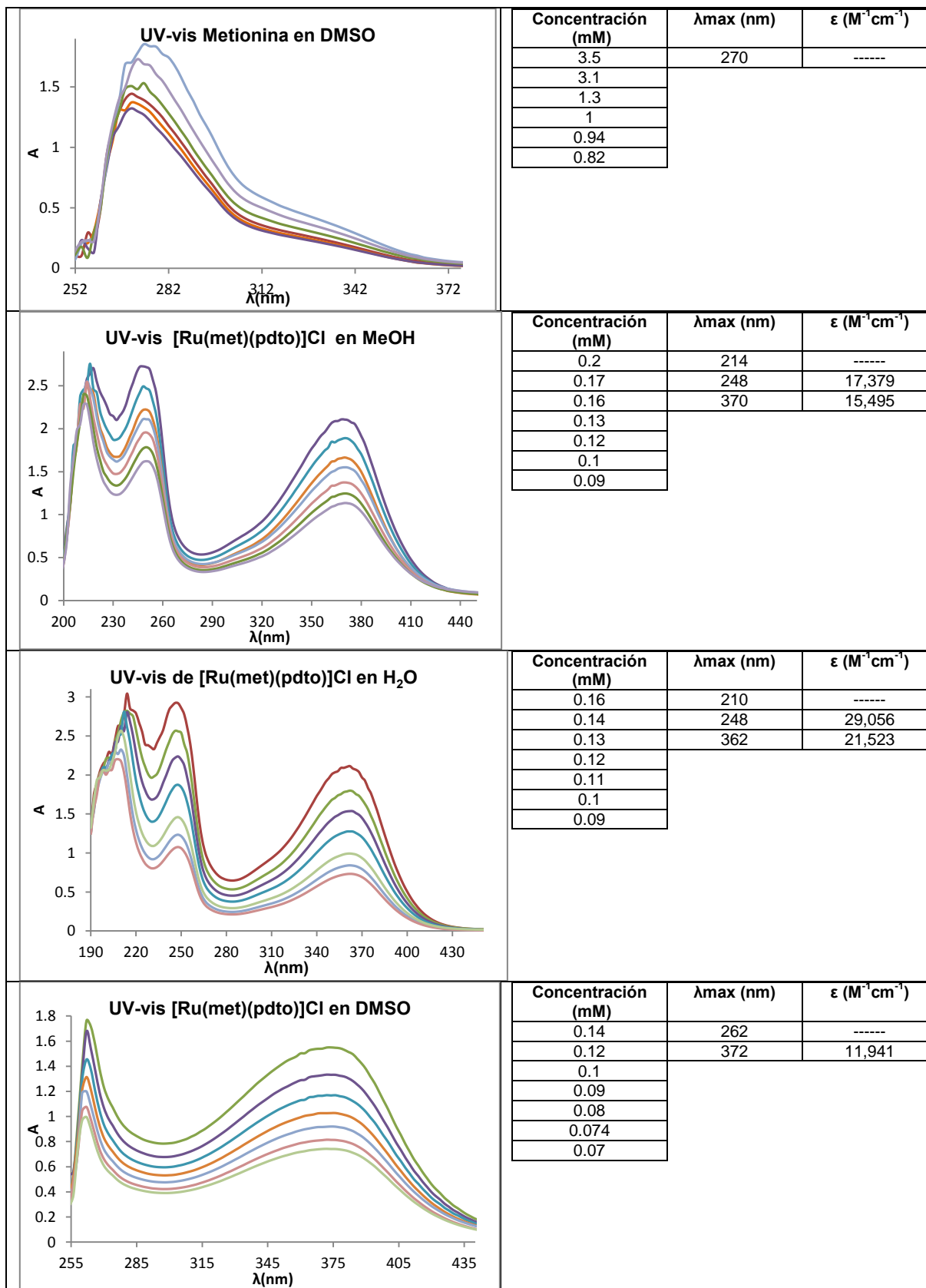


Concentración (mM)	λ _{max} (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)
0.26	214	-----
0.24	246	4842.1
0.21	274	6,256
0.19		
0.18		
0.16		
0.15		



Concentración (mM)	λ _{max} (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)
0.17	264	4960.8
0.15		
0.13		
0.11		
0.1		
0.08		



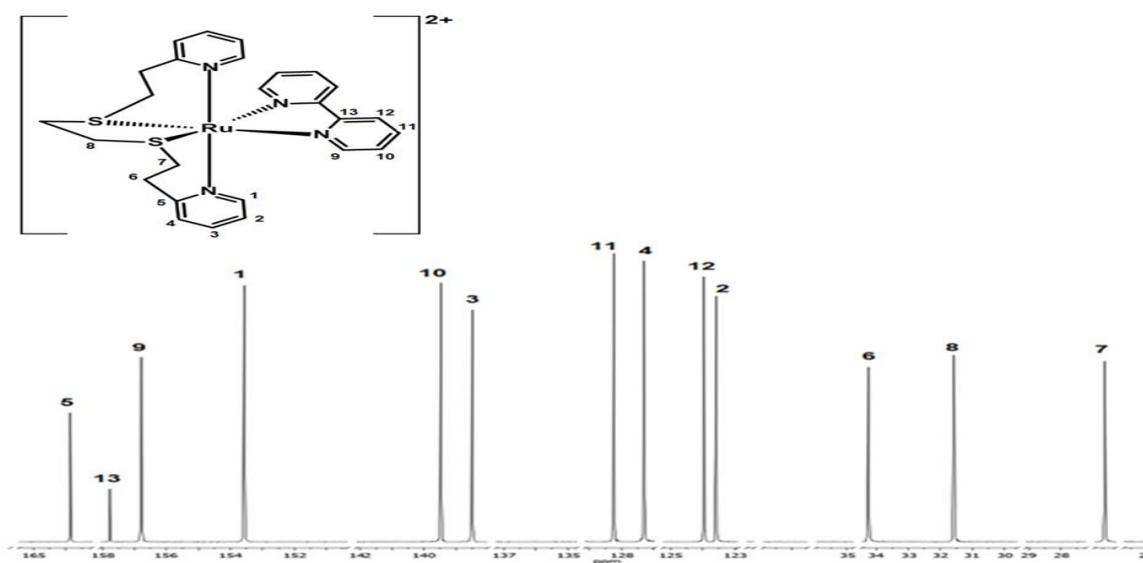


Anexo 5. Espectros de RMN en una y dos dimensiones.

