



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

# Nuevos compuestos de Rh y Ru con ligantes Bencimidazólicos

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

**María Isadora Miranda Martínez**



MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **Jurado asignado**

**Presidenta**

Prof. Ernestina Cervera Flores

**Vocal**

Prof. Dra. Norah Yolanda Barba Behrens

**Secretario**

Prof. Dra. Silvia Elena Castillo Blum

**1 er suplente**

Prof. Dr. Armando Marín Becerra

**2 do suplente**

Prof. Mr. Rosa Isela del Villar Morales

### **Sitio donde se desarrollo el tema:**

Laboratorio 214, departamento de Química Inorgánica

División de posgrado

Facultad de Química, U.N.A.M.

**Asesora**

---

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

**Sustentante**

---

María Isadora Miranda Martínez

## Dedicatoria

A mis padres Irma y Sergio por su amor incondicional y por ser la inspiración de mis sueños. A mis hermanos; Tamara, Alida y Edgar por su gran amistad y su gran compañía durante toda mi vida...LOS ADORO.

# Agradecimientos

En toda mi experiencia universitaria y para la conclusión de este trabajo de tesis, ha habido personas a las que debo agradecer porque sin sus valiosas ideas y aportaciones no hubiera sido posible este trabajo.

A la Dra. Silvia Castillo Blum por sus grandes aportaciones intelectuales y personales.

A la Dra. Norah Y. Barba Behrens, a la Profa. Ernestina Cervera Flores y al Dr. Armando Marín Becerra por sus valiosos comentarios durante la realización de esta tesis.

A la Dra. Rosalinda Contreras Theurel y a la Dra. Adriana Ruiz Esparza del CINVESTAV por su gran apoyo con el equipo de RMN. A ti Ady muchas gracias por ser una excelente persona conmigo.

A todo el grupo de trabajo de la USAI por su colaboración técnica:

- A la Dra. Martha E. Sosa Torres y Alejandro Solano Peralta por la obtención de los espectros de RPE.
- A la Q. Marisela Gutiérrez por la obtención de los espectros de IR.
- A la QFB. Nayeli López Balbiaux y al QFB. Víctor Lemus Neri por la obtención de los análisis elementales.
- A la Q. Georgina Duarte por la obtención de los espectros de masas.
- A Marcos Flores Álamo por la obtención de difracción de Rayos-X.
- A la Mtra. Rosa Isela del Villar Morales por la obtención de los espectros de RMN.

También a Federico Del Río Portillo del Instituto de Química por su gran apoyo con el equipo de RMN.

A la Mtra. Ginny Gutiérrez y Dra. Águeda Ceniceros Gómez; gracias por confiar en mis conocimientos, y gracias por ser unas excelentes personas conmigo.

A la Biol. Patricia Fierro por su paciencia y su apoyo.

Al programa No. 127 de la Facultad de Química de la UNAM por su gran apoyo económico durante esta tesis.

A los Doctores Raúl Ramírez Trejo del CINVESTAV y Horacio López Sandoval de la UNAM por su apoyo.

Al proyecto IN- 206707 de DGAPA por su financiamiento económico, para la compra de material y equipo de laboratorio para que se realizara este proyecto.

Al proyecto VI-060894CB-2006-1 de CONACYT por su apoyo económico.

*A todos mis amigos pasados y presentes; pasados por ayudarme a crecer y madurar como persona y presentes por estar siempre conmigo apoyándome en todo las circunstancias posibles, también son parte de esta alegría. **LOS RECUERDO.***

*A tí amorcito hermoso por aguantarme durante la redacción de esta tesis, por tus grandes consejos y principalmente por tu amor. Por los extraordinarios sueños que hemos vivido juntos y los que todavía nos faltan por realizar... **TE AMO** precioso. Muchas Gracias.*

*A tí Sandy por ser simplemente tú, por estar estos 12 años conmigo, llorando, riendo, viajando, corriendo, conviviendo, bailando, escuchándome, nadando, comiendo hasta morir. La verdad si no existieras tú... sigue siendo Totalmente Sandy. **TQM** amiguita.*

*A tí amiguita Andy, qué no hemos pasado juntas; en primera una carrera tan extensa como ésta que jamás pensamos en terminar, las desveladas por estudio y otras por convivencias ¡ya sabes!, peleas mínimas que nos hicieron valorar nuestra amistad, llamadas tan extensas para platicar de puras burradas y lo más importante Andy aprender a ser grandes amigas. **TQM.***

*A tí Pau; te acuerdas cuando íbamos a todos lados juntas; cuando jugamos sin cesar deportes toscos, cuando apenas nos conocimos y nos fuimos de viaje, cuando me la pasaba todo el día en tu casa para no sentirme solita... amiguita gracias por ser tan hermosa conmigo. **TQM.***

*A tí Zuen, siempre tan platicadora amiguita y tan buena consejera. Realmente me encanta tu forma de ser y te quiero muchísimo hermosa.*

*A tí Gaby por ser tan feliz, contigo aprendí a vivir la vida sin preocupación. Aunque ya no te veo tanto... **TQM.***

*A todos mis amigos de la carrera los quiero; América, Óscar, Víctor, Ponchito, Quique, Pily, Karlita, Manuel, Rudy, Lilo, Marco, Alfredo, Cíntora, Ehecatl, Temo, Jon, Lucia, Mario, Fresco, Chispa, Bono, Ahmed.*

*A mis amigos del laboratorio 214 principalmente a Selene y Daniel que me dieron consejos sobre la redacción de esta tesis, a Sandra por apoyarme en todo lo que le pedía, a Yolia, Daniela, Juan e Hiram por su amistad.*

*A todos mis grandes amigos de la infancia a Bere, Eder, Jorge, Cris, Salo, Gone, Diana, Gina, Ula y Mena. **LOS QUIERO MUCHO.***

*Creían que me había olvidado de ustedes pues ¡no!; Mago, Mario, Rach, Dianita, Balú, Ingrid y Roberto. **LQM.***

# ÍNDICE

**Dedicatoria**

**Agradecimientos**

**Símbolos y abreviaturas** 1

**Resumen** 2

**1. Introducción** 4

**2. Antecedentes** 6

**3. Objetivos** 14

**4. Ligantes** 15

**4.1. Caracterización espectroscópica de los ligantes  
bencimidazólicos** 15

**4.1.1. Espectroscopia IR** 15

**4.1.2. Espectroscopia electrónica** 18

**4.2. Ligante 2-(2'piridil)bencimidazol (2pb)** 20

**4.2.1 Caracterización general** 20

**4.2.2 Espectroscopía de RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C** 21

**4.3. Ligante 2-(4-tiazolil)bencimidazol (4tb)** 25

**4.3.1 Características generales** 25

**4.3.2 Espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C** 26

**4.4. Ligante 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy)** 30

**4.4.1 Características generales.** 30

**4.4.2 Espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C.** 31

**5. Metodología experimental** 35

**5.1 Reactivos** 35

**5.2 Instrumentación** 37

**5.3 Síntesis de los compuestos de coordinación de rodio** 38

**5.4 Síntesis de los compuestos de coordinación de rutenio** 40

<b>6-7. Resultados y Discusión</b>	
<b>6.1. Compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup></b>	<b>42</b>
6.1.1 Espectroscopia IR	43
6.1.2 Espectroscopia electrónica	50
6.1.3 Conductividad eléctrica	54
6.1.4 Caracterización por técnicas de RMN de los compuestos de Rh <sup>III</sup>	55
6.1.4.1 RMN del compuesto [RhCl <sub>2</sub> (2pb) <sub>2</sub> ]Cl•H <sub>2</sub> O	55
6.1.4.2 RMN del compuesto [RhCl <sub>2</sub> (4tb) <sub>2</sub> ]Cl•3H <sub>2</sub> O	61
6.1.4.3. RMN del compuesto [RhCl <sub>3</sub> (bbimpy)]•H <sub>2</sub> O	66
<b>7. Compuestos de coordinación de Ru<sup>II</sup> y Ru<sup>III</sup></b>	<b>70</b>
7.1.1 Espectroscopia IR	72
7.1.2 Espectroscopia electrónica	77
7.1.3 Conductividad eléctrica	82
7.2 Caracterización por técnicas de RPE de los compuestos de Ru <sup>III</sup>	83
7.2.1 RPE del compuesto [RuCl <sub>2</sub> (2pb) <sub>2</sub> ]Cl•2H <sub>2</sub> O	83
7.2.2 RPE del compuesto [RuCl <sub>3</sub> (bbimpy)]•H <sub>2</sub> O	88
7.3 Caracterización del compuesto de Ru <sup>II</sup>	91
7.3.1 RMN del compuesto [Ru(4tb) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	
7.3.2 Difracción de rayos-X del compuesto [Ru(4tb) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	95
<b>8. Conclusiones</b>	<b>102</b>
<b>9. Referencias</b>	<b>103</b>
<b>Apéndice A</b>	<b>107</b>
<b>Apéndice B</b>	<b>111</b>
<b>Apéndice C</b>	<b>115</b>

## Abreviatura

<b>RPE</b>	Resonancia paramagnética electrónica
<b>RMN</b>	Resonancia magnética nuclear
<b>bbimpy</b>	2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina
<b>2pb</b>	2-(2'-piridil)bencimidazol
<b>4tb</b>	2-(4-tiazolil)bencimidazol
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>M</b>	Molar
<b>mL</b>	mililitros
<b>mmol</b>	milimol
<b>DMSO</b>	Dimetil sulfóxido
<b>mg</b>	miligramos
<b>g</b>	gramos
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>°C</b>	grados Celsius
<b>A</b>	absorbancia
<b>T</b>	transmitancia
<b>Exp</b>	experimental
<b>HETCOR</b>	correlación heteronuclear (Heteronuclear Correlation)
<b>COSY</b>	espectroscopia de relación (Correlated Spectroscopy)
<b>nm</b>	nanómetros
<b>MB</b>	Magnetones de Bohr
<b>K</b>	Kelvin
<b>GHz</b>	Gigahertz
<b><math>\delta_i</math></b>	deformación en el plano
<b><math>\delta_o</math></b>	deformación fuera del plano

## Resumen

El presente trabajo describe la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación de Ru<sup>II</sup>, Ru<sup>III</sup> y Rh<sup>III</sup> con los ligantes: 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy), 2-(2'-piridil)bencimidazol (2pb) y 2-(4-tiazolil)bencimidazol (4tb).

Se sintetizaron y caracterizaron 6 compuestos de coordinación, todos ellos estabilizaron geometrías octaédricas.

El compuesto de coordinación de Ru<sup>II</sup>:

- **[Ru(4tb)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O**

Los compuestos de coordinación de Ru<sup>III</sup>:

- **[RuCl<sub>2</sub>(2pb)<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O**
- **[RuCl<sub>3</sub>(bbimpy)]·H<sub>2</sub>O**

Los compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup>:

- **[RhCl<sub>2</sub>(2pb)<sub>2</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O**
- **[RhCl<sub>2</sub>(4tb)<sub>2</sub>]Cl·3H<sub>2</sub>O**
- **[RhCl<sub>3</sub>(bbimpy)]·H<sub>2</sub>O**

La caracterización de los compuestos de coordinación sintetizados se realizó por medio de técnicas espectroscópicas y analíticas: espectroscopia infrarrojo, susceptibilidad magnética a temperatura ambiente, conductividad eléctrica,

análisis elemental, termogravimetría, UV –Vis y técnicas de RMN unidimensional y bidimensional.

Los compuestos de coordinación de Ru<sup>III</sup> se caracterizaron mediante la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), tanto en estado sólido a temperatura ambiente como en disolución a 77 K.

Los ligantes 2pb y 4tb se coordinan de forma bidentada, a través del nitrógeno imidazólico y de otro átomo de nitrógeno; en el caso del ligante 2pb se coordina también por el nitrógeno del anillo piridina, y por el nitrógeno del grupo tiazolil para el ligante 4tb.

En los compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup>, [RhCl<sub>2</sub>(2pb)<sub>2</sub>]Cl•H<sub>2</sub>O y [RhCl<sub>2</sub>(4tb)<sub>2</sub>]Cl•3H<sub>2</sub>O los ligantes se coordinaron de manera *cis*.

El ligante bbimpy, se coordina de forma tridentada a través de los dos nitrógenos imidazólicos y el nitrógeno del anillo piridina, estabilizando el isómero *mer* para los compuestos de coordinación [RhCl<sub>3</sub>(bbimpy)]•H<sub>2</sub>O y [RuCl<sub>3</sub>(bbimpy)]•H<sub>2</sub>O.

Para el compuesto de coordinación de Ru<sup>III</sup>, [RuCl<sub>2</sub>(2pb)<sub>2</sub>]Cl•2H<sub>2</sub>O, se proponen las estructuras posibles del compuesto tipo [M(AB)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] en donde los ligantes se pueden coordinar de forma *cis* ó *trans* al ion metálico.

Se obtuvieron cristales adecuados para la resolución de la estructura mediante la difracción de rayos-X, de [Ru(4tb)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O, compuesto en el que se estabiliza el isómero *mer*.

## 1. Introducción

El bencimidazol es una molécula plana aromática que tiene átomos de nitrógeno en las posiciones 1,3. El átomo de nitrógeno  $N_1$  de tipo pirrólico tiene un protón ácido. El átomo de nitrógeno  $N_3$  de tipo piridina tiene un par libre de electrones que pueden ser utilizados para coordinar ácidos de Lewis.

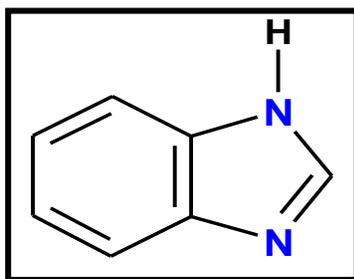
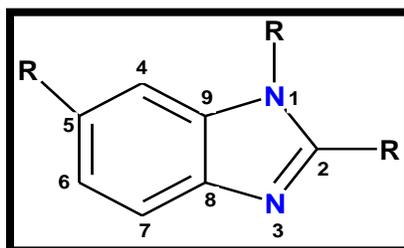


Fig. 1.1. Molécula de bencimidazol

### Importancia de las moléculas en estudio

Se pueden sintetizar derivados del bencimidazol incluyendo diversos sustituyentes en las posiciones 1,2 y 5, lo que generara compuestos con diversas propiedades y aplicaciones, por lo que se trata de una molécula muy versátil. En la figura 1.2, se muestra el bencimidazol<sup>1,2</sup>. Los derivados del bencimidazol que tienen sustituyentes voluminosos en la posición 2 se emplean como inhibidores en la bomba de protones en el tratamiento de úlceras pépticas<sup>3</sup>. Los fármacos potencialmente activos como antivirales presentan sustituyentes en la posición 2 y 5<sup>3</sup>.



**Fig. 1.2. Sustituciones en el anillo bencimidazólico**

Los derivados bencimidazólicos además de su importancia como auxiliares sintéticos en reacciones estereoselectivas tienen uso en medicina como posibles agentes antitumorales, antivirales y antiinflamatorios<sup>4,5</sup>. También se encuentran entre los compuestos menos tóxicos del grupo de fármacos antihelmínticos, ya que son bien tolerados por los animales domésticos y el hombre; sin embargo, pueden presentar efectos colaterales como teratogénesis y embriotoxicidad<sup>3</sup>.

En la actualidad, debido a la continua exposición a los antibióticos de elección, los microorganismos han desarrollado resistencia a ellos. Adicionalmente, la incidencia de enfermedades infecciosas va en aumento y de ahí la importancia del desarrollo de nuevos antibióticos, por lo que recientemente se ha estudiado la actividad antibacteriana de nuevos compuestos bencimidazólicos.

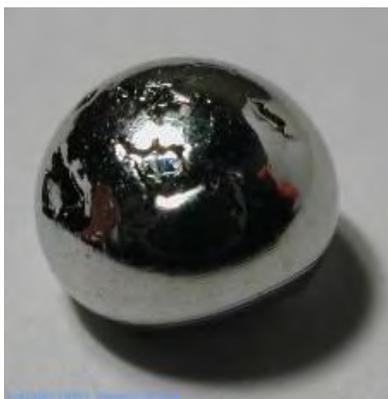
Los compuestos de coordinación con metales de transición que contienen ligantes bencimidazólicos han llamado la atención de varios grupos de investigación, debido a que los bencimidazoles muestran importantes propiedades luminiscentes<sup>6,7,8,9</sup>, biocidas, fungicidas<sup>10,11,12</sup>, bactericidas<sup>13,14</sup>, herbicidas<sup>1</sup>, antibióticos<sup>15</sup>, antiulcerantes<sup>16</sup>, anticancerígenos<sup>17,18,19</sup>.

El interés de los compuestos de coordinación de  $Ru^{II}$ ,  $Ru^{III}$  y  $Rh^{III}$ ; que se utilizaron en el presente trabajo con ligantes N- heterocíclicos; se debe a que en años recientes se han estudiado ampliamente para la determinación de la estructura de ácidos nucleicos, proporcionando información interesante sobre el alcance de migración de electrones a través del ADN<sup>19,21,23</sup>; así mismo tienen propiedades anticancerígenas, anti-VIH y con actividades antibacterianas<sup>4,19,20,22</sup>.

## 2. Antecedentes

### *Rutenio*

Rutenio (*palabra latina "Ruthenia", que significa "Rusia"*), fue descubierto y aislado por el científico ruso Karl Klaus en 1844 en la Universidad de Kazan<sup>24</sup>.



**Fig.2.1. Rutenio**

Elemento químico de símbolo Ru, número atómico 44 y peso atómico 101.07, que tiene una configuración electrónica  $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$ . El rutenio es un metal duro, blanco, es manejable con dificultad y a altas temperaturas. Los estados de oxidación que puede presentar el rutenio van de +1 a +8<sup>25,26</sup>, aunque los estados de oxidación +2, +3, y +4 son los más comunes. Su abundancia en la corteza terrestre es de 1.0 ppb<sup>27</sup>.

Es un excelente catalizador y se utiliza en reacciones que incluyen hidrogenación, isomerización, oxidación y reformación. Los usos del rutenio metálico puro son mínimos. Es un endurecedor eficaz para el platino y el paladio. Las aleaciones con grandes porcentajes (30-70%) de rutenio y otros metales preciosos han sido utilizadas para contactos eléctricos y en aplicaciones donde se requiere resistencia al agua y a la corrosión extrema, como en estilográficas y pivotes de instrumentos<sup>27</sup>.

## 2. Antecedentes

---

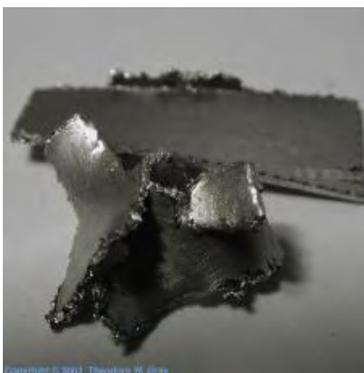
Por otro lado algunos de los complejos de rutenio de  $Ru^{+2}$  y  $Ru^{+3}$  se pueden emplear en tratamientos contra el cáncer. Por ejemplo, el *trans*- $[(imH)Ru(im)_2Cl_4]$  (*imH* = imidazol)<sup>28</sup>.

### Efectos del rutenio en la salud

El tetraóxido de rutenio,  $RuO_4$ , similar al tetraóxido de osmio, es altamente tóxico y puede explotar. El rutenio no desempeña ningún papel biológico, pero puede ser carcinógeno y se puede acumular en los huesos<sup>27</sup>.

### Rodio

Rodio (*rhodon del griego que significa "rosa"*) fue descubierto en 1803 por William Hyde Wollaston, poco después del descubrimiento del paladio<sup>26</sup>. El rodio se ha utilizado como un símbolo de riqueza cuando los metales más comunes, tales como plata, oro y platino se consideran insuficientes<sup>27</sup>.



**Fig.2.2.Rodio**

Elemento químico, de símbolo Rh, de número atómico 45 y peso atómico 102.905, que tiene una configuración electrónica  $[Kr] 4d^8 5s^1$ . El rodio es un metal blanco, duro, considerablemente menos dúctil que el platino o el paladio, pero mucho más dúctil que cualquier otro metal de este grupo. Los estados de oxidación del rodio van de +1 a +4, aunque los estados de oxidación +1 y +3, son los más comunes. Su abundancia en la corteza terrestre es de 0.7 ppb<sup>26, 27</sup>.

## 2. Antecedentes

---

Es un excelente catalizador para la hidrogenación y es activo en la reformación catalítica de hidrocarburos. El rodio se emplea también en aplicaciones para contactos eléctricos. Es galvanizado fácilmente para formar superficies duras, resistentes al desgaste y de brillo permanente, utilizadas tanto en contactos eléctricos estacionarios como corredizos, en espejos y reflectores, y como acabado en joyería.

El tricloruro de rodio,  $\text{RhCl}_3$ , es un compuesto rojo insoluble en agua. El trihidróxido de rodio es soluble en algunos ácidos y puede servir para producir sales de rodio<sup>27</sup>.

### **Efectos del rodio en la salud**

Los compuestos del rodio se encuentran muy raramente en los organismos vivos. Todos los compuestos del rodio deben ser considerados como altamente tóxicos y carcinógenos. Los compuestos del rodio manchan la piel fuertemente<sup>29</sup>.

