



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
COMPUESTOS CICLOMETALADOS  
DE RUTENIO(II) CON POSIBLES  
APLICACIONES COMO SENSOR DE  
ANIONES**

**T E S I S**

*QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:*

***QUÍMICA***

P R E S E N T A

**MIROSLAVA ARRONTE MORALES**



**CDMX**

**AÑO 2019**



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:** Profesor: José Federico del Río Portilla

**Vocal:** Profesor: José Juventino García Alejandre

**Secretario:** Profesor: Ronan Marie Le Lagadec

**1er. Suplente:** Profesor: David Morales Morales

**2° Suplente:** Profesor: Lucero González Sebastian

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Laboratorio IN2, Departamento de Química inorgánica,  
Instituto de Química, UNAM.

**Asesor** Dr. Ronan Le Lagadec

\_\_\_\_\_

**Sustentante** Miroslava Arronte Morales

\_\_\_\_\_

## **AGRADECIMIENTOS**

A la DGAPA por el financiamiento a la investigación y la beca otorgada a través de los proyectos PAPIIT IN207316 y IN-207419.

# Índice

Abreviaturas.....	1
Introducción .....	2
Capítulo 1. Antecedentes .....	5
1.1 Compuestos ciclometalados.....	5
1.1.1 Compuestos ciclometalados de rutenio .....	7
1.2 Influencia y efecto <i>trans</i> .....	10
1.3 Sensores y biosensores.....	14
1.4 Sensores de iones .....	17
1.4.1 Sensores de iones con derivados de rutenio(II) .....	19
Capítulo 2. Objetivos e hipótesis .....	23
2.1 Hipótesis.....	23
2.2 Objetivo general .....	23
2.3 Objetivos particulares.....	24
Capítulo 3. Resultados y discusión.....	25
3.1 Generalidades.....	26
3.2 Compuesto <i>cis</i> -[Ru(phen)(phpy)(NCMe) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	27
3.3 Compuesto <i>trans</i> -[Ru(phen)(phpy)(NCMe) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	32
3.3.1 Compuesto <i>trans</i> -[Ru(phen)(phpy)(NCMe)CN] .....	38
3.3.2 Compuesto <i>trans</i> -[Ru(phen)(phpy)(NCMe)Cl] .....	41
3.3.3 Compuesto <i>trans</i> -[Ru(phen)(phpy)(NCMe)Br] .....	43
3.3.4 Compuesto <i>trans</i> -[Ru(phen)(phpy)(NCMe)I] .....	45
3.4 Prueba de sensores de aniones .....	46
3.4.1 Compuesto <i>cis</i> -[Ru(phen)(phpy)(NCMe) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> con iones .....	46
3.4.2 Compuesto <i>trans</i> -[Ru(phen)(phpy)(NCMe) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> con iones .....	47
Capítulo 4. Procedimiento experimental. ....	50
3.4 Reactivos e Instrumentación .....	50
4.2 Generalidades. ....	51
4.2.1 Síntesis de [Ru(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	51
4.2.2 Síntesis de [Ru(phpy)(NCMe) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	52
4.2.3 Síntesis de <i>cis</i> -[Ru(phen)(phpy)(NCMe) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	52

4.2.4	Síntesis de <i>trans</i> -[Ru(phen)(phpy)(NCMe) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	53
4.3	Reacción con el ion cianuro .....	54
4.4	Reacción con el ion cloruro .....	55
4.5	Reacción con el ion bromuro .....	56
4.6	Reacción con el ion yoduro .....	57
4.7	Prueba de sensor de iones .....	57
4.7.1	El compuesto <i>cis</i> -[Ru(phen)(phpy)(NCMe) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	57
4.7.2	Con el compuesto <i>trans</i> -[Ru(phen)(phpy)(NCMe) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	59
	Conclusiones. ....	61
	Perspectivas .....	62
	Anexo .....	63
	Bibliografía .....	67

## Abreviaturas

$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	Acetona deuterada
NMe	Acetonitrilo
MeCN-d <sub>3</sub>	Acetonitrilo deuterado
N(Bu) <sub>4</sub> Br	Bromuro de tetrabutilamonio
DSSC	Celda solar sensibilizada por colorante
N(Bu) <sub>4</sub> CN	Cianuro de tetrabutilamonio
N(Bu) <sub>4</sub> Cl	Cloruro de tetrabutilamonio
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorometano
Phen	1,10-Fenantrolina
PhpyH	2-Fenilpiridina
IR	Infrarrojo
MeOH	Metanol
HRP	Peroxidasa de rábano picante
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de protón
MLCT	Transferencia de carga metal-ligante
UV-Vis	Ultravioleta-visible
N(Bu) <sub>4</sub> I	Yoduro de tetrabutilamonio

## Introducción

La aplicación de los sensores de iones abarca varios campos como fisiología, química, biotecnología, nanotecnología y medicina <sup>[1], [2]</sup>. Los aniones en los sistemas biológicos son de gran importancia. Por ejemplo, se sabe que una abundancia de yoduro puede generar problemas tiroideos; mientras que la abundancia de cloruro genera hipercloremia. Por otra parte, el cianuro es altamente tóxico.

Los sensores de iones han sido usados para el análisis cuantitativo en muestras acuosas, por medio de valoraciones espectrofotométricas.

Principalmente, los receptores de aniones pueden ser neutros o cargados positivamente. Las interacciones anión-reconocedor son, en general, de enlace de hidrógeno e interacción intramolecular, en el caso de ser un metaloreceptor. <sup>[2]</sup>

Se ha invertido mucho esfuerzo en el diseño de metaloreceptores para la coordinación y detección de aniones. Esto se debe a las características de cada anión, como el tamaño, su carga y en algunos casos su dependencia con el pH. <sup>[2]</sup>

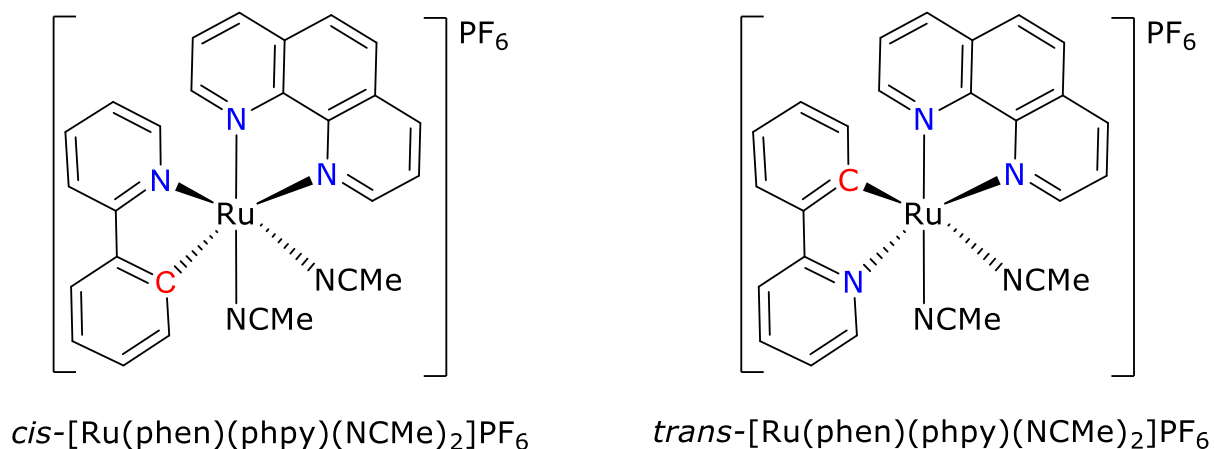
En nuestro grupo de investigación, se trabaja con compuestos ciclometalados del grupo 8 de la tabla periódica (Fe, Ru, Os). Se ha observado que las propiedades fisicoquímicas y biológicas, como el potencial redox y la lipofilidad, de los compuestos ciclometalados de



rutenio pueden ser contraladas de manera fina por la adición de ligantes mono o bidentados (bipiridinas, fenantrolinas, fosfinas, etc.). [3]

Del mismo modo, los compuestos organometálicos que contienen un enlace M-C y forma parte de un ligante quelato, la quelación apoya al enlace metal-carbono y da como resultado metalociclos de mayor estabilidad. [4]

Cabe señalar que, en este trabajo de investigación, definimos al compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> como el isómero en el que ambos acetonitrilos están en posición *cis* al enlace  $\sigma$  Ru-C. Por el contrario, el isómero *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, posee un acetonitrilo en posición *trans* al enlace  $\sigma$  Ru-C (Figura 1).



**Figura 1.** Isomería configuracional del compuesto [Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>

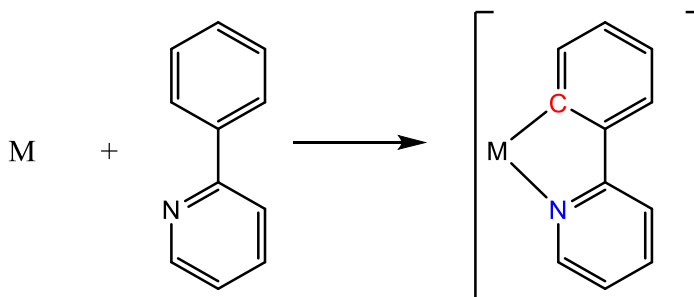
Los compuestos de rutenio y osmio han sido estudiados como mediadores en la transferencia de electrones con enzimas redox para el desarrollo de biosensores <sup>[5]</sup>, así como agentes anticancerosos <sup>[6]</sup>. Por otra parte, el compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> ha sido usado exitosamente como catalizador en reacciones de polimerización <sup>[7]</sup>, y se pretende estudiar sus propiedades fisicoquímicas y fotofísicas para la aplicación como sensor de iones.

A pesar de que ya existen receptores de iones de compuestos organometálicos con metales como el Pt <sup>[8]</sup>, Ir <sup>[9]</sup>, Ru y Os <sup>[10]</sup>, nuestro compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> presenta una influencia *trans* interesante para su potencial aplicación como sensor de iones. <sup>[11]</sup>

# Capítulo 1. Antecedentes

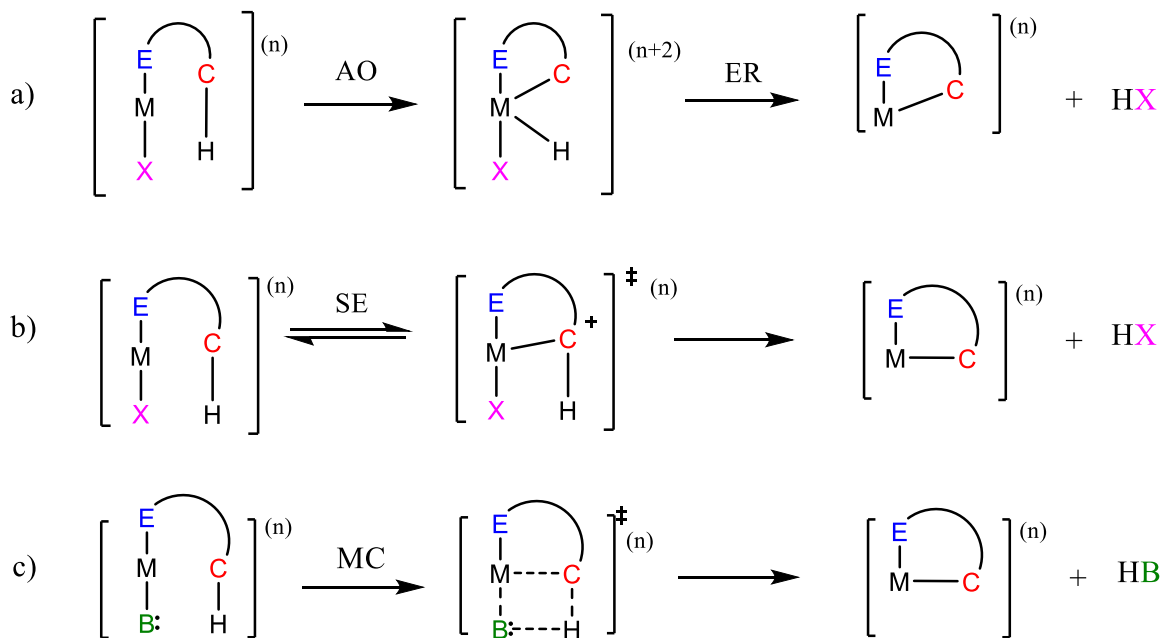
## 1.1 Compuestos ciclometalados

Un compuesto ciclometalado es aquel que tiene un centro metálico unido a un ciclo con un heteroátomo donador como N, O, P, S, Se y As <sup>[4]</sup> aunque también existen casos en las que el átomo donador es carbono <sup>[12]</sup> (figura 1) y tiene un enlace  $\sigma$  metal-carbono como parte del anillo quelato. Comúnmente se forman metalociclos de 5 miembros <sup>[13]</sup> aunque también se han formado metalociclos de 4 y 6 miembros. <sup>[12]</sup>



**Figura 1.** Formación de un fragmento ciclometalado

Las reacciones de ciclometalación se realizan en dos pasos consecutivos: primeramente, la coordinación del heteroátomo donador al centro metálico y posteriormente con el rompimiento del enlace C-R (R= H, O, C, Si) para formar un nuevo enlace  $\sigma$  metal-carbono y cerrar el ciclo. El rompimiento del enlace C-H, que es el más común, puede ocurrir a través de diversos mecanismos de reacción, como lo son adición oxidativa, sustitución electrofílica o por multivalentes. <sup>[4]</sup>



**Esquema 1.** Mecanismos de reacción de la activación C-H. a) Adición oxidativa (AO) y eliminación reductiva (ER), b) sustitución electrofílica (SE) y c) multicentros (MC). <sup>[14]</sup>

Para la adición oxidativa (AO), el enlace C-H puede romperse para formar dos nuevos enlaces con el metal aumentando su estado de oxidación en dos unidades. El hidruro puede quedar enlazado al metal o se puede eliminar por medio de una eliminación reductiva (ER) en un segundo paso (ver Esquema 1 (a)). <sup>[14]</sup>

En el caso de la sustitución electrofílica (SE) el hidruro metálico no se forma, por lo que el centro metálico no cambia su estado de oxidación y el átomo de hidrógeno se disocia (ver Esquema 1 (b)). Por último, cuando interviene una base de Lewis coordinada al centro metálico, la reacción es por multicentros (MC). Para que la reacción proceda por este mecanismo, las especies reactivas necesitan un orbital molecular vacío y

así estabilizar el par electrónico del enlace sigma presente en el estado de transición (ver Esquema 1 (c)).<sup>[14]</sup>

Los diferentes mecanismos en las ciclometalaciones dependen de la particularidad del ligante y del metal. En algunos casos cuando se trata de metales en bajos estados de oxidación como el Ir(I) y Rh(I), la reacción procede habitualmente por una adición oxidativa, en otros casos, particularmente del Pd(II) la reacción sigue el mecanismo de sustitución electrofílica.<sup>[13]</sup>

Algunas ciclometalaciones también proceden por una reacción de transmetalación con organolitio o con un reactivo de Grignard. Sin embargo, se elige esta ruta de síntesis cuando se tienen ligantes con átomos donadores débiles y/o para obtener compuestos con estados de oxidación inusuales.<sup>[12]</sup>

Los compuestos ciclometalados derivados de rutenio e iridio han ganado gran interés de estudio debido a sus múltiples aplicaciones como colorantes en celdas solares<sup>[15]</sup>, como posibles compuestos anticancerosos<sup>[6]</sup> gracias a sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas. También han sido estudiados para la catálisis en polimerización viviente por radicales<sup>[16]</sup>, entre otras.

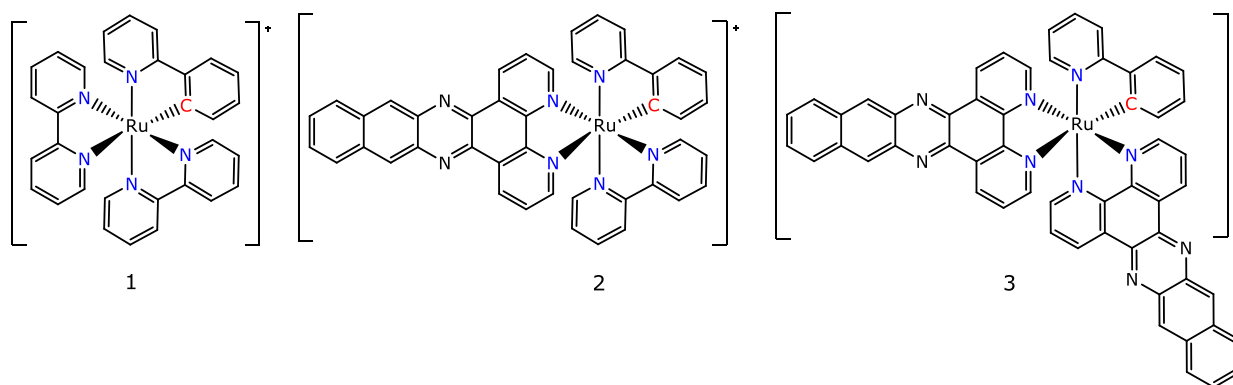
#### 1.1.1 Compuestos ciclometalados de rutenio

Los complejos ciclometalados de rutenio son usualmente hexacoordinados con el rutenio en un estado de oxidación 2+, por lo tanto obedecen la regla de los 18 electrones.<sup>[17]</sup>

En los compuestos ciclometalados del tipo  $[\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{C})(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{L}_2]^+$  se tiene una alta densidad electrónica en el centro metálico debido a la fuerte donación  $\sigma$  del ligante ciclometalado donador por carbono y la carga baja global del complejo.

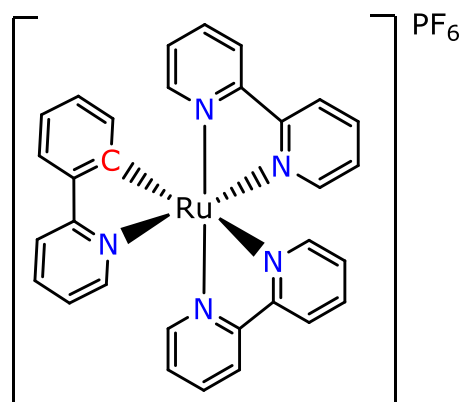
Gracias a esta donación electrónica del fragmento ciclometalado, se genera una mayor densidad electrónica sobre el rutenio. Esto se muestra en las bandas de absorción MLCT (transferencia de carga Metal-Ligante). Si el ligante ciclometalado cuenta con sustituyentes atractores de densidad electrónica la absorción de MLCT se desplaza al azul. Por otro lado si posee ligantes donadores de densidad electrónica, las bandas se ven desplazadas al rojo. Además se observa que el potencial redox del par Ru(II/III) es más accesible en este tipo de compuestos. <sup>[18]</sup>

Se han utilizado compuestos ciclometalados de rutenio como colorantes de alta eficiencia para la aplicación en DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells), (ver Figura 1.1). Se desea cambiar la absorción de dichos colorantes con rutenio a energías más bajas y con un rápido decaimiento del estado excitado para obtener una mejor eficiencia en la DSSC. Esto se observa en los compuestos 2 y 3, ya que la absorción MLCT Ru-dppn (Benzo [*i*] dipirido- [3,2-*a*: 2',3'-*c*]fenazina) se desplaza hacia el rojo en relación con la absorción MLCT Ru-bpy (bipiridina) en el compuesto 1. Además la vida del estado excitado se vuelve menor en los compuestos ciclometalados 2 y 3 (25 y 45 ps) que en los mismos compuestos pero sin el fragmento ciclometalado (3 y 9 ns). <sup>[15]</sup>



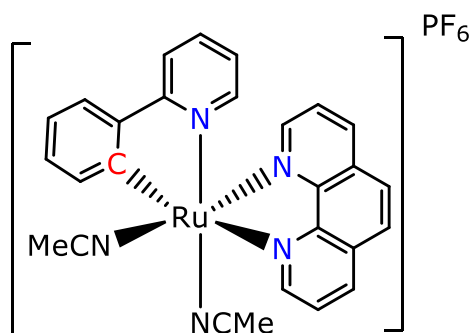
**Figura 1.1** Compuestos usados como colorantes de alta eficiencia en DSSC. [15]

Igualmente, en nuestro grupo de investigación se ha observado que los compuestos ciclometalados de rutenio(II) poseen características que son útiles para el tratamiento del cáncer. El compuesto  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bipy})_2]\text{PF}_6$  posee un fragmento ciclometalado, el cual, afecta el estado redox intracelular y la actividad de enzimas redox, lo que parece relacionarse a la alta citotoxicidad que presenta [19]. Se ha observado que inhibe parcialmente la actividad de la enzima LDH (lactato deshidrogenasa). [5]



**Figura 1.2** Compuesto  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bipy})_2]\text{PF}_6$  citotóxico en las células cancerosas de pulmón, gástricas y de colon. [5]

A su vez se han investigado compuestos ciclometalados de Ru(II) para la polimerización viviente por radicales (LRP) de monómeros vinílicos. Utilizando el compuesto presentado en la Figura 1.3, se logró la catálisis por LRP de distintos monómeros como estireno, acrilato de metilo y acrilato de butilo, activando el compuesto de Ru(II), por calor y por luz [16]. Se observó que la polimerización es más controlada con el estireno y el compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>



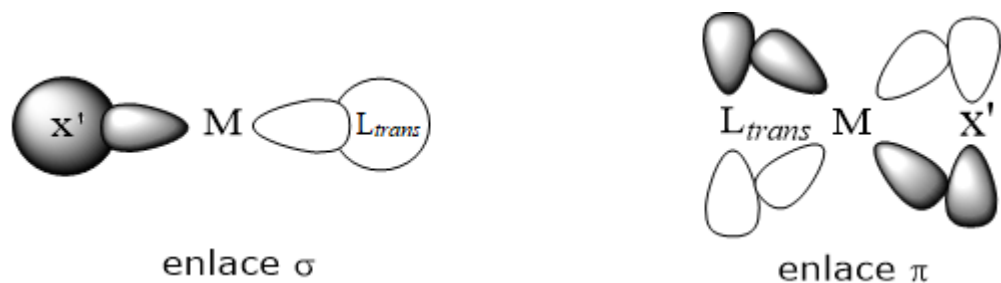
**Figura 1.3** Compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> utilizado como catalizador en LRP.