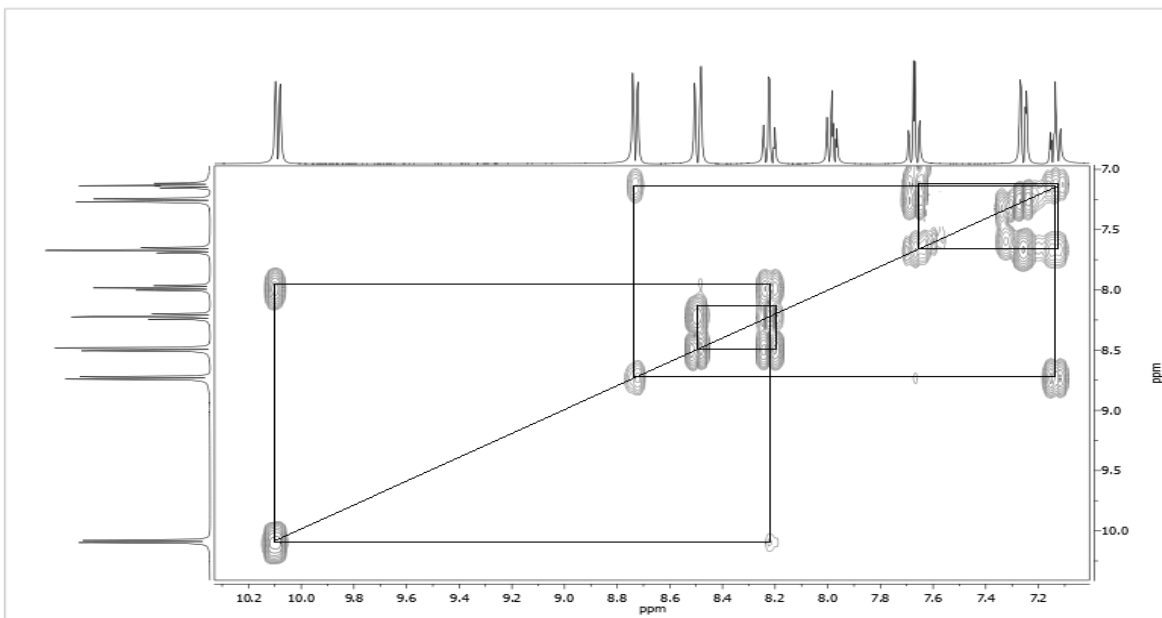
Espectro de ^1H del compuesto Rupbipy



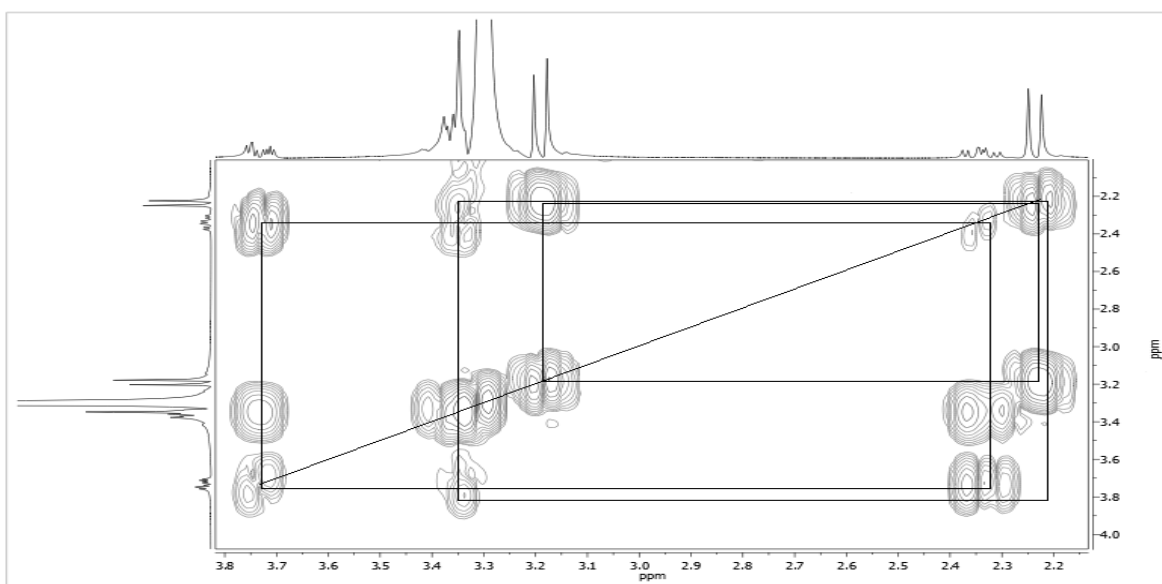
Espectro de ^{13}C del compuesto Rupbipy



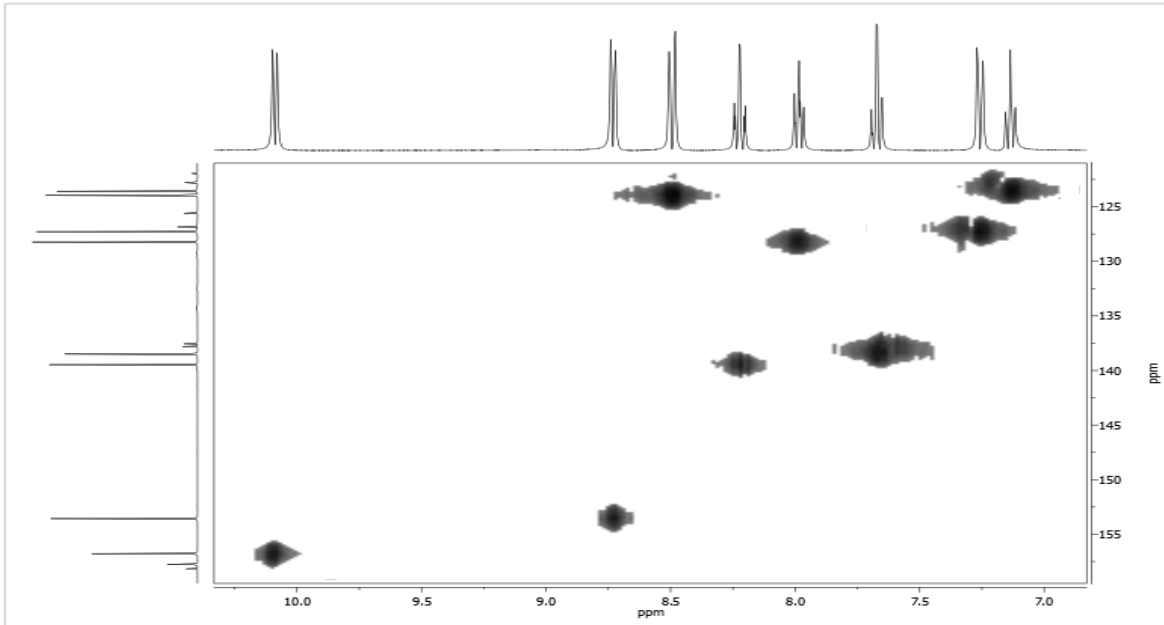
Expansión de la región aromática del espectro COSY del compuesto Ruppipy



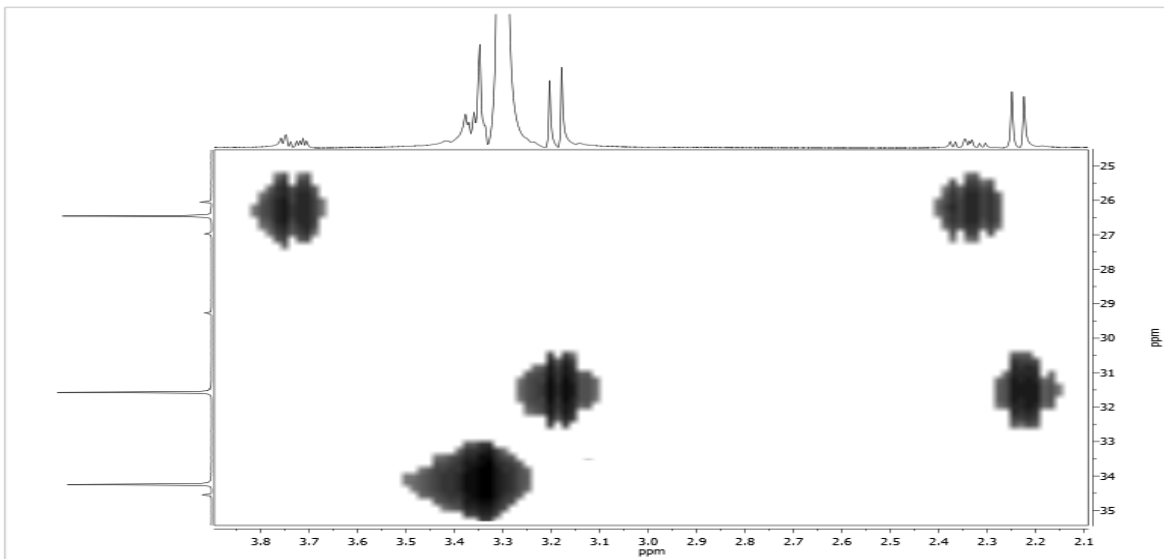
Expansión de la región alifática del espectro COSY del compuesto Ruppipy