### ***Compuestos de coordinación de rutenio y rodio***

El cisplatino o *cis*-diamindicloroplatino(II) es uno de los fármacos ampliamente utilizado como antitumoral, especialmente para el tratamiento de cáncer de testículos, ovarios y cuello<sup>29,30</sup> (Fig.2.3). Extensas evidencias indican que el ADN es el objetivo del *cis*-DDP; generando que las células se autodestruyan<sup>29,30</sup>, no obstante causa muchos problemas secundarios.

Debido a las desventajas de usar *cis*-DDP se abrió la posibilidad de sintetizar complejos alternativos al *cis*-DDP, que sean menos tóxicos y que tengan un amplio espectro de acción<sup>30</sup>. En búsqueda de otros complejos metálicos con actividad antitumoral, varios complejos de rutenio han notificado ser buenos medicamentos contra el cáncer.



Fig. 2.3. Estructura del cisplatino o *cis*- DDP(II)

Hay 2 principales características que hacen a los complejos de rutenio adecuados para aplicaciones medicinales:

1. La gran variedad de estados de oxidación (II), (III), (IV) y (VI) que pueden presentar.
2. La habilidad del rutenio para imitar al hierro en su coordinación con ciertas moléculas biológicas.

Por lo tanto las estructuras octaédricas que estabilizan el Ru<sup>II</sup> y Ru<sup>III</sup> presentan mayor actividad antitumoral, frente a la geometría plana del cisplatino<sup>29</sup>. Los complejos de rutenio con actividad antitumoral aparentemente se unen al ADN de forma cruzada a guaninas adyacentes, causando consecuentemente que se adhieran a este sitio una clase de proteínas<sup>29</sup>.

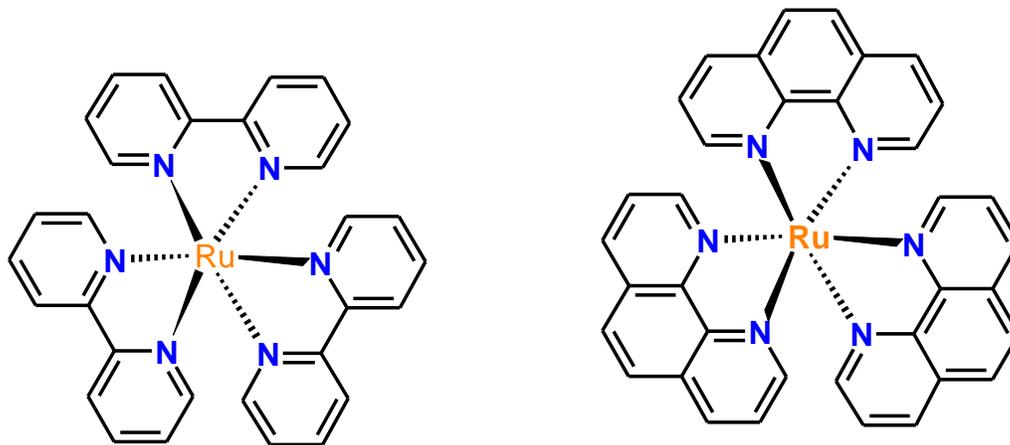
La hipótesis de activación por reducción, de los complejos de Ru<sup>III</sup> es que pueden servir como prodrogas, que se activan por reducción in vivo para coordinarse más rápidamente a biomoléculas.

Desde entonces, los complejos, como *cis*-[Ru(dmsO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] (dmsO = dimetil sulfóxido), el *trans*-[(imH)Ru(im)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] (imH = imidazol), el *mer*-[Ru(terp)]Cl<sub>3</sub> (terp=2,2'-terpiridina), se ha informado que son activos contra el cáncer de ovario<sup>31</sup>.

Adicionalmente hay un interés en la química del Ru debido a sus propiedades ópticas, los compuestos piridínicos que se encuentran unidos a metales de transición tienen propiedad luminiscente dada la planaridad de las moléculas y la

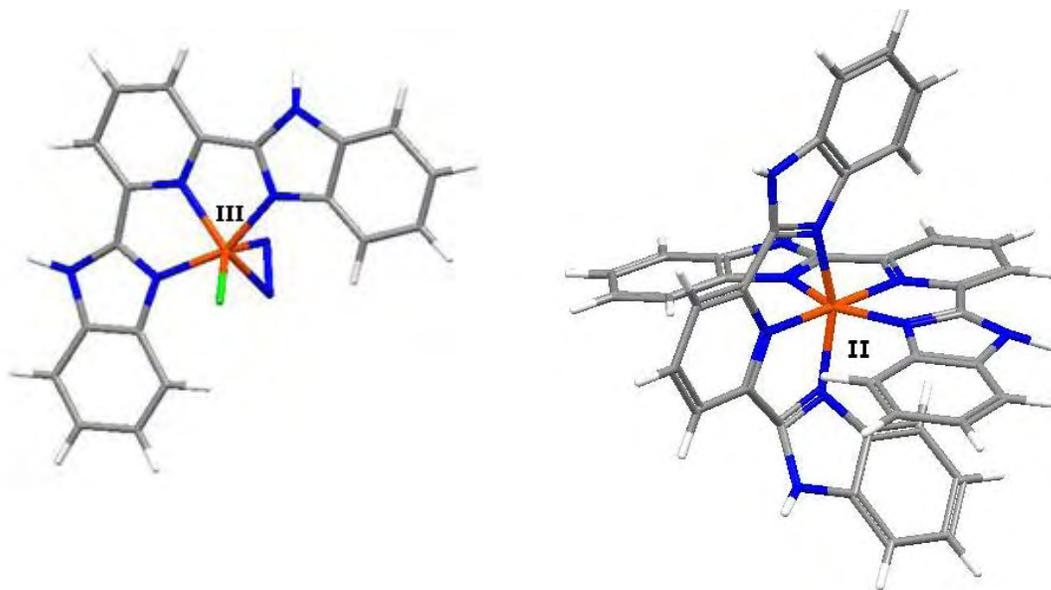
## 2. Antecedentes

conjugación de los ligantes. Por ejemplo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  bpy =bipiridina y  $\text{Ru}(\text{fen})_3^{2+}$  fen = fenatrolina. Una de las posibles aplicaciones, es su utilización en sensores para determinar la glucosa, y dentro de estos sensores los compuestos de rutenio son mediadores de la glucosa oxidasa<sup>30,31</sup>(Fig. 2.4). Los compuestos  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y  $\text{Ru}(\text{fen})_3^{2+}$  se han caracterizados por técnicas de RMN, difracción de rayos-X y por espectroscopia electrónica UV-Visible.



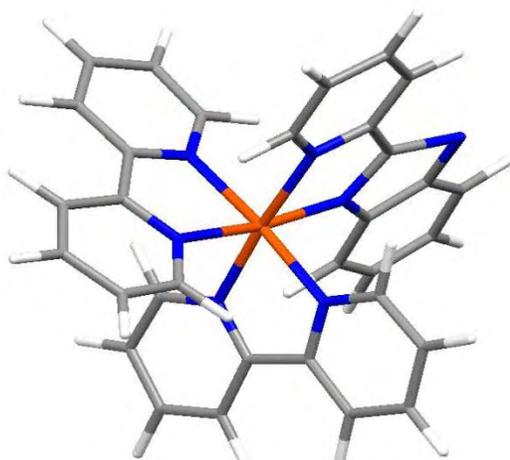
**Fig.2.4. Compuestos de coordinación de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  que tienen propiedades luminicentes**

Recientemente Mirsha y colaboradores <sup>4,19,21-23</sup> informaron un estudio de la actividad anti-VIH, actividad antibacteriana frente a *Pseudomonas aeruginosa* y *E. coli*<sup>4,19</sup> y actividad citotóxica de complejos derivados de  $\text{Ru}^{\text{II}}$ /  $\text{Ru}^{\text{III}}$  que contienen los ligantes 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy) y 2,2-bipiridina (2bp) (Fig.2.5). Los autores mencionan que algunos derivados muestran una citotoxicidad selectiva al crecimiento de células de cáncer de ovario. En las pruebas anti-VIH sólo uno de los compuestos presentó actividad con una concentración efectiva  $\leq 0.1 \mu\text{g} / \text{mL}$ . El compuesto  $[\text{Ru}(2\text{bp})(\text{bbimpy})\text{Cl}]$  de  $\text{Ru}^{\text{III}}$ , antes mencionado, ha sido caracterizado por resonancia paramagnética electrónica (RPE) (esta técnica está explicada en el Anexo A) y espectroscopia electrónica UV-Visible.



**Fig.2.5. Compuestos de coordinación  $[\text{Ru}(2\text{bp})(\text{bbimpy})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$  y  $[\text{Ru}(\text{bbimpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  con 2,6-bis(2-benzimidazolil)piridina que presentan actividad citotóxica y antitumoral**

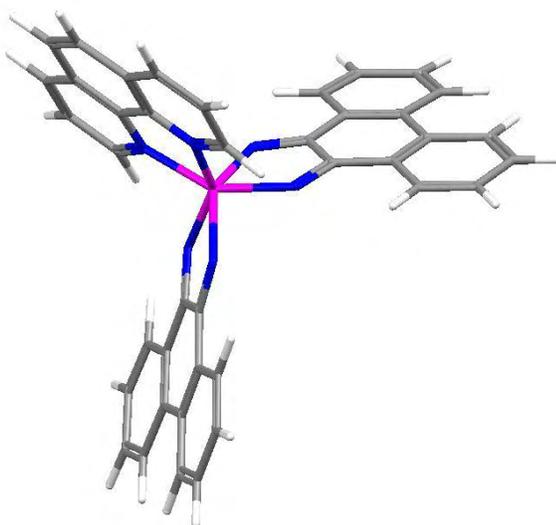
Por otra parte el compuesto de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  con el ligante 2-(2'piridil) bencimidazol (2pb) con fórmula  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(2\text{pb})](\text{PF}_6)_2$  se utiliza como fotosensor para celdas solares<sup>31</sup> (Fig.2.5). Este compuesto se caracterizó por diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas, unas de éstas fueron RMN, espectroscopia IR y espectroscopia electrónica UV-Visible.



**Fig. 2.6. Compuesto de coordinación  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(2\text{pb})](\text{PF}_6)_2$**

## 2. Antecedentes

Cabe mencionar que se ha informado en la literatura, la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup> con una variedad de ligantes N-heterocíclicos<sup>30</sup>. Algunos de estos compuestos de coordinación son [Rh(fin)<sub>2</sub>(fen)]<sup>3+</sup> y [Rh(fin)<sub>2</sub>(2bp)]<sup>3+</sup> (Fig.2.7) donde fin=fenantrenoquinona diimina y fen= fenantrolina. Estos compuestos octaédricos de Rh<sup>III</sup> con ligantes que contienen diiminas evitan la separación de la doble hélice del DNA, inhibiendo la transcripción. Estos estudios se han hecho in vitro y la técnica que se ha utilizado para caracterizar que efectivamente hay enlaces entre los complejos de rodio y la doble hélice del ADN es RMN <sup>1</sup>H bidimensional<sup>33</sup>.



**Fig. 2.7. Compuesto de coordinación de Rh<sup>III</sup>**

También se ha informado la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup> con ligantes derivados de imidazol. Por ejemplo [Rh(H)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4tb)]ClO<sub>4</sub> y [Rh(H)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(imidazol)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub><sup>32</sup> ( Fig.2.8).

## 2. Antecedentes

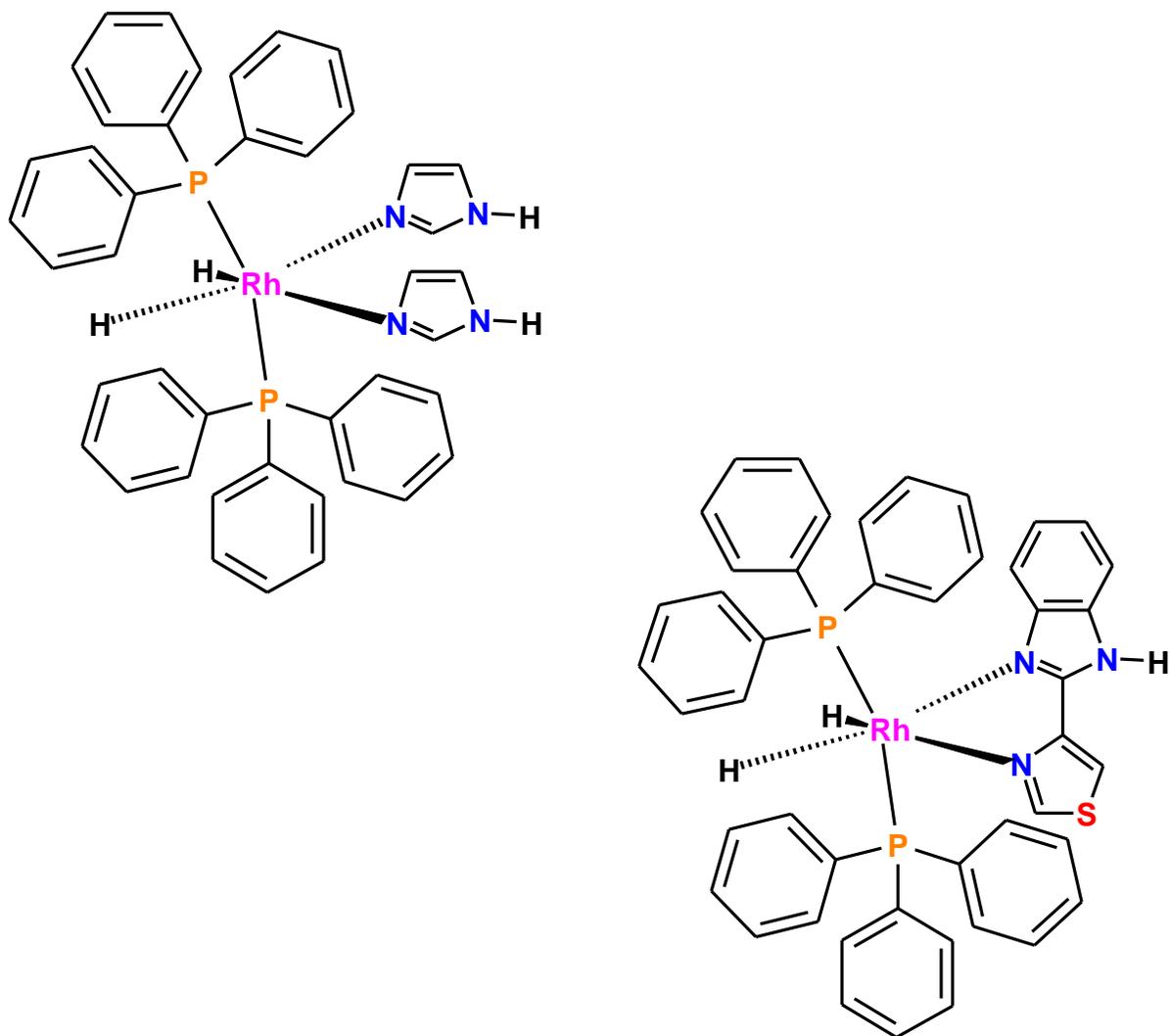


Fig. 2.8. Compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup>

## 3. Objetivos

### Objetivo General

- Sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación con los iones metálicos  $Ru^{II}$ ,  $Ru^{III}$ , y  $Rh^{III}$  utilizando los ligantes bencimidazólicos 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy), 2-(2'-piridil)bencimidazol (2pb) y 2-(4-tiazolil)bencimidazol (4tb).

### Objetivos particulares

- Encontrar las condiciones óptimas de reacción para la obtención de los compuestos de rodio y rutenio.
- Caracterizar los compuestos de coordinación obtenidos por medio de diversas técnicas analíticas y espectroscópicas como: análisis elemental, espectroscopia de IR, susceptibilidad magnética, conductividad eléctrica, RPE, RMN  $^1H$ , RMN  $^{13}C$ , COSY  $^1H - ^1H$  y HECTCOR  $^1H - ^{13}C$  y difracción de rayos-X de monocristal.
- Determinar las geometrías que estabilizan y la estereoquímica de los compuestos obtenidos.

## 4.1. Caracterización espectroscópica de los ligantes bencimidazólicos

### 4.1.1. Espectroscopia IR

Una herramienta indispensable que se utiliza en la química para reconocer los grupos funcionales de una molécula y el ambiente químico de la misma es la espectroscopia infrarroja, ya que mediante la asignación de bandas, de acuerdo a la región en la que aparecen, es posible determinar como está constituida la molécula en estudio.

Los espectros de IR para los ligantes bencimidazólicos 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy), 2-(2'-piridil)bencimidazol (2pb) y 2-(4-tiazolil)bencimidazol (4tb); obtenidos en pastilla de KBr se muestran en las figuras 4.1.1, 4.1.1.1 y 4.1.1.2, la asignación de las bandas más representativas se encuentran en la tabla 4.1.1.

**Tabla 4.1.1. Asignación de las bandas más importantes en el IR de los ligantes bencimidazólicos** <sup>11, 37, 38, 39, 40</sup>

Compuesto	I.R.			
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$	$\delta_i(\text{N-H}), \delta_i(\text{C=C})$	$\delta_o(\text{N-H})$
<b>2pb</b>	<b>3056</b>	<b>1594, 1567</b>	<b>1442, 1401</b>	<b>744</b>
<b>4tb</b>	<b>3044</b>	<b>1610, 1578</b>	<b>1454</b>	<b>740</b>
<b>bbimpy</b>	<b>3056</b>	<b>1600, 1571</b>	<b>1460, 1433</b>	<b>741</b>