## 1.2 Influencia y efecto *trans*

La influencia y el efecto *trans* son fenómenos conocidos en la reacción de sustitución del ligante en compuestos de coordinación que presentan geometrías de cuadrados planos y octaédricos.

Estos efectos se pueden explicar a través de los orbitales moleculares, del metal, compartidos con el grupo saliente (*L<sub>trans</sub>*) y el ligante X' como se muestra en la Figura 1.4.





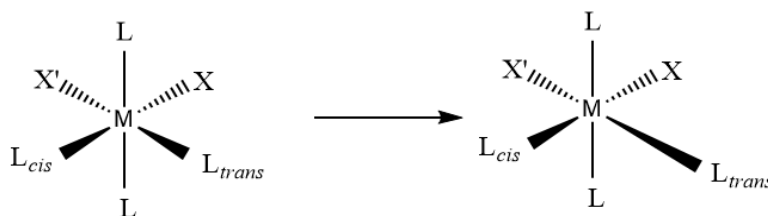
**Figura 1.4** Representación de los orbitales moleculares de un enlace  $\sigma$  y uno  $\pi$  de  $X'$  y  $L_{trans}$  en complejos metálicos. [20]

El orbital  $\sigma$  del metal debe estar vacío y tanto como el ligante  $L_{trans}$  como el  $X'$ , donan electrones al metal. Si el ligante  $X'$  es un fuerte donador  $\sigma$ , el enlace entre el metal y  $L_{trans}$  se verá debilitado. El orbital  $d$  del metal (ya sea  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  o  $d_{yz}$ ) es un orbital lleno o semilleno y hay una donación de densidad electrónica hacia los orbitales vacíos en los ligantes  $L_{trans}$  y  $X'$ . Por ejemplo, el CO tiene orbitales  $\pi$  de antienlace vacíos que reciben la densidad electrónica proveniente del metal. Esta retrodonación, fortalece el enlace metal-ligante y si,  $X'$  es un mejor aceptor  $\pi$ , entonces su enlace con el metal se fortalecerá y el enlace M-  $L_{trans}$  se debilitará. [20]

La influencia *trans* se define como la tendencia de un ligante a debilitar selectivamente el enlace *trans* a él mismo. Cabe recalcar que es un efecto termodinámico, medido al equilibrio. Este ligante  $X'$  debilita el enlace M- $L_{trans}$ , tal y como se observa por la elongación de la distancia M- $L_{trans}$  (Figura 1.5) determinada por cristalografía de rayos X o por otras medidas espectroscópicas, como la reducción de la constante de acoplamiento  $X'-L_{trans}$  observada en espectros de resonancia magnética nuclear o la frecuencia de vibración  $\nu(M-L_{trans})$  observada en el espectro IR. [21]

Se puede establecer la siguiente serie de influencia *trans* con base en la donación  $\sigma$  y la aceptación  $\pi$  del ligante  $X'$  [20]. Donde  $X'$  al ser cualquiera de los siguientes ligantes genera una mayor o menor orientación *trans*.

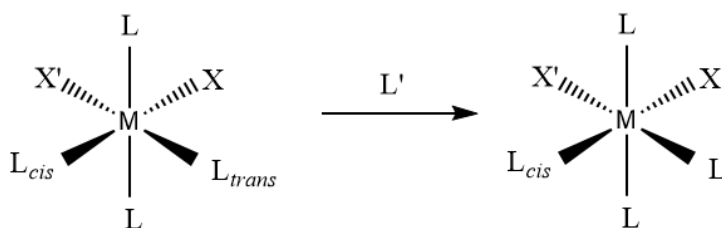
$X'$ :  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $C_2H_2$  >  $PR_3$ ,  $H^-$  >  $CH_3$ ,  $SR_2$  >  $I^-$ ,  $SCN^-$  >  $Br^-$  >  $Cl^-$  >  $Py$  >  $NR_3$  >  $HO^-$  >  $H_2O$ .



**Figura 1.5** Influencia *trans* que genera  $X'$ .

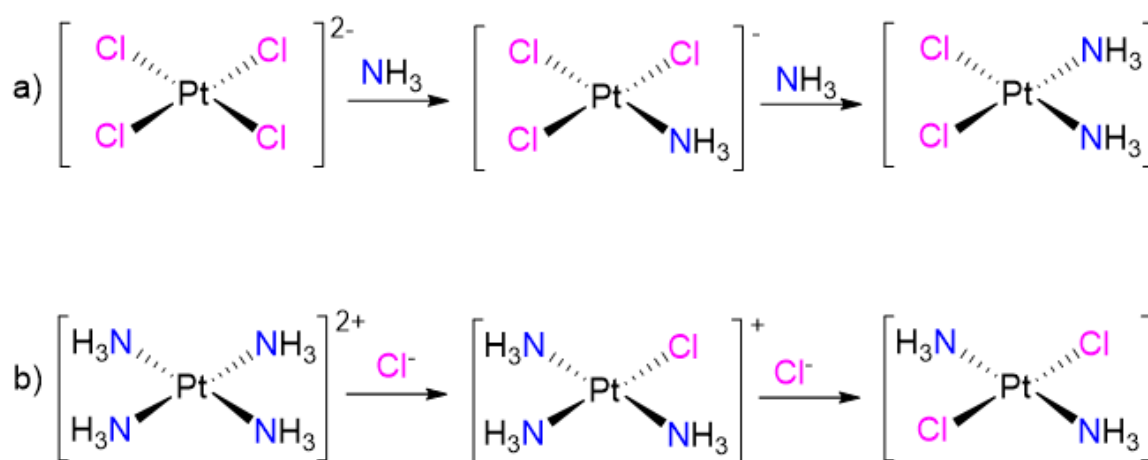
Se observa que los ligantes que provocan una mayor influencia *trans* son aquellos que forman enlaces  $\sigma$  fuertes con el centro metálico o son  $\pi$ -aceptores muy fuertes.

Por otro lado, el efecto *trans* es el efecto sobre la velocidad de sustitución de ligantes *trans* a sí mismo; es un efecto cinético consecuencia de la influencia *trans* que presente en el compuesto de coordinación [20] (Figura 1.6).



**Figura 1.6** Efecto *trans* que genera  $X'$ .

Una aplicación importante del efecto *trans* es la síntesis de algunos isómeros en los compuestos de coordinación. En la figura 1.7 se muestra como los isómeros *cis*- y *trans*-  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  pueden prepararse de forma selectiva aprovechando el orden de influencia *trans* presente en los ligantes  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NH}_3$  ( $\text{Cl}^- > \text{NH}_3$ ).



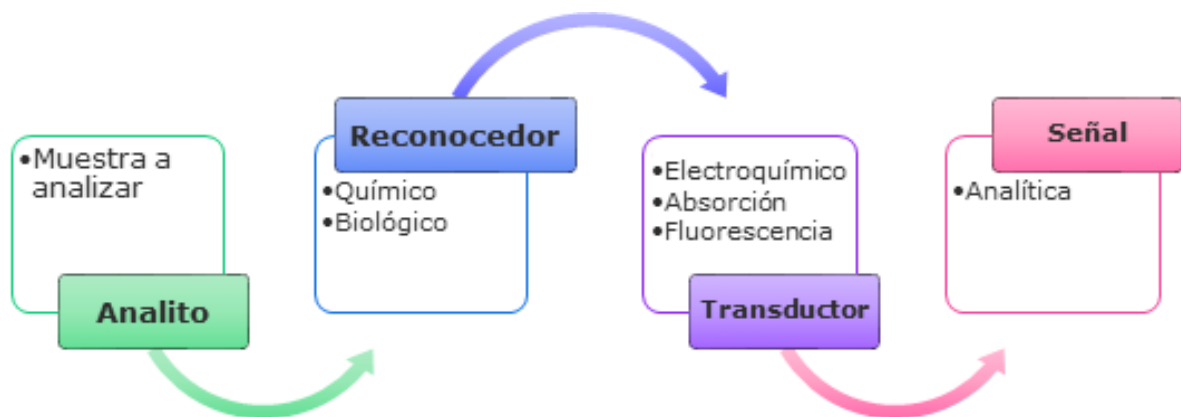
**Figura 1.7** Reacción de preparación de los isómeros del compuesto  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . a) Isómero *cis*, b) Isómero *trans*. [21]

En la reacción mostrada en la figura 1.7-a), el isómero *cis* se forma en el segundo paso, ya que el  $\text{Cl}^-$  *trans* a  $\text{Cl}^-$  es más lábil que el  $\text{Cl}^-$  *trans* al  $\text{NH}_3$ , que provoca menor influencia *trans*. Por otro lado, en la reacción mostrada en la figura 1.7-b), el primer cloruro que entra en la molécula labiliza el amoniaco que está en posición *trans*, haciendo que el producto final sea el isómero *trans*. [21]

Este ejemplo es de interés porque el isómero *cis* es un fármaco con actividad citotóxica usado en el tratamiento de cáncer, pero el isómero *trans* es inactivo.

### 1.3 Sensores y biosensores

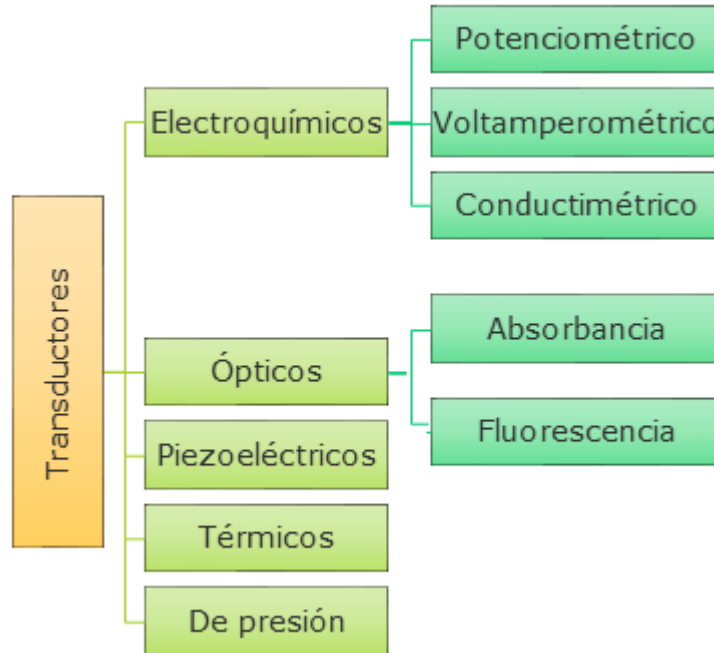
Un sensor es un dispositivo que detecta una propiedad física o química, como la concentración de una sustancia específica en una mezcla. Los sensores están formados por un reconocedor (especie química o biológica) que es el que identifica, de manera selectiva, a un analito y un transductor que se encarga de procesar la señal recibida. Puede ser una señal electroquímica, de absorción o fluorescencia en una señal analítica que se puede usar en la cuantificación o el análisis cualitativo del analito <sup>[22]</sup> (Esquema 1.1).



**Esquema 1.1.** Funcionamiento de un sensor.

Los sensores se pueden dividir en tres tipos: los sensores físicos que se utiliza para temperatura, presión, luz, masa, voltaje, etc; los sensores químicos, que miden sustancias químicas por respuestas químicas o físicas y los biosensores que miden sustancias químicas por

medio de un reconocedor biológico [23]. Cada tipo de sensor debe tener un transductor diferente, dependiendo de la señal que se vaya a medir (Esquema 1.2).



**Esquema 1.2.** Tipos de transductores

Un sensor químico es el que responde a un analito de manera selectiva a través de una reacción química. La señal transmitida por el transductor suele ser una señal cuya magnitud puede ser cualitativa o cuantitativa del analito. [23]

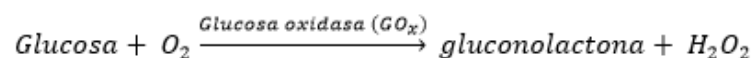
En el caso de los biosensores, las variables de interés comúnmente son la concentración o el tipo de un analito en específico, es decir, si es un compuesto químico o bioquímico (glucosa), una secuencia de ácido nucleico (ADN, ARN), una proteína, un virus, una bacteria, entre otras. Para hacer este tipo de reconocimiento se necesita que el reconocedor

sea un bioreceptor como: anticuerpos, enzimas, virus, bacterias, tejidos, etc. [24]

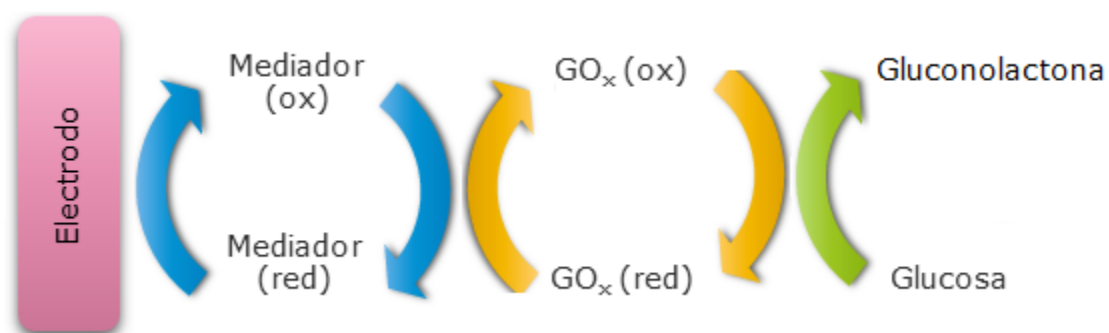


**Esquema 1.3.** Funcionamiento de un biosensor.

A lo largo del tiempo se han desarrollado electrodos enzimáticos para la medición de glucosa basado en el monitoreo amperométrico (anódico) del peróxido de hidrógeno.



Se ha informado la detección de glucosa altamente selectiva con transductores basados en ferroceno. Además se ha demostrado que los compuestos organometálicos de Ru y Rh son extremadamente útiles para la biodetección selectiva de glucosa. [25]



**Figura 1.8** Representación del sistema electroquímico en la detección de glucosa. [25]

En nuestro grupo de investigación se ha desarrollado la síntesis de compuestos ciclometalados de rutenio los cuales han sido estudiados como mediadores en biosensores amperométricos de glucosa y peróxido de hidrogeno. En particular se logró sustituir la enzima HRP por derivados de hierro tipo TAML (ligantes tetramido-macrocíclicos) que replican el comportamiento de la peroxidasa en la detección del peróxido de hidrógeno. [5]

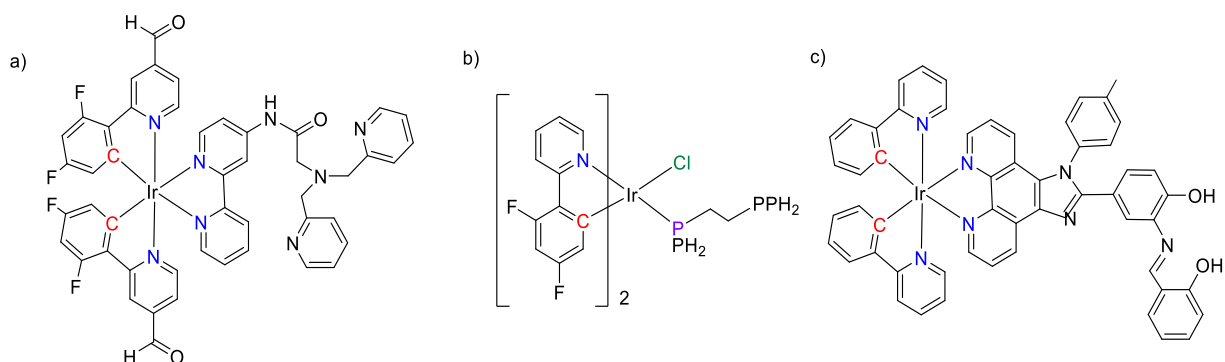
#### 1.4 Sensores de iones

El reconocimiento y la detección de iones por sensores químicos, trae consigo el desarrollo de nuevas tecnologías en cuestiones médicas, clínicas, analíticas, catalíticas y en ciencias ambientales. [2], [8], [26]

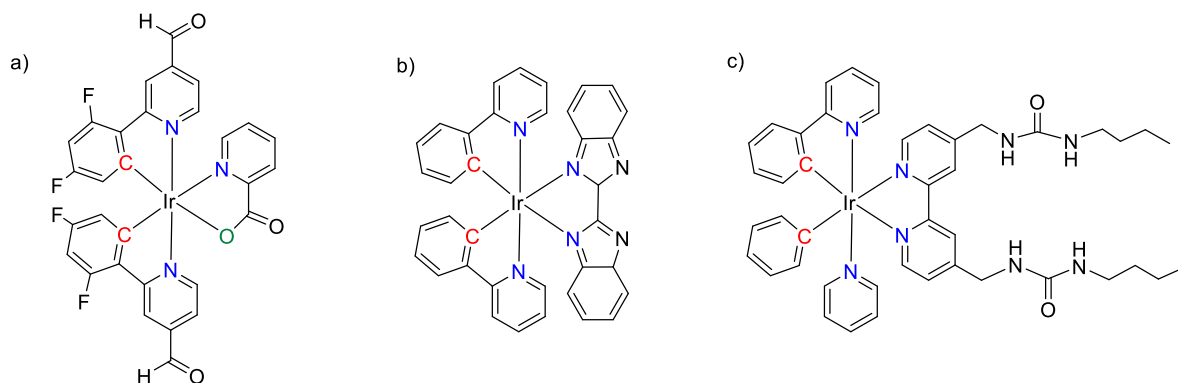
Los aniones están presentes en la naturaleza y son importantes en procesos biológicos. Por lo tanto, el desarrollo de receptores y sensores de aniones es de gran interés [26]. El reconocimiento de aniones, como el cloruro, ha estado dominado por el uso de receptores sintéticos que tienen la capacidad de donación de enlaces hidrógeno como sitios de asociación. Sin embargo, estos receptores están restringidos a medios no acuosos, lo que limita sus aplicaciones prácticas en el agua. [8]