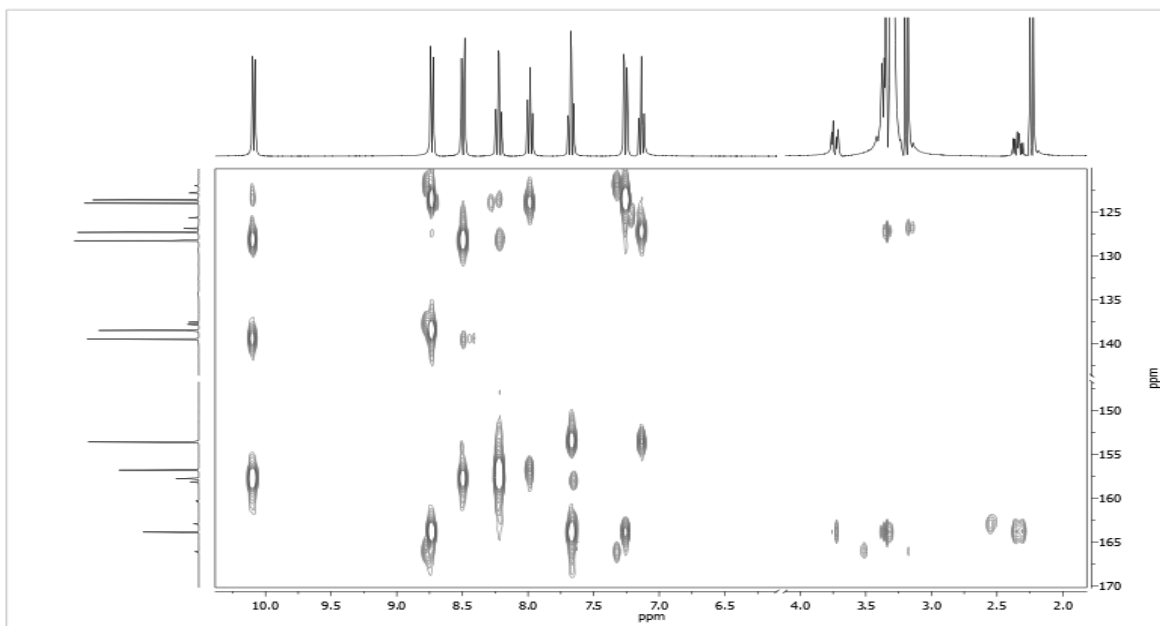
Expansión de la región aromática del espectro HSQC del compuesto Ruppipy



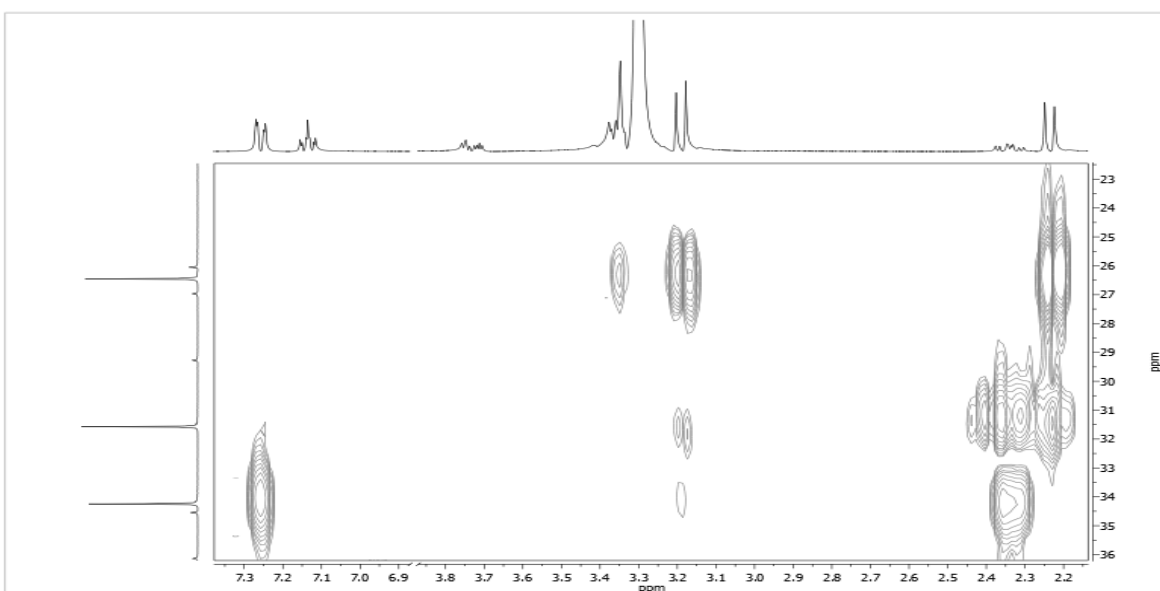
Expansión de la región alifática del espectro HSQC del compuesto Ruppipy



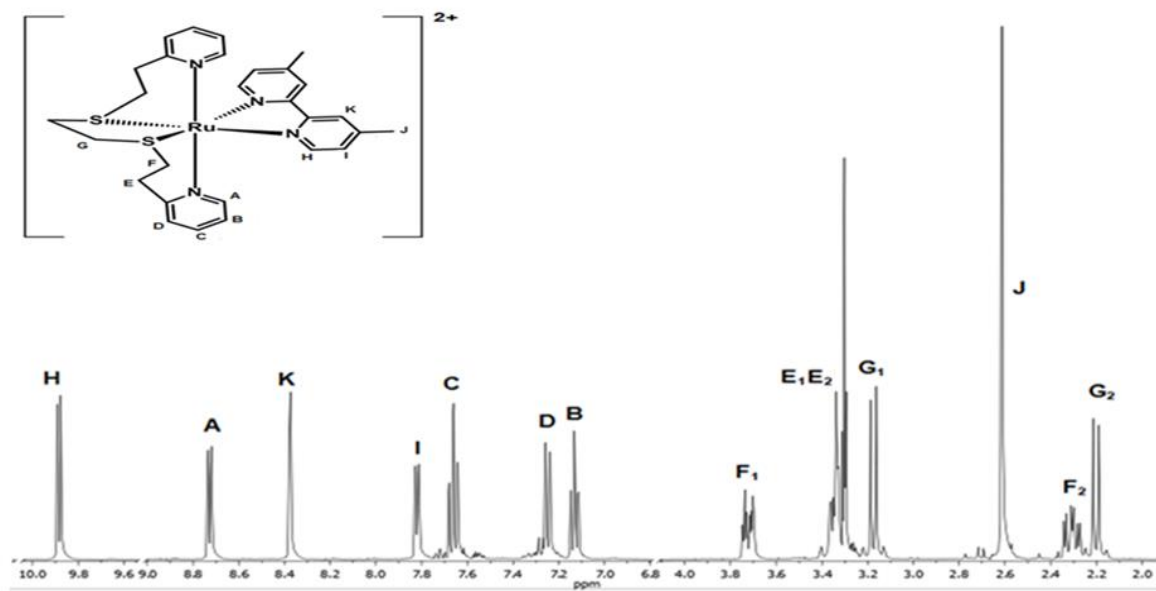
Expansión de la región aromática del espectro HMQC del compuesto Ruppipy