## 4. Ligantes

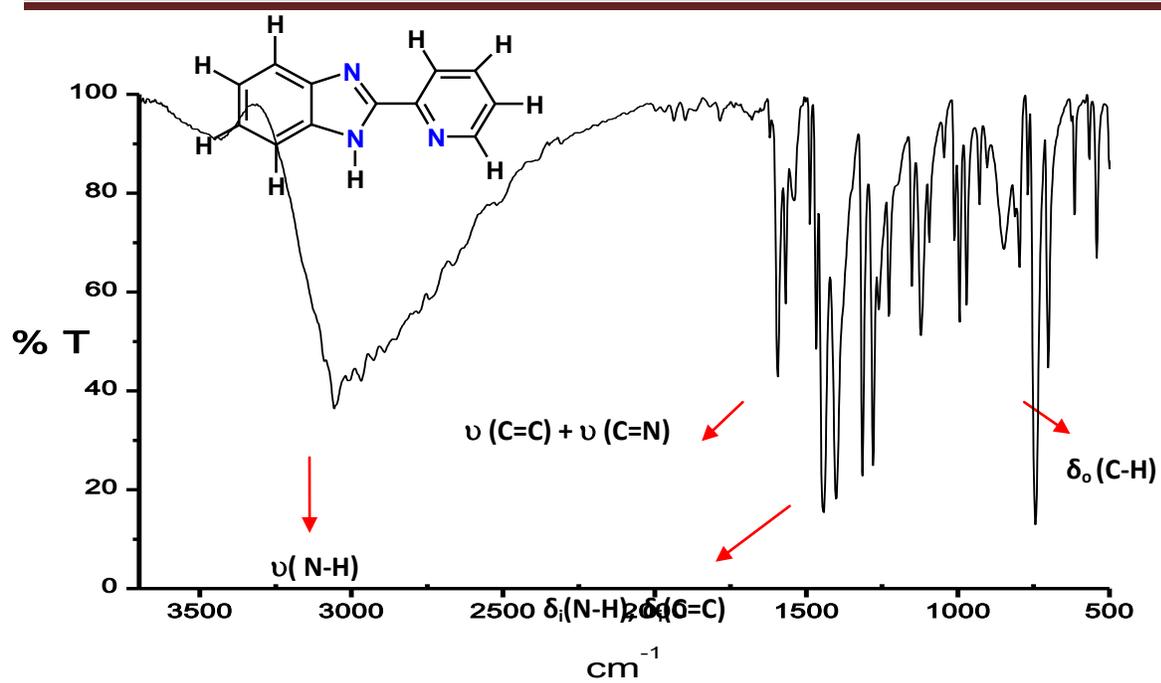


Fig. 4.1.1. Espectro de IR del 2pb

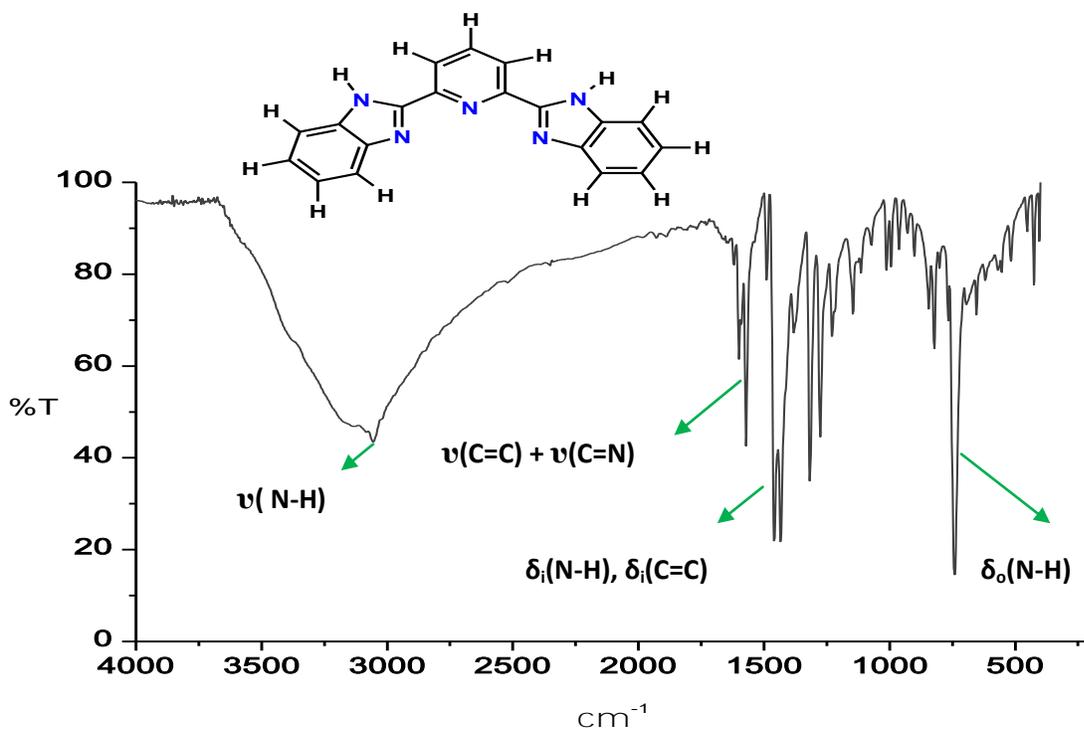


Fig. 4.1.1.1. Espectro de IR del bbimpy

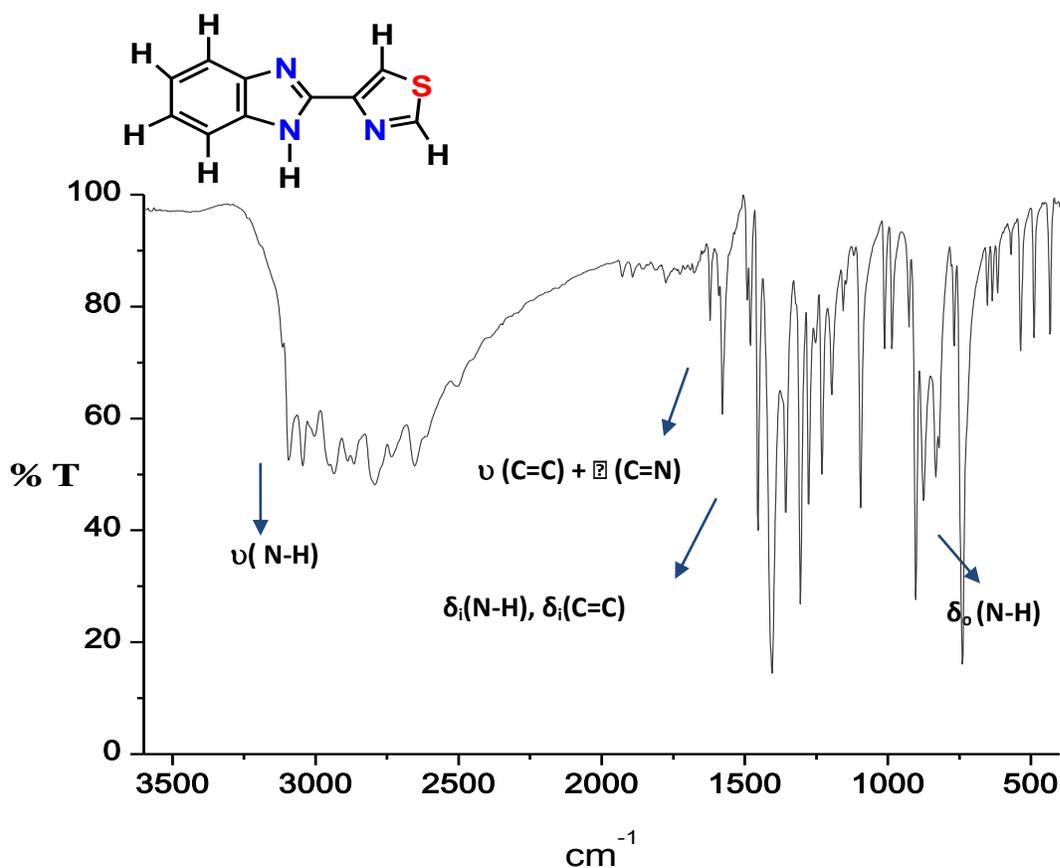


Fig. 4.1.1.2. Espectro de IR del 4tb

Las principales vibraciones observadas en los espectro para los ligantes bencimidazólicos son las que corresponden a las vibraciones  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$ ,  $\delta_o(\text{N-H})$  y  $\delta_o(\text{C-H})$  del anillo bencimidazólico fuera del plano.

Los espectros de los ligantes 2pb y bbimpy tienen una banda de vibración  $\nu(\text{C=N})$  del anillo de la piridina; para el 2pb, está en 1151 cm<sup>-1</sup> <sup>37, 38</sup> y para el bbimpy en 1317 cm<sup>-1</sup> <sup>39</sup>.

El espectro del ligante 4tb presenta una banda de vibración  $\nu(\text{C=N})$  del grupo tiazolil en 1425 cm<sup>-1</sup> <sup>2, 39</sup>.

### 4.1.2. Espectroscopia electrónica

Se obtuvieron los espectros electrónicos UV-Vis por medio de la técnica de reflectancia difusa en estado sólido y en disolución (DMSO). Cuando los espectros se obtienen en disolución se observa que las bandas de absorción son más finas. En la tabla 4.1.2. se muestran los datos espectroscópicos en disolución de los ligantes, 2pb ( $4.46 \times 10^{-5}$  M), 4tb ( $4.33 \times 10^{-5}$  M) y bbimpy ( $4.11 \times 10^{-5}$  M).

En los espectros de UV-Visible se observan bandas de absorción en la región de 250 nm a 350 nm que se asignan a las transiciones en los ligantes del tipo  $\pi^* \leftarrow \pi$ , que se presentan debido a los anillos aromáticos y los grupos C=N.

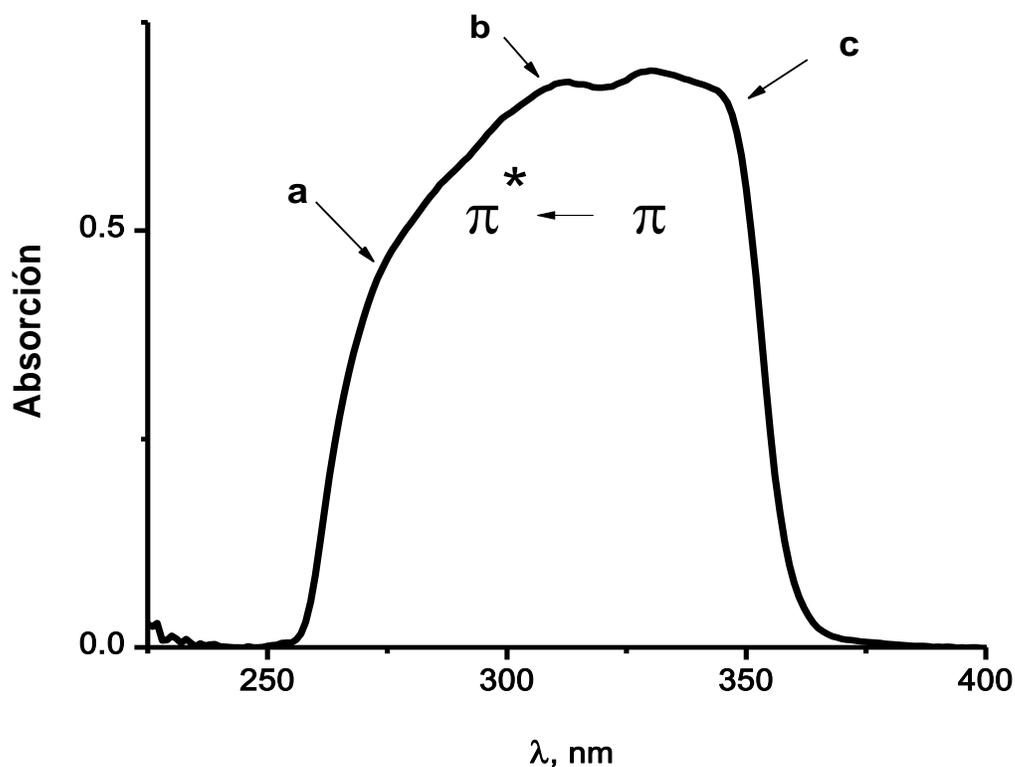
Se determinó el coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) para los máximos de absorción de cada ligante utilizando la ecuación de Lambert y Beer ( $A=l[c]\epsilon$ ) que se muestran en la tabla 4.1.2.

**Tabla 4.1.2. Datos espectroscópicos de UV-Vis de los ligantes bencimidazólicos (DMSO)**

$\lambda_{\max}$ (nm), ( $\epsilon$ $M^{-1}cm^{-1}$ )			
Ligante	a	b	c
	$\pi^* \leftarrow \pi$	$\pi^* \leftarrow \pi$	$\pi^* \leftarrow \pi$
<b>2pb</b>	299 (12332)	312(14417)	326(12556)
<b>4tb</b>	271(7390)	302(15704)	319(13394)
<b>bbimpy</b>	273(10948)	312(16545)	330(16909)

## 4. Ligantes

En la figura 4.1.2 se muestra el espectro electrónico en disolución del ligante bbimpy, en que se señalan tres máximos de absorción a, b y c, asignados a transiciones  $\pi^* \leftarrow \pi$  en el ligante.



**Fig. 4.1.2. Espectro electrónico en disolución del ligante bbimpy**

Los espectros electrónicos de los ligantes (4tb, bbimpy y 2pb) se obtuvieron para que sirvieran como referencia para los espectros electrónicos obtenidos de los compuestos de coordinación.

## 4.2. Ligante 2-(2'piridil)bencimidazol (2pb)

### 4.2.1. Características generales

El 2pb (figura4.2.1) está formado por un grupo bencimidazólico sustituido en la posición 2 por un anillo piridínico. Es un polvo de color beige (café claro), con punto de fusión de 218-220°C, soluble en compuestos orgánicos, por ejemplo metanol, etanol, acetona, DMSO; e insoluble en agua. Su fórmula mínima es  $C_{12}H_9N_3$  y su peso molecular de 195.23 g/mol.

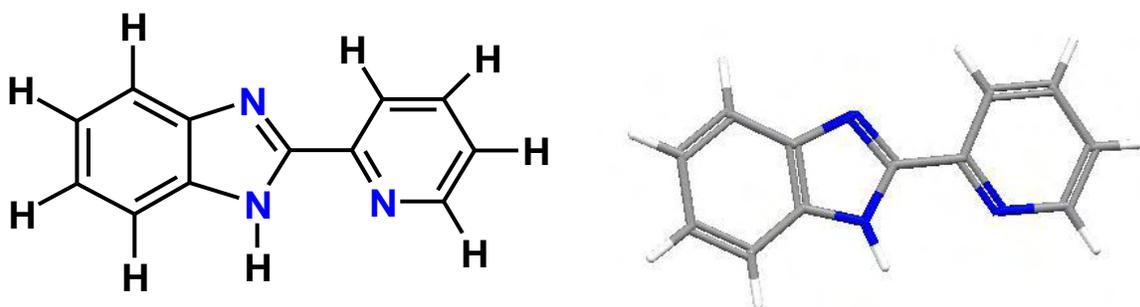


Fig. 4.2.1. Estructura química del 2pb

Se han informado diversos estudios tanto experimentales como teóricos para la caracterización completa de este compuesto<sup>33-37</sup>.

### 4.2.2. Espectroscopía de RMN $^1\text{H}$ y de $^{13}\text{C}$

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 2pb permite la identificación de los protones de las moléculas a través de la asignación de cada señal en el espectro, de acuerdo con el desplazamiento químico en que se presentan. Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  del 2pb se presentan a continuación (Fig. 4.2.2 y Fig. 4.2.2.1). La asignación de las señales se presenta en las tablas 4.2.2 y 4.2.2.1.

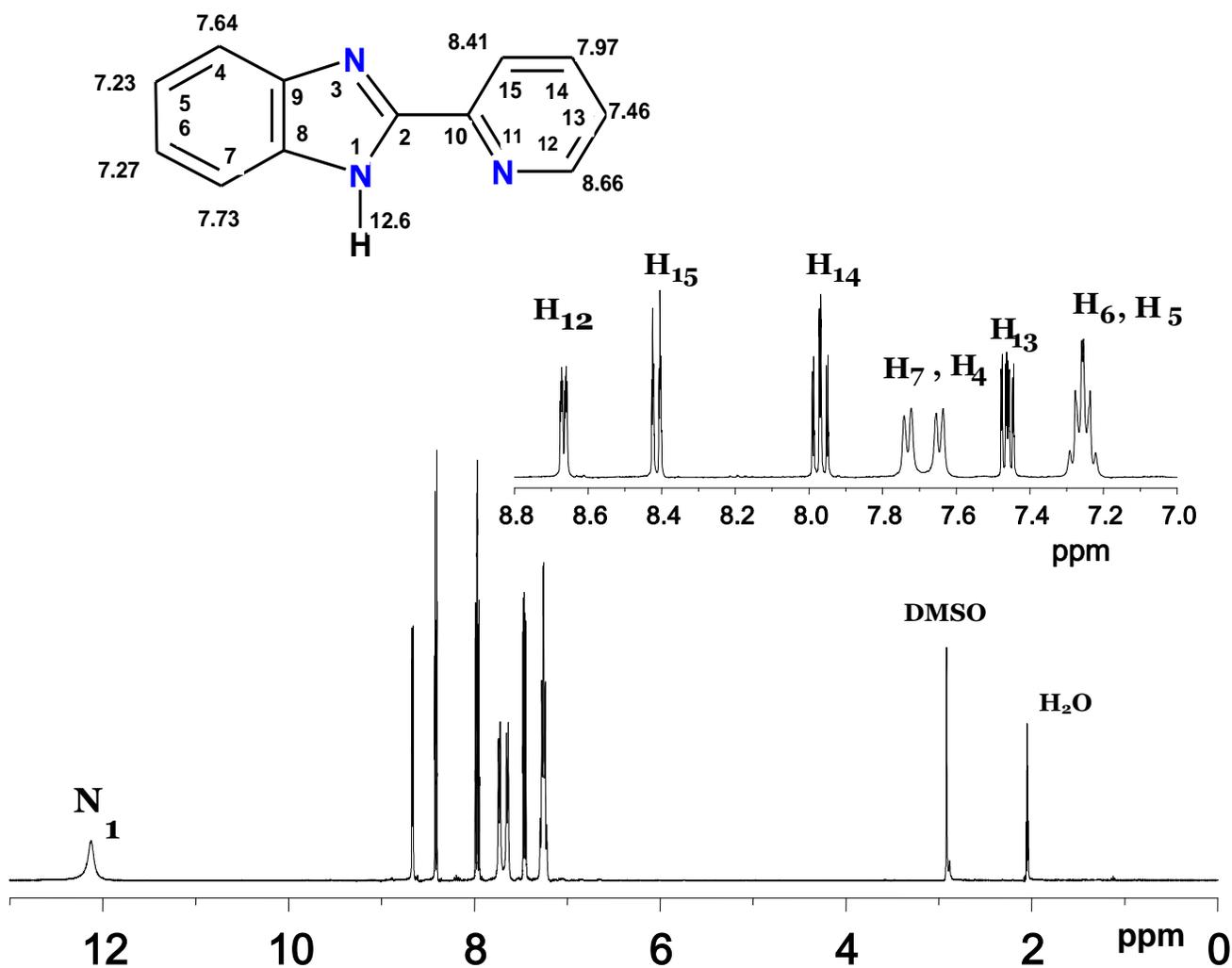


Fig. 4.2.2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 2pb en  $\text{DMSO-d}_6$

**Tabla 4.2.2. Asignación del espectro de RMN <sup>1</sup>H del 2pb en DMSO-d<sub>6</sub>**

Desplazamientos Químicos (ppm)									
	H1	H4	H5	H6	H7	H12	H13	H14	H15
<b>2pb</b>	<b>12.6</b>	<b>7.73</b>	<b>7.27</b>	<b>7.23</b>	<b>7.64</b>	<b>8.66</b>	<b>7.46</b>	<b>7.97</b>	<b>8.41</b>

En el espectro RMN <sup>1</sup>H del ligante se muestran 8 señales, la primera señal que se encuentra a mayor frecuencia corresponde al protón ácido unido directamente al nitrógeno imidazólico en 12.6 ppm. Se observan 4 señales múltiples esperadas para el sistema de la piridina, un doble que corresponde a H12 en 8.66 ppm acoplado a H13 que presenta una señal triple dobleteada en 7.46, este último se acopla a H14 que muestra una señal triple dobleteada en 7.97 ppm, finalmente se observa una señal doble en 8.41 ppm asignado a H15 acoplado a H14, que se observa en 7.97 ppm. Los protones del anillo bencimidazólico se encuentran en la región de 7.18 ppm a 7.70 ppm, las señales dobles en 7.64 y 7.73 ppm, se asignan a H7 y H4 respectivamente, mientras que la señales acopladas se observan en 7.23 y 7.27 ppm y se tratan de los protones H5 y H6. La asignación de las señales se realizó utilizando los espectros bidimensionales, COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H (Fig.4.2.2.2) y HETCOR <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C.

En el espectro de RMN <sup>13</sup>C (Fig.4.2.2.1) se observan las 12 señales características correspondientes a los 12 carbonos no equivalentes de la molécula, las cuales se asignaron al igual que en RMH <sup>1</sup>H por medio de RMN bidimensional. Los desplazamientos se muestran en la tabla 4.2.2.1.