En los sensores basados en compuestos de coordinación de metales de transición, el centro metálico, usualmente, funciona como la unidad de señalización, debido a que su interacción con el analito cambia las propiedades fotofísicas del complejo metálico. Se han estudiado complejos de iridio(III), tanto para el reconocimiento y la detección de cationes metálicos ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,

Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup>) (Figura 1.9), como para el reconocimiento y la detección de aniones (AcO<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> y HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (Figura 1.10) en el orden de concentración micromolar. [9]



**Figura 1.9** Compuestos ciclometalados de Ir(III) utilizados en la detección de cationes. [9]

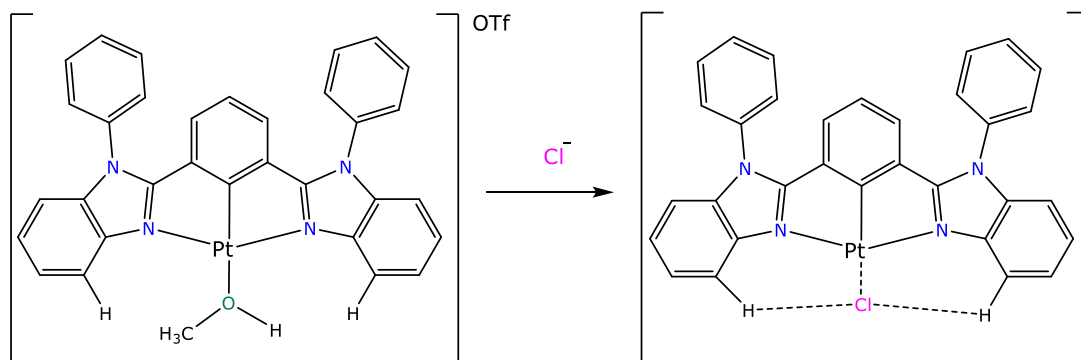


**Figura 1.10** Compuestos ciclometalados de Ir(III) utilizados en la detección de aniones. [9]

Se ha estudiado un complejo catiónico luminiscente de platino(II) con ligantes tipo pinza, en combinación con un surfactante catiónico para la detección del anión cloruro en muestras de agua mineral embotellada con un rango de concentración micromolar. El autor propone la



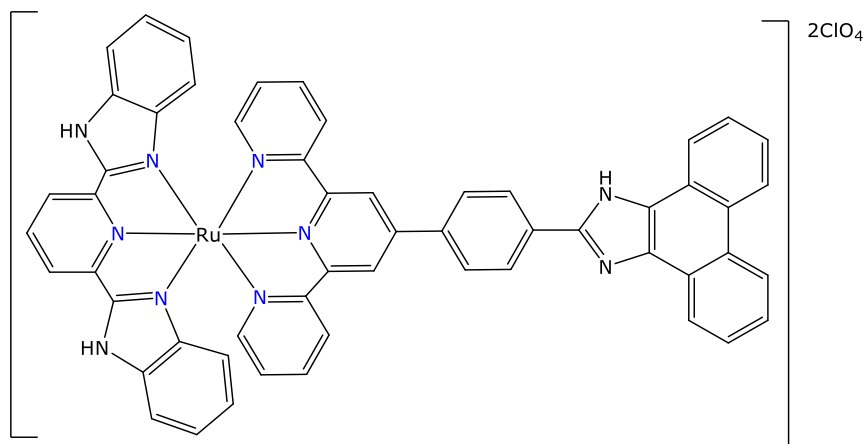
coordinación del cloruro al átomo de platino(II) y a su vez enlaces intramoleculares de C-H...Cl-Pt <sup>[8]</sup> (Figura 1.11).



**Figura 1.11** Detección de cloruro con un compuesto luminiscente de platino(II). <sup>[8]</sup>

#### 1.4.1 Sensores de iones con derivados de rutenio(II)

Se han estudiado sensores con rutenio como centro metálico con ligantes imidazol que pueden utilizarse para el reconocimiento y la detección de algunos aniones como F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> y H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> siendo el compuesto mostrado en la figura 1.10 selectivo a los aniones F<sup>-</sup> y AcO<sup>-</sup>, a través de interacción vía enlace hidrógeno o por transferencia de protones <sup>[10]</sup> (Figura 1.12).

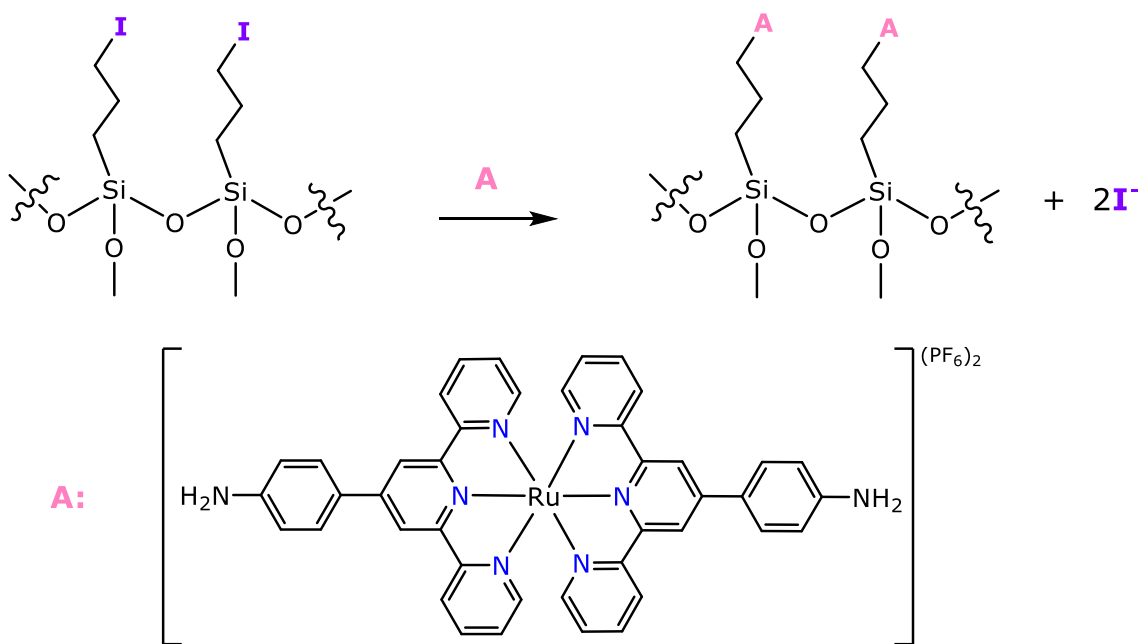


**Figura 1.12** Sensor de aniones con rutenio como centro metálico. [10]

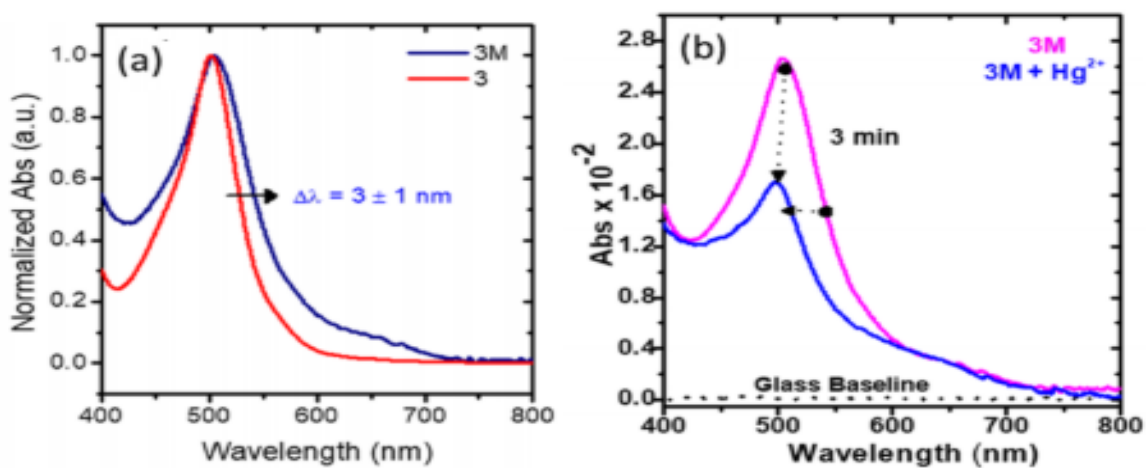
Las pruebas en la detección selectiva de iones se hacen usualmente por la modulación de una señal ya sea de absorción, fluorescencia, RMN  $^1\text{H}$  y electroquímica (voltamperometría cíclica); tal y como se realizaron en los sensores derivados de rutenio ya mencionados. En el caso de las pruebas de absorción se observa que la banda correspondiente al MLCT se desplaza al rojo cuando se pone el receptor con el  $\text{F}^-$  y el  $\text{AcO}^-$ . Para la fluorescencia la señal se apaga cuando el metaloreceptor es afín a los aniones mencionados. Para la RMN  $^1\text{H}$ , se observa la desaparición correspondiente a la señal del grupo NH imidazol del sensor, debido a la interacción con los aniones y en la electroquímica se provoca un cambio en el potencial de oxidación hacia zonas negativas, debido a que los aniones desprotonan el NH del imidazol, se genera una mayor densidad electrónica sobre el rutenio. [10]

Por otro lado se desarrolló un sensor con rutenio para cationes metálicos ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$ ) a base de monocapas optoelectrónicas de siloxanos. La formación de este sistema es por medio de una sustitución nucleofílica tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$  entre el yoduro terminal en la

monocapa de siloxanos y el grupo amino terminal del compuesto de rutenio(II), lo que implica la liberación de iones yoduro [27] (ver figura 1.13).



**Figura 1.13** Sustitución del compuesto de rutenio (A) en monocapas de siloxanos. [27]



**Figura 1.14** (a) Espectro de UV-vis del compuesto A, (b) Prueba UV-vis del compuesto expuesto a iones  $\text{Hg}^{2+}$ . [27]

Los espectros de absorción obtenidos muestran las bandas de transferencia de carga de metal-ligante (MLCT), con un cambio batocrómico, (ver Figura 1.14 (a)). Después de la exposición a varios iones metálicos, en las pruebas UV-vis se observa que el compuesto mostrado en la figura 1.11, presenta una respuesta selectiva a los iones  $\text{Hg}^{2+}$  en el rango de concentración de ppm, entre cationes metálicos como el  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Pd}^{2+}$  (ver figura 1.14 (b)). [27]

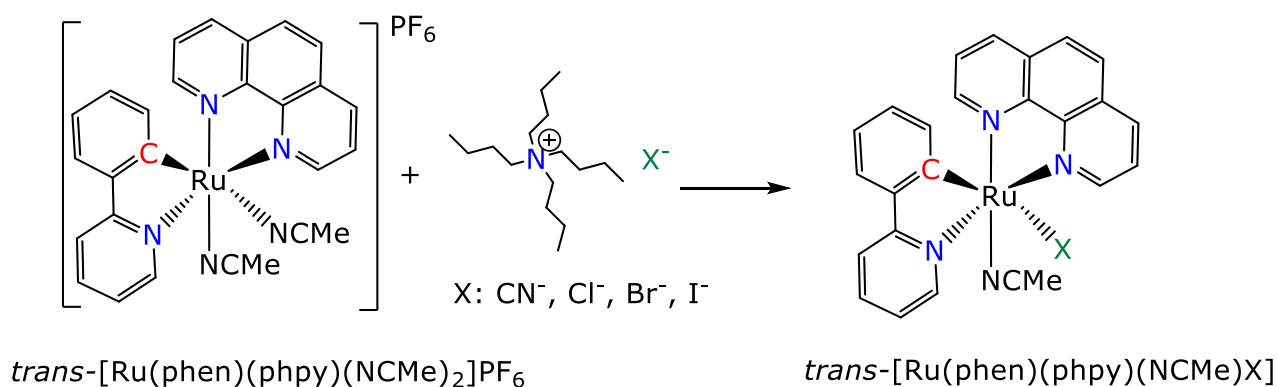
## Capítulo 2. Objetivos e hipótesis

### 2.1 Hipótesis

El complejo ciclometalado *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> presenta una influencia *trans*, favoreciendo la cinética de reacción de sustitución con ligantes aniónicos, en la posición *trans* al enlace Ru-C, modificando sus propiedades fisicoquímicas, lo que podría ser aprovechado para el desarrollo de sensores.

### 2.2 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar un compuesto ciclometalado de rutenio(II), el cual, se someterá a reacciones de sustitución de ligante por ligantes aniónicos (Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> y CN<sup>-</sup>) (Figura 2).



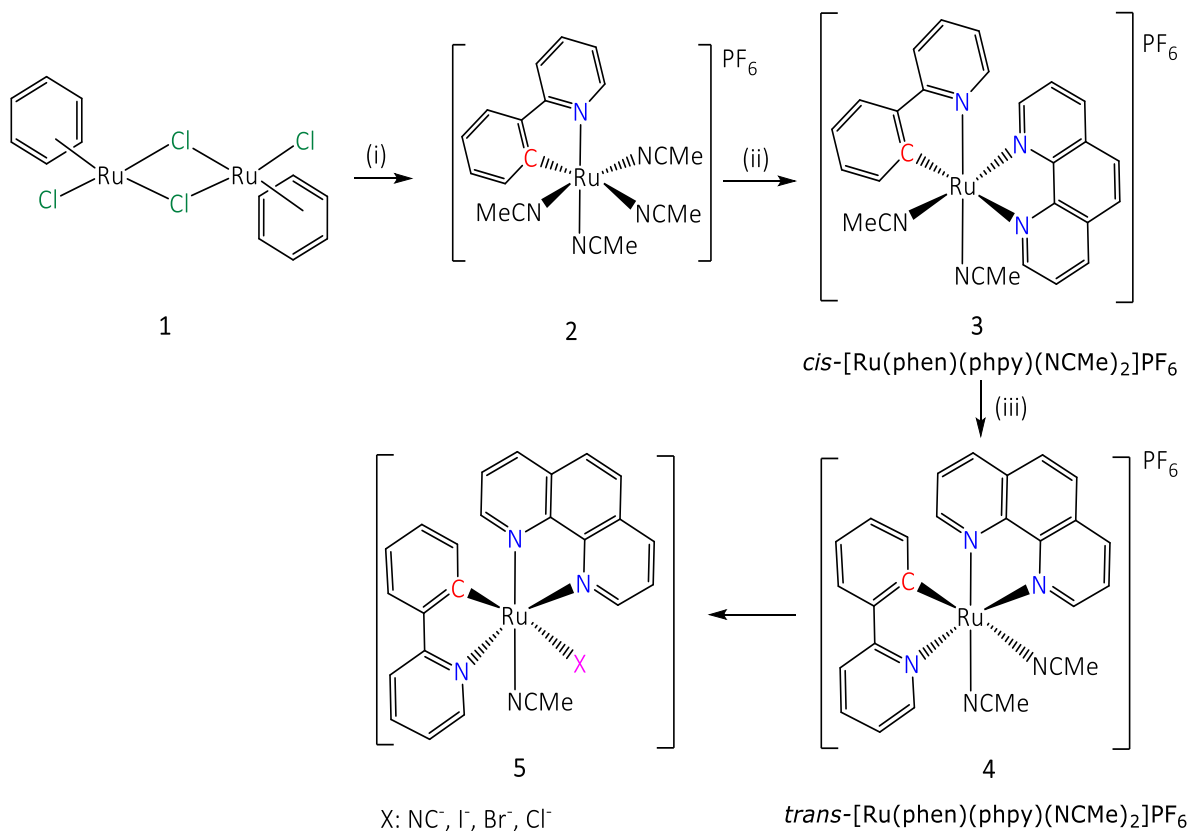
**Figura 2.** Sustitución de ligantes en el compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>

### 2.3 Objetivos particulares

- Sintetizar el compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.
- Estudiar la reacción de *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> con los iones NC<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>.
- Caracterizar los compuestos *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)X] (X= NC<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), por IR, RMN H<sup>1</sup> y UV-Vis.
- Utilizar el compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> en pruebas de sensores de aniones

## Capítulo 3. Resultados y discusión.

El esquema de reacción mostrado en el esquema 3 es la ruta de síntesis para obtener el compuesto 4 que corresponde al *trans*-[Ru(phpy)(phen)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, el cual es el compuesto que se planea utilizar como metaloreceptor de los aniones.



**Esquema 3.** Obtención de los compuestos 1-5. (i) fenilpiridina, acetonitrilo, KPF<sub>6</sub>, NaOH a 45°C 12h; (ii) fenantrolina, acetonitrilo, reflujo 12h; (iii) dicloroetano, acetonitrilo reflujo 72 h.

Para determinar la estructura del compuesto 5 con los diferentes aniones descritos, se analiza la información espectroscópica obtenida.

### 3.1 Generalidades

Para la caracterización de los compuestos obtenidos se obtuvieron los espectros de infrarrojo ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) y de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (RMN  $^1\text{H}$ ) a temperatura ambiente. Se obtuvieron los espectros de ultravioleta-visible a  $25^\circ\text{C}$  ( $300-700\text{ nm}$ ).

Los espectros IR de todos los productos obtenidos muestran las frecuencias características de cada grupo presente en el compuesto. Para el grupo  $\text{PF}_6^-$ , las frecuencias correspondientes  $\nu(\text{PF})$  se encuentran alrededor de  $830-850\text{ cm}^{-1}$ . Para los grupos  $\text{CH}_3$  terminales correspondientes al acetonitrilo coordinado las bandas de estiramiento se encuentran en  $2860-2910\text{ cm}^{-1}$  y las bandas de flexión  $1355-1470\text{ cm}^{-1}$ . Para el grupo nitrilo las vibraciones de estiramiento están entre  $2210-2260\text{ cm}^{-1}$ . [28]

Todos los espectros de absorción UV-vis se hicieron en las mismas condiciones  $25^\circ\text{C}$ , mezcla 9:1 de diclorometano-acetonitrilo como disolvente y únicamente se varió el tiempo en los intervalos de medición.



### 3.2 Compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>

El compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> se prepara mediante la adición de la 1,10-fenantrolina al precursor 2 con estequiometría 1:1, en acetonitrilo seco (ver Esquema 3).

En el espectro de UV-vis se observa que las bandas de absorción del compuesto en una mezcla 9:1 diclorometano/acetonitrilo se encuentran en  $\lambda_{\max}$ : 485 nm,  $\lambda_2$ : 395 nm y  $\lambda_3$ : 345 nm (ver figura 3.2)

En el espectro de IR, figura 3.3, se observan las bandas características de vibración  $\nu$ (PF) en 833 cm<sup>-1</sup>, además de las bandas correspondientes a nitrilo en 2262 cm<sup>-1</sup> y las de los grupos metilos  $\nu$ (CH<sub>3</sub>) en 2923 y 2952 cm<sup>-1</sup>,  $\delta$ (CH<sub>3</sub>) en 1471 cm<sup>-1</sup>.

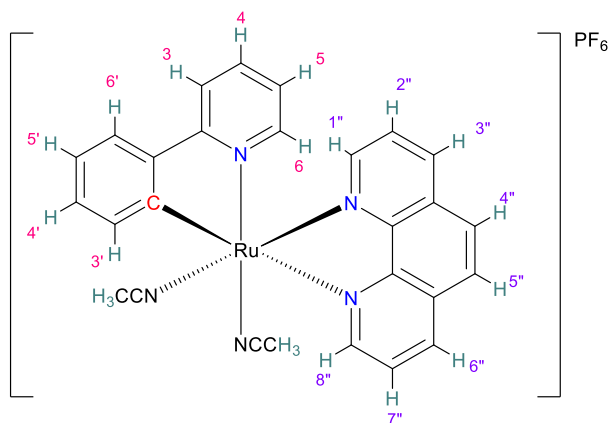
El espectro de RMN <sup>1</sup>H, figura 3.4, se realizó en d<sub>3</sub>-MeCN y en la figura 3.1 se muestran los hidrógenos correspondientes del compuesto.