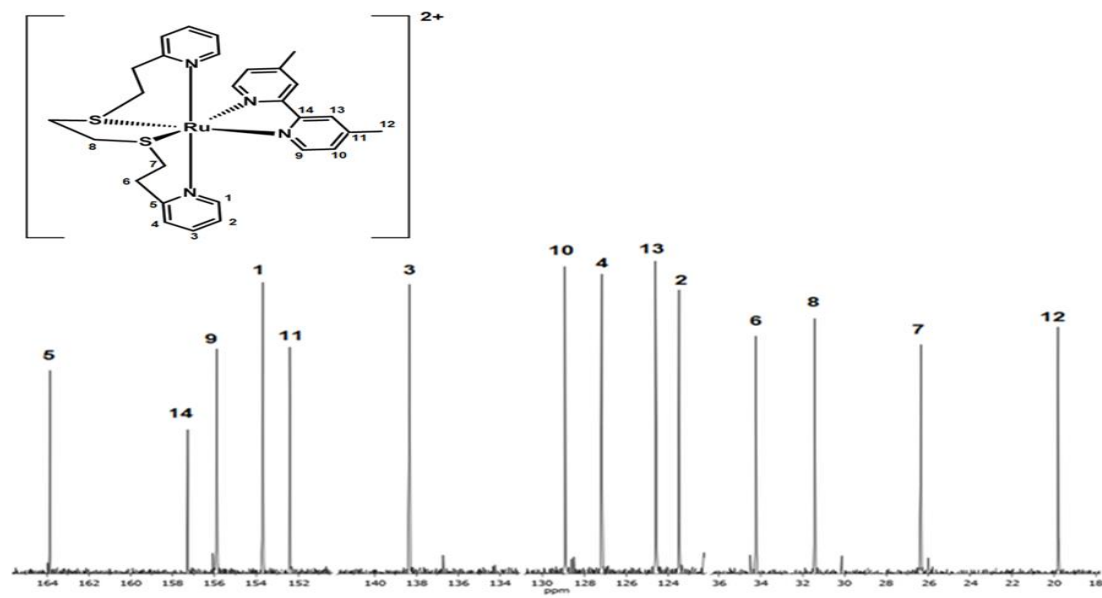
Expansión de la región alifática del espectro HMQC del compuesto Ruppipy



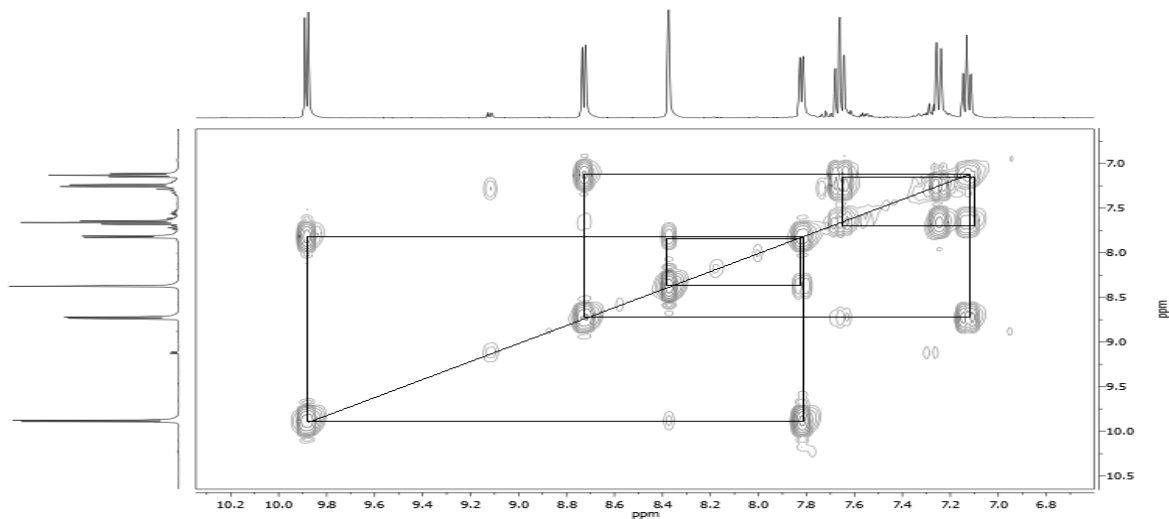
Espectros de ^1H del compuesto Rupdmbipy



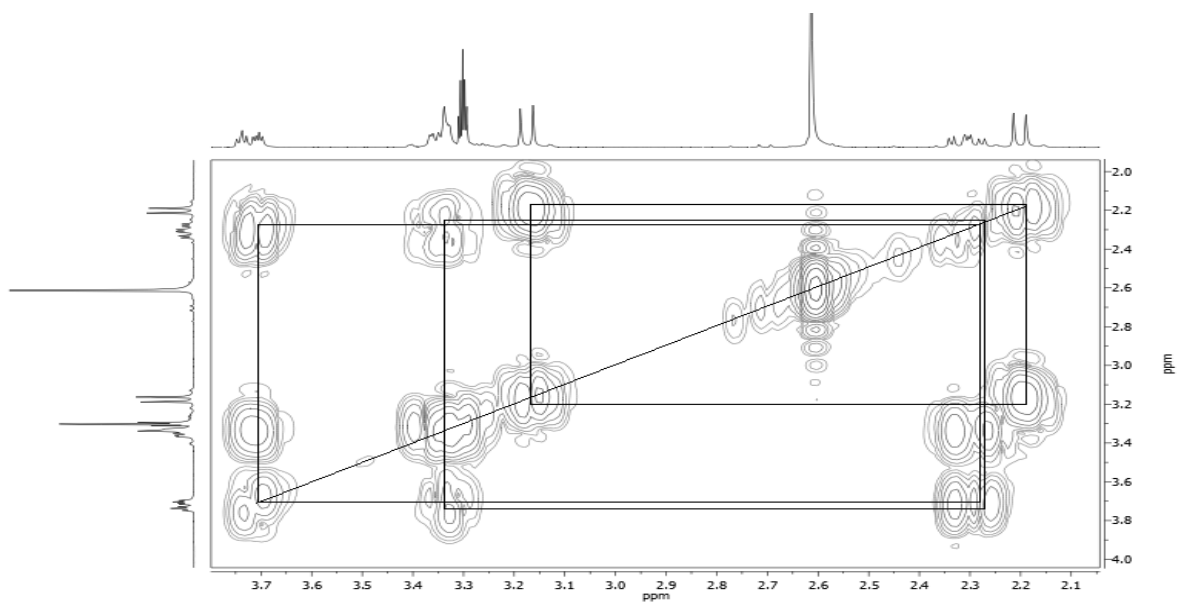
Espectro de ^{13}C del compuesto Rupdmbipy



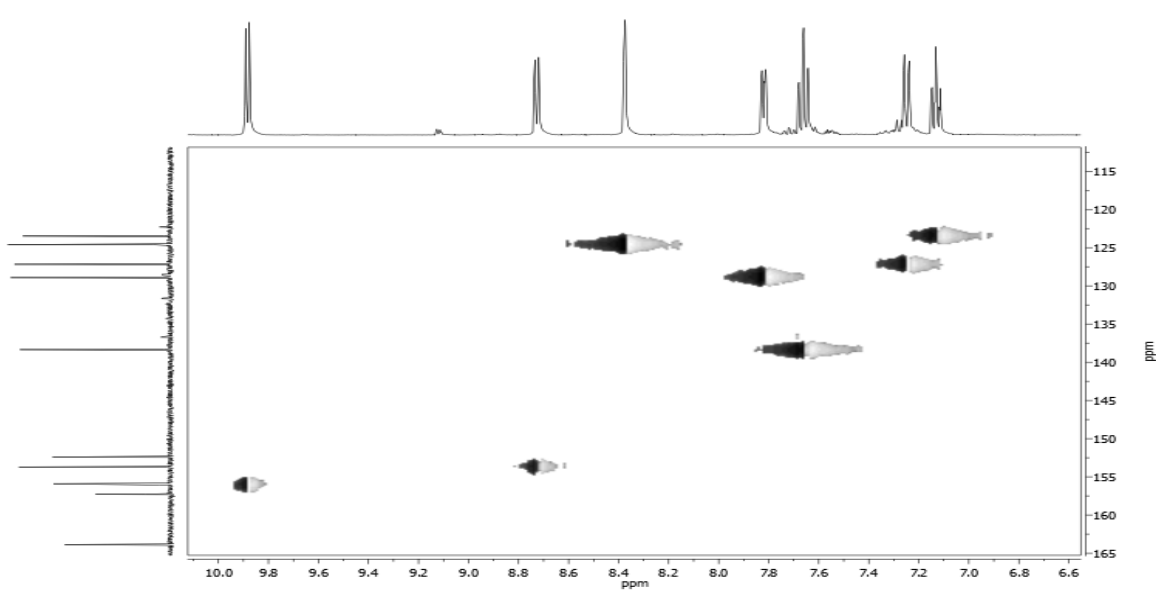
Expansión de la región aromática del espectro COSY del compuesto Rupdmbipy