## 4. Ligantes

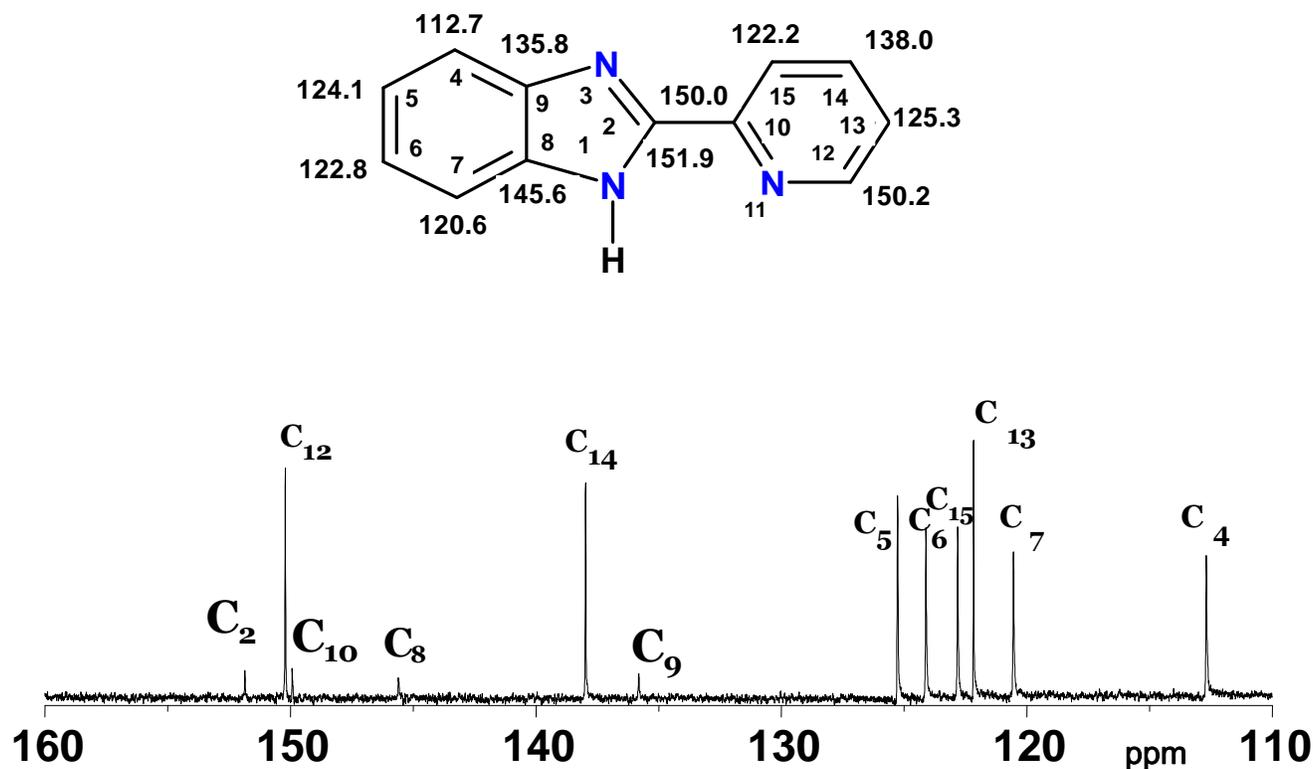
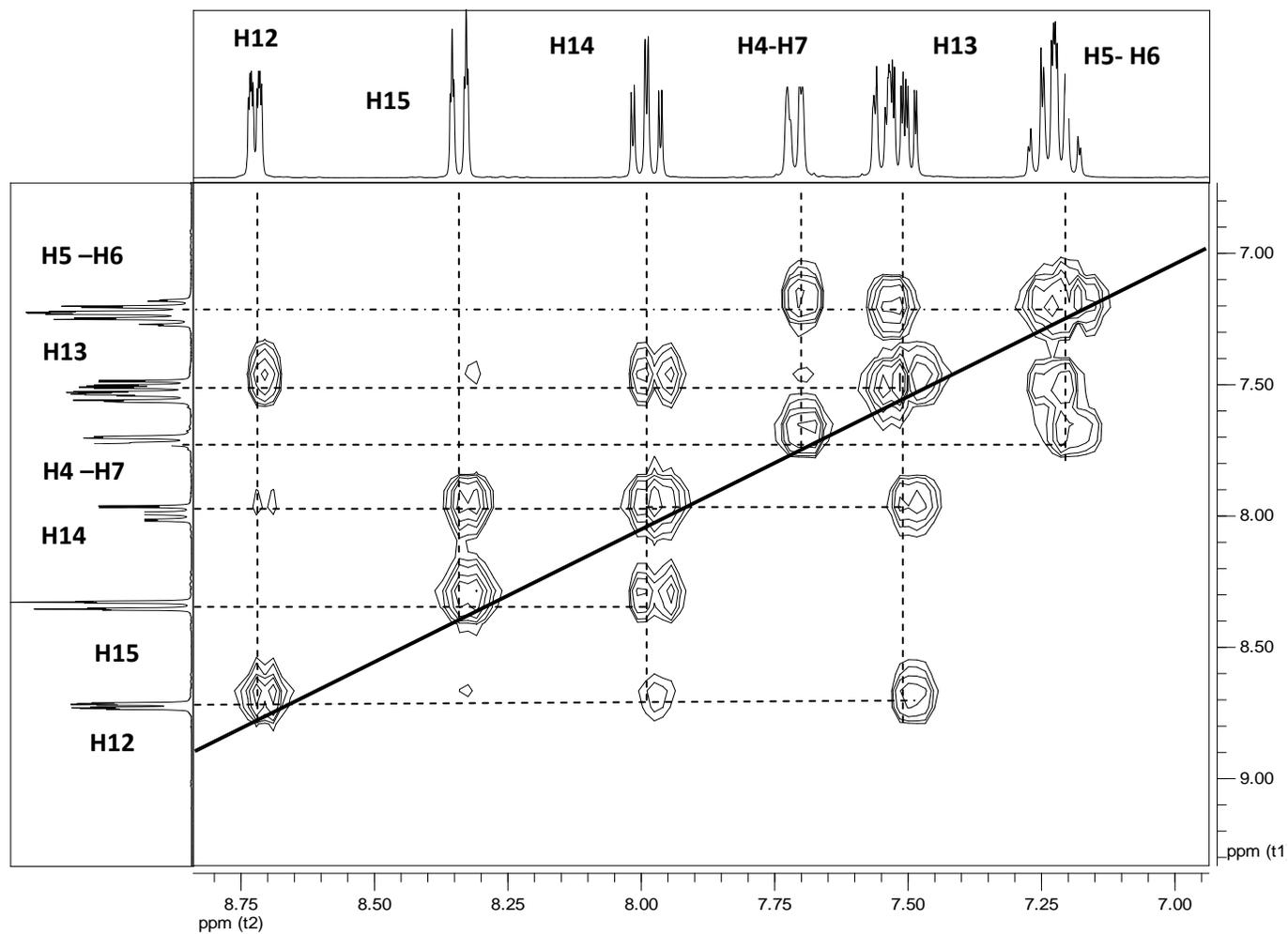


Fig. 4.2.2.1. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del 2pb en  $\text{DMSO-d}_6$

Tabla.4.2.2.1. Asignación del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del 2pb en  $\text{DMSO-d}_6$

	Desplazamientos Químicos (ppm)											
	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C12	C13	C14	C15
2pb	151.9	112.7	124.1	122.8	120.6	145.6	135.8	150	150.2	125.3	138.0	122.2

Se ha observado que los desplazamientos químicos de los protones y de carbonos de una molécula se ven modificados al coordinarse, por lo que la espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  se emplea como herramienta para la caracterización de los compuestos de coordinación.



**Fig. 4.2.2.2. Espectro bidimensional COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del 2pb en  $\text{DMSO-d}_6$**

### 4.3. Ligante 2-(4-tiazolil)bencimidazol (4tb)

#### 4.3.1. Características generales

Su nombre común es tiabendazol. El tiabendazol y sus sales son generalmente empleadas como antihelmínticos, bactericidas, fungicidas, antitumorales, conservadores de pinturas, adhesivos y como agente quelatante para tratamiento de intoxicación con metales<sup>10,11</sup>.

El 4tb (Fig.5.1.1), está formado por un grupo bencimidazólico sustituido en la posición dos por un grupo tiazolil. Es un polvo color blanco, con un punto de fusión de 296-303°C, soluble en agua y en compuestos orgánicos (metanol, etanol, acetona, DMSO); ligeramente soluble en cloroformo y benceno. Su fórmula mínima es  $C_{10}H_7N_3S$  y su peso molecular 201.25 g/mol<sup>10, 11, 33</sup>.

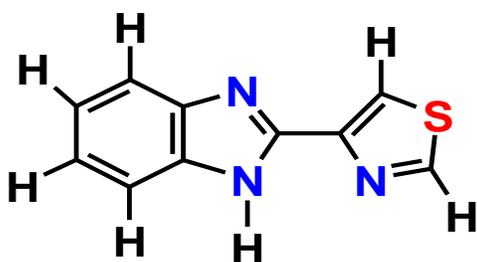


Fig. 4.3.1. Estructura química del 4tb

### 4.3.2. Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$ y RMN $^{13}\text{C}$

El estudio de RMN  $^1\text{H}$  del 4tb, permite la identificación de los protones de la molécula a través de la asignación de cada señal en el espectro, de acuerdo al desplazamiento químico en que se presentan. Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  del 4tb se presentan a continuación (figura 4.3.2 y figura 4.3.2.1). La asignación de las señales se presenta en las tablas 4.3.2 y 4.3.2.1.

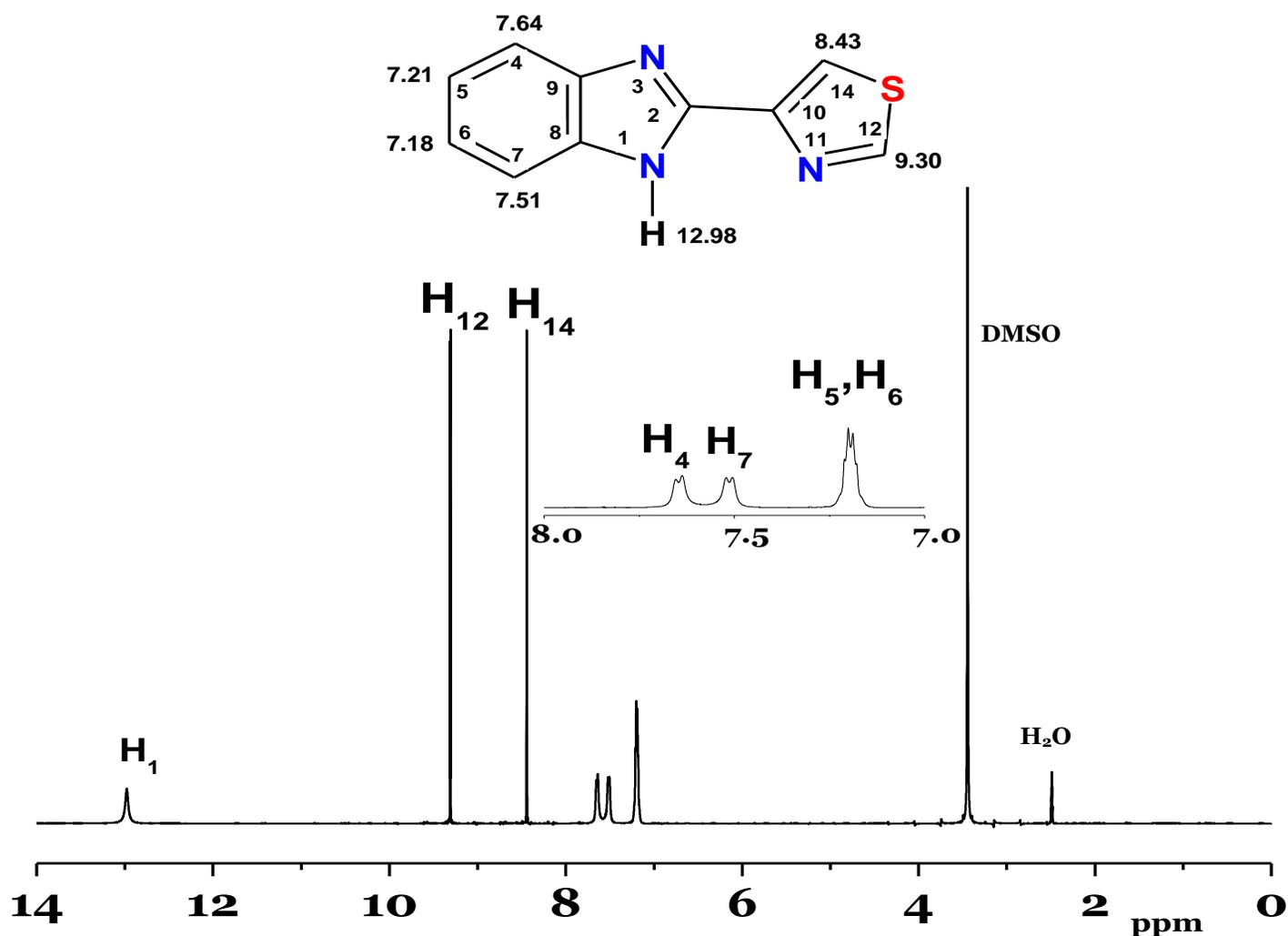


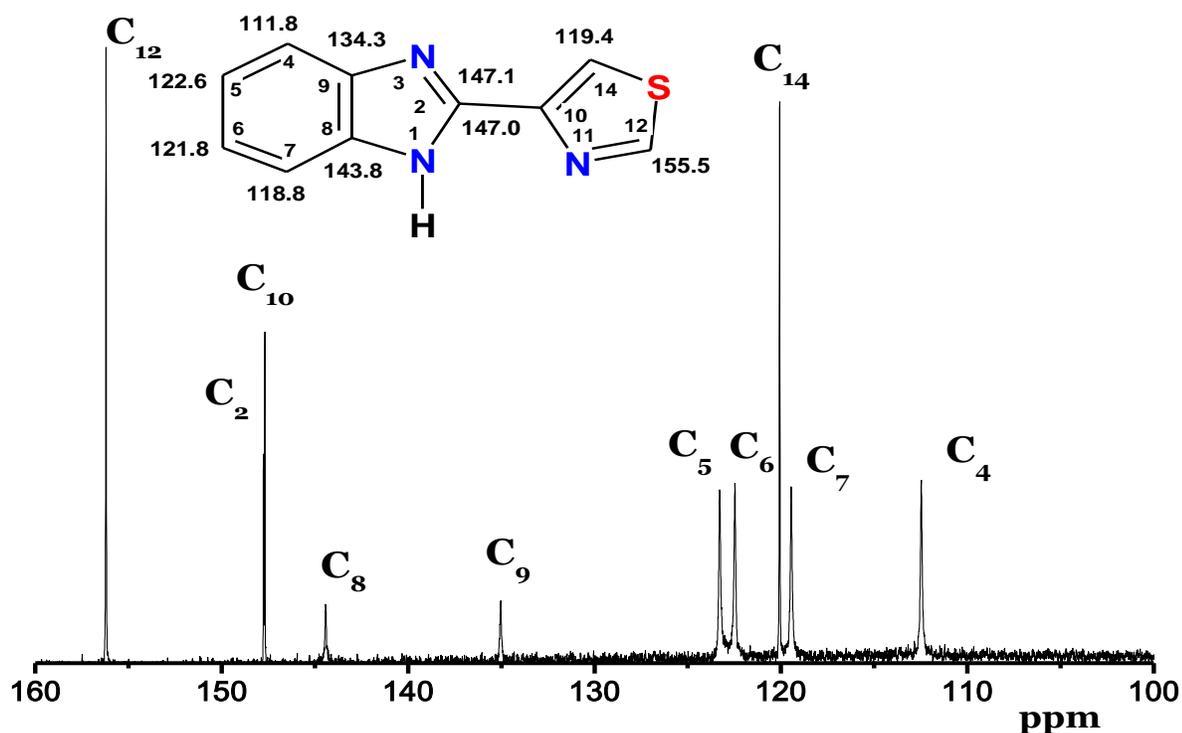
Fig. 4.3.2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 4tb en  $\text{DMSO-d}_6$

## 4. Ligantes

**Tabla 4.3.2. Asignación del espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 4tb DMSO- $d_6$**

Desplazamientos Químicos (ppm)							
	H1	H4	H5	H6	H7	H12	H14
<b>4tb</b>	<b>12.98</b>	<b>7.64</b>	<b>7.21</b>	<b>7.18</b>	<b>7.51</b>	<b>9.30</b>	<b>8.43</b>

En el espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligante se muestran 7 señales, la primera señal que se encuentra a mayor frecuencia corresponde al protón ácido del grupo bencimidazólico en 12.98 ppm. Se observan las 2 señales esperadas para el sistema tiazolil, una señal que corresponde a H12 en 9.30 ppm acoplado a H14 presentando una señal doble en 8.43 ppm. Los protones del anillo bencimidazólico se encuentran entre 7.18 y 7.70 ppm, las señales dobles en 7.51 y 7.64 ppm, se asignan a H7 y H4 respectivamente, mientras que la señal múltiple que se observa entre 7.21 y 7.18 ppm, corresponde a los protones H5 y H6. La asignación de las señales se realizó utilizando los espectros bidimensionales, COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (Fig.4.3.2.2) y HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ .



**Fig. 4.3.2.1. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del 4tb en DMSO- $d_6$**

## 4. Ligantes

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  se observan las 10 señales correspondientes a los 10 carbonos no equivalentes de la molécula <sup>3, 10, 43</sup>.

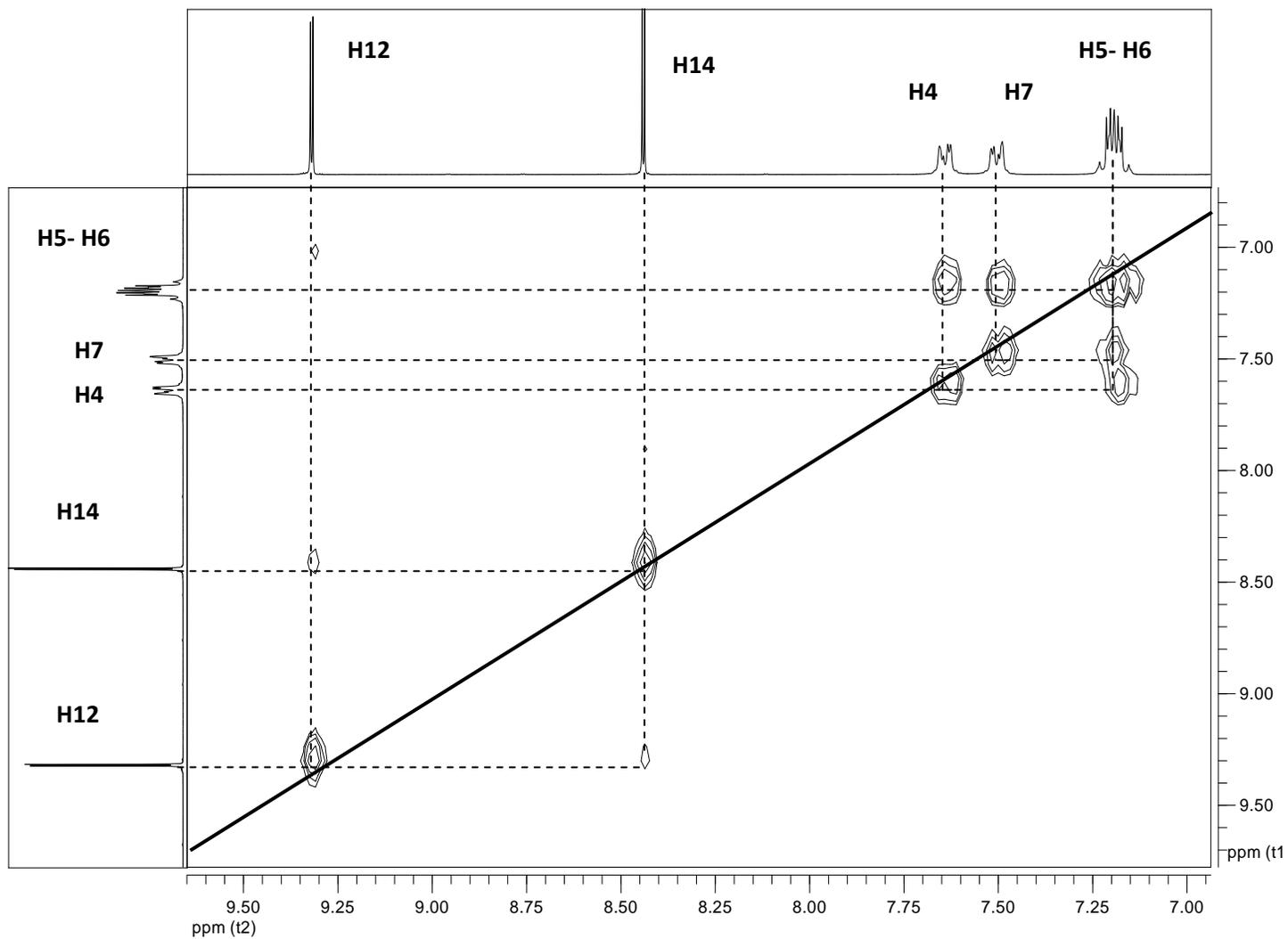
No se observó un equilibrio tautomérico del protón del anillo imidazólico, ya que los carbonos C4-C9 cercanos al nitrógeno de la imina N3 y C7-C8 cercanos al grupo NH no son equivalentes <sup>3</sup>.

El carbono C12, por encontrarse enlazado a los átomos electronegativos se encuentra desprotegido y por ello su señal presentó el mayor desplazamiento, en 155.5 ppm y a medida que los carbonos se van acercando al nitrógeno imidazólico N3, se van desplazando a mayor frecuencia; por ejemplo C4 en 118.8 ppm y C8 en 143.7 ppm. El espectro RMN  $^{13}\text{C}$  se muestra en la figura 4.3.2.1.

**Tabla 4.3.2.1. Bandas características en RMN  $^{13}\text{C}$  del 4tb en DMSO- $d_6$**

Desplazamientos Químicos (ppm)										
	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C12	C14
4tb	147.1	111.8	122.6	121.8	118.8	143.7	134.3	147.0	155.5	119.4

## 4. Ligantes



**Fig. 4.2.2.2. Espectro bidimensional COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del 4tb en  $\text{DMSO-d}_6$**

### 4.4. Ligante 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina

#### 4.4.1. Características generales

El bbimpy (Fig. 4.4.1), está formado por dos moléculas de bencimidazol que están sustituidas en la posición 2 por un grupo piridina. Es un polvo color blanco, con un punto de fusión de 300°C, soluble en metanol y etanol. Su fórmula mínima es  $C_{19}H_{13}N_5$  y su peso molecular 311.35 g/mol<sup>1</sup>.

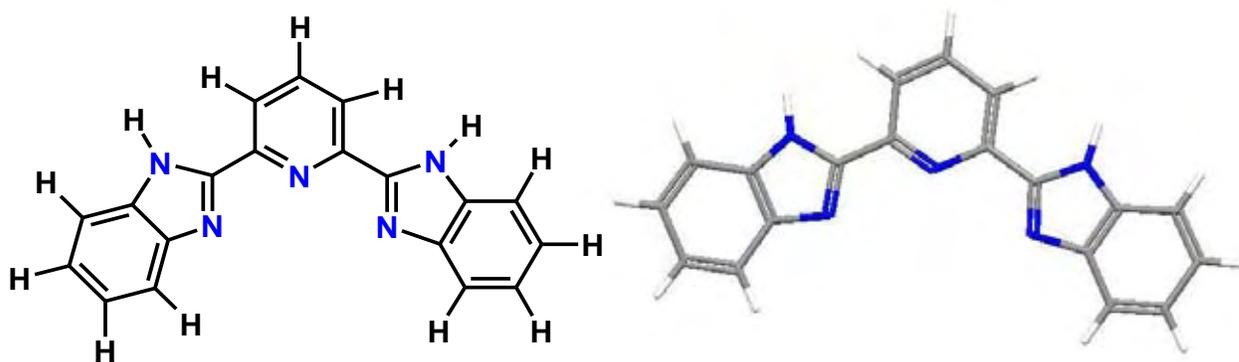


Fig. 4.4.1. Estructura química del bbimpy

### 4.4.2. Espectroscopía de RMN $^1\text{H}$ y de $^{13}\text{C}$

La estructura del ligante bbimpy así como su numeración y sus respectivos desplazamientos que corresponden a cada protón de la molécula del ligante en el espectro RMN  $^1\text{H}$  se presenta en la figura 4.4.2. Esta estructura posee un sistema  $\text{AB}_2$  correspondiente a la piridina, así como el sistema  $\text{AA}'\text{BB}'$  característico del grupo bencimidazólico.