**Tabla 3.1.** Señales del espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 3 (*cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>)

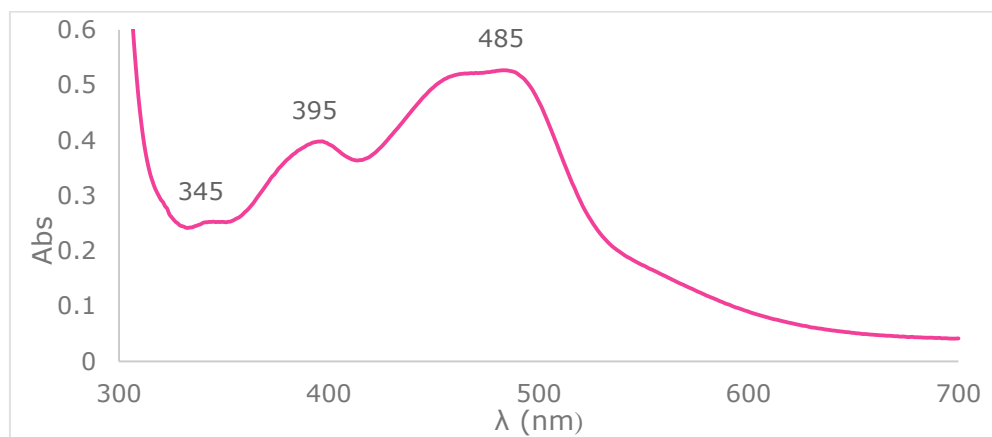
$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	J <sub>H-H</sub> (Hz)	Integración	H asignado
9.70	dd	<sup>3</sup> J: 2.0, <sup>4</sup> J: 5.5	1H	H8''
8.70	dd	<sup>3</sup> J: 1.3, <sup>4</sup> J: 9.0	1H	H3'
8.28	td	<sup>3</sup> J:1.3, <sup>4</sup> J:7.1	1H	H3''
8.22-8.13	m	-	3H	-

8.16	d	9.0	1H	H4'' o H5''
8.03	d	9.0	1H	H4'' o H5''
7.85	td	<sup>3</sup> J: 0.6, <sup>4</sup> J: 7.5	2H	H4'
7.47	td	<sup>3</sup> J:1.6, <sup>4</sup> J:7.8	1H	H7''
7.37-7.32	m	-	2H	-
7.27	dd	<sup>3</sup> J:1.1, <sup>4</sup> J:7.8	1H	H4
7.10	td	<sup>3</sup> J:1.3, <sup>4</sup> J:8.0	1H	H5'
6.57	td	<sup>3</sup> J:0.8, <sup>4</sup> J:5.1	1H	H5
2.28	s	-	3H	NCCH <sub>3</sub>
2.06	s	-	3H	NCCH <sub>3</sub>

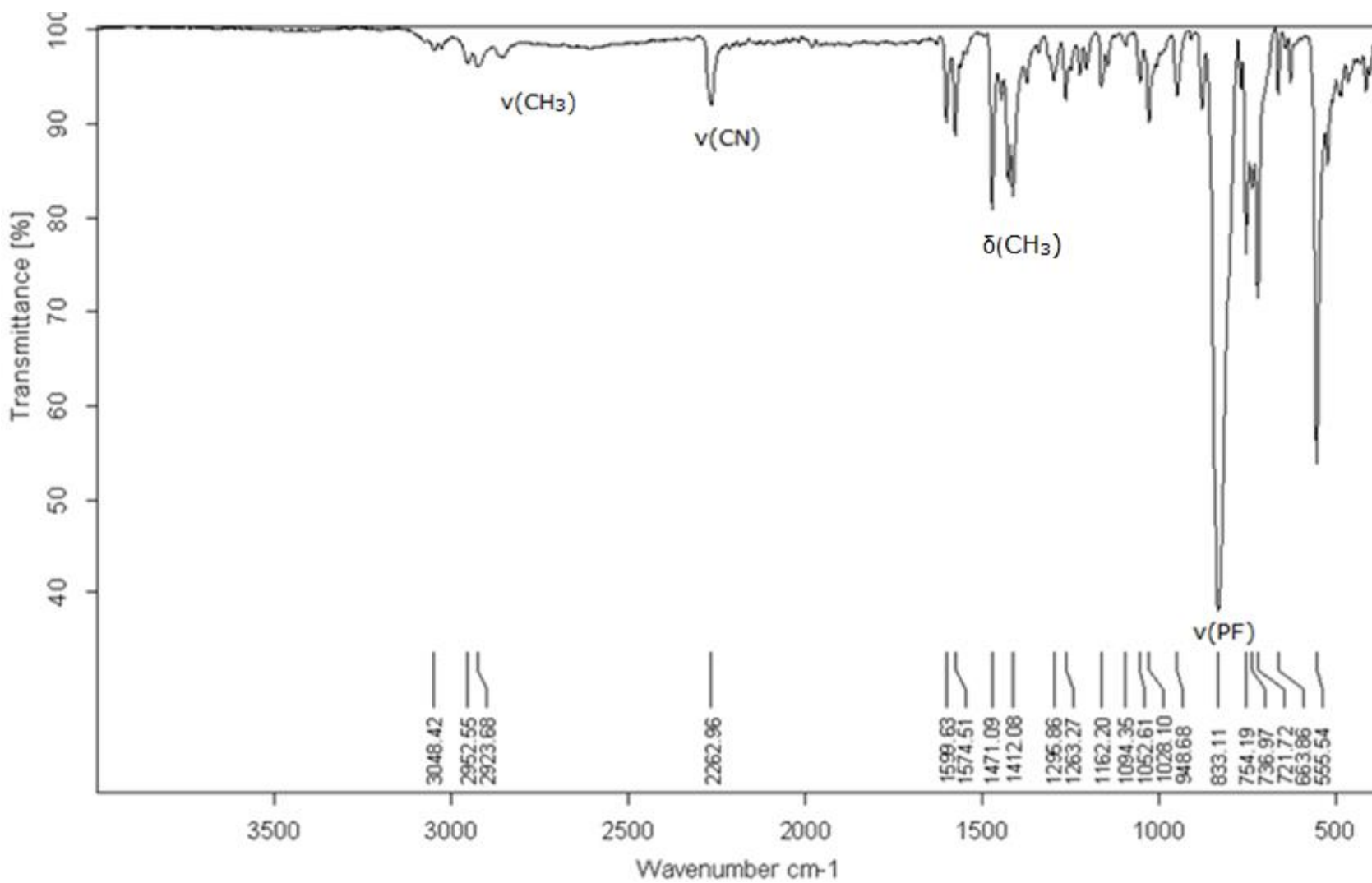
Con base en estos resultados podemos asegurar de que se trata del isómero *cis*, el cual, tiene ambos acetonitrilos en posición *cis* al enlace Ru-C. Observamos la señal de IR en 2262 cm<sup>-1</sup>, por otro lado en la RMN <sup>1</sup>H nos fijamos en las señales ubicadas en δ (ppm): 9.70, 8.70 y 2.06, debido a que estas señales cambian cuando se trata del isómero *trans*, como veremos más adelante.



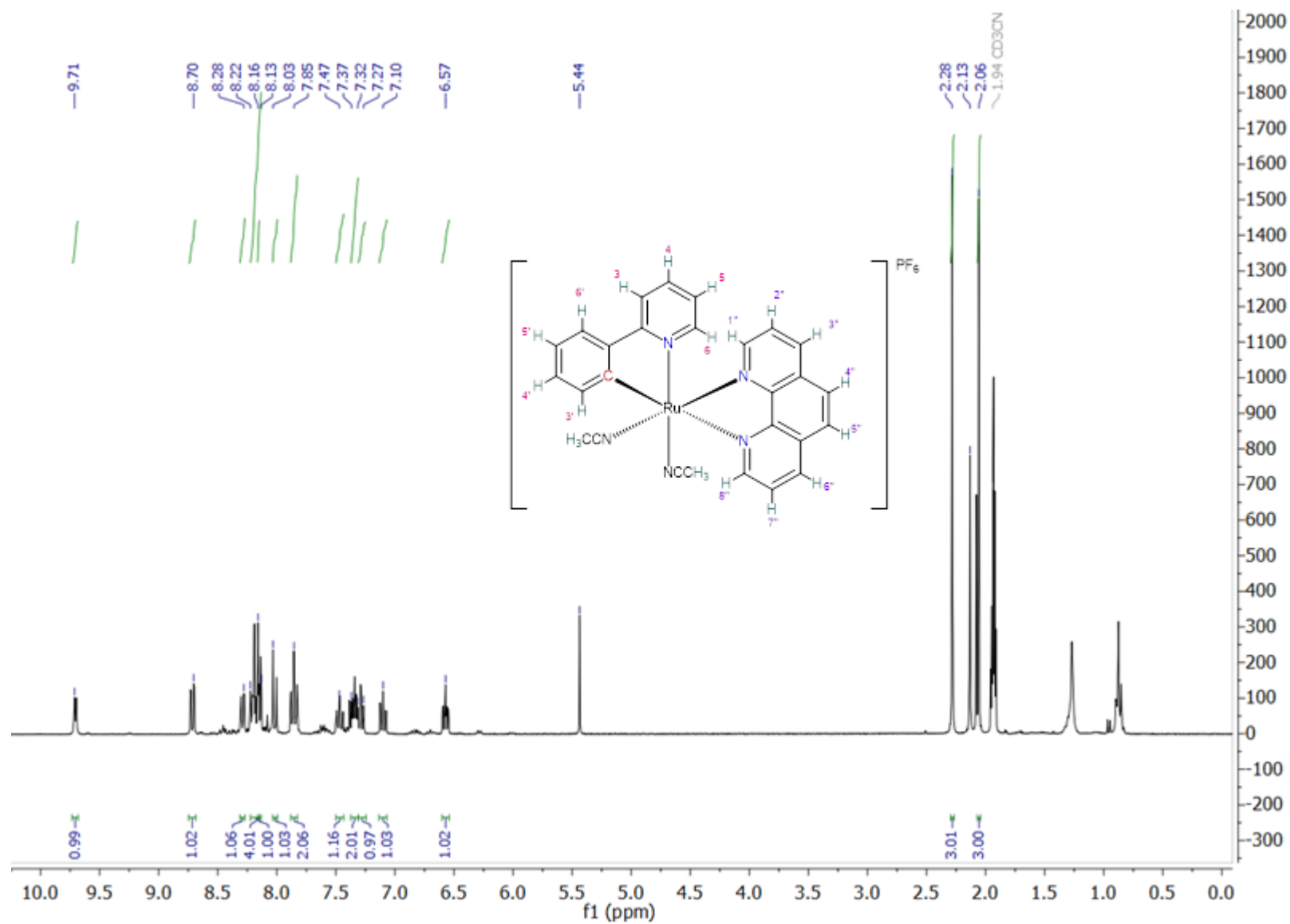
**Figura 3.1** Compuesto *cis*-[Ru(phpy)(phen)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>



**Figura 3.2** Espectro de UV-vis del compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>



**Figura 3.3** Espectro de IR del compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>



**Figura 3.4** Espectro de RMN- $H^1$  del compuesto  $cis-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)_2]PF_6$

### 3.3 Compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>

Este isómero *trans*, el cual, tiene un acetonitrilo en posición *trans* al enlace Ru-C se obtiene a partir del compuesto *cis* y se observa en su espectro de UV-vis, figura 3.6, realizado en una mezcla 9:1 diclorometano/acetonitrilo, las bandas de absorción en  $\lambda_{\text{max}}$ : 483 nm y  $\lambda_2$ : 380 nm.

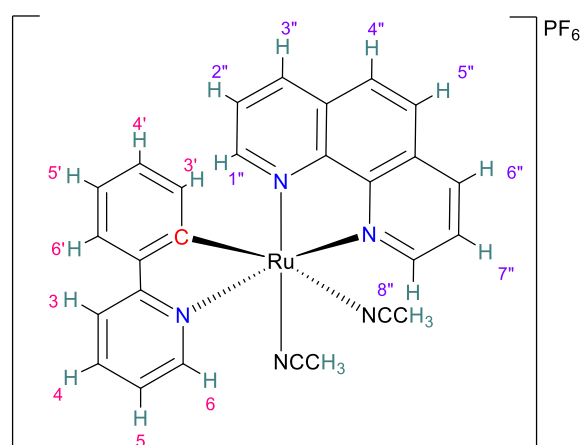
En el espectro de IR figura 3.7, se observan las bandas características de vibración  $\nu(\text{PF})$  en  $830 \text{ cm}^{-1}$ , además de las bandas correspondientes a nitrilo en  $2265 \text{ cm}^{-1}$ .

El espectro de RMN <sup>1</sup>H, figura 3.8 se realizó en d<sub>3</sub>-MeCN y en la figura 3.5 se muestran los hidrógenos correspondientes al compuesto, así como el análisis de la resonancia obtenida en la tabla 3.2.

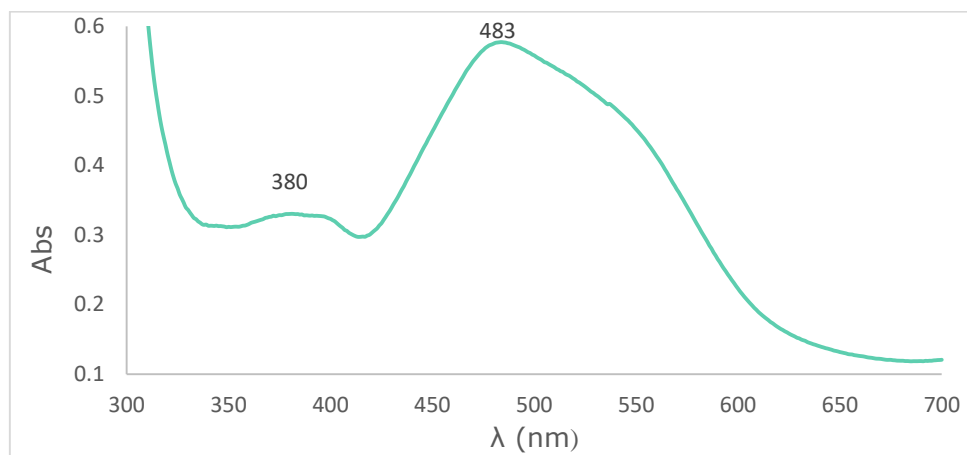
El compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> se obtiene como resultado de la reacción de isomerización del compuesto *cis*, por 72 horas de reacción en dicloroetano seco con acetonitrilo seco. Por esta razón este compuesto no se obtiene puro, se observa la presencia del isómero *cis* en un 8%, además se observa que cuando pasa el tiempo la concentración del compuesto *cis* en el compuesto *trans* aumenta. Por lo tanto existe un equilibrio entre el *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> y el *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.

**Tabla 3.2.** Señales del espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 4

$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	$J_{\text{H-H}}$ (Hz)	Integración	H asignado
9.61	d	$^3J$ : 5.1	1H	H8''
9.25	d	$^3J$ : 5.7	1H	H3'
8.55	d	$^3J$ : 8.3	1H	H3''
8.20	d	$^3J$ : 8.3	1H	H6'
8.12	d	$^3J$ : 9.0	1H	H6''
8.05	d	$^3J$ : 6.0	1H	H4'' o H5''
8.00-7.96	m	-	2H	-
7.91	t	$^3J$ : 7.4	1H	H4'
7.87	d	$^3J$ : 5.4	1H	H5'
7.69	d	$^3J$ : 7.8	1H	H7''
7.41-7.36	m	-	2H	-
6.68	t	$^3J$ : 7.1	1H	H4
6.47	t	$^3J$ : 7.7	1H	H5
6.02	d	$^3J$ : 7.5	1H	H2''
2.28	s	-	3H	NCCH <sub>3</sub>
1.97	s	-	3H	NCCH <sub>3</sub>

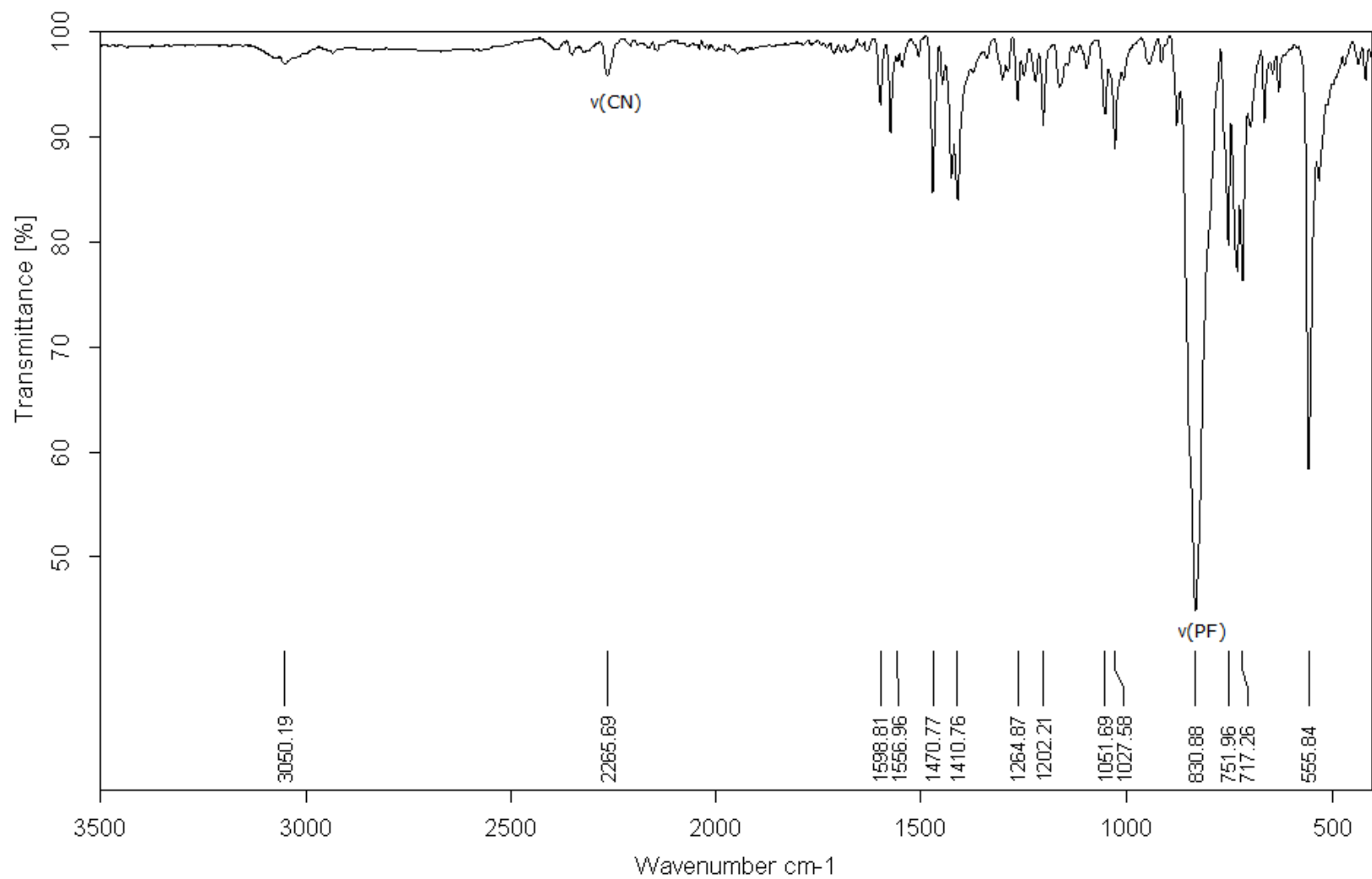


**Figura 3.5** Compuesto  $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{phpy})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$