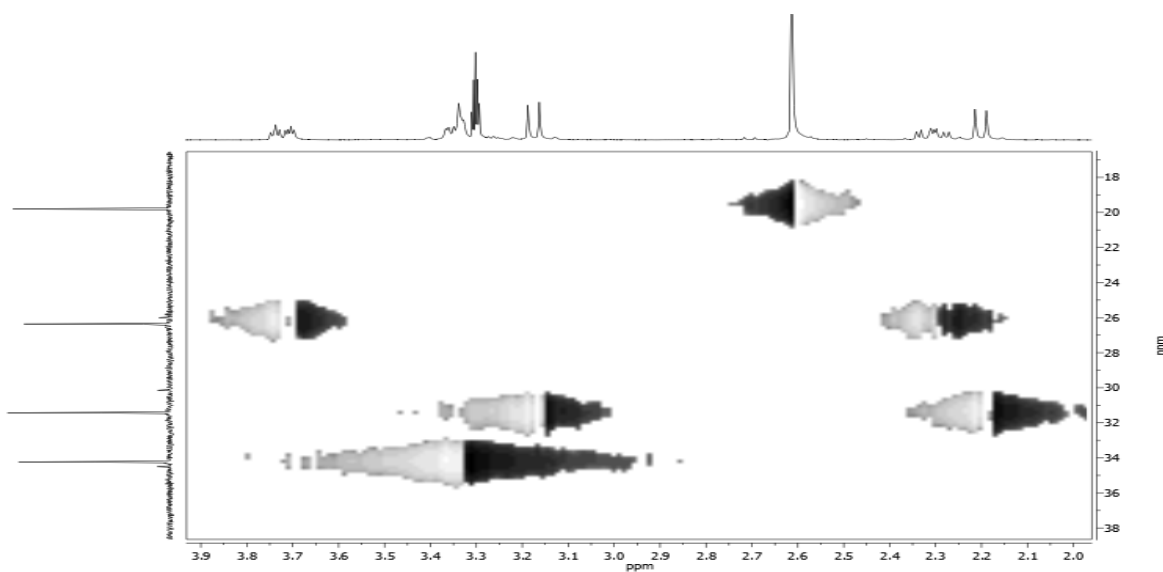
Expansión de la región alifática del espectro COSY del compuesto Rupdmbipy



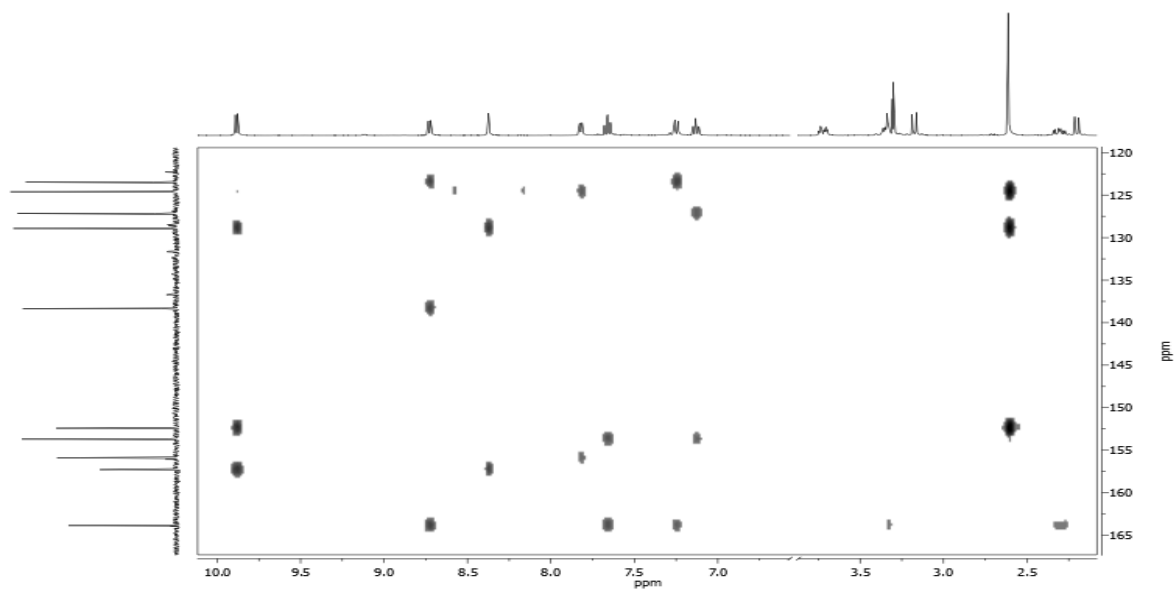
Expansión de la región aromática del espectro HSQC del compuesto Rupdmbipy



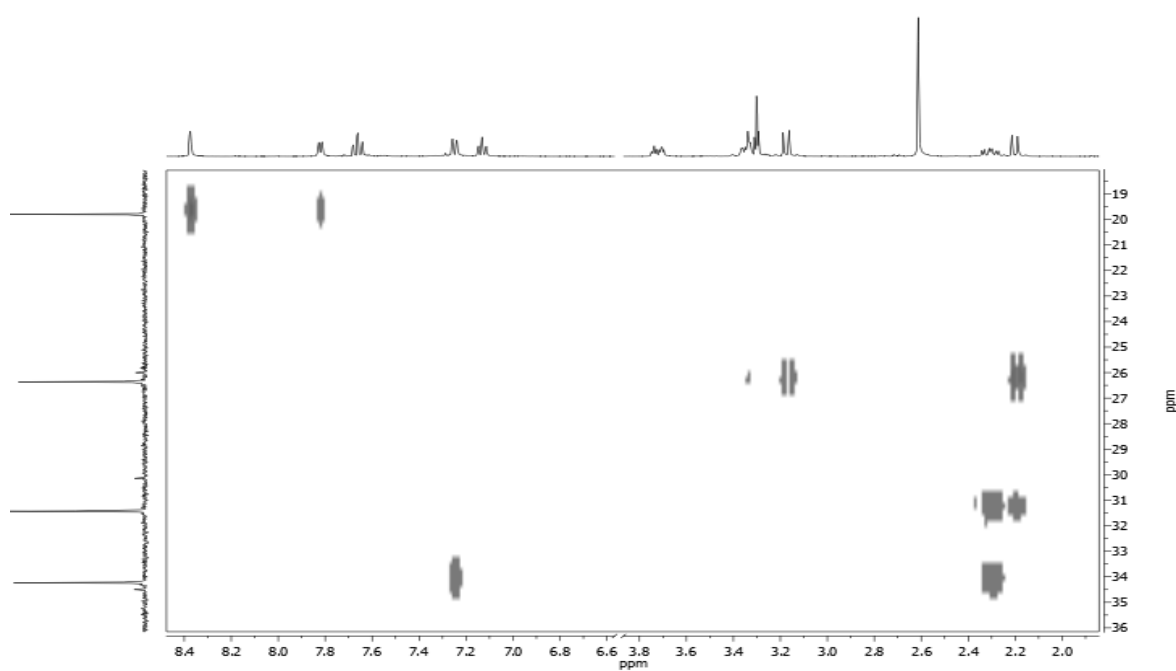
Expansión de la región alifática del espectro HSQC del compuesto Rupdmbipy