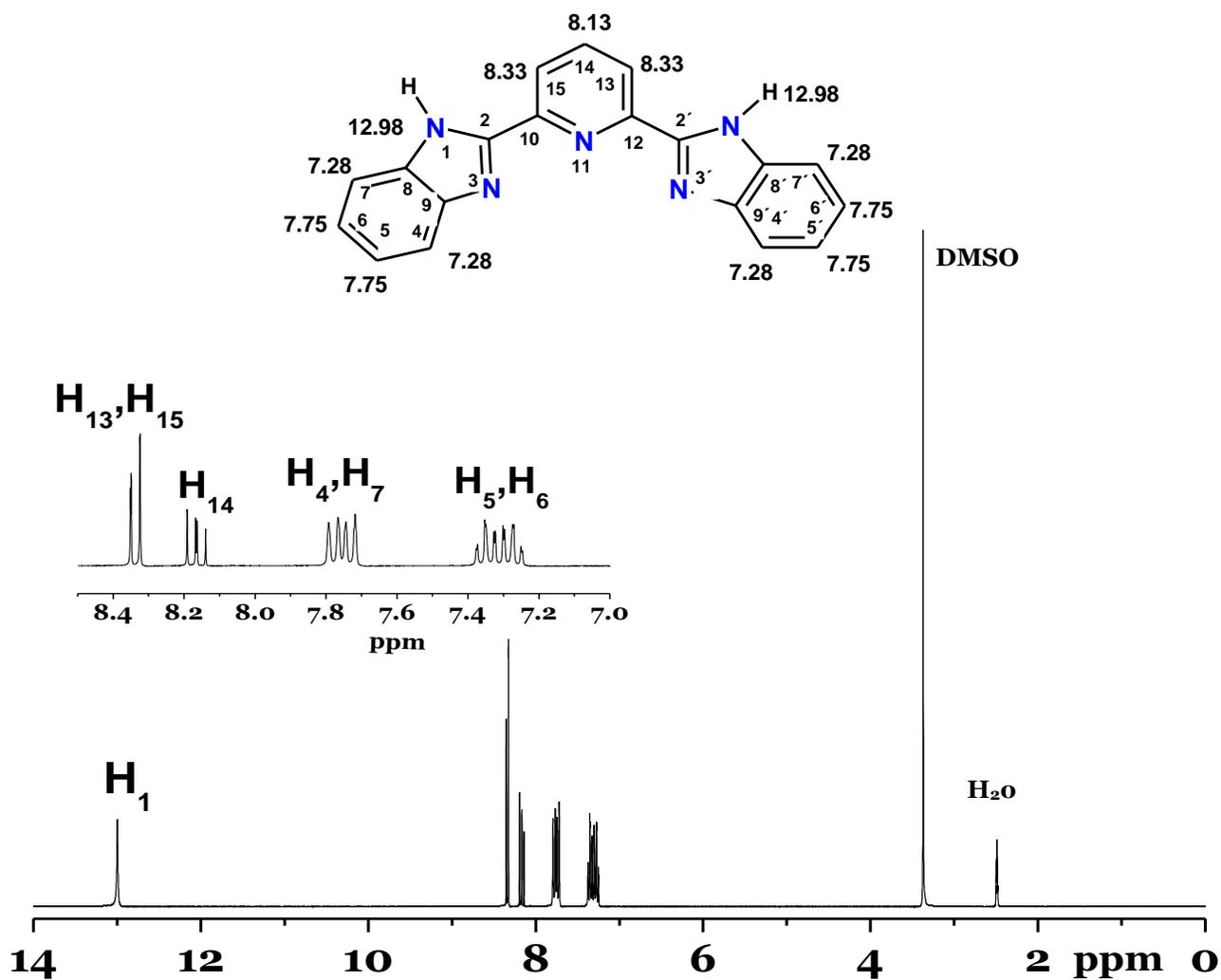


Fig. 4.4.2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del bbimpy en  $\text{DMSO-d}_6$

## 4. Ligantes

**Tabla 4.4.2. Asignación de espectro de RMN  $^1\text{H}$  del bbimpy en  $\text{DMSO-d}_6$**

<b>Desplazamientos Químicos (ppm)</b>					
	<b>H1</b>	<b>H4 –H7</b>	<b>H5 – H6</b>	<b>H13 - H15</b>	<b>H-14</b>
<b>bbimpy</b>	<b>12.98</b>	<b>7.75</b>	<b>7.28</b>	<b>8.33</b>	<b>8.13</b>

En el espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligante se pueden observar las 5 señales correspondientes para los protones de la molécula. La primera señal, a mayor frecuencia en 12.98 ppm corresponde al NH, el protón ácido del grupo bencimidazólico, esto se confirma al realizar el intercambio con  $\text{D}_2\text{O}$ . Posteriormente se observan 4 señales en la región de 7.2 a 8.4 ppm. Dos señales corresponden al sistema  $\text{AB}_2$  de la piridina, la señal doble en 8.33 ppm corresponde a H13 y H15, estos protones están acoplados con H14 que presenta una **señal triple en 8.13 ppm. El Sistema AA'BB' de los dos protones del bencimidazol no se resuelve y se observan dos señales anchas, la primera señal cuádruple en 7.75 ppm corresponde tanto a H4 como H7 y la segunda señal séxtuple en 7.28 ppm que corresponde a H5 y H6.** Esta asignación se realiza por medio del espectro bidimensional COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ . La Fig. 4.4.2.2 muestra el acoplamiento entre los protones H4-H7 y H5-H6 que forman parte del anillo bencénico, y entre H13-H15 y H14 que forman parte del anillo de la piridina.

## 4. Ligantes

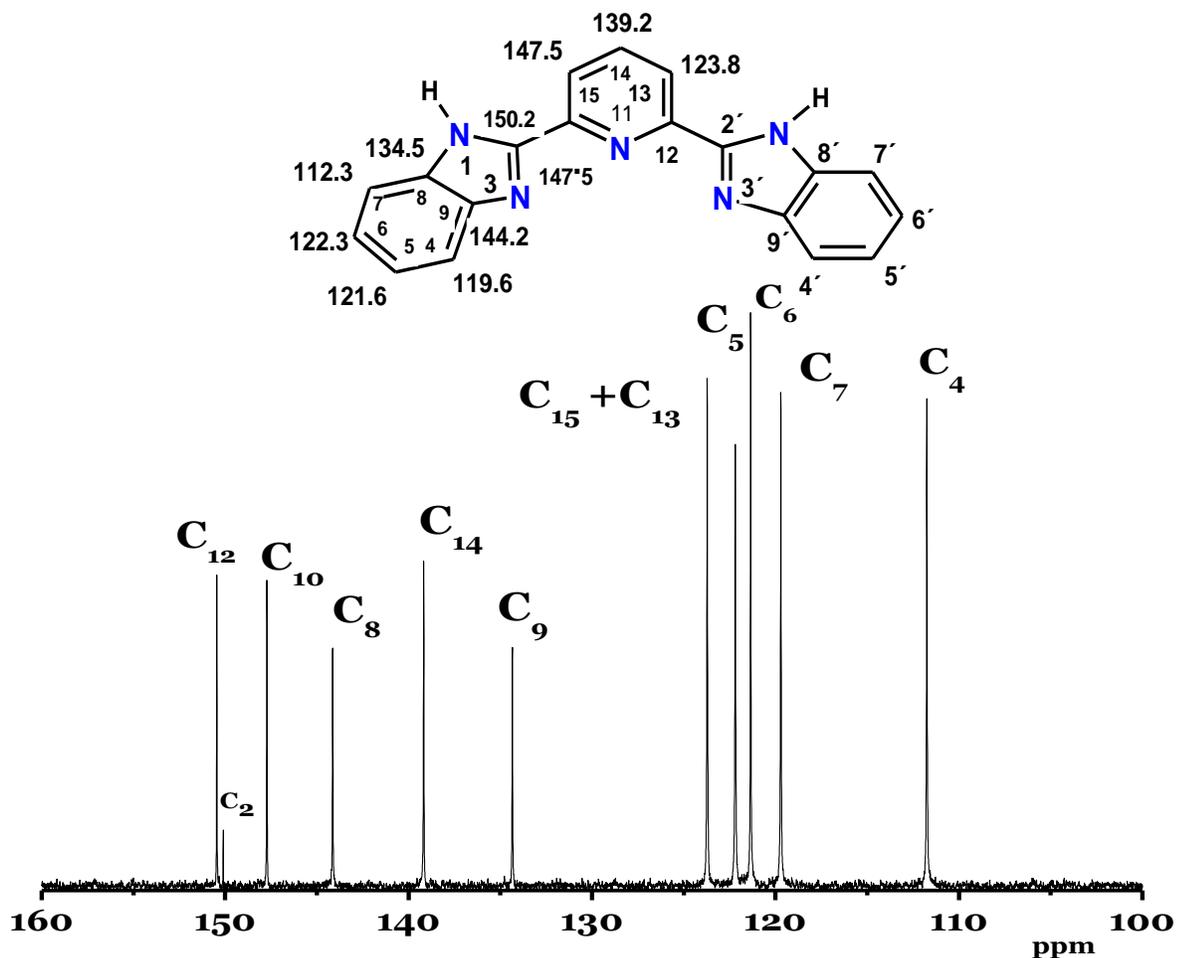


Fig. 4.4.2.1. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del bbimpy en  $\text{DMSO-d}_6$

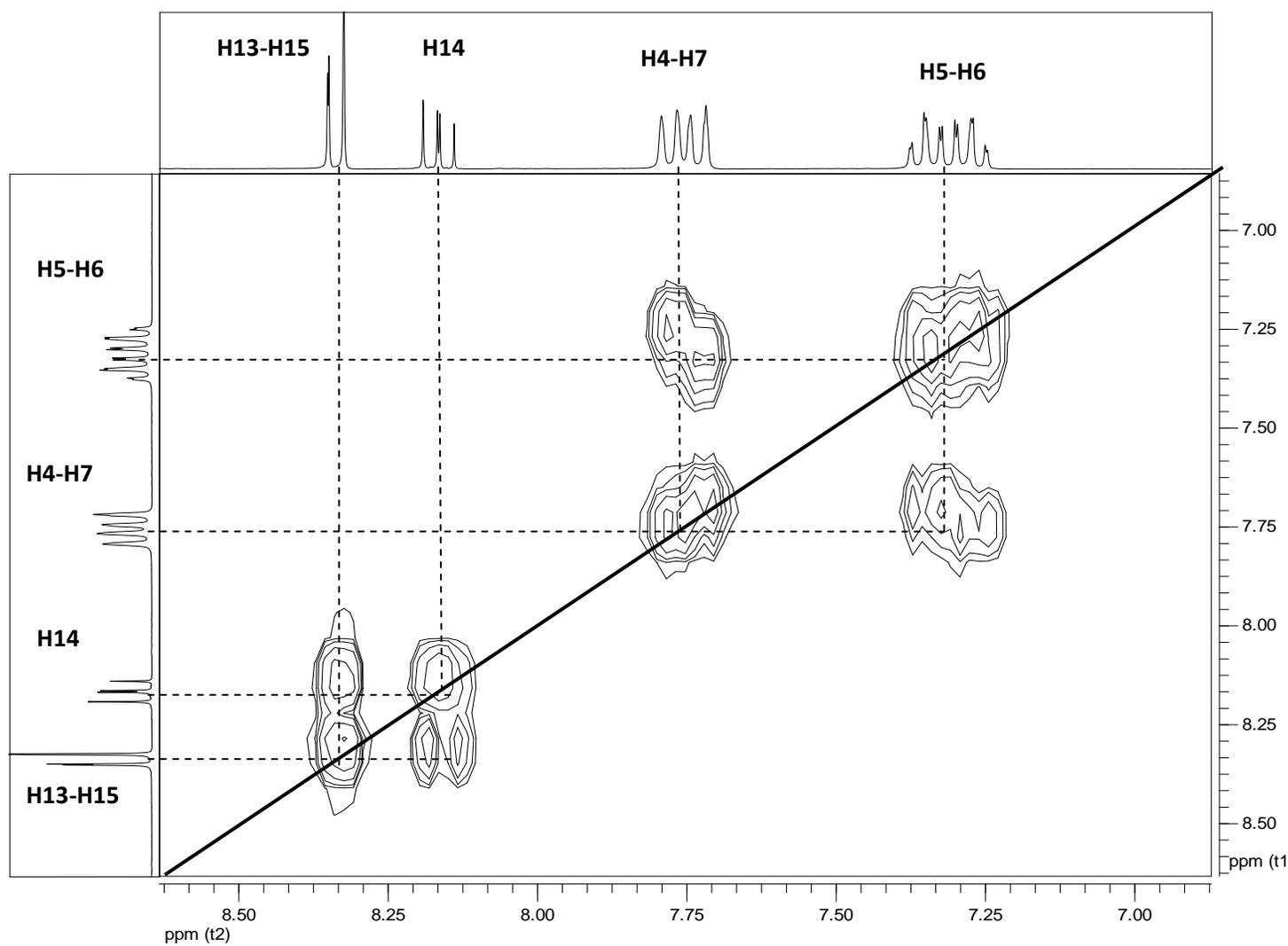
Tabla 4.4.2.1. Asignación de RMN  $^{13}\text{C}$  del bbimpy en  $\text{DMSO-d}_6$

	Desplazamientos Químicos (ppm)										
	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C12	C13+C15	C14
bbimpy	150.0	119.5	121.6	122.3	112.3	134.5	144.2	147.5	150.5	123.8	139.2

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Fig. 4.2.2.1) se observan las 11 señales esperadas, cinco de ellas corresponden a los carbonos cuaternarios que se encuentran unidos directamente a los nitrógenos del grupo bencimidazol y el anillo de la piridina;

## 4. Ligantes

C2 en 150 ppm, C10 en 147.5 ppm, C12 en 150.5 ppm, C9 en 144.5 ppm y C8 en 134.5 ppm. El resto se trata de carbonos CH; C14 en 139.2 ppm, C13+ C15 en 123.8 ppm, C4 en 119 ppm, C5 en 121.6 ppm, C6 en 122.3 ppm y C7 en 112.3 ppm. La asignación se realiza por medio de resonancia bidimensional HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ .



**Fig. 4.4.2.2. Espectro bidimensional COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del bbimpy en DMSO-d<sub>6</sub>**

## 5. Metodología experimental

### Reactivos

2-(2' piridil)bencimidazol	Aldrich
RhCl <sub>3</sub> • 3H <sub>2</sub> O 97%	Aldrich
RuCl <sub>3</sub> hidratado	Aldrich
2-(4-tiazolil)bencimidazol 98%	Aldrich
2,6-Bis(2-Bencimidazolil)priridina 97%	Aldrich

### Disolventes

Metanol anhidro (grado analítico)	Aldrich
Etanol anhidro (grado analítico)	Aldrich
Acetona (grado analítico)	Aldrich
DMSO	Aldrich
DMF	Aldrich

Los reactivos como los disolventes se utilizaron sin previa purificación.

### 5.2. Instrumentación

Para la caracterización de los compuestos de coordinación se emplearon las siguientes técnicas: espectroscopia infrarroja, momento magnético efectivo, espectrometría de masas, Uv- Visible en estado sólido (reflectancia difusa) y en disolución, análisis elemental orgánico y conductividad eléctrica; para los compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup> y Ru<sup>II</sup> resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y bidimensional. Para los compuestos de Ru<sup>III</sup> se ocupó resonancia paramagnética electrónica.

El compuesto de Ru<sup>II</sup> se caracterizó por la técnica de difracción de rayos-X de monocristal.

**Los espectros de IR medio** se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR modelo 1605, en el intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Se emplearon pastillas de bromuro de potasio para la obtención de todos los espectros.

**Los análisis elementales** se realizaron en un equipo Fisons Instruments modelo EA1108 (CHNS-O), usando estándar de sulfanilamida.

**Los espectros de resonancia paramagnética electrónica** se realizaron en sólido a temperatura ambiente (298.15) y a baja temperatura (77 K) en disolución, en un equipo Espectrómetro Bruker modelo Elexsys E-500 con frecuencia de operación de 9.45GHz (Banda-X) y sistema de enfriamiento Oxford ITCS03S

**Los espectros de resonancia magnética nuclear unidimensionales y bidimensionales** se obtuvieron en un equipo Varian modelo Unity Inova a 400 MHz para protón y 75 MHz para carbón, utilizando DMSO deuterado como disolvente y empleando como referencia tetrametilsilano.

**La difracción de rayos-X en monocristal** se llevó a cabo en un difractómetro de rayos-X marca Siemens P4 a temperatura ambiente.

**Los termogramas** se realizaron en una balanza termogavimétrica Metter Toledo Shir bajo atmósfera de nitrógeno, con un incremento de temperatura de 5°C por minuto en un intervalo de 25°C hasta 350°C

Estos equipos pertenecen a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química, UNAM.

**La medición de conductividad eléctrica** se realizó con un conductímetro Cole Parmer modelo 1481-40.

**La medición de la susceptibilidad magnética específica** se realizó en una balanza Johnson Matthey tipo MSB modelo MK II.

**Espectros electrónicos en disolución** se obtuvieron en el espectrofotómetro UV- visible HP8452A en el intervalo de 200nm ( $50000\text{ cm}^{-1}$ ) a 1000nm ( $10000\text{ cm}^{-1}$ ).

Estos equipos pertenecen al Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Química.

**Los espectros de IR lejano** se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Vector 22, tipo PS15, en el intervalo de 600 a 200  $\text{cm}^{-1}$ . Se empleo CsI para la determinación de los espectros.

Este equipo pertenece al Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la Facultad de Química, UNAM.

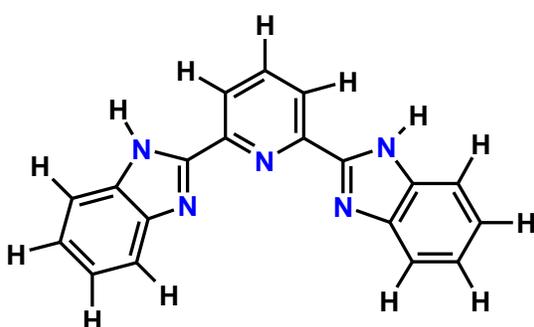
**Espectros electrónicos en sólido** se realizó en el Espectrofotómetro CARY 5E y en espectrofotómetro CARY 500, en el intervalo de 250-2500 nm ( $40000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) utilizando la técnica de reflectancia difusa.

Los equipos usados pertenecen a los Departamento de Química Inorgánica y de Ingeniería de la Facultad de Química, UNAM.

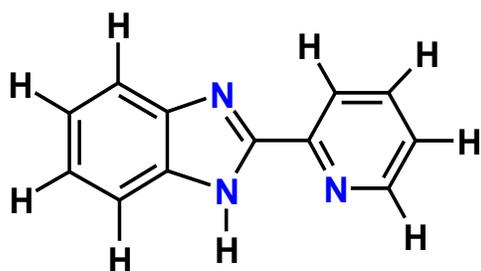
### 5.3. Síntesis de los compuestos de coordinación de rodio

Para la síntesis de estos compuestos se variaron las condiciones de reacción, materia prima y relación estequiométrica metal-ligante (1:2 y 1:3, en el caso del bbimpy se llevó a cabo 1:1 y 1:2).

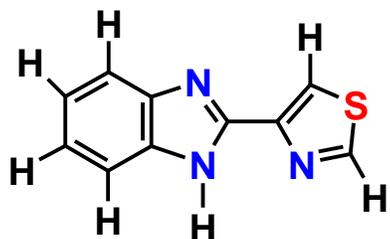
#### Método general de síntesis



6



6

+  $\text{RhCl}_3$ 

Etanol

**Compuesto de  
coordinación**

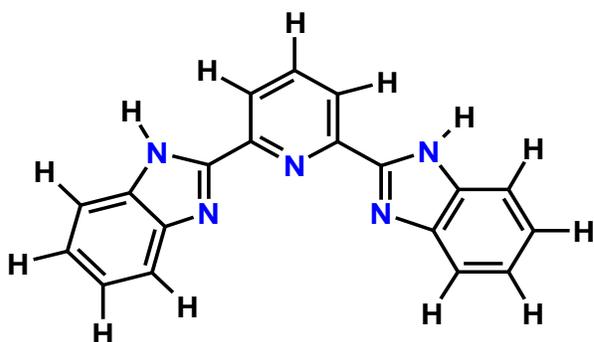
**[RhCl<sub>2</sub>(4tb)<sub>2</sub>]Cl·3H<sub>2</sub>O.** Se disuelve RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (1 mmol, 262.5 mg) en 30 mL de etanol y a ésta se adiciona 30 mL de una solución etanólica de 4tb (2 mmol, 402 mg). La mezcla de reacción se calienta a reflujo, en agitación por 8 h. Se observa un precipitado amarillo mostaza; se lava el precipitado con etanol. Análisis elemental calculado para C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>3</sub>RhN<sub>6</sub>S<sub>3</sub>O<sub>3</sub> / encontrado: C,37.77/37.08; H, 2.88/2.80; N,12.24/12.97; S,10.33/9.90. Rendimiento: 538mg, 89.96%.