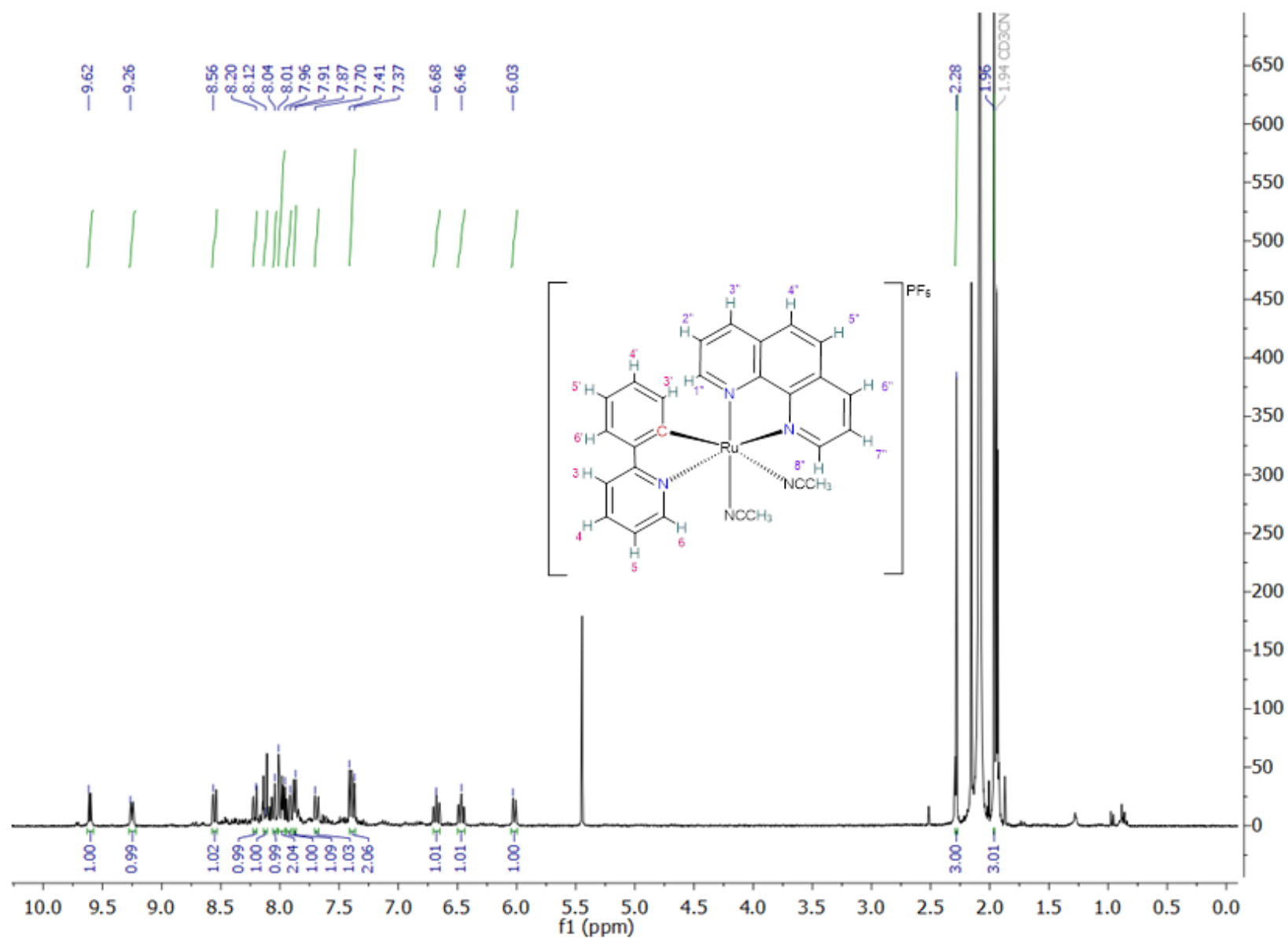


**Figura 3.6** Espectro de UV-vis del compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>





**Figura 3.7** Espectro de IR del compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>



**Figura 3.8** Espectro de RMN- $\text{H}^1$  del compuesto  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{phpy})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$

Con estos resultados, se puede analizar las principales diferencias entre el isómero *cis* y el *trans* del compuesto [Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>. (ver tabla 3.3).

**Tabla 3.3.** Comparación del compuesto *cis* con el compuesto *trans*.

<b>Caracterización</b>		<b><i>cis</i></b>	<b><i>trans</i></b>
<b>IR</b>	$\nu$ (CN)	2262 cm <sup>-1</sup> (media)	2265 cm <sup>-1</sup> (débil)
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	$\delta$ (CH <sub>3</sub> CN)	2.06 ppm	1.97 ppm
	$\delta$ (H8'')	9.70 ppm	9.61 ppm
	$\delta$ (H3')	8.70 ppm	9.25 ppm
<b>UV-vis</b>	$\lambda_3$	345 nm	No aparece

### 3.3.1 Compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)CN]

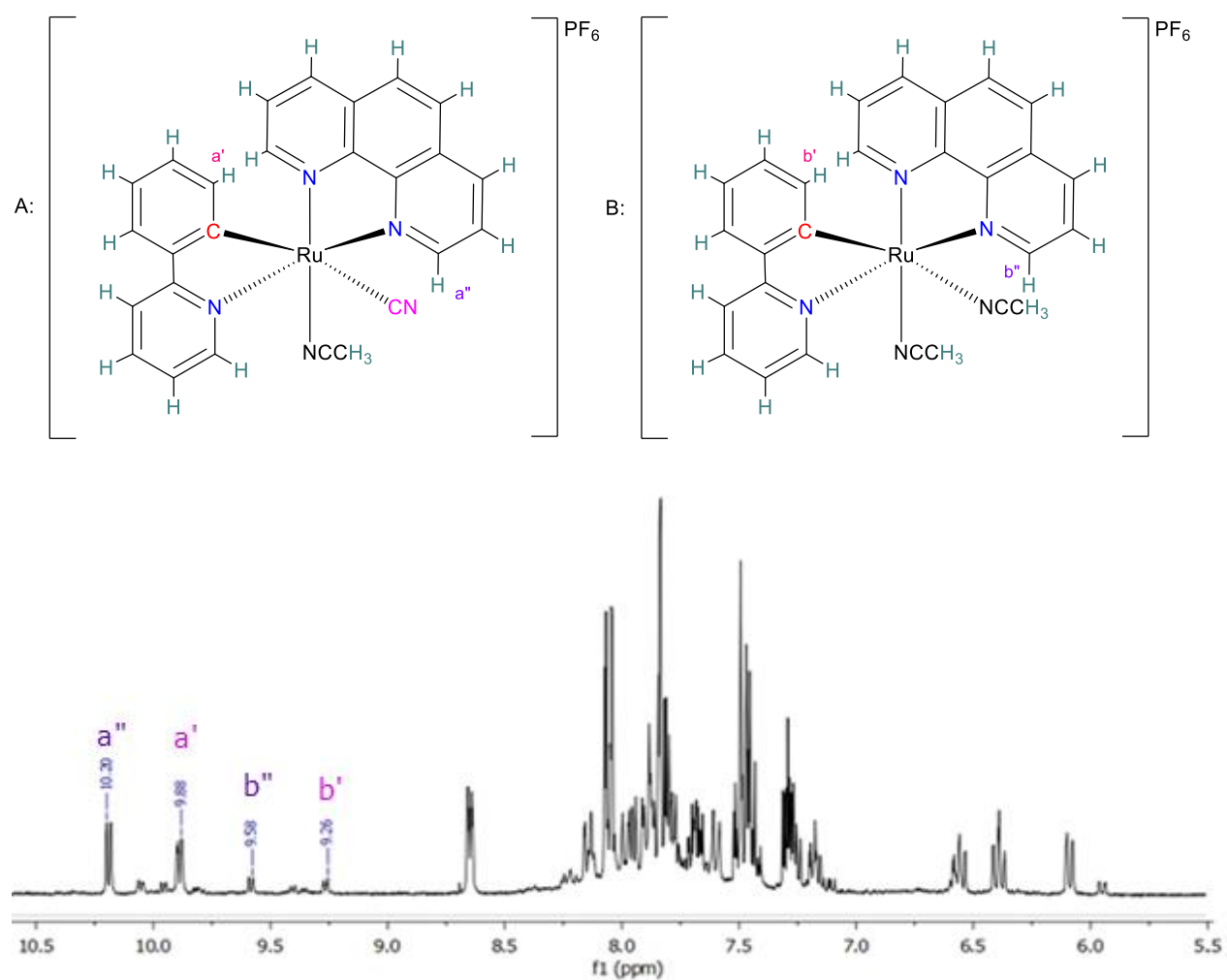
Respecto a este compuesto se obtuvieron los resultados deseados, puesto que se confirmó por RMN  $^1\text{H}$ , IR y UV-Vis, la coordinación del cianuro en la posición *trans* al enlace  $\sigma$  del fragmento ciclometalado, sustituyendo el acetonitrilo en dicha posición.

Después de la reacción del compuesto *trans* con la sal de cianuro de tetrabutilamonio, se purificó el compuesto cristalizando la sal de  $\text{N}(\text{Bu})_4\text{PF}_6$  que se obtiene, sin embargo, en los espectros de IR y de RMN  $^1\text{H}$  siguen apareciendo señales correspondientes al *trans* debido a que no reacciona por completo.

La reacción se llevó a cabo en metanol a reflujo por dos horas y al crudo de reacción se le realizó una RMN  $^1\text{H}$  (Figura 3.9), en la cual, se observa que las señales en 9.26 y 9.58 ppm correspondientes al compuesto *trans* siguen apareciendo. Sin embargo, también aparecen nuevas señales en 10.20 y 9.88 ppm.

Entre el metal y el anión ( $\text{CN}^-$ ) hay una retrodonación de densidad electrónica, por lo que el centro metálico se queda con una menor densidad electrónica, desapantallando los hidrógenos correspondientes a 9.26 y 9.58 ppm, en consecuencia las señales de estos hidrógenos se desplazan a valores más altos de  $\delta$ .

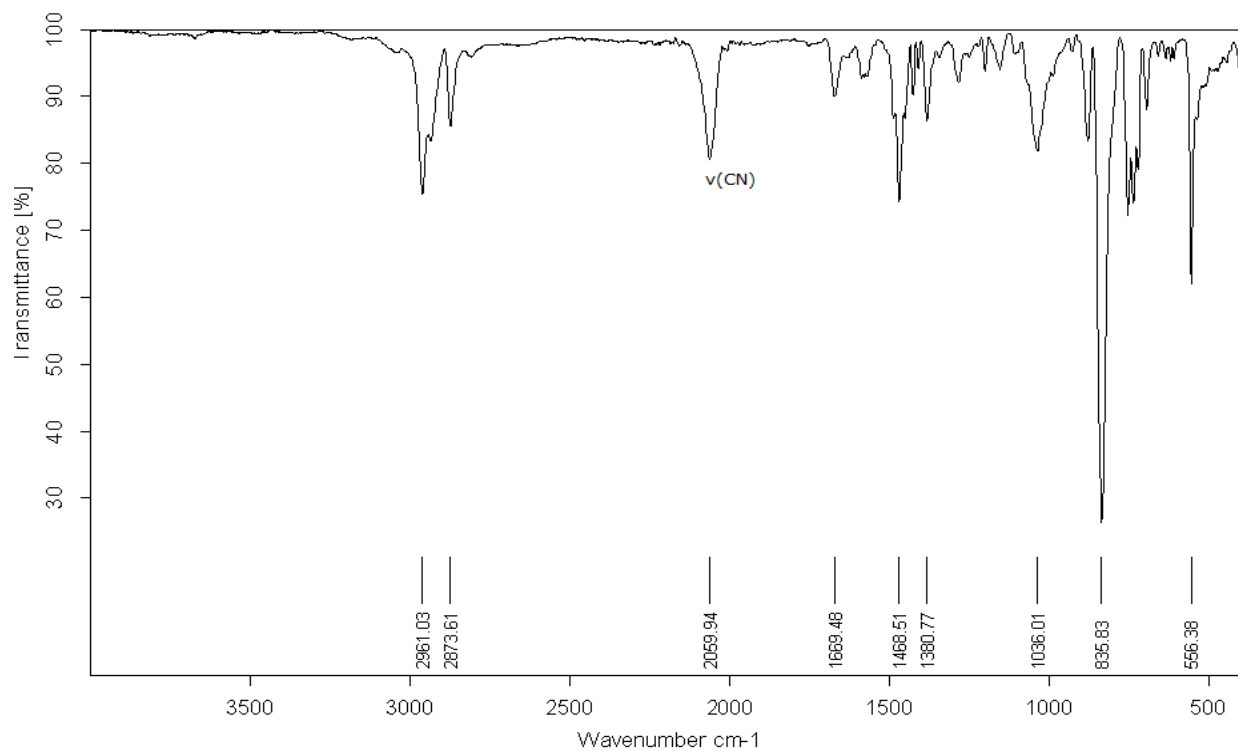
Como ya se mencionó, el compuesto *trans* que se utiliza en la reacción, se obtiene en un 92% de pureza, en consecuencia se observa la presencia del compuesto *cis* en el espectro de resonancia obtenido y también observamos que el compuesto *trans* no reacciona por completo. Se obtiene el compuesto *trans*-[Ru(phen NCMC)CN] en un 79% en base a la integración de las señales.



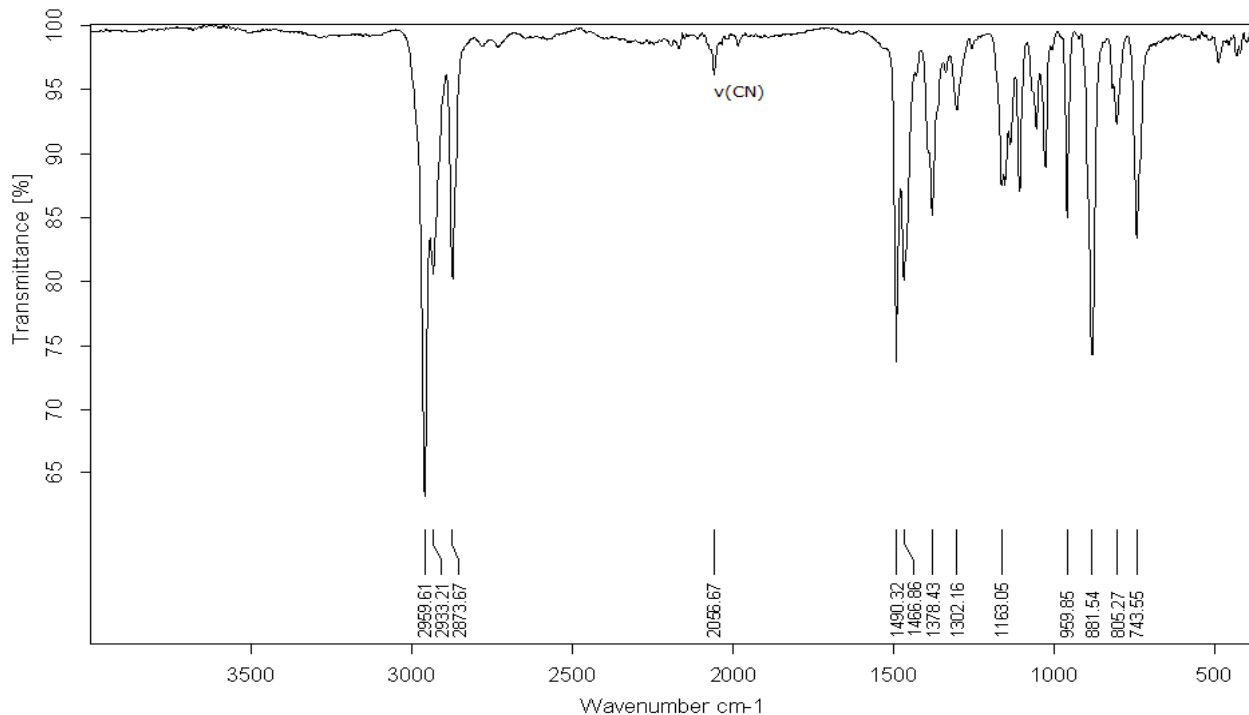
**Figura 3.9** Ampliación de la zona 5.5-10.5 ppm del espectro de RMN-H<sup>1</sup>.

Además, se compararon los espectros de IR del compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)CN] sintetizado y el espectro de IR de la sal N(Bu)<sub>4</sub>CN, con el fin de observar las diferencias que nos permitan confirmar que tenemos el cianuro en la esfera de coordinación del rutenio (Figura 3.10 y 3.11).

Observamos un pequeño desplazamiento de la banda correspondiente a la  $\nu(\text{CN})$  en la sal de cianuro a una mayor longitud de onda en el compuesto sintetizado, así como la intensidad de esta banda crece significativamente. Se sigue observando la banda de  $\nu(\text{PF})$  en  $835\text{ cm}^{-1}$  y las bandas correspondientes a los enlaces C-H del tetrabutilamonio ( $2961$ ,  $2933$  y  $2873\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 3.10** Espectro de IR del compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)CN].



**Figura 3.11** Espectro de IR del compuesto  $N(Bu)_4CN$

### 3.3.2 Compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)Cl]

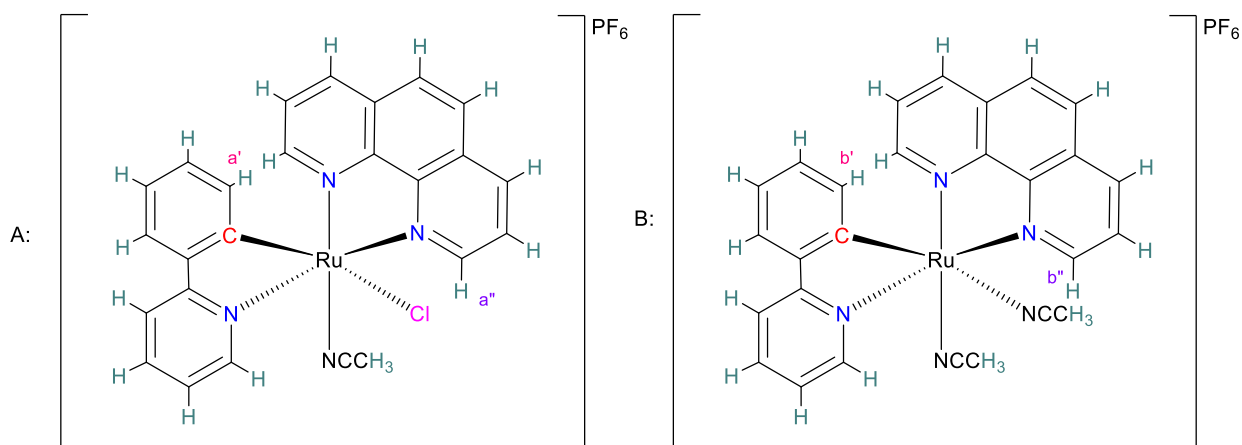
La síntesis de este compuesto se realizó colocando el *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>] con 5 equivalentes de la sal de cloruro  $N(Bu)_4Cl$  en un tubo de resonancia con válvula Young con atmósfera inerte y en acetonitrilo deuterado, con el fin de ir monitoreando la reacción por RMN <sup>1</sup>H y para evitar la descomposición del producto.