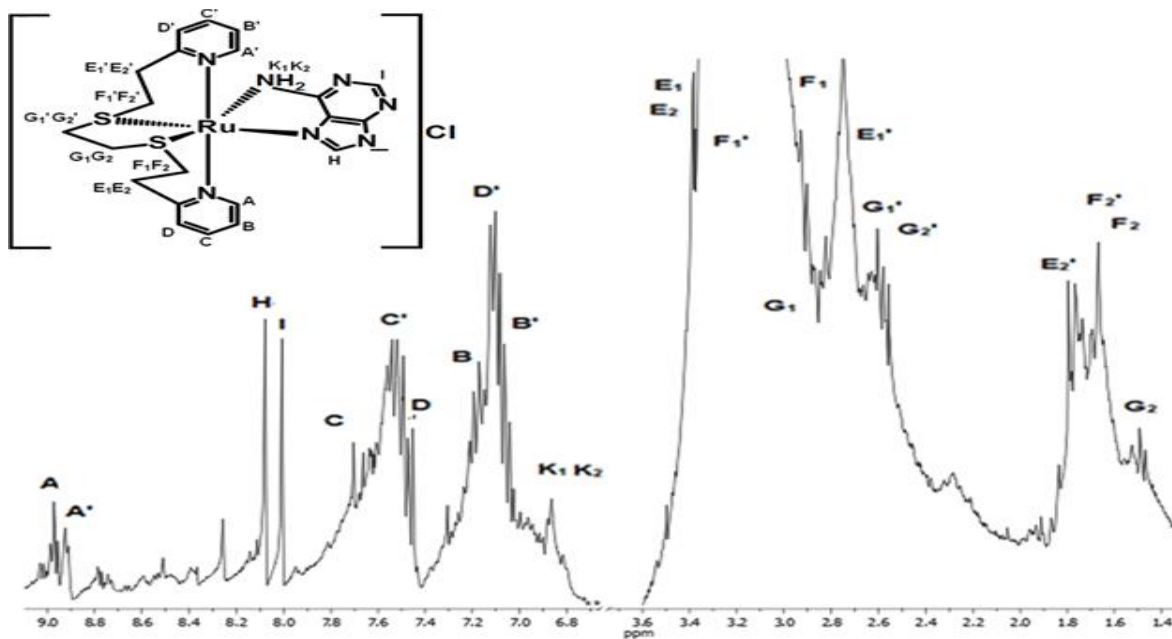
Expansión de la región aromática del espectro HMQC del compuesto Rupdmbipy



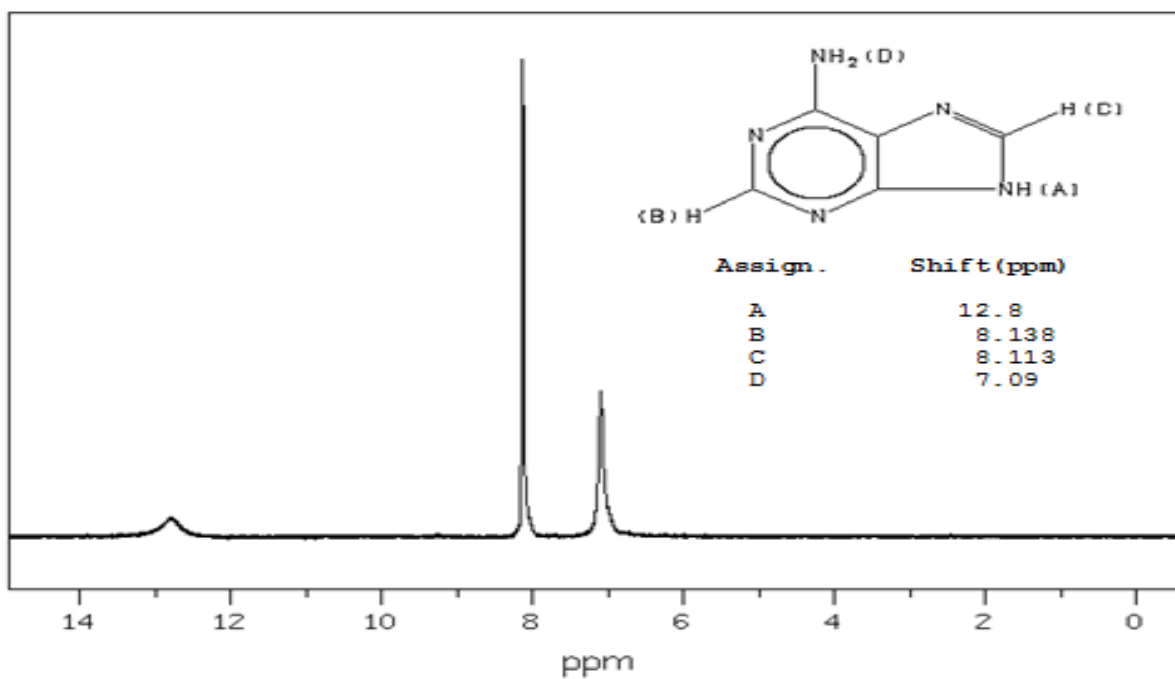
Expansión de la región alifática del espectro HMQC del compuesto Rupdmbipy



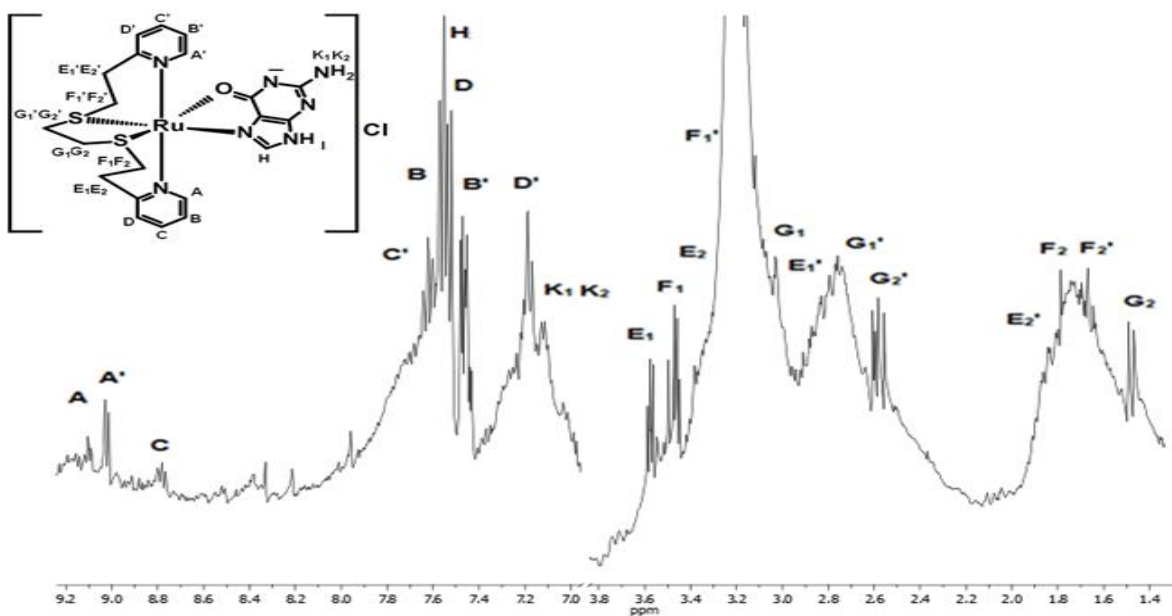
Espectro de ^1H del compuesto $\text{Ru}^{(II)}$ pade