**[RhCl<sub>2</sub>(2pb)<sub>2</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O.** Se disuelve RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (1 mmol, 262.5mg) en 30 mL de etanol y a ésta se adiciona 30 mL de una solución etanólica de 2pb (2 mmol, 390.6 mg). La mezcla de reacción se calienta a reflujo, en agitación por 6 h. Se concentra la disolución empleando un rotavapor hasta notar la precipitación del sólido (con cuidado de no llevarlo a sequedad). Después de reducir el volumen del disolvente el resto se deja evaporar a temperatura ambiente durante 2 días. El precipitado es de color amarillo pastel. Análisis elemental calculado para C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>3</sub>RhN<sub>6</sub>O / encontrado: C,46.69/46.75; H,3.82/3.24; N,12.75/13.75. Rendimiento: 527.38 mg, 85.6%.

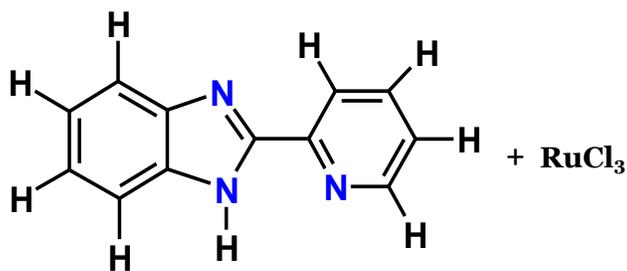
**[RhCl<sub>3</sub>(bbimpy)]·H<sub>2</sub>O.** Se disuelve RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (1 mmol, 262.5mg) en 30 mL de etanol y a ésta se adiciona 30 mL de una solución etanólica de bbimpy (1mmol, 311.35 mg). La mezcla de reacción se calienta a reflujo, en agitación por 3 h. Se concentra la disolución empleando un rotavapor hasta notar la precipitación del sólido (con cuidado de no llevarlo a sequedad). Después de reducir el volumen del disolvente el resto se deja evaporar a temperatura ambiente durante 2 días. El precipitado es de color amarillo canario. Análisis elemental calculado para C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>RhN<sub>5</sub>O / encontrado: C,42.47/42.75; H,2.86/2.79; N,12.94/13.03. Rendimiento: 257.38 mg, 47.32%.

## 5.4. Síntesis de los compuestos de coordinación de rutenio

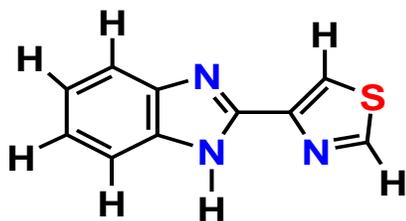
Para la síntesis de estos compuestos se variaron las condiciones de reacción, materia prima y relación estequiométrica metal-ligante (1:2 y 1:3).



6

+ RuCl<sub>3</sub>

Etanol

**Compuesto de  
coordinación**

6

## 5. Metodología experimental

---

**[Ru(4tb)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O.** Se disuelve RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (1 mmol, 207.43 mg) en 30 mL de etanol y a ésta se adiciona 50 mL de una solución etanólica de 4tb (3mmol, 603 mg). La mezcla de reacción se calienta a reflujo, en agitación por 18 h. La solución se dejó reposar por 12 horas cuando se observaron 2 precipitados, uno amarillo y un café. Los dos compuestos se separaron por diferencia de solubilidades. El precipitado amarillo se solubilizó en etanol. El precipitado café corresponde a RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O sin reaccionar. Análisis elemental calculado para C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>RuN<sub>9</sub>O<sub>3</sub> / encontrado: C,43.91/43.42; H, 3.29/3.28; N,15.17/15.20; S,11.64/11.57. Rendimiento: 456mg, 55.00%.

**[RuCl<sub>2</sub>(2pb)<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O.** Se disuelve RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (1 mmol, 207.43mg) en 30 mL de etanol y a ésta se adiciona 30 mL de una solución etanólica de 2pb (2 mmol, 388.7 mg). La mezcla de reacción se calienta a reflujo, en agitación por 12 h. Se concentra la disolución empleando un rotavapor hasta notar la precipitación del sólido (con cuidado de no llevarlo a sequedad). Después de reducir el volumen del disolvente se filtró. El color del precipitado es de color café y se lavó tres veces con etanol. Análisis elemental calculado para C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>3</sub>RuN<sub>6</sub>O / encontrado: C,45.80/45.49; H,3.73/3.47; N,12.63/13.27. Rendimiento: 337 mg, 56.10%.

**[RuCl<sub>3</sub>(bbimpy)]·H<sub>2</sub>O.** Se disuelve RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (1 mmol, 207.43mg) en 30 mL de etanol y a ésta se adiciona 30 mL de una solución etanólica de bbimpy (1mmol, 311.25 mg). La mezcla de reacción se calienta a reflujo, en agitación por 19 h. Se concentra la disolución empleando un rotavapor hasta notar la precipitación del sólido (con cuidado de no llevarlo a sequedad). Después de reducir el volumen del disolvente el resto se deja evaporar a temperatura ambiente durante 2 días. El precipitado es de color café oscuro. Análisis elemental para C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>RuN<sub>5</sub>O calculado/ encontrado: C,45.80/45.49; H,3.73/3.47; N,12.63/13.27. Rendimiento: 392mg, 73.13%.

### 6.1. Compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup>

Para la realización de este proyecto se utilizaron como materias primas la sal metálica RhCl<sub>3</sub>•3H<sub>2</sub>O, los ligantes bencimidazólicos: 2-(2'piridil)bencimidazol (2pb), 2-(4-tiazolil)bencimidazol (4tb), 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy), en las relaciones estequiométricas metal- ligante 1:1 (para el ligante bbimpy) y 1:2 (ligantes 2pb y 4tb).

Las reacciones se llevaron a cabo, calentando a reflujo por un periodo de 8, 12 y 24 horas; en etanol; hasta encontrar las mejores condiciones de reacción, en diferentes relaciones estequiométricas sal metálica: ligantes (1:2 y 1:3, excepto para bibimpy que fue 1:1 y 1:2). Cabe mencionar que independientemente de la estequiometría sal metálica: ligante 1:2 ó 1:3 solamente se coordinaron 2 ligantes bencimidazólicos para el caso del 4tb y 2pb. Para ligante bbimpy solo se coordinó una molécula de ligante al Rh<sup>III</sup>.

Una vez obtenidos los productos, se filtraron a vacío y se purificaron mediante lavados con etanol frío. Todos los compuestos de coordinación son solubles en DMSO y DMF, e insolubles en agua, acetona y etanol.

Los compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup> se caracterizaron en estado sólido por análisis elemental, susceptibilidad magnética a temperatura ambiente, espectroscopia IR, espectroscopia electrónica por reflectancia difusa, en disolución se caracterizaron por conductividad eléctrica, espectro electrónico UV- Visible y RMN unidimensional y bidimensional.

Los análisis elementales, rendimiento y las fórmulas propuestas para cada compuesto de coordinación de Rh<sup>III</sup> se presentan en la tabla 6.1.

**Tabla 6.1. Análisis elemental de los compuestos obtenidos de Rh<sup>III</sup>**

Compuesto	Color	Análisis Elemental				Rendimiento (%)
		Experimental/ (Calculado) %				
		C	N	H	S	
<b>[RhCl<sub>2</sub>(4tb)<sub>2</sub>]Cl•3 H<sub>2</sub>O</b>	Amarillo mostaza	37.08 (37.77)	12.97 (12.24)	2.80 (2.88)	9.90 (10.33)	90
<b>[RhCl<sub>2</sub>(2pb)<sub>2</sub>]Cl•H<sub>2</sub>O</b>	Amarillo canario	46.75 (46.69)	13.63 (12.75)	3.27 (3.82)		85.6
<b>[RhCl<sub>3</sub>(bbimpy)]•H<sub>2</sub>O</b>	Amarillo mostaza	42.47 (42.74)	13.03 (12.94)	2.79 (2.86)		47.32

Los compuestos de coordinación de la tabla 6.1 presentan un momento magnético efectivo igual a cero y confirman que los compuestos de Rh<sup>III</sup> son diamagnéticos, es decir, se trata de compuestos octaédricos de bajo espín.

### **6.1.1. Caracterización espectroscópica IR de los compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup>**

Para saber los sitios de coordinación de los ligantes bbimpy, 2pb y 4tb, los compuestos se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo.

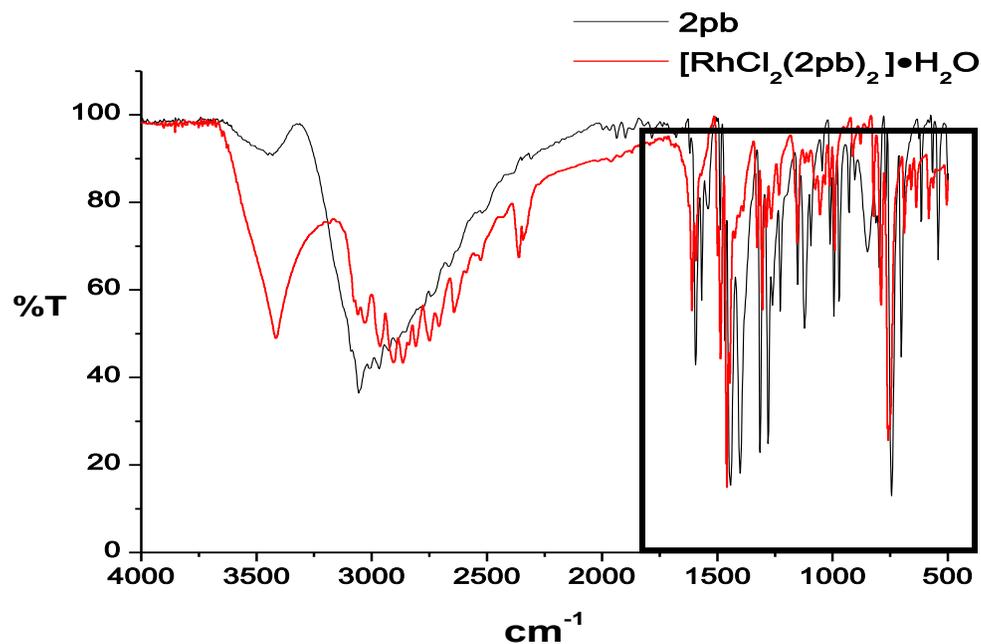
**Tabla 6.1.1. Vibraciones características en IR de los compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup> con sus respectivos ligantes**

Compuesto	I.R.			
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$	$\delta_i(\text{N-H}), \delta_i(\text{C=C})$	$\delta_o(\text{N-H})$
<b>2pb</b>	3056	1594,1567	1442,1401	744
<b>[RhCl<sub>2</sub>(2pb)<sub>2</sub>]Cl•H<sub>2</sub>O</b>	3028	1609, 1591	1458, 1445	757
<b>4tb</b>	3044	1610, 1578	1454	740
<b>[RhCl<sub>2</sub>(4tb)<sub>2</sub>]Cl•3H<sub>2</sub>O</b>	3071	1621, 1591	1461	748
<b>bbimpy</b>	3056	1600, 1571	1460, 1433	741
<b>[RhCl<sub>3</sub>(bbimpy)]•H<sub>2</sub>O</b>	3063	1607, 1589	1497,1468	753

En la figura 6.1.1.1, 6.1.1.3 y 6.1.1.5 se muestran los espectros de IR de los compuestos de coordinación de [RhCl<sub>2</sub>(2pb)<sub>2</sub>]Cl•H<sub>2</sub>O, [RhCl<sub>2</sub>(4tb)<sub>2</sub>]Cl•3H<sub>2</sub>O y [RhCl<sub>3</sub>(bbimpy)]•H<sub>2</sub>O y sus ligantes correspondientes.

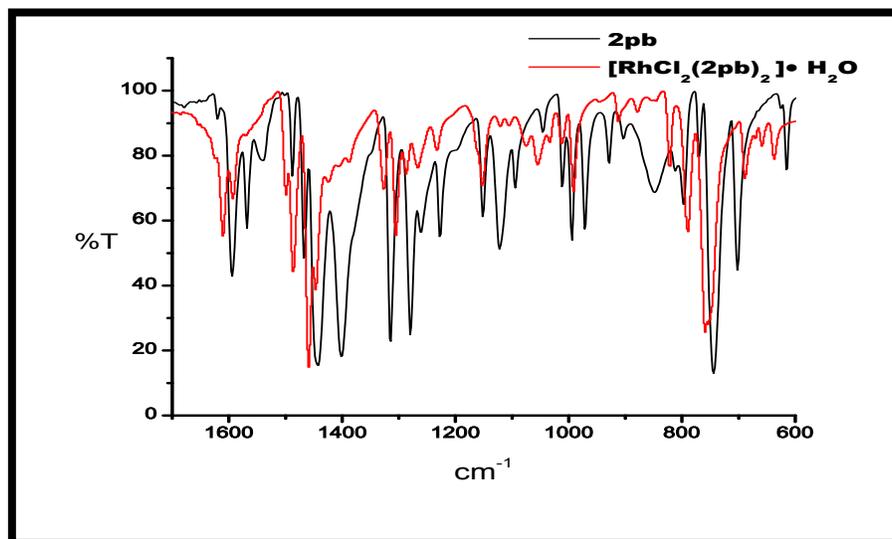
Para los compuestos de Rh<sup>III</sup> se observa desplazamientos de las bandas en los espectros IR con respecto al espectro del ligante libre, lo cual nos indica la coordinación de los ligantes bencimidazólicos con el ion metálico.

Las principales vibraciones seleccionadas para los ligantes bencimidazólicos son las que corresponden a las vibraciones  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$  y  $\delta_i(\text{N-H})$ ,  $\delta_i(\text{C=C})$  del grupo bencimidazólico. En la Tabla 6.1.1 se muestran las bandas más importantes para los compuestos de coordinación obtenidos.



**Fig.6.1.1.1. Espectros de IR del ligante 2pb y  $[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$**

La zona en el recuadro ha sido ampliada, y se observa con más detalle las bandas a menor energía.



**Fig.6.1.1.2. Espectros de IR ampliado de 1700 a 600  $\text{cm}^{-1}$  del ligante 2pb y  $[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$**

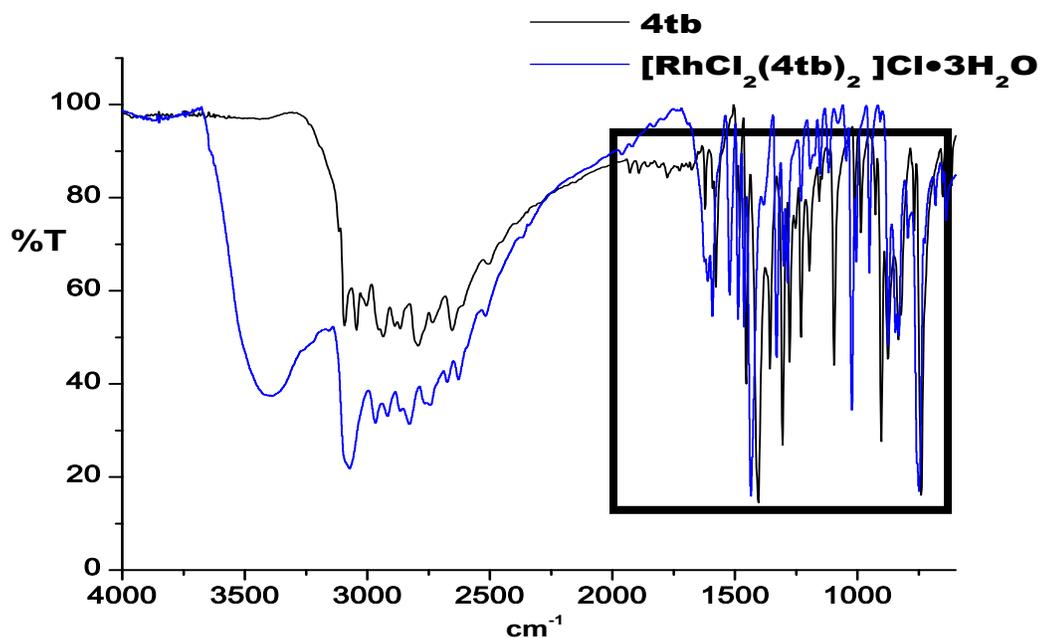


Fig. 6.1.1.3. Espectros de IR del ligante **4tb** y **[RhCl<sub>2</sub>(4tb)<sub>2</sub>]Cl·3H<sub>2</sub>O**

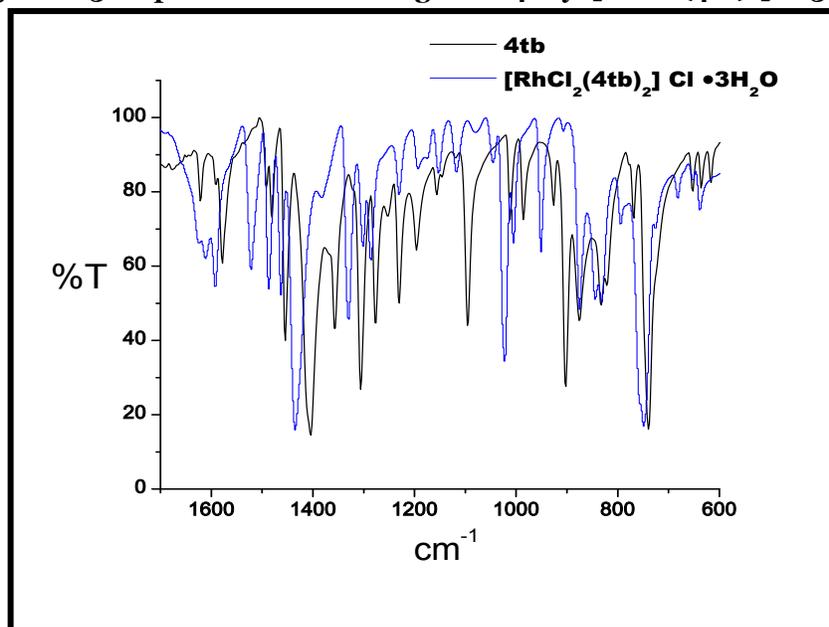


Fig. 6.1.1.4. Espectros de IR ampliado de 1700 a 600  $\text{cm}^{-1}$  del ligante **4tb** y **[RhCl<sub>2</sub>(4tb)<sub>2</sub>]Cl·3H<sub>2</sub>O**

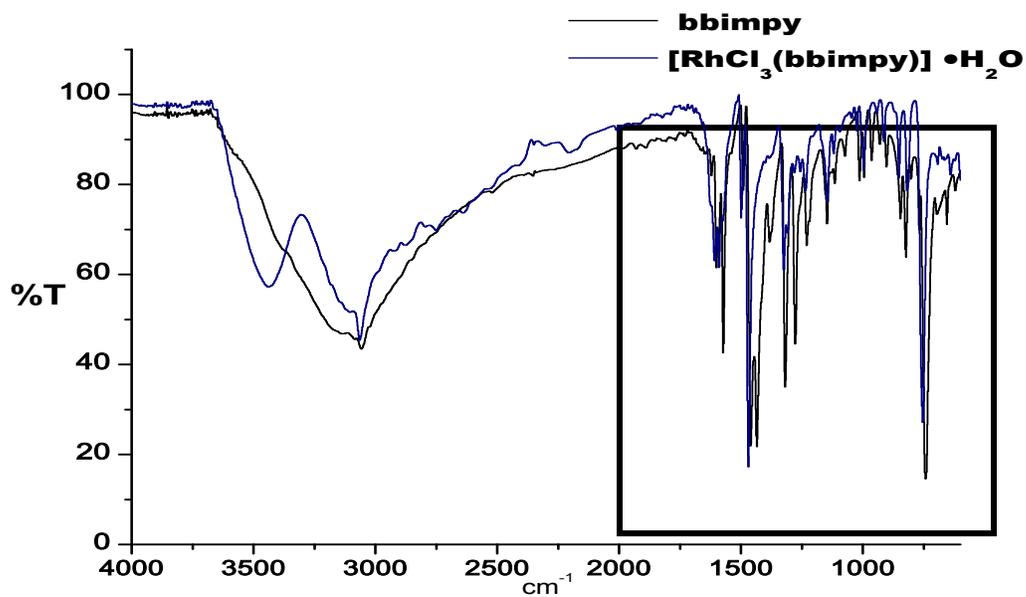


Fig. 6.1.1.5. Espectros de IR del ligante bbimpy y  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

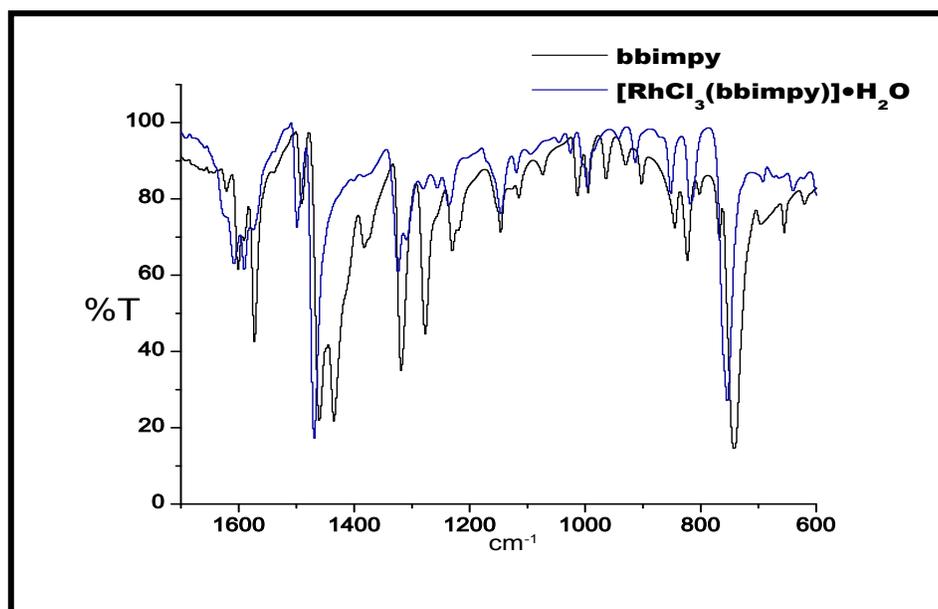


Fig. 6.1.1.5. Espectros de IR ampliado de 1700 a 600  $\text{cm}^{-1}$  del ligante bbimpy y  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

La banda de vibración de  $\nu(\text{N-H})$  en los espectros de los compuestos de coordinación de  $\text{Rh}^{\text{III}}$  indica que NH está presente en el compuesto de coordinación sintetizado.