En el espectro de resonancia de este compuesto, se observan las señales del compuesto 4 (9.23, 9.58 ppm), del compuesto 3 (9.71 ppm), y del nuevo compuesto con cloruro (*trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)Cl]) en 9.66 y 9.99 ppm. Lo que nos indica que se coordina el cloruro en posición *trans* al

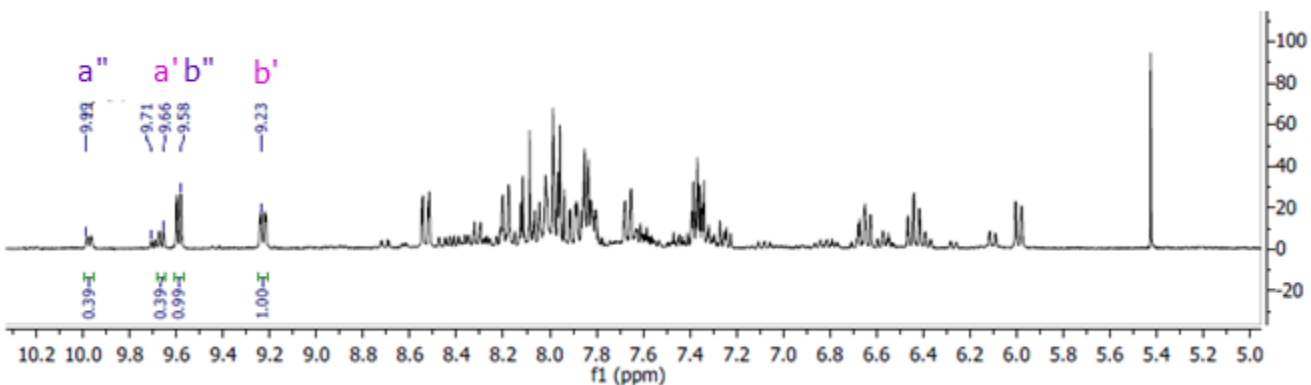
fragmento ciclometalado. Al igual que en el caso del cianuro, se desplazan a mayores ppm las señales correspondientes al compuesto *trans* (Figura 3.12).

Se muestra en la figura 3.12 la ampliación del espectro de RMN  $^1\text{H}$  completo, debido a que en la zona de hidrógenos alifáticos, aparecen las señales del tetrabutilamonio en un exceso de 1.5 equivalentes, por lo que se transponen a la señal correspondiente al acetonitrilo coordinado en el compuesto ciclometalado.

Además podemos observar que la reacción no ocurre en un 100%, por que las señales de los hidrógenos en 9.23 y 9.58 ppm cada una integra para uno, mientras que las señales correspondientes a 9.99 y 9.66 ppm integran para 0.39, es decir, solo reacciona el 39% del compuesto *trans*.







**Figura 3.12** Ampliación del espectro de RMN- $H^1$  del compuesto *trans*-  
[Ru(phen)(phpy)(NCMe)Cl]

No se le realizó caracterización por infrarrojo, debido a que no se puede aislar y mucho menos purificar el compuesto debido a su inestabilidad al aire.

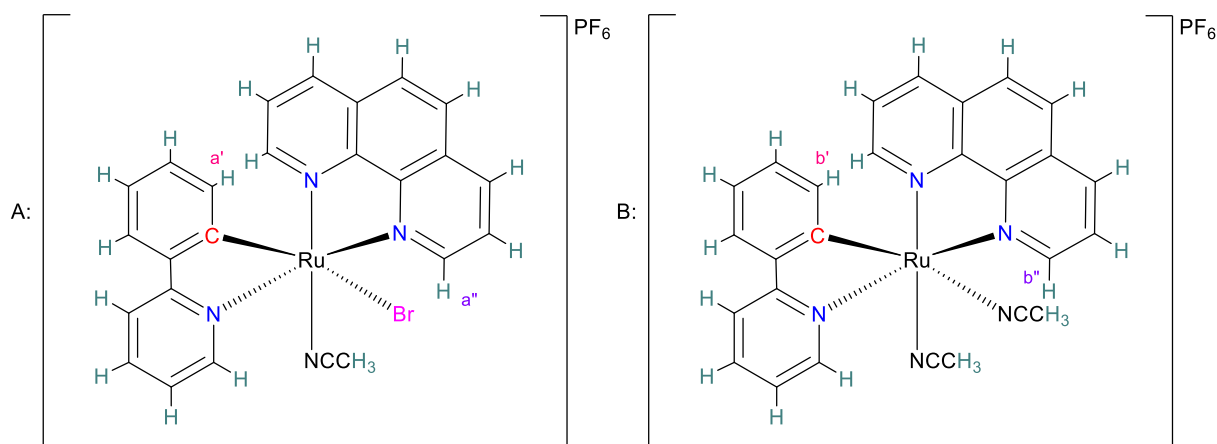
### 3.3.3 Compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)Br]

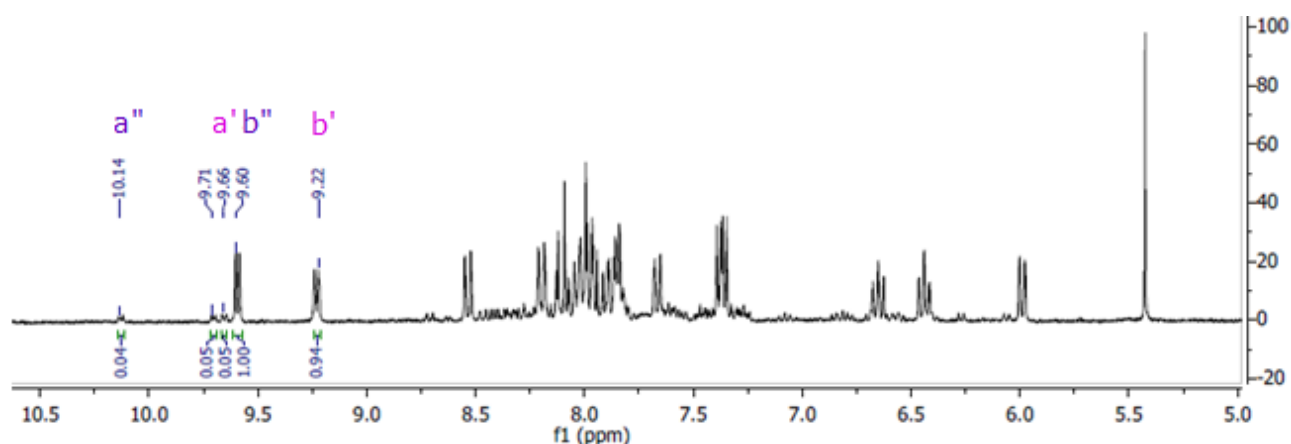
Al igual que el compuesto con cloruro, reaccionó el compuesto *trans* con 5 equivalentes de bromuro de tetrabutilamonio en un tubo de resonancia con válvula Young en atmósfera inerte y con acetonitrilo deuterado como disolvente; la reacción fue monitoreada por RMN  $^1H$ .

En el espectro de resonancia de este compuesto, se pueden observar las señales del compuesto *trans* (9.22, 9.60 ppm), del compuesto *cis* (9.71 ppm), y del nuevo compuesto con bromuro (*trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)Cl]) en 9.66 y 10.14 ppm. Lo que nos indica que se coordina el bromuro en posición *trans* al enlace  $\sigma$  Ru-C debido a que las señales correspondientes al compuesto 4 se desplazan a mayores  $\delta$  (ppm) (Figura 3.13).

También se observa que la reacción no ocurre en un 100%, por que las señales de los hidrógenos en 9.22 y 9.60 ppm cada una integra para uno, mientras que las señales correspondientes a 9.66 y 10.14 ppm integran para 0.04, es decir, solo reacciona el 4% del compuesto *trans*.

Lo anterior puede ser atribuido a que el bromuro es un ligante  $\pi$  donador fuerte; por lo tanto, la fuerte donación  $\sigma$  del ligante ciclometalado y la fuerte donación  $\pi$  del bromuro provocan que el centro metálico posea mucha densidad electrónica tornándose inestable.





**Figura 3.13** Ampliación del espectro de RMN- $H^1$  del compuesto *trans*-  
[Ru(phen)(phpy)(NCMe)Br]

No se le realizó caracterización por infrarrojo, debido a que no se puede aislar el compuesto debido a su inestabilidad al aire.

### 3.3.4 Compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)I]

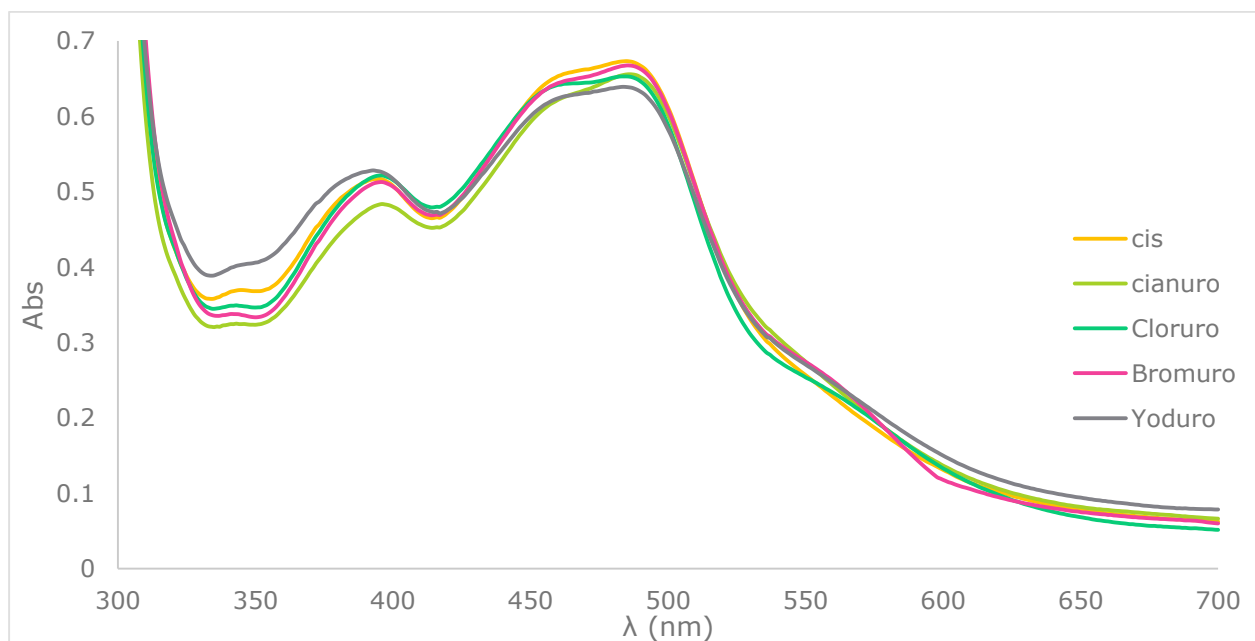
En un tubo de resonancia con válvula Young, se colocó el compuesto *trans* con la sal de yoduro de tetrabutilamonio en estequiometria 1:5, en acetonitrilo deuterado desgasificado con  $N_{2(g)}$  para mantener una atmósfera inerte dentro del tubo, sin embargo se observa precipitado y no se puede obtener un espectro de resonancia. Posteriormente se colocó el compuesto *trans* en el tubo de resonancia con 1.3 equivalente de la sal de yoduro bajo las mismas condiciones y no se observa ningún cambio después de 12 horas.

Por último se decidió repetir el experimento pero con acetona deuterada para favorecer la reacción de sustitución, sin embargo hay descomposición del producto. Por lo tanto no se da la coordinación del ion yoduro.

### 3.4 Prueba de sensores de aniones

#### 3.4.1 Compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> con iones

Se colocó el compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>] en la celda 1, y en las siguientes 4 celdas se colocó el compuesto *cis* con 5 equivalentes de los diferentes iones (cianuro, cloruro, bromuro y yoduro) con el fin de ir registrando algún cambio en los espectros de UV-vis respecto al tiempo transcurrido (60 minutos). Se utilizó una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN 9:1 como disolvente en todas las celdas.



**Figura 3.14** UV-vis del compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> con los diferentes iones.

Como se puede observar en el espectro 3.14 no se observa cambio significativo en las longitudes de onda a las cuales absorbe el compuesto después de una hora de haber iniciado el experimento, por lo que se puede afirmar que el compuesto *cis* no sufre ninguna reacción de sustitución con los aniones seleccionados (Anexo Figura A1.1-Figura A1.4).

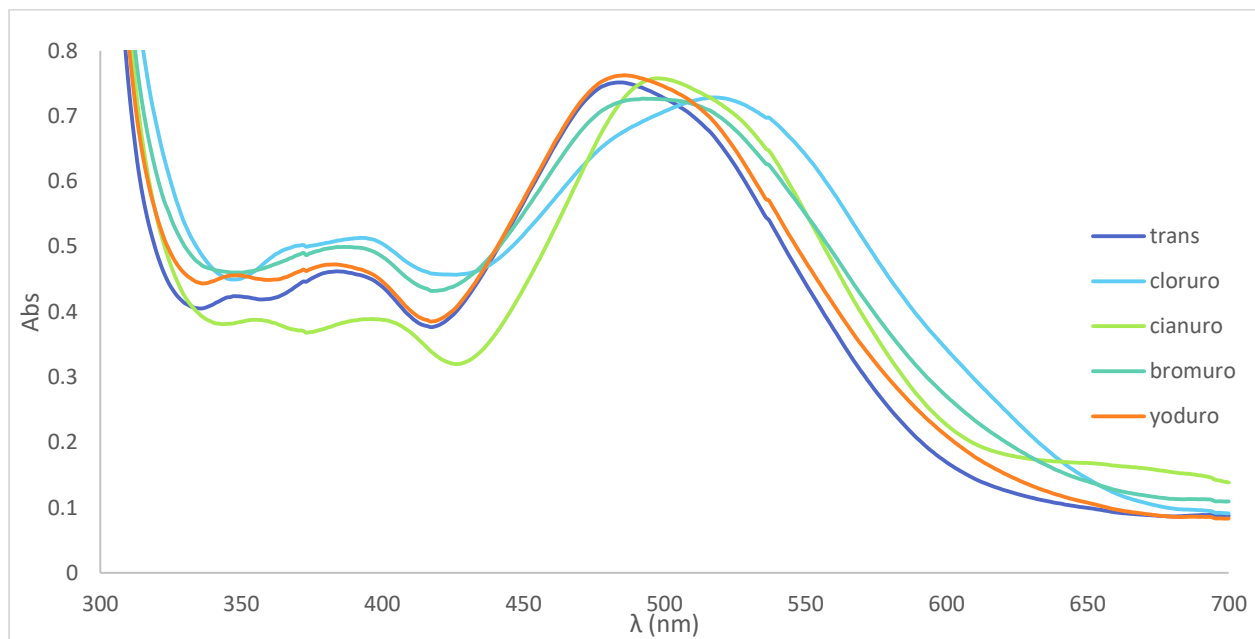
### 3.4.2 Compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> con iones

Se colocó el compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>] en la celda 1, y en las siguientes 4 celdas se colocó el compuesto *trans* con 5 equivalentes de los diferentes iones (cianuro, cloruro, bromuro y yoduro) con el fin de ir identificando algún cambio en los espectros de UV-vis respecto al tiempo transcurrido (60 minutos). Se utilizó una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN 9:1 como disolvente en todas las celdas.

Al realizar el análisis de los espectros de absorbancia del compuesto 4 con los distintos aniones utilizados, obtenemos la tabla 3.4.

**Tabla 3.4** Datos de los espectros 3.19-3.22

<b>Anión</b>	<b><math>\lambda_1</math> (nm)</b>	<b><math>\lambda_2</math> (nm)</b>	<b><math>\lambda_{\max}</math> (nm)</b>	<b><math>\lambda_3</math> (nm)</b>
-	348	384	484	-
Cianuro	355	397	498	630
Cloruro	-	392	500	-
Bromuro	-	386	492	-
Yoduro	348	383	486	-



**Figura 3.15** Comparación del compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>] con los diferentes aniones.

En la gráfica de todos espectros de absorción (Figura 3.15) se observa un cambio significativo en las bandas de absorción, excepto para el caso del yoduro. Las bandas en el caso de los aniones cloruro, bromuro y cianuro sufren del efecto batocrómico, es decir la transferencia de carga metal-ligante se recorre al rojo debido a que ligantes son donadores de densidad electrónica. Además, en el caso de cianuro se presenta una nueva banda en 660 nm. Podemos señalar que el compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> es más activo para las reacciones de sustitución que el compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>. Estos experimentos en UV-vis son muy útiles para poder observar que aniones son aptos para llevar a cabo las reacciones de sustitución planteadas (Anexo Figura A1.5- Figura A1.8).

Además cuando se preparó una mezcla de los iones ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) con 1 equivalente de cada ion en una mezcla 9:1 de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  y se le agregó 1 equivalente del compuesto *trans*, se pudo apreciar en el espectro de UV-vis la misma gráfica correspondiente al experimento realizado con cianuro (ver Figura A1.5), por lo que se puede establecer la selectividad del compuesto *trans* hacia cianuro.

Por último, cabe señalar que el rendimiento de reacción medido por resonancia como se puede observar en la Tabla 3.5, disminuye conforme se baja en la familia de los halógenos. Esto se debe a que va disminuyendo la electronegatividad y aumentando el carácter  $\pi$ -donador, conforme se baja en la familia 7 de la tabla periódica. Ambos efectos electrónicos afectan la estabilidad del correspondiente compuesto organometálico, debido a que el centro metálico posee una gran densidad electrónica atribuida al fragmento ciclometalado y provoca una gran influencia *trans*, debilitando la fuerza de enlace M-halógeno. Por lo tanto, al añadir un ligante poco electronegativo y con una fuerte donación electrónica  $\pi$  como el  $\text{I}^-$ , se tiene una mayor densidad electrónica en el metal que no puede ser estabilizada puesto que no hay un efecto de retrodonación.

**Tabla 3.5** Datos de rendimiento de reacción medido por RMN  $^1\text{H}$ .

Ligante aniónico	Rendimiento de reacción	Señales características (ppm)	
$\text{CN}^-$	75%	9.88	10.20
$\text{Cl}^-$	39%	9.66	9.99
$\text{Br}^-$	4%	9.66	10.14
$\text{I}^-$	-	-	-

## Capítulo 4. Procedimiento experimental.

### 3.4 Reactivos e Instrumentación

La síntesis de todos los compuestos obtenidos se realizó bajo atmósfera de nitrógeno, en una línea doble de vacío-nitrógeno.

Los reactivos 1,4-ciclohexadieno, hexafluorofosfato de potasio, hidróxido de sodio, 1,10-fenantrolina, 2-fenilpiridina fueron adquiridos en Sigma-Aldrich, mientras que el tricloruro de rutenio fue adquirido en Strem Chemical. Los disolventes utilizados como acetonitrilo seco y dicloroetano seco fueron adquiridos con Sigma-Aldrich. Los disolventes de la marca J.T. Baker fueron el acetonitrilo, etanol, metanol, hexano y diclorometano.

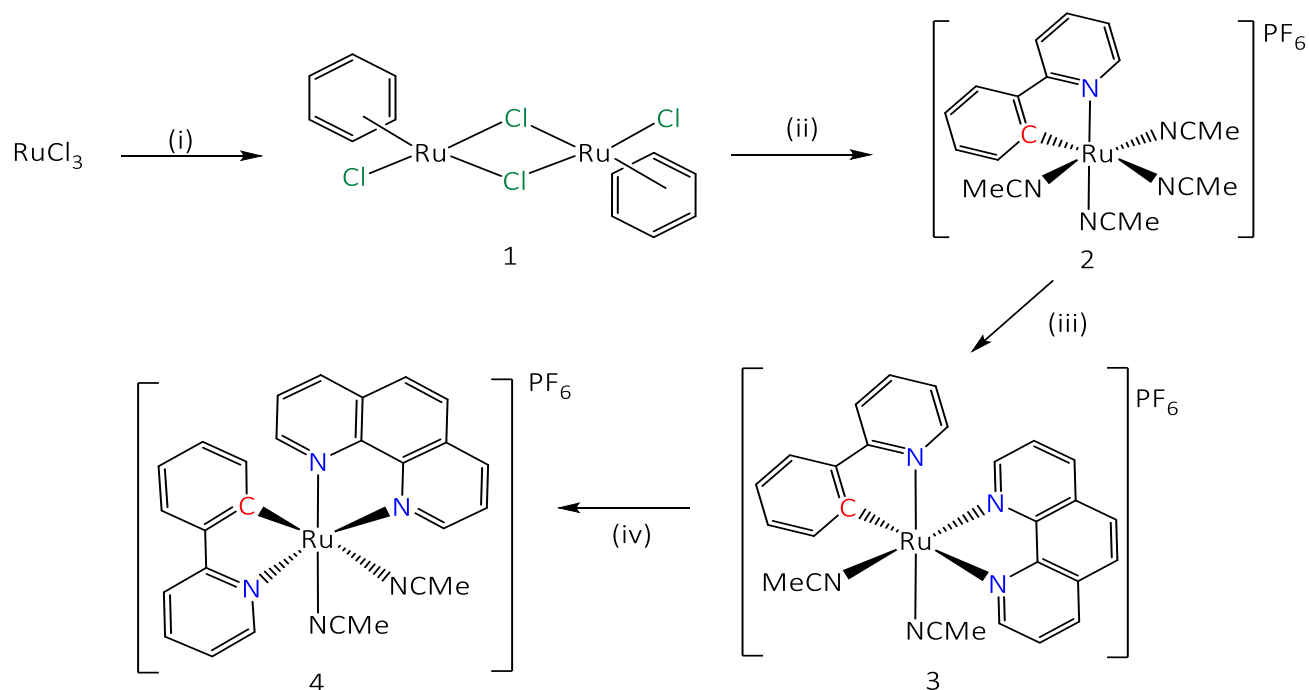
El diclorometano es el único disolvente que se seca mediante la adición de pentóxido de fósforo (5g por cada 2 L disolvente) como agente desecante; posteriormente se destila en un sistema inerte.