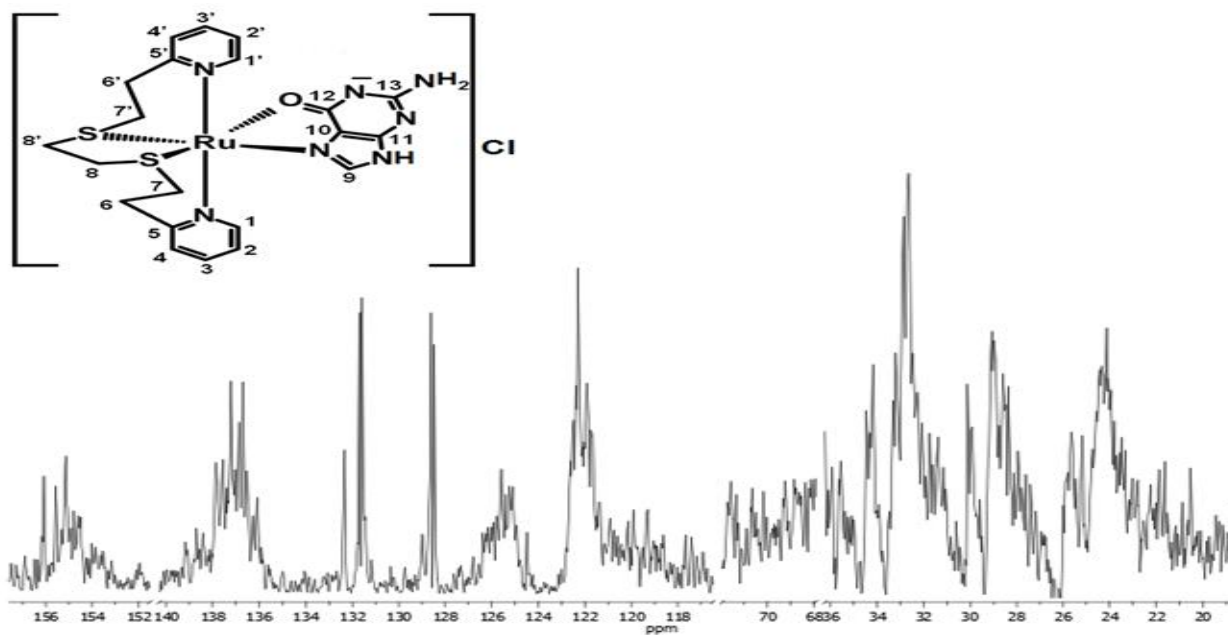
Espectro de ^1H del ligante adenina.