Las bandas asignadas a las vibraciones  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$  y  $\delta_i(\text{N-H})$ ,  $\delta_i(\text{C=C})$  que corresponden al grupo bencimidazol en los espectros de IR de los compuestos de coordinación se encuentran desplazadas con respecto a la posición de la vibración en el espectro del ligante libre (tabla 6.1.1). Las vibraciones observadas en los espectros de IR de los compuestos de coordinación (tabla 6.1.1) indican que los ligantes: bbimpy, 2pb y 4tb se coordinan por medio del nitrógeno imidazólico, ya que se observa un desplazamiento a mayor energía en los compuestos de coordinación  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con respecto al ligante libre. En el espectro del compuesto de coordinación  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  las bandas asignadas a las vibraciones  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$  y  $\delta_i(\text{N-H})$ ,  $\delta_i(\text{C=C})$  en  $3063\text{ cm}^{-1}$ ,  $1607,158\text{ cm}^{-1}$  y  $1497,1468\text{ cm}^{-1}$  se desplazan a mayor energía con respecto al bbimpy libre, pues éstas se observan en el ligante bbimpy en  $3056\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600, 1571\text{ cm}^{-1}$  y  $1460, 1433\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas asignadas a las vibraciones  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$  y  $\delta_i(\text{N-H})$ ,  $\delta_i(\text{C=C})$  en  $3044\text{ cm}^{-1}$ ,  $1610,1578\text{ cm}^{-1}$  y  $1454\text{ cm}^{-1}$  en el ligante 4tb, se desplazan a mayor energía en el compuesto  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , estas señales se observan en  $3071\text{ cm}^{-1}$ ,  $1621,1591\text{ cm}^{-1}$  y  $1461\text{ cm}^{-1}$ . Por último en el compuesto  $[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  la banda de vibración que corresponde a  $\nu(\text{N-H})$  se desplaza a menor energía con respecto al 2pb libre; observando la banda en  $3028\text{ cm}^{-1}$  y  $3056\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Para las bandas de vibraciones  $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$  y  $\delta_i(\text{N-H})$ ,  $\delta_i(\text{C=C})$  para  $[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; se encuentran en  $1609, 1591\text{ cm}^{-1}$  y  $1458, 1401\text{ cm}^{-1}$ ; mientras que en el 2pb libre se observan en  $1594, 1567\text{ cm}^{-1}$  y  $1442,1401\text{ cm}^{-1}$ ; lo cual indica, desplazamientos de las bandas de vibraciones a mayor energía en el compuesto de coordinación antes mencionado.

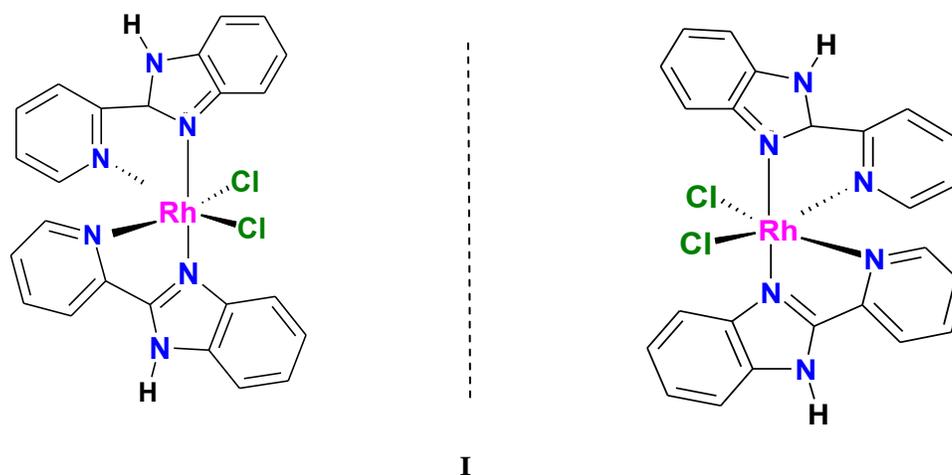
En el caso de los compuestos  $[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  con los ligantes 2pb y bbimpy, el ligante se coordina además a través del nitrógeno piridínico. La banda de vibración  $\nu(\text{C=N})$  asociada al anillo de la piridina  $1151\text{ cm}^{-1}$  en el 2pb se desplaza ligeramente a mayor energía  $1153\text{ cm}^{-1}$  en el compuesto  $[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . En el espectro del bbimpy libre se observa una banda intensa en  $1317\text{ cm}^{-1}$  asociada a la vibración  $\nu(\text{C=N})$  del anillo piridínico, se

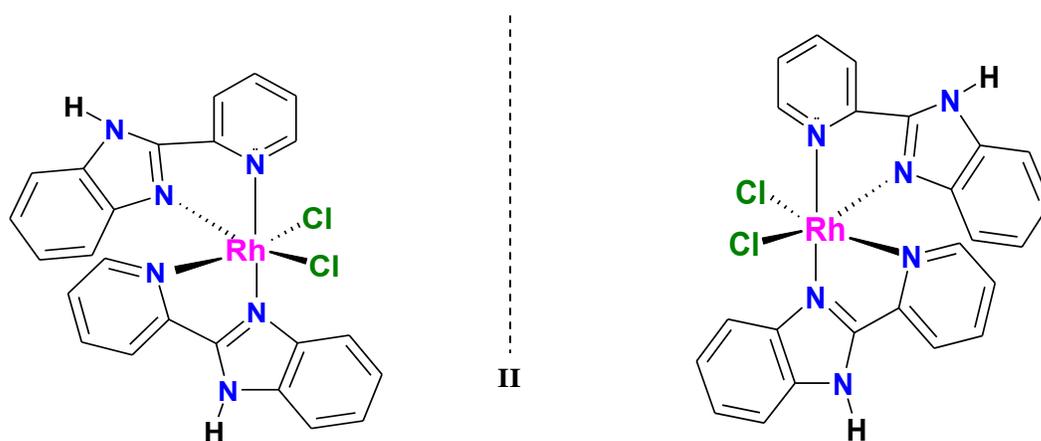
desplaza a mayor energía en el compuesto  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y se ve dobleteada la señal después de la quelatación<sup>40</sup> en  $1308$  y  $1323\text{ cm}^{-1}$ .

En el espectro del 4tb libre se observa una banda intensa en  $1405\text{ cm}^{-1}$  asociada a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  correspondiente al anillo tiazolil que al coordinarse se desplaza a mayor energía en  $1433\text{ cm}^{-1}$  en el compuesto  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Estos desplazamientos de las bandas de vibración características de cada ligante son indicativos del enlace existente entre el ion  $\text{Rh}^{\text{III}}$  y los nitrógenos donadores de electrones de los ligantes<sup>1, 3, 40</sup>.

El espectro de Infrarrojo lejano, muestra para los compuestos  $[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  una banda doble en el intervalo de  $300\text{ cm}^{-1}$  a  $320\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración **cis**  $\nu\text{Cl-Rh-Cl}$ <sup>41</sup>. Los isómeros geométricos de tipo **cis** con sus respectivos enantiómeros que pueden existir en este tipo de compuestos  $[\text{M}(\text{AB})_2\text{X}_2]$  se muestran en la figura 6.1.1.4<sup>42</sup>.



Fig. 6.1.1.4. Isómeros geométricos *cis*.

### 6.1.2. Caracterización espectroscópica UV-Vis de los compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup>

Los espectros de absorción de los compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup> se obtuvieron tanto en estado sólido, mediante la técnica de reflectancia difusa como en disolución utilizando DMSO.

En los espectros electrónicos en disolución, no siempre se observan las transiciones d-d porque a veces quedan enmascaradas bajo transiciones electrónicas del ligante o bandas de transferencia de carga. En las Fig.6.1.2.1, 6.1.2.2 y 6.1.2.3, se muestran los espectros electrónicos en disolución para los compuestos de coordinación.

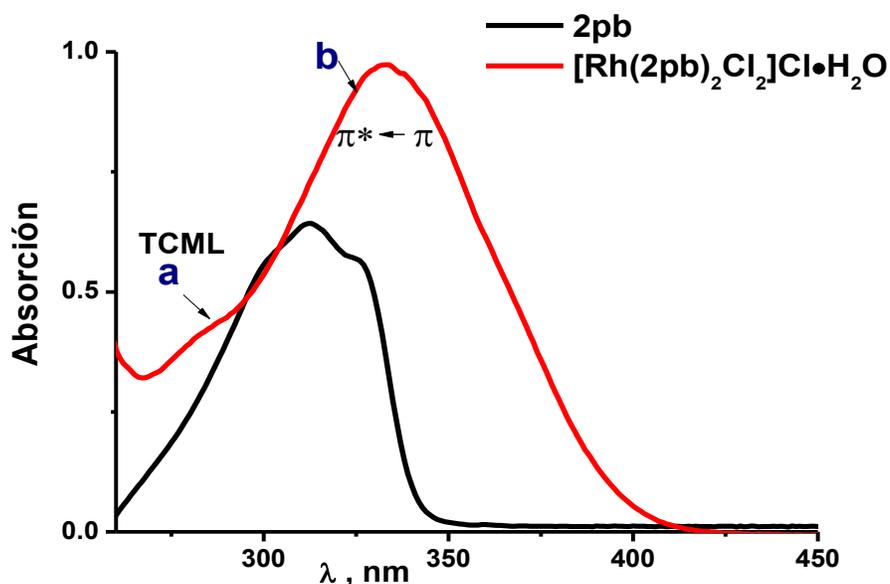


Fig. 6.1.2.1. Espectros electrónicos de  $[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  en DMSO ( $5.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) y el ligante 2pb ( $4.46 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) en DMSO. (a) y (b) corresponden a las transiciones  $\text{M}\leftarrow\text{L}$  y  $\pi^* \leftarrow \pi$  que se observan en  $[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

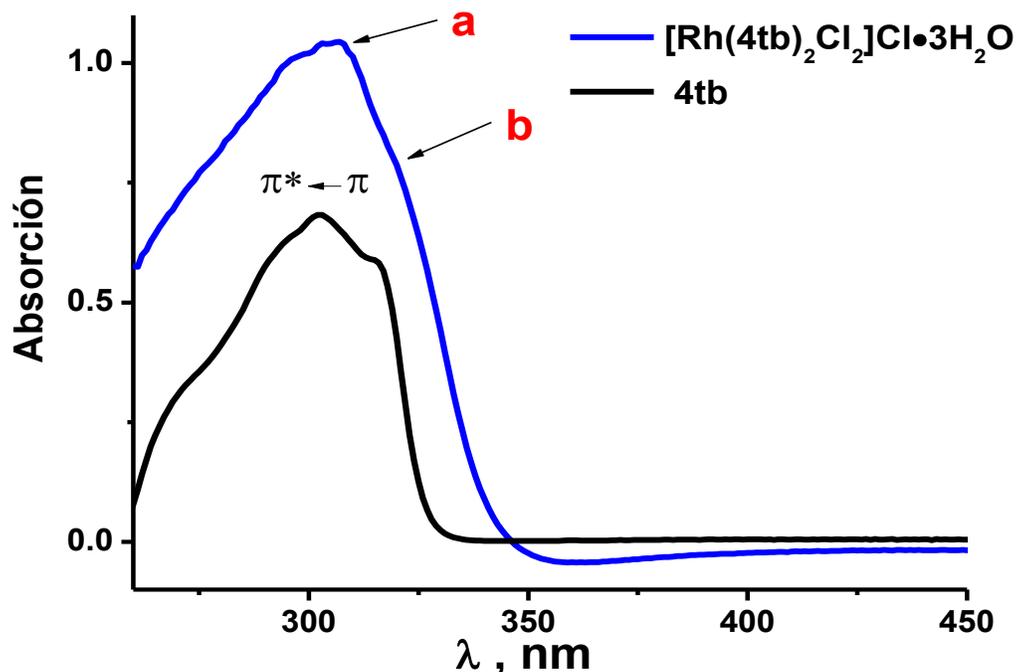
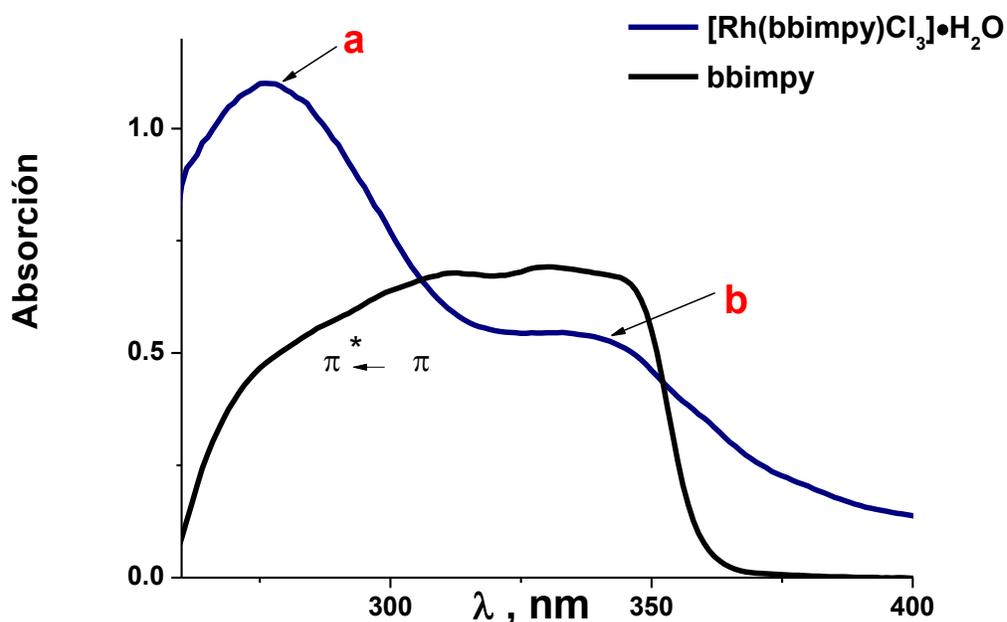


Fig. 6.1.2.2. Espectros electrónicos de  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en DMSO ( $1.79 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) y el ligante 4tb ( $4.33 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) en DMSO. (a) y (b) corresponden a las transiciones  $\pi^* \leftarrow \pi$  que se observan en  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$



**Fig. 6.1.2.3. Espectros electrónicos de  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  en DMSO ( $4.64 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) y el ligante  $\text{bbimpy}$  ( $4.11 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) en DMSO. (a) y (b) corresponden a las transiciones  $\pi^* \leftarrow \pi$  que se observan en  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$**

La configuración electrónica del  $\text{Rh}^{\text{III}}$  es  $d^6$ ; con geometría octaédrica de bajo espín; existen dos transiciones permitidas por espín:  $\nu_1: {}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$  y  $\nu_2: {}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ <sup>43</sup>. Las bandas de absorción en los espectros de  $\text{Rh}^{\text{III}}$  con ligantes  $\text{NH}_3$ , etilendiamina, y  $\alpha$ -diminas aparecen en un intervalo de 357 a 406 nm para  $\nu_1$  y de 255 a 295 nm para  $\nu_2$ <sup>43, 44, 45</sup>.

En los espectros obtenidos de los compuestos de  $\text{Rh}^{\text{III}}$  puede observarse la presencia de bandas de absorción que van desde 250 a 400 nm (figuras 6.1.2.1, 6.1.2.2 y 6.1.2.3); para la asignación de las bandas de absorción se determinó el coeficiente de **extinción molar ( $\epsilon$ )** utilizando la **ecuación de Lambert y Beer ( $A=l[c]\epsilon$ )** y se comparó con el espectro del ligante.

Se observa en el espectro del compuesto  $[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , dos bandas, **a** y **b**; la banda **a** es asignada a transferencia de carga del metal al ligante (TCML). En la literatura se ha informado que para compuestos de coordinación de  $\text{Rh}^{\text{III}}$  con ligantes N- heterocíclicos las bandas de absorción referentes a TCML tienen un

$\epsilon = 5000$  a  $10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ <sup>46</sup>; mientras que la banda **b** corresponde a transiciones en el ligante de tipo  $\pi^* \leftarrow \pi$ .

Adicionalmente, los espectros de los compuestos  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  presentan unas bandas de absorción **a** y **b** asignadas a transiciones  $\pi^* \leftarrow \pi$  en el ligante y donde pueden estar ocultas las transiciones  $d \leftarrow d$  de los compuestos de coordinación. Esto se corrobora al comparar los espectros de absorción de los compuestos de coordinación;  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ , con el espectro de absorción del ligante. También se ha informado en la literatura que los espectros de absorción de compuestos de coordinación de  $\text{Rh}^{\text{III}}$  que contienen ligante N-heterocíclicos; muestran que las bandas de absorción de transiciones en el ligante de tipo  $\pi^* \leftarrow \pi$  suelen ser muy intensas, y que enmascaran las transiciones  $d \leftarrow d$  que son menos intensas<sup>43, 44, 46</sup>. A continuación se presentan las asignaciones propuestas de los espectros de los complejos de  $\text{Rh}^{\text{III}}$  con ligantes derivados del bencimidazol, tabla 7.1.2.

**Tabla 6.1.2. Asignación bandas de absorción de los compuestos de  $\text{Rh}^{\text{III}}$  en DMSO**

$\lambda_{\text{max}} \text{ (nm)}, (\epsilon \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}))$		
Compuestos de $\text{Rh}^{\text{III}}$	a	b
$[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ [1.85 x 10 <sup>-5</sup> M]	282(7735) TCML	332(18415) $\pi^* \leftarrow \pi$
$[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [1.79x 10 <sup>-5</sup> M]	306(58100) $\pi^* \leftarrow \pi$	319(44692) $\pi^* \leftarrow \pi$
$[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ [4.64 x 10 <sup>-5</sup> M]	276(23706) $\pi^* \leftarrow \pi$	340(11422) $\pi^* \leftarrow \pi$

### 6.1.3. Caracterización por conductividad eléctrica de los compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup>

Se midió la conductividad eléctrica para determinar el tipo de electrolito en los compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup>.

La conductividad eléctrica de los compuestos  $\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; se midió en DMF en una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M.

En la tabla 6.1.3 se presenta la conductividad de los compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup>.

**Tabla. 6.1.3. Conductividades eléctricas de los compuestos de coordinación de Rh<sup>III</sup> en DMF**

Compuesto de coordinación	Tipo de electrolito	Conductividad ( $\mu\text{S}$ )
$[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	1:1	66.3
$[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:1	73.5
$[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	-----	-----

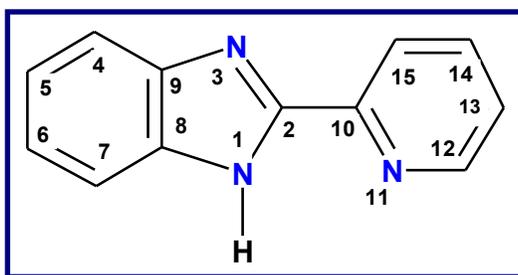
Los resultados anteriores (tabla 6.1.3.) sirven como apoyo en la propuesta de los compuestos de coordinación con Rh<sup>III</sup> que tienen sus respectivos cloruros iónicos.

### 6.1.4.1. Caracterización por técnicas de RMN de los compuestos de Rh<sup>III</sup>

Se realizaron experimentos de RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, así como de resonancia bidimensional COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H y HETCOR<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C para la elucidación de las estructuras de los compuestos sintetizados.

#### 6.1.4.1. RMN del compuesto [RhCl<sub>2</sub>(2pb)<sub>2</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O

La estructura, así como su numeración se presenta en la figura 6.1.4.