Los espectros de FT-IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro marca Bruker, modelo Alpha y los espectros de UV-Vis con un equipo marca Shimadzu, modelo UV-2700. Las celdas en las que se realizó la prueba de absorbancia son de cuarzo suprasil de 10 mm, marca Hellma Analytics. Ambos experimentos se obtuvieron en el laboratorio de IN-2 del Instituto de Química, UNAM, a 25°C. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón se realizaron en el equipo Bruker de 300 MHz, en el Instituto de Química de la UNAM.



## 4.2 Generalidades.

Para la obtención del compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, se siguió la siguiente ruta de síntesis (Esquema 4.1)



**Esquema 4.1** (i) Etanol, reflujo 3h; (ii) fenilpiridina, acetonitrilo, KPF<sub>6</sub>, NaOH a 45°C 12h; (iii) fenantrolina, acetonitrilo, reflujo 12h; (iv) dicloroetano, acetonitrilo reflujo 72 h.

### 4.2.1 Síntesis de [Ru(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

En un matraz bola se disolvieron 500 mg (2.41 mmol) de tricloruro de rutenio en 30 mL de etanol y posteriormente se añaden 2 mL (21 mmol) de 1,4-ciclohexadieno. El sistema se pone a reflujo por 3h bajo agitación. Pasado ese tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente y se observa un precipitado color café **1** (ver Esquema 4.1). El producto fue aislado por medio de una filtración a vacío y lavados con etanol (20 mL), se deja secar el

producto a vacío hasta un peso constante. En esta reacción se obtiene un rendimiento del 84 % (507 mg). [29]

#### 4.2.2 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$

Una vez seco el compuesto **1**, se ponen a reaccionar en un matraz Schlenk, bajo atmósfera de  $\text{N}_{2(\text{g})}$ , 250 mg (0.5 mmol) del dímero de rutenio ( $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ ) con 0.18 mL (1.26 mmol) de fenilpiridina, además de 372 mg (2.02 mmol) de  $\text{KPF}_6$  y 38 mg (0.95 mmol) de  $\text{NaOH}$  en 20 mL de acetonitrilo seco. La reacción se pone a 45°C bajo agitación por 12 horas para obtener **2**. Después del tiempo señalado, se deja enfriar el matraz Schlenk a temperatura ambiente y se pone a vacío con el fin de evaporar el disolvente. [30]

Una vez que se obtiene el compuesto **2** seco, se disuelve en 15 mL de una mezcla de 3:100 acetonitrilo-diclorometano para purificarlo en una columna de alúmina de no más de 10 cm de alto y la fracción obtenida, es de color amarilla. Esta columna se realiza rápidamente para evitar la mayor descomposición del producto. Se seca el disolvente en la línea de vacío y se obtiene un sólido amarillo, el cual corresponde al  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ . El rendimiento de esta reacción es del 75% (422 mg).

#### 4.2.3 Síntesis de *cis*- $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{phpy})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$

El  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$  (422 mg, 0.75 mmol) se disuelve con 15 mL de acetonitrilo seco, en un matraz Schlenk bajo atmósfera inerte y se le añaden 135 mg (0.75 mmol) de fenantrolina en una estequiometría de 1:1.

El sistema se pone a reflujo por 12h bajo agitación. Cuando pasa el tiempo estipulado, se deja enfriar a temperatura ambiente y se obtiene el compuesto *cis*-[Ru(phpy)(phen)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, que es de color rojo. [31]

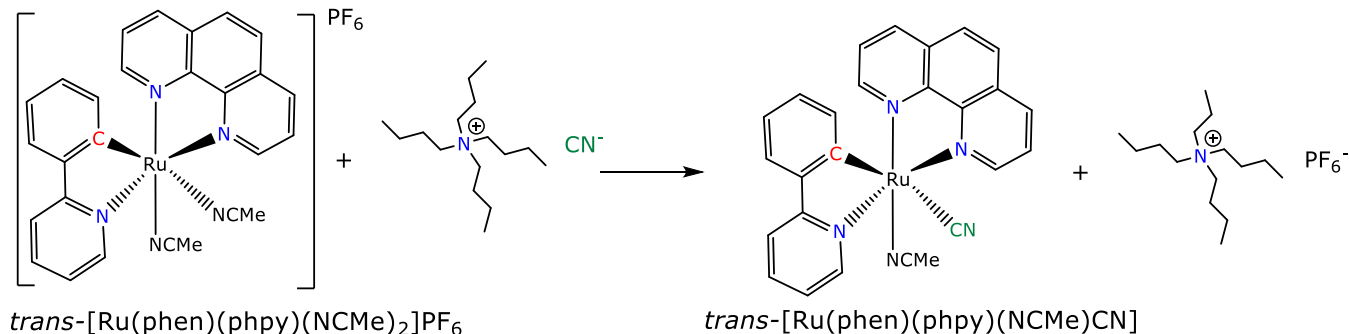
Después se evapora el disolvente de la reacción en la línea de vacío/nitrógeno para purificarlo en columna de alúmina, 1:10 acetonitrilo-diclorometano como disolvente. La fracción obtenida es de color rojo y se pone a evaporar a sequedad en la línea de vacío. La reacción presentó un rendimiento del 76% (377 mg).

#### 4.2.4 Síntesis de *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>

Para la isomerización de *cis* a *trans* se pone a reaccionar el compuesto *cis* (300 mg, 0.45 mmol) en un matraz Schlenk con 30 mL de una mezcla de dicloroetano-acetonitrilo (1:3), ambos disolventes se utilizan secos y la reacción se pone en atmosfera de N<sub>2(g)</sub>, bajo agitación y se lleva a reflujo por 72 h. [11]

Una vez que pasan las 72 horas, se pone a enfriar el matraz Schlenk a temperatura ambiente, se evapora el disolvente en la línea de vacío/nitrógeno y se obtiene el compuesto *trans* que es de color rojo. El crudo de reacción, se purifica por columna de alúmina con acetonitrilo-diclorometano 1:10, como disolvente y la fracción obtenida es de color roja. Por último, el compuesto se precipita con una mezcla de diclorometano-hexano, obteniendo un sólido color rojo oscuro y con un rendimiento de reacción del 61 % (184 mg, 0.28 mmol).

### 4.3 Reacción con el ion cianuro

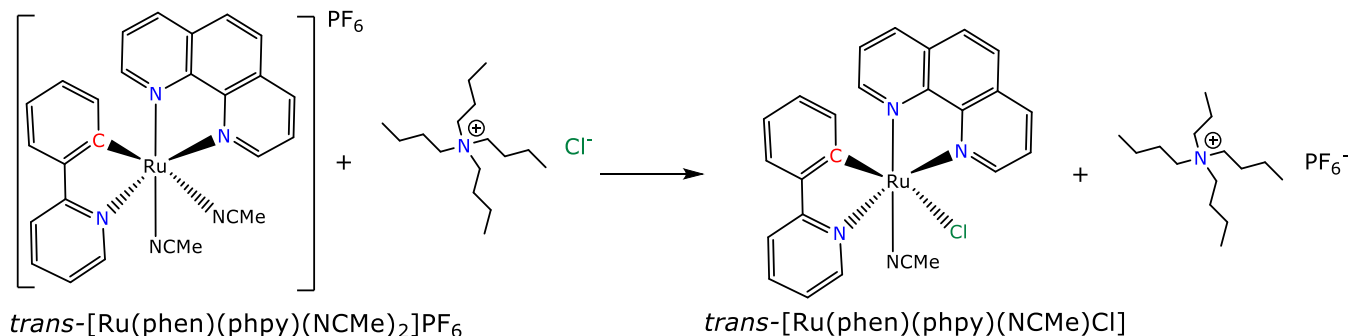


**Figura 4.1** (i) metanol, reflujo 2 h.

Una vez que se obtuvo el precursor *trans* se le somete a reacciones de sustitución, en este caso, con el ligante cianuro proveniente de una sal de cianuro de tetrabutilamonio, con una estequiometria 1:1.3. Esta sustitución se logra satisfactoriamente colocando en un matraz Schlenk 50 mg (0.075 mmol) del compuesto  $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{phpy})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$  en 15 mL de metanol y se le añadió 26 mg (0.097 mmol) de cianuro de tetrabutilamonio, bajo atmósfera inerte a reflujo por 2 horas en agitación (Ver figura 4.1).

Posteriormente se filtra con cánula a otro matraz Schlenk, se procura que la filtración sea mientras la mezcla de reacción este caliente. Después el matraz con el disolvente obtenido se coloca en hielo seco para enfriar el matraz Schlenk y se observa la aparición de cristales correspondientes al subproducto de reacción (la sal de hexafluorofostado de tetrabutilamonio), se vuelve a filtrar con cánula para separar el producto del subproducto y se evapora el disolvente en la doble línea vacío/nitrógeno. Se determina la resonancia (RMN  $^1\text{H}$ ) del producto de reacción y el espectro obtenido se observa en la figura 3.9.

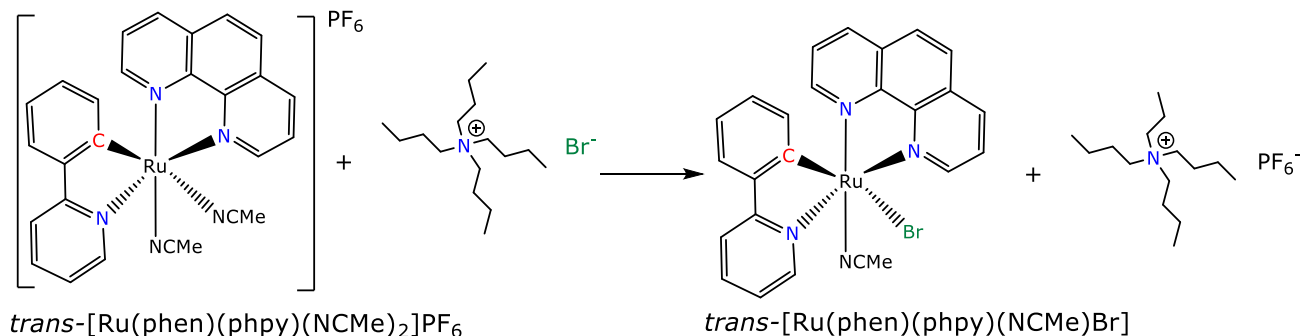
#### 4.4 Reacción con el ion cloruro



Para llevar a cabo esta reacción se pusieron 8 mg (0.012 mmol) en un tubo de resonancia con válvula Young, se añadieron 5 mg (0.017 mmol) de la sal de cloruro de tetrabutilamonio que corresponde a una estequiometría 1:1.5 y por último se le agregó el disolvente deuterado, en este caso, fue acetonitrilo deuterado. Para evitar la descomposición del producto, una vez que se le añade el disolvente deuterado se desgasifica muy bien con nitrógeno y se mantiene en una atmósfera inerte. [32]

Esta reacción se llevó a cabo en un tubo de resonancia con el fin de ir registrando la evolución de la reacción con base en las señales de RMN  $^1H$ . Inmediatamente se observó un cambio de color en la disolución; el compuesto *trans* en acetonitrilo deuterado es de color rojo mientras que con la sal de cloruro se observa un tono morado. La resonancia que se muestra en la figura 3.12 fue al cabo de 2h, posterior a ese tiempo ya no se observa ningún cambio.

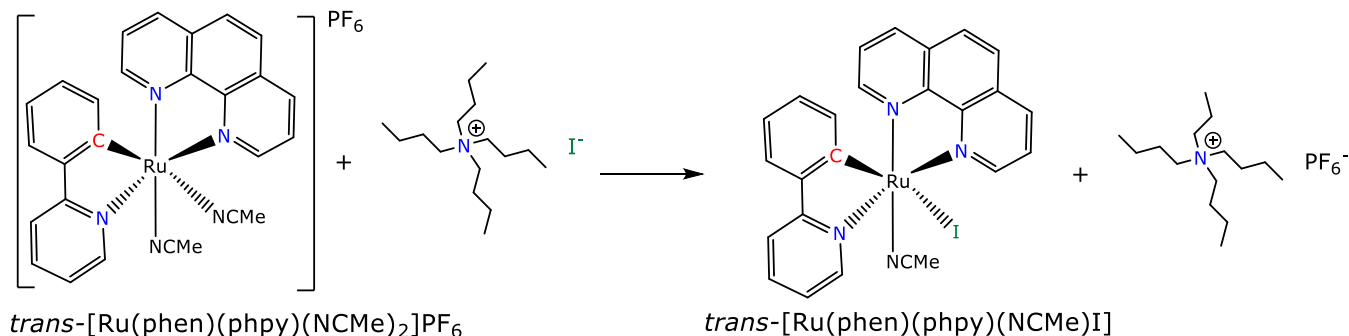
#### 4.5 Reacción con el ion bromuro



Al igual que con el ion cloruro, está reacción se llevó a cabo en un tubo de resonancia con válvula Young; se pusieron 10 mg (0.015 mmol), se añadieron 7 mg (0.022 mmol) de la sal de bromuro de tetrabutilamonio que corresponde a una estequiometria 1:1.5 y por último se le agregó acetonitrilo deuterado. Para evitar la descomposición del producto, una vez que se le añade el disolvente deuterado se desgasifica muy bien con nitrógeno y se mantiene en una atmósfera inerte.

Esta reacción se llevó a cabo en un tubo de resonancia para ir analizando la evolución de las señales en RMN  $^1H$ . Al igual que en el caso de cloruro inmediatamente se observó un cambio de color en la disolución; el compuesto *trans* en acetonitrilo deuterado es de color rojo mientras que con la sal de bromuro se observa un tono morado. La resonancia que se muestra en la figura 3.13 fue al cabo de 3h, posterior a ese tiempo ya no se observa ningún cambio.

## 4.6 Reacción con el ion yoduro



Esta reacción se llevó a cabo en un tubo de resonancia con válvula Young, se puso a reacción 8 mg (0.012 mmol) del compuesto *trans* con 7 mg (0.019 mmol) yoduro de tetrabutilamonio en una estequiometría 1:1.5 en  $(CD_3)_2CO$  por 12 horas, procurando desgasificar muy bien el disolvente deuterado y manteniendo la atmósfera inerte en el tubo de resonancia.

## 4.7 Prueba de sensor de iones

### 4.7.1 El compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>

Las pruebas en el equipo de UV-vis se realizaron a 25°C y las disoluciones se prepararon de la siguiente manera.

Se preparó una disolución stock a  $1 \times 10^{-3}$  M del compuesto *cis*-[Ru(phpy)(phen)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, se pesó 6.5 mg (0.0098 mmol) y se disolvió en 10 mL de una mezcla (9:1) diclorometano/acetonitrilo, después se tomó una alícuota de 1 mL y se completó a 10 mL con la mezcla de disolventes ( $1 \times 10^{-4}$  M). Se obtiene el espectro mostrado en la figura 3.2.

Se pesó 1.3 mg (0.005 mmol) de cianuro de tetrabutilamonio y se disolvió en 9 mL de la mezcla de disolventes, posteriormente se le añadió una alícuota de 1 mL de la disolución stock y se obtuvo el espectro mostrado en el anexo (Figura A1.1).

Se pesaron 1.5 mg (0.005 mmol) de cloruro de tetrabutilamonio y se disolvió en 9 mL de la mezcla de disolventes, posteriormente se le añadió una alícuota de 1 mL de la disolución stock y se obtuvo el espectro mostrado en el anexo (Figura A1.2).

Se pesaron 1.6 mg (0.005 mmol) de bromuro de tetrabutilamonio y se disolvió en 9 mL de la mezcla de disolventes, posteriormente se le añadió una alícuota de 1 mL de la disolución stock y se obtuvo el espectro correspondiente (Figura A1.3).

Se pesó 1.8 mg (0.005 mmol) de yoduro de tetrabutilamonio y se disolvió en 9 mL de la mezcla de disolventes, posteriormente se le añadió una alícuota de 1 mL de la disolución stock y se obtuvo el espectro correspondiente (Figura A1.4).

Para todos los espectros obtenidos se realizaron 5 mediciones cada 4 minutos, 3 mediciones cada 15 minutos y la última medición se realizó a los 20 minutos.



#### 4.7.2 Con el compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>

Se preparó una disolución stock a  $1 \times 10^{-3}$  M del compuesto *trans*-[Ru(phpy)(phen)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, se pesó 6.6 mg (0.0099 mmol) y se disolvió en 10 mL de una mezcla (9:1) Diclorometano-acetonitrilo, después se tomó una alícuota de 1 mL y se completó a 10 mL con la mezcla de disolventes ( $1 \times 10^{-4}$  M). Se obtiene el espectro mostrado de la figura 3.6.

Se pesó 1.2 mg (0.005 mmol) de cianuro de tetrabutilamonio y se disolvió en 9 mL de la mezcla de disolventes, a continuación se le añadió una alícuota de 1 mL de la disolución stock y se obtuvo el espectro de UV-vis (Figura A1.5).

Se pesó 1.4 mg (0.005 mmol) de cloruro de tetrabutilamonio y se disolvió en 9 mL de la mezcla de disolventes, después se le añadió una alícuota de 1 mL de la disolución stock y se obtuvo el espectro de UV-vis (Figura A1.6).

Se pesaron 1.8 mg (0.005 mmol) de bromuro de tetrabutilamonio y se disolvió en 9 mL de la mezcla de disolventes, después se le añadió una alícuota de 1 mL de la disolución stock y se obtuvo el espectro UV-vis correspondiente (Figura A1.7).

Se pesaron 1.8 mg (0.005 mmol) de yoduro de tetrabutilamonio y se disolvió en 9 mL de la mezcla de disolventes, posteriormente se le añadió una alícuota de 1 mL de la disolución stock y se obtuvo el espectro UV-vis correspondiente (Figura A1.8).

Para todos los espectros obtenidos se realizaron 5 mediciones cada 4 minutos, 2 mediciones cada 7 minutos y 4 mediciones cada 7 minutos y medio.

## Conclusiones.

Con el isómero *cis* no se observa ningún cambio significativo en los espectros de absorbancia, por lo tanto no presenta reacciones de sustitución.

El compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> es apto para ser usado como un sensor de aniones, puesto que presenta las reacciones de sustitución planteadas, principalmente con el ion cianuro.

Se logró caracterizar el compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)(CN)] por medio de RMN <sup>1</sup>H, UV-vis e IR.

El compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> es selectivo al ion cianuro como podemos ver en los resultados espectrofotométricos obtenidos.