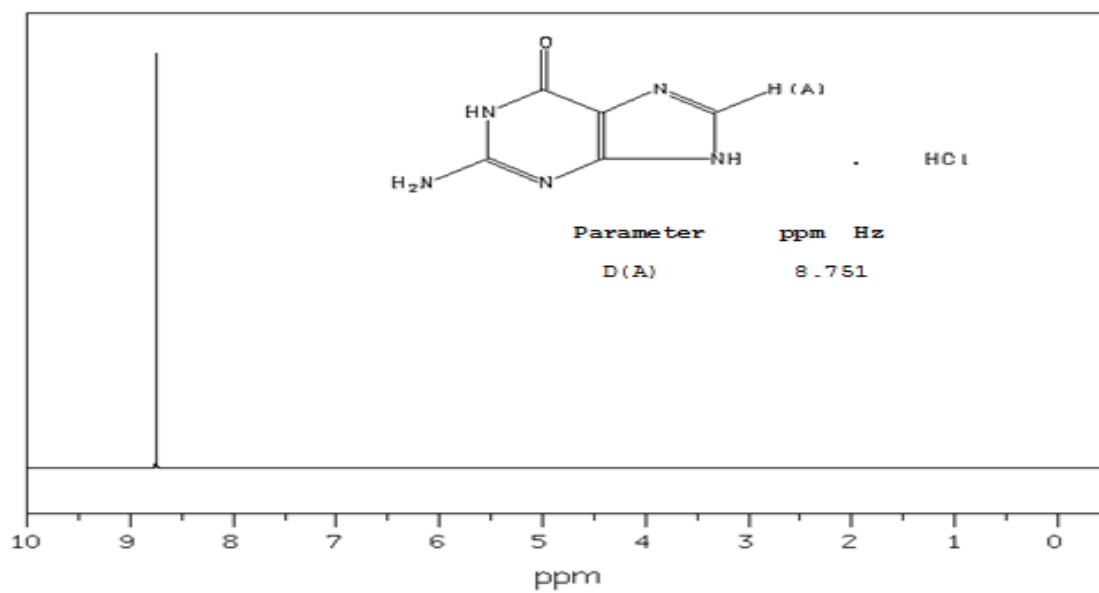
Espectro de ^1H del compuesto Ruggia



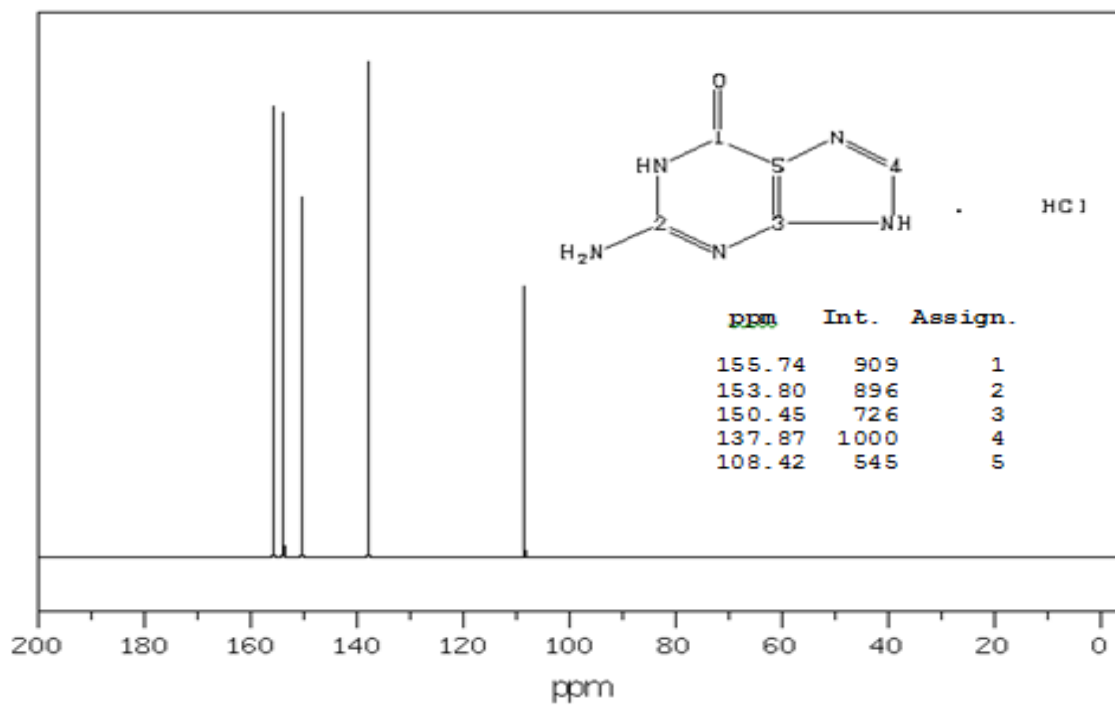
Espectro de ^{13}C del compuesto Ruggia



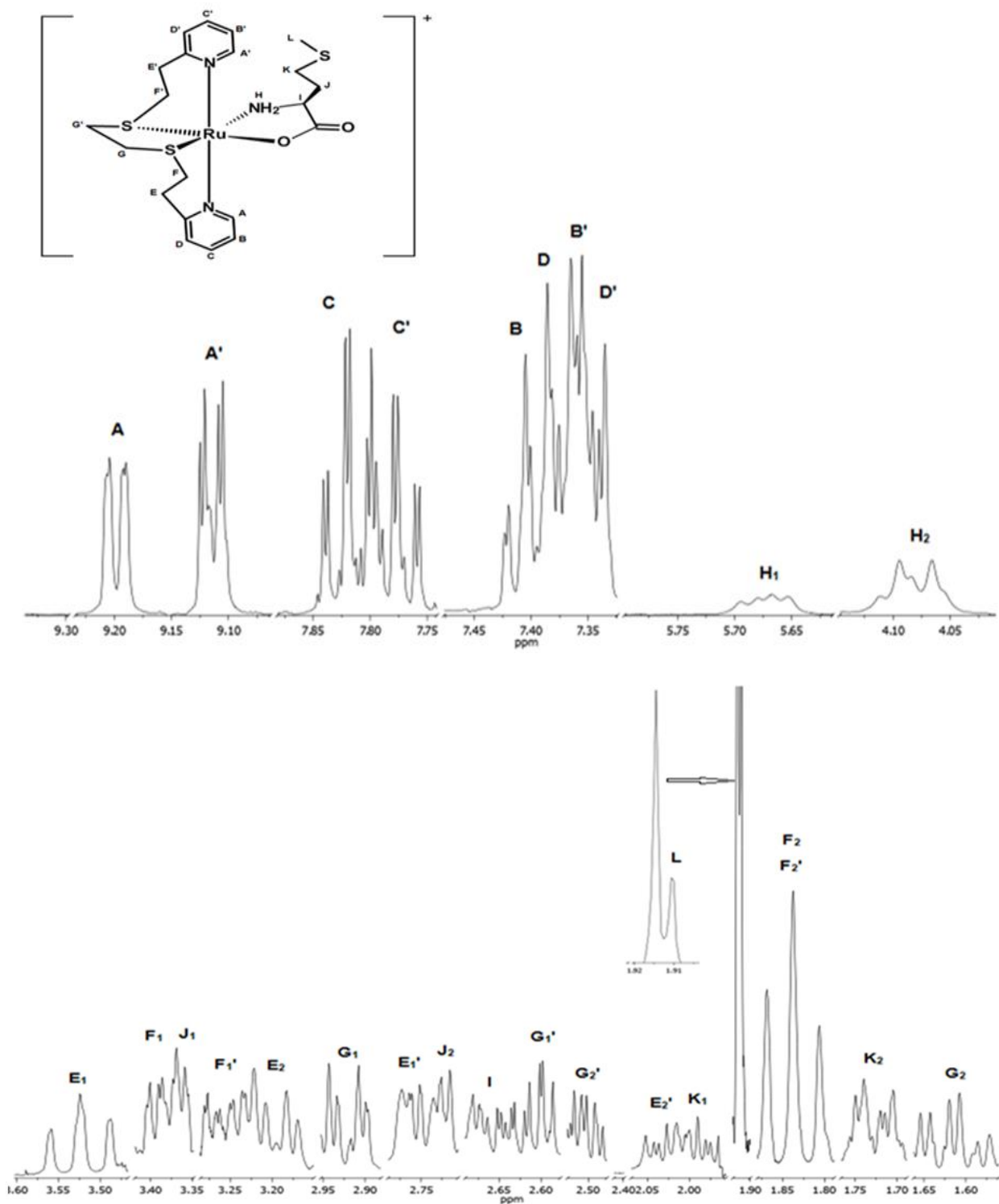
Espectro de ^1H del ligante guanina.



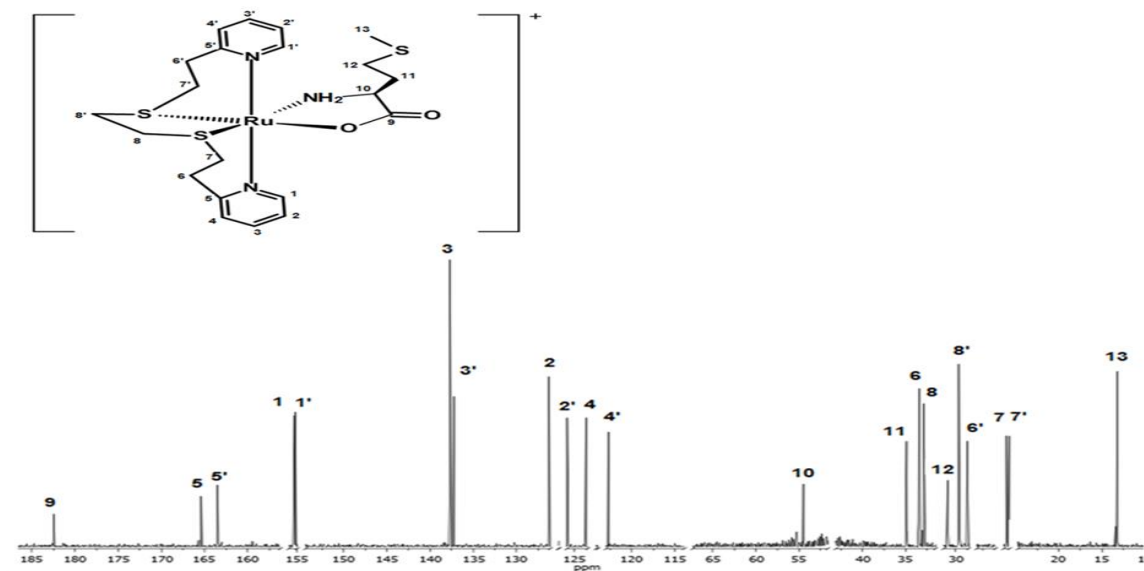
Espectro de ^{13}C del ligante guanina.



Espectro de ^1H del compuesto Rupmet



Espectro de ^{13}C del compuesto Rupmet



Anexo 6. Solubilidad de materias primas y productos

Compuestos de coordinación

Compuesto / Disolvente*	H ₂ O	MeOH	EtOH	CH ₃ -CO	MeCN	DMSO	CCl ₄	THF	Éter etílico
[RuCl ₂ (PΦ ₃) ₃]	(3)	(2)	(2)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
[RuClpP]	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(3)
[Rupbipy]	(1)	(1)	(1)	(2)	(1)	(1)	(2)	(2)	(3)
[Rupdbipy]	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(1)	(2)	(3)	(3)
[Ru ^(III) pade]	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(1)	(2)	(3)	(3)
[Ru ^(III) pade]	(1)	(1)	(1)	(3)	(2)	(1)	(1)	(3)	(3)
[Rupgua]	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(1)	(2)	(3)	(3)
[Rupmet]	(1)	(1)	(1)	(2)	(1)	(1)	(2)	(3)	(3)

*Nota: soluble(1), Poco soluble(2), Insoluble(3)

Ligantes

Ligante / Disolvente*	H ₂ O	MeOH	EtOH	CH ₃ -CO	MeCN	DMSO	CCl ₄	THF	Éter etílico
pdto	(3)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(3)	(3)
2,2'-bipiridina	(3)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(1)
4,4'-dimetilbipiridina	(3)	(2)	(3)	(1)	(3)	(1)	(1)	(2)	(3)
Adenina	(3)	(2)	(2)	(3)	(2)	(1)	(2)	(3)	(3)
Guanina	(3)	(2)	(3)	(3)	(3)	(1)	(2)	(3)	(3)
L-Metionina	(1)	(3)	(3)	(3)	(3)	(1)	(1)	(3)	(3)

*Nota: soluble(1), Poco soluble(2), Insoluble(3)