## Perspectivas

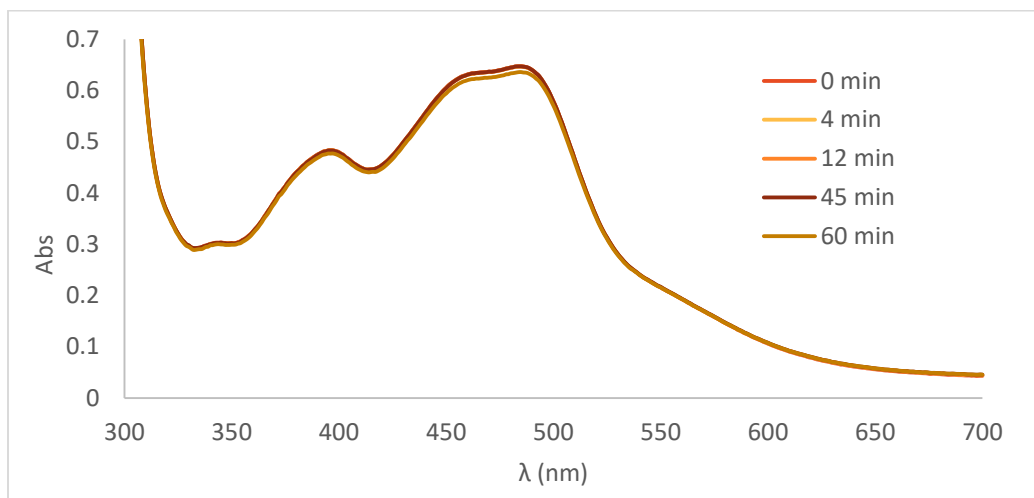
A futuro se planea iniciar las pruebas con fluorescencia para seguir evaluando las propiedades ópticas del compuesto ciclometalado *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.

Realizar las pruebas como un sensor electroquímico basado en voltamperometría cíclica, para evaluar la selectividad del compuesto con los aniones por medio del cambio en el potencial redox, así como evaluar la detección cuantitativa del compuesto ciclometalado.

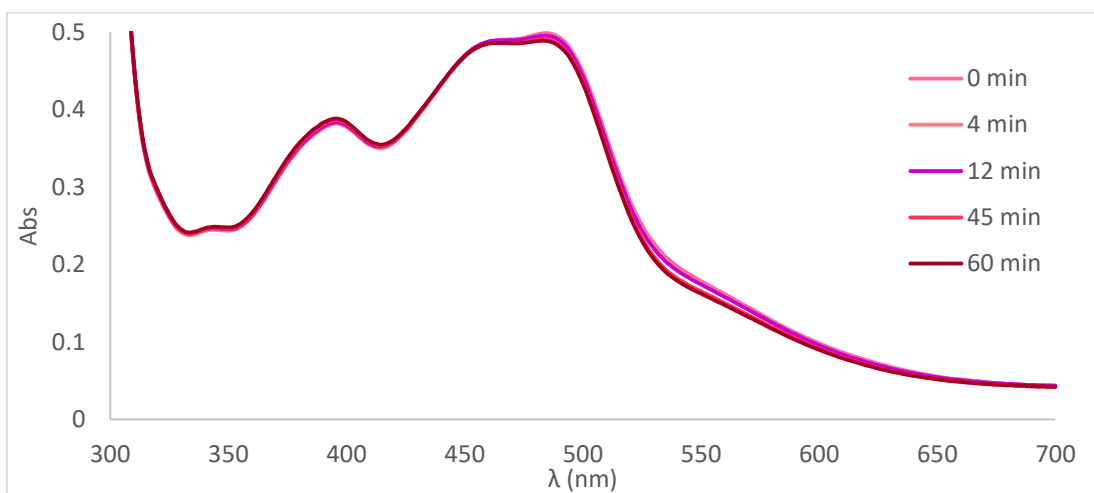
Finalmente se planea llevar el compuesto a pruebas cuantitativas para la medición de los iones en muestras acuosas por medio de curvas de calibración con el UV-Vis y con voltamperometría cíclica.

## Anexo

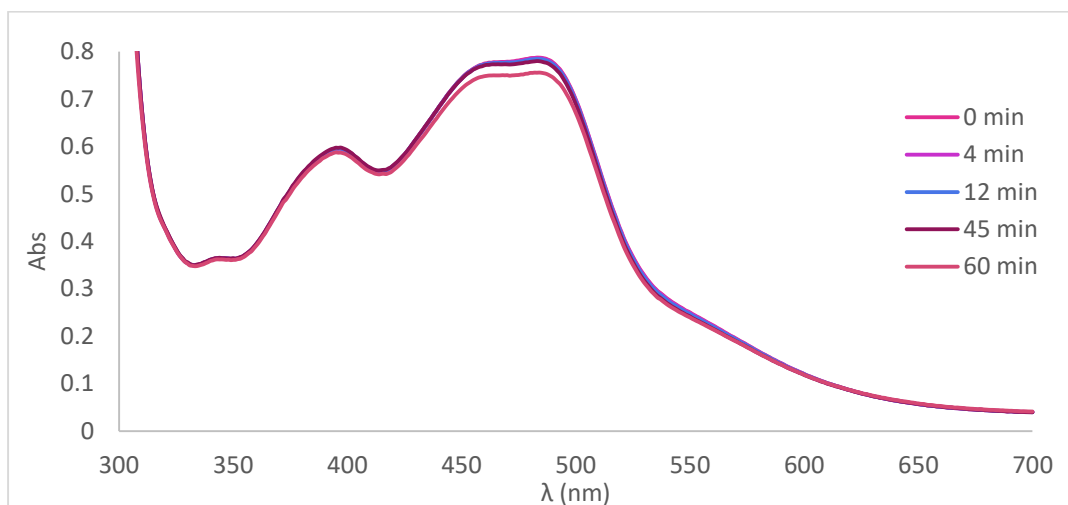
Anexo del apartado 3.4.1 Compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> con iones.



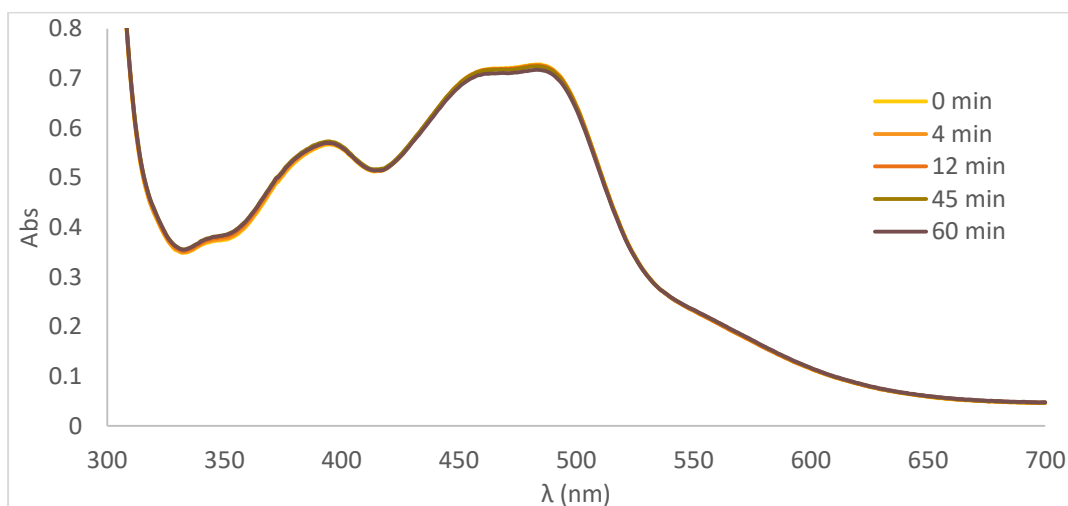
**Figura A1.1** UV-vis del compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>] con cianuro.



**Figura A1.2** UV-vis del compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>] con cloruro.

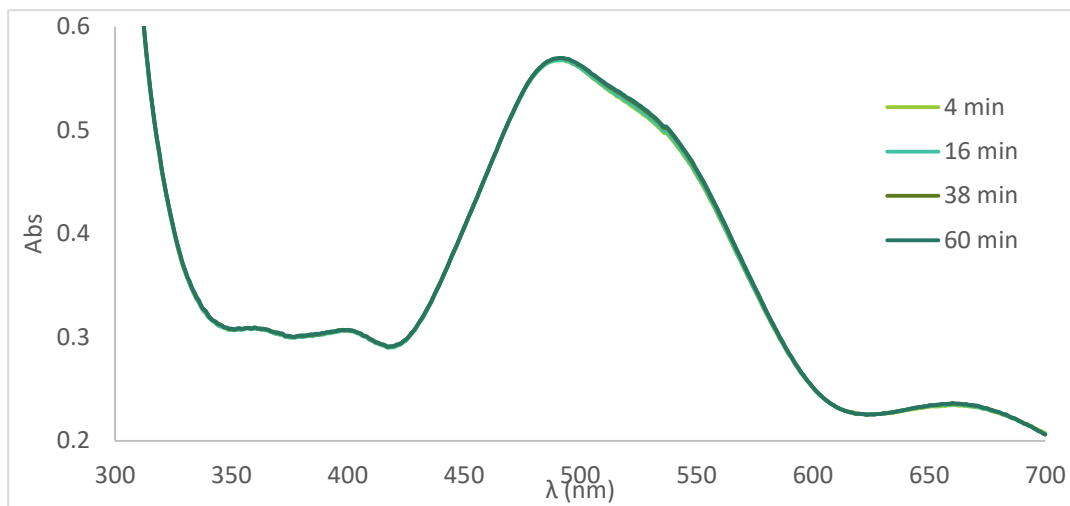


**Figura A1.3** UV-vis del compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>] con bromuro.

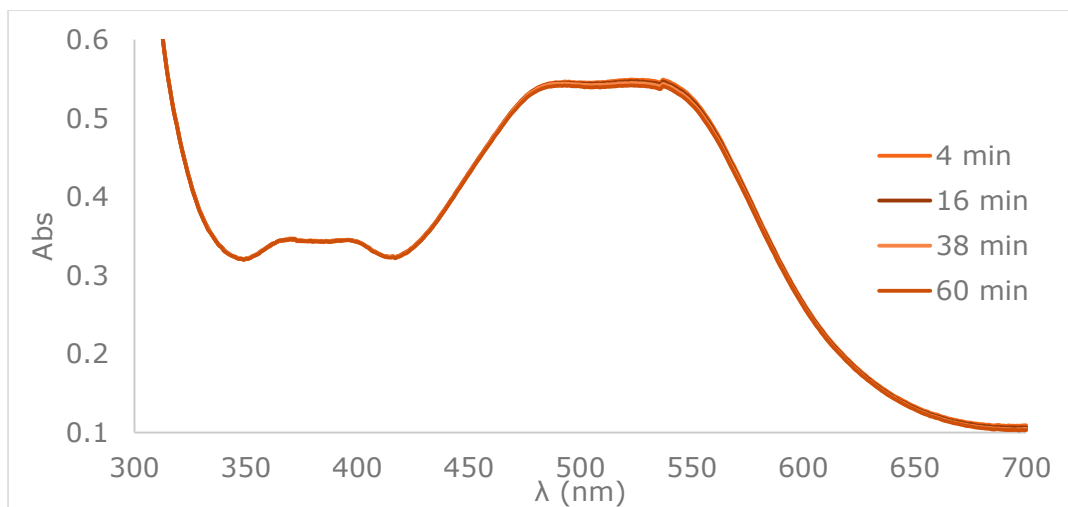


**Figura A1.4** UV-vis del compuesto *cis*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>] con yoduro.

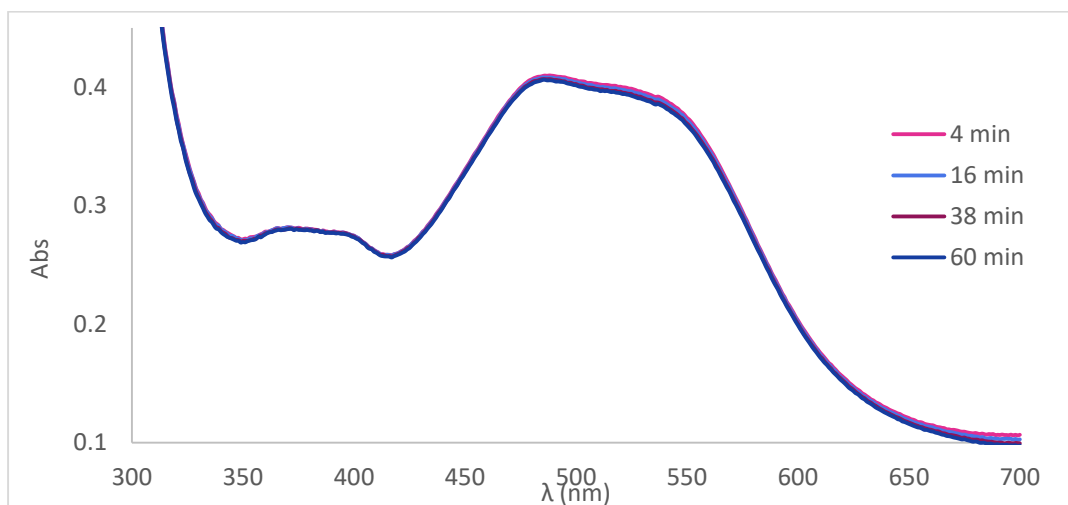
Anexo del apartado 3.4.2 Compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> con iones.



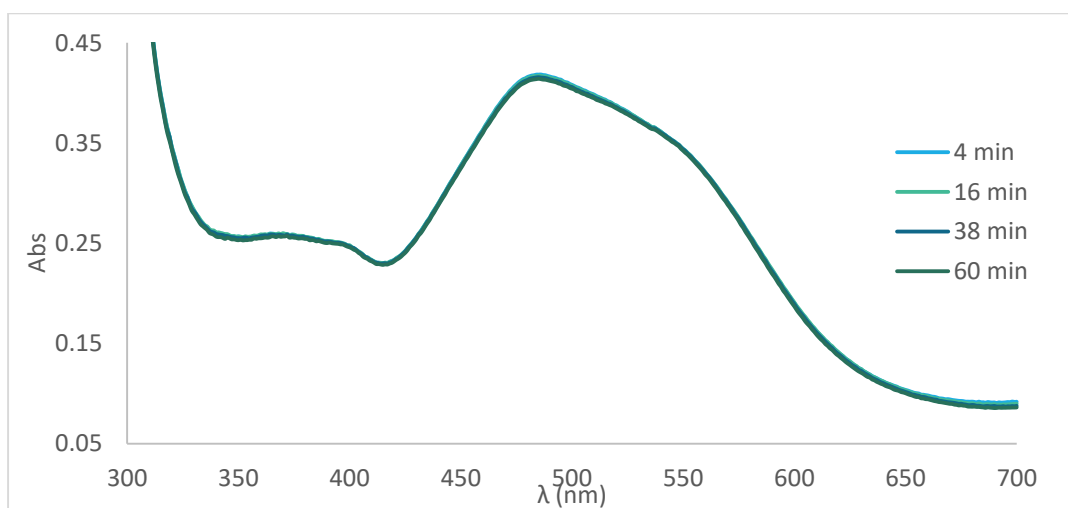
**Figura A1.5** UV-vis del compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>] con cianuro.



**Figura A1.6** UV-vis del compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>] con cloruro.



**Figura A1.7** UV-vis del compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>] con bromuro.



**Figura A1.8** UV-vis del compuesto *trans*-[Ru(phen)(phpy)(NCMe)<sub>2</sub>] con yoduro.



## Bibliografía

- [1] Spence, G., Beer, P. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 894-906.
- [2] Li, A., Wang, J., Wang, F., Jiang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3729-3745.
- [3] Leyva, L., Sirlin, C., Rubio, L., Franco, C., Le Lagadec, R., Spencer, J., Bischoff, P., Gaiddon, C., Loeffler, J., Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2007**, 19, 3055-3066.
- [4] Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 576-623.
- [5] Ryabov, A., Céron-Camacho, R., Saavedra-Díaz, O., Denardo, M., Ghosh, A., Le Lagadec, R., Collins, T. *Anal. Chem.* **2012**, 84, 9096-9100.
- [6] Bautista, H., Saavedra-Díaz, R., Shen, L., Orvain, C., Gaiddon, C., Le Lagadec, R., Ryabov, A. *J. Inorg. Biochem.* **2016**, 163, 28-38.
- [7] Vargas, N., Espinosa-Jalapa, N., López-Morales, S., Ryabov, A., Le Lagadec, R., Alexandrova, L. *Macromolecules.* **2012**, 45, 8135-8146.
- [8] Dorazco-Gonzalez, A. *Organometallics.* **2014**, 33, 868-875.
- [9] Dik-Lung, M., Sheng, L., Wanhe, W., Chao, Y., Chung-Hang, L. *Chem. Sci.* **2017**, 8, 878-889.
- [10] Bhaumik, C., Saha, D., Das, S., Baitalik, S. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12586-12600
- [11] Boff, B., Ali, M., Alexandrova, L., Espinosa-Jalapa, N., Saavedra-Díaz, R., Le Lagadec, R., Pfeffer, M. *Organometallics.* **2013**, 32, 5092-5097.
- [12] Bruce, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, 16, 73-86.

- [13] Collman, J., Hegedus, L. (1980). Principles and applications of organotransition metal chemistry. 1<sup>a</sup> ed. USA: Oxford University Press. P.p 592.
- [14] Ryabov, A. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403-424.
- [15] Peña, B., Leed, N., Dunbar, K., Turro, C. *J. Phys. Chem.* **2012**, 116, 22186-22195.
- [16] García-Vargas, M., Mendoza-Aquino, G., Aguilar-Lugo, C., López-Morales, S., Torres-González, J., Le Lagadec, R., Alexandrova, L. *Eur. Polym. J.* **2018**, 108, 171-181.
- [17] Hadadzadeh, H., DeRosa, M., Yap, G., Rezvani, A., Crutchley, R. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6521–6526.
- [18] Christianson, A., Gabbai, F. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 847, 154-161.
- [19] Vidimar, V., Licon, C., Céron-Camacho, R., Guerin, E., Coliat, P., Venkatasamy, A., Ali, M., Guenot, D., Le Lagadec, R., Jung, A., Freund, J., Pfeffer, M., Mellitzer, G., Sava, G., Gaidon, C. *Cancer Letters.* **2019**, 440, 145-155.
- [20] Jordan, R. (2007). *Reaction mechanisms of inorganic and organometallic systems*. 3<sup>a</sup> ed. USA: OUP USA. Pp. 65-67.
- [21] Crabtree, R. Peris, E. (1997). Química organometálica de los metales de transición. 1<sup>a</sup> ed. Francia: Universitat Jaume I. Pp. 27-28.
- [22] Hulanicki, A., Glab, S., Ingman, F. *Pure & App. Chem.* **1991**, 63, 1247-1250.
- [23] Eggins, B. (2002). *Chemical sensors and biosensors*. 1<sup>a</sup> ed. UK: John Wiley & sons. P.p. 1-6.

- [24] Yoon, J., (2013). *Introduction to Biosensors from Electric Circuits to Immunosensors*. USA: Springer.
- [25] Wang, J. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 814-825.
- [26] Bazany-Rodriguez, I., Martínez-Otero, D., Barroso-Flores, J., Yatsimirsky, A., Dorazco-González, A. *Sens. Actuator B-Chem.* **2015**, 221, 1348-1355.
- [27] Mondal, P., Singh, V., Jeyachadran, Y., Zharnikov, M. *J. Phys. Chem. C.* **2019**, 123, 6121-6129.
- [28] Dean, J. (1999). *Lange's Handbook of Chemistry*. USA: McGraw Hill.
- [29] Bennett, M., Huang, T., Matheson, T., Smith, A. *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 74-78.
- [30] Fernández, S., Pfeffer, M., Ritleng, V., Sirlin, C. *Organometallics.* **1999**, 18, 2390-2394.
- [31] Ryabov, A., Le Lagadec, R., Estevez, H., Toscano, R., Hernandez, S., Alexandrova, L., Kurova, V., Fischer, A., Sirlin, C., Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1626-1634.
- [32] Lima-Barbosa, A., Werlé, C., Oliva-Colunga, C., Franco-Rodríguez, C., Toscano, R., Le Lagadec, R., Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 7617-7626.