**Figura 6.1.4. Estructura y numeración del 2pb**

Este ligante presenta un sistema AA'BB' característico del grupo bencimidazol y un sistema ABCD correspondiente a la piridina. La caracterización por técnicas de RMN del ligante 2pb se encuentra informado en la literatura <sup>3,4</sup>.

En los espectros de RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C del compuesto [RhCl<sub>2</sub>(2pb)<sub>2</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O se observa un gran número de señales múltiples. El número total de señales RMN <sup>1</sup>H es de 17 y en RMN <sup>13</sup>C de 24 señales. Por el análisis cuidadoso de los espectros de RMN unidimensional y bidimensional, se encuentra que por cada molécula de ligante hay ocho señales para <sup>1</sup>H y 12 señales de <sup>13</sup>C, por lo que tratándose de un compuesto bisquelato, nos indica que las moléculas de ligante coordinados al ion metálico Rh<sup>III</sup> no son equivalentes magnéticamente.

El compuesto de coordinación contiene 2 moléculas de 2pb coordinadas al  $Rh^{III}$ , las moléculas serán denominadas como **A** y **A'**.

Para la asignación de las señales de protón y carbono se recurrió a la RMN bidimensional, COSY  $^1H$ - $^1H$  y HETCOR  $^1H$ - $^{13}C$ . Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) asignados a cada protón y carbono, se presentan en las tablas 6.1.4.1 y 6.1.4.2.

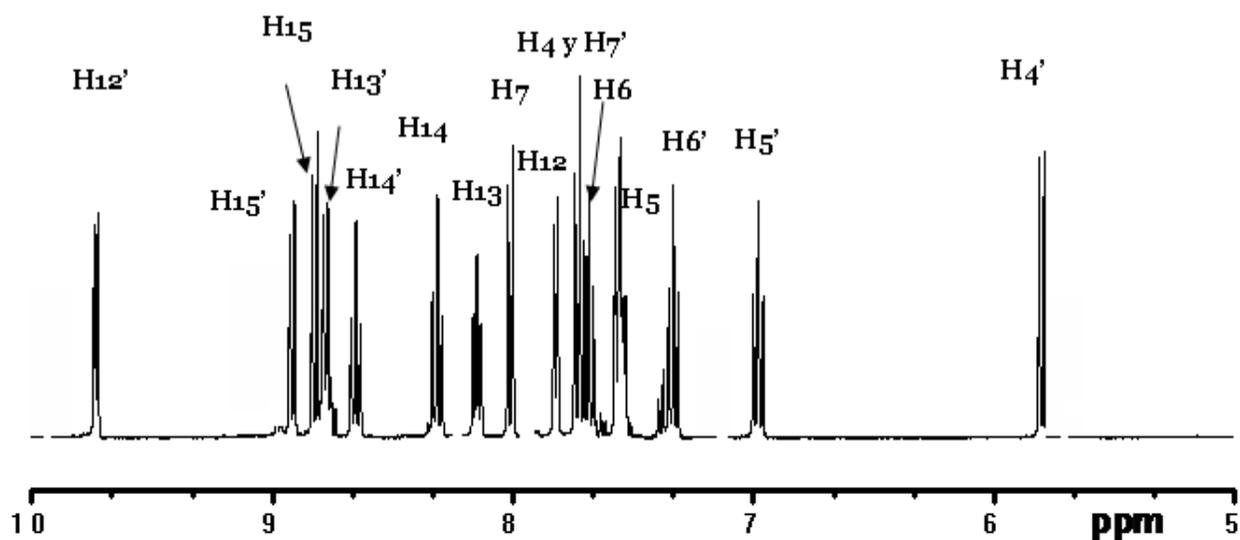


Fig. 6.1.4.1. Espectro de RMN  $^1H$  del compuesto  $[RhCl_2(2pb)_2]Cl \cdot H_2O$  en  $DMSO-d_6$

**Tabla 6.1.4.1. Desplazamientos químicos (ppm) en RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{RhCl}_2(\text{2pb})_2] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$**

Desplazamientos Químicos (ppm)									
	H1	H4	H5	H6	H7	H12	H13	H14	H15
<b>2pb</b>	<b>12.6</b>	<b>7.73</b>	<b>7.27</b>	<b>7.23</b>	<b>7.64</b>	<b>8.66</b>	<b>7.46</b>	<b>7.97</b>	<b>8.41</b>
<b><math>[\text{RhCl}_2(\text{2pb})_2] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>16.1</b>	<b>5.80'</b>	<b>6.98'</b>	<b>7.33'</b>	<b>7.73'</b>	<b>9.72'</b>	<b>8.31'</b>	<b>8.72'</b>	<b>8.85'</b>
		<b>7.73</b>	<b>7.55</b>	<b>7.69</b>	<b>8.01</b>	<b>7.82</b>	<b>8.79</b>	<b>8.31</b>	<b>8.82</b>

**Nota: Los desplazamientos de A' están marcados con una '.**

Se observan señales anchas de protones ácidos no asignables correspondientes al grupo imidazol. En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN se observó un desplazamiento a mayor frecuencia en la señal del protón ácido unido directamente al nitrógeno imidazólico que pasa de 12.96 ppm a 16.1 ppm, lo cual es congruente con lo obtenido por espectroscopia de IR. Se observa que las señales del grupo bencénico de la molécula del ligante **A'** se desplazan a frecuencias menores con respecto a la molécula del ligante **A**; esto es causado por la proximidad de los protones **H4'**, **H5'**, **H6'** y **H7'** a la densidad electrónica del cloro vecino<sup>1, 30, 40</sup> (tabla 6.1.4.1); siendo los más afectados **H4'** y **H5'** con desplazamientos de 5.80 ppm y 6.98 ppm respectivamente. Cabe mencionar que el protón **H12** del sistema de la piridina de la molécula del ligante **A** coordinado al ion metálico también se ve afectado por la proximidad del protón a la densidad electrónica del cloro vecino, presentando un desplazamiento importante de 7.82 ppm, desplazándose a frecuencias menores con respecto al ligante libre ( $\Delta\delta = -0.84$  ppm) y la molécula del ligante **A'** ( $\Delta\delta = -1.09$  ppm)<sup>1, 30, 40</sup>.

Se observan 8 señales múltiples esperadas para el sistema de la piridina de las moléculas del ligante **A** y **A'**. Las señales más desplazadas a frecuencias mayores en el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , son dos señales dobles que corresponden a los **H12'** y **H15'** en 9.72 ppm y 8.85 ppm respectivamente (tabla 6.1.4.1).

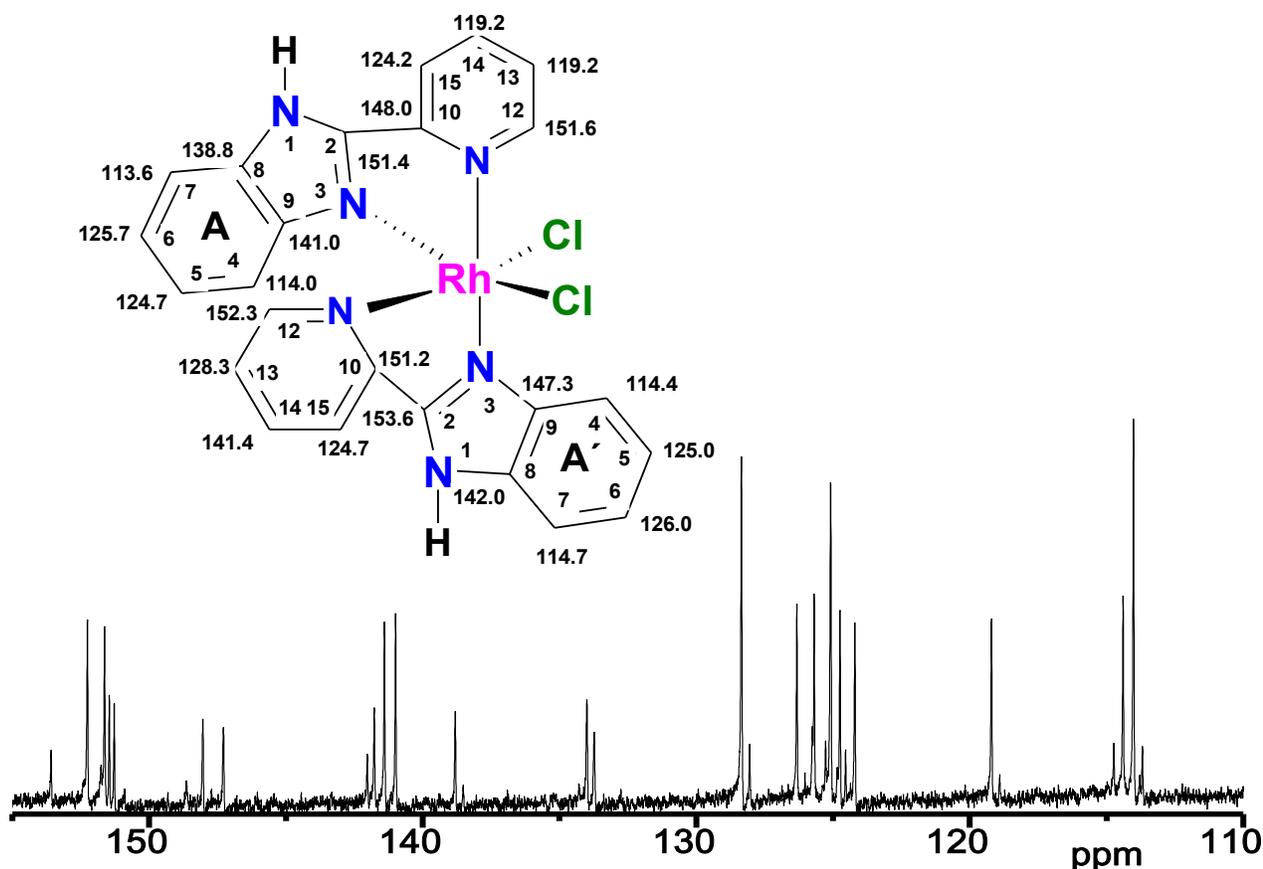


Tabla 6.1.4.2. Desplazamientos químicos (ppm) en RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Desplazamientos Químicos (ppm)												
	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C12	C13	C14	C15
2pb	151.9	112.7	124.1	122.8	120.6	135.6	145.6	150	150.2	125.3	138.0	122.2
$[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	153.6	114.4	125.0	126.0	114.7	142.0	147.3	151.2	152.3	128.3	141.4	124.7
	151.4	114.0	124.7	125.7	113.6	138.8	141.0	148.0	151.6	119.2	124.7	124.2

**Nota:** los primeros desplazamientos corresponden a la molécula del ligante A'

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  se observa que para la molécula del ligante **A** hay una señal doble que corresponde al protón H12 acoplado a H13 con una señal triple en 8.31 ppm, este último se acopla a H14 correspondiente a una señal triple en 8.72 ppm, finalmente se observa una señal doble en 8.85 ppm asignada al protón H15 acoplado con H14 en 8.72 ppm. El AA'BB' del bencimidazólico se resuelve debido a la coordinación y por lo tanto se observan 4 señales por cada molécula de

ligante **A** y **A'**. El espectro de RMN  $^1\text{H}$  muestra que las señales del sistema bencimidazólico de la molécula del ligante **A** está desplazado a frecuencias mayores H4 en 7.73 ppm, H5 en 7.55 ppm, H6 en 7.69 y H7 en 8.01 ppm con respecto al ligante libre y la molécula del ligante **A'**; presentando acoplamiento H4 con H5; correspondiendo una señal doble a H4 y una señal triple a H5. El protón H5 se acopla con H6, presentando una señal triple H6, y este último acoplado con H7 que muestra una doble señal (tabla 6.1.4.1). Aplicando la regla de la multiplicidad se puede deducir que los núcleos de las señales triples se encuentran acoplados con dos hidrógenos y los núcleos de las señales dobles lo están con un hidrógeno.

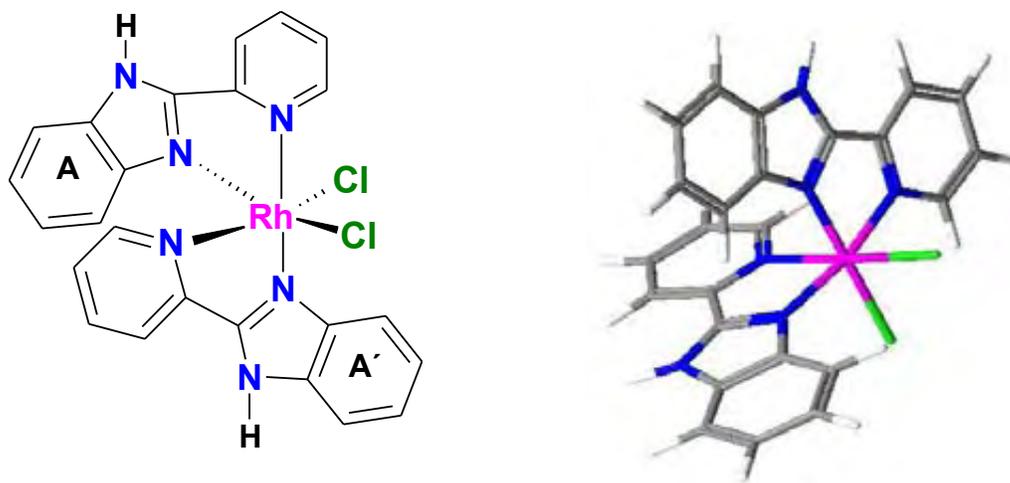
Se asignaron las señales para la molécula **A'** del ligante 2pb, los protones del anillo de la piridina y el anillo bencénico del bencimidazol de manera análoga, considerando sus acoplamientos y la multiplicidad de las señales. Ver tabla 6.1.4.1.

Los desplazamientos en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , indican que la coordinación se llevó a través de los nitrógenos piridínico e imidazólico; ya que los desplazamientos químicos de los carbonos cuaternarios: **C2**, **C2'**, **C9**, **C9'**, **C10**, **C10'**, **C12** y **C12'** unidos a estos átomos de nitrógenos se ven modificados de manera importante con respecto al ligante libre (tabla 6.1.4.2); presentando desplazamientos a mayores frecuencias los carbonos de la molécula del ligante **A'**; **C2'** en 153.9, **C10'** en 151.2 y **C12'** en 152.3 ppm, con respecto a los mostrados en molécula del ligante libre 2pb; 151.9, 150.0 y 150.2 ppm respectivamente. La asignación nuevamente se realiza por medio de resonancia bidimensional HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ . Se observa una señal en 40.2 ppm correspondiente al desplazamiento del DMSO- $d_6$ .

El espectro bidimensional COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (Fig.1) se muestra en el Apéndice B con sus respectivas asignaciones.

A través de los espectros de RMN se concluye que se coordinan 2 moléculas del ligante 2pb magnéticamente diferentes al ion  $\text{Rh}^{\text{III}}$ . La coordinación del ligante 2pb es de forma bidentada por medio de los nitrógenos del anillo del imidazol y el del grupo de la piridina, y dos iones cloro en la esfera de coordinación. Propongo el

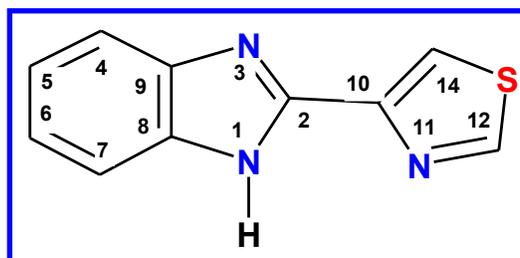
isómero que está totalmente *cis* (Fig.7.1.4.3), de acuerdo con las 16 señales esperadas en RMN  $^1\text{H}$  para este tipo de isómero<sup>30</sup>.



**Fig. 6.1.4.3.** Estructura propuesta del compuesto  $[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

### 6.1.4.2. RMN del compuesto $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

La estructura del ligante 4tb así como su numeración se presentan en la figura 6.1.4.2.1.



**Figura 6.1.4.2.1. Estructura y numeración del ligante 4tb**

En los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  ( Fig. 6.1.4.2.2 y 6.1.4.2.3) del compuesto  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se observan 12 señales en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  y 20 señales en el espectro  $^{13}\text{C}$  que se asignaron por medio de RMN bidimensional,  $^1\text{H}$  COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  y  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HETCOR. Estas técnicas se ocuparon para llevar a cabo una asignación inequívoca de las señales. Se encontró que para cada ligante hay 7 señales de  $^1\text{H}$  y 10 señales en  $^{13}\text{C}$ , por lo que se trata de un compuesto bisquelato, esto nos indica que las moléculas de ligante coordinados al ion metálico  $\text{Rh}^{\text{III}}$  no son magnéticamente equivalentes.

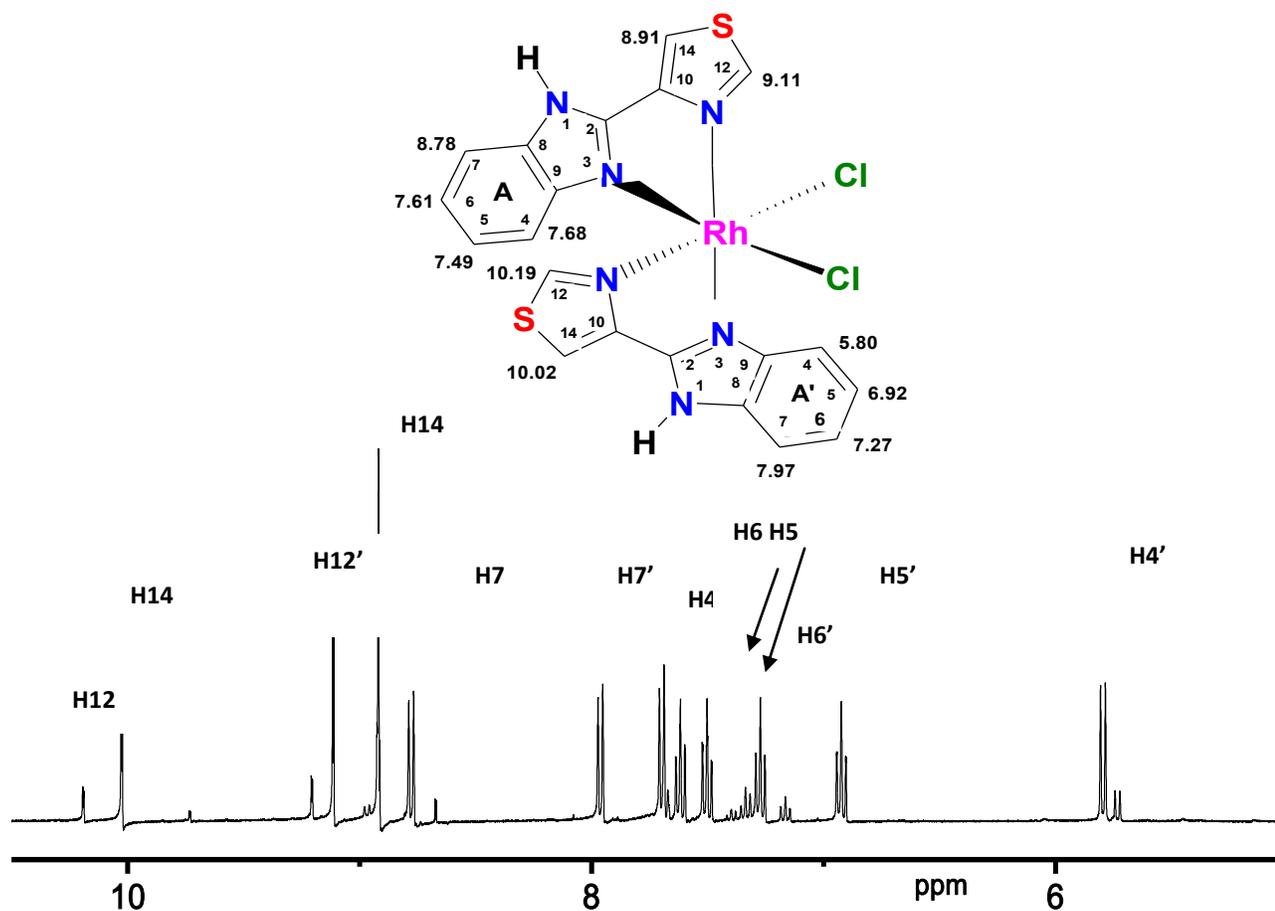


Fig. 6.1.4.2.2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{DMSO}-d_6$

Tabla 6.1.4.2.2 Desplazamientos químicos (ppm) en RMN  $^1\text{H}$  del  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Desplazamientos Químicos (ppm)							
	H1	H4	H5	H6	H7	H12	H14
4tb	12.98	7.64	7.21	7.18	7.51	9.30	8.43
$[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15.35	5.80'	6.92'	7.27'	7.97'	10.19'	10.02'
		7.68	7.49	7.61	8.78	9.11	8.91

Nota: Los desplazamientos de A' están marcados con una '.

El compuesto de coordinación contiene 2 moléculas de 4tb coordinadas al  $Rh^{III}$ , las moléculas serán denominadas como **A** y **A'**. Al comparar los espectros de resonancia del ligante 4tb libre con las señales del compuesto de coordinación  $[RhCl_2(4tb)_2]Cl \cdot 3H_2O$ , se observa que las señales están desplazadas de manera importante con respecto al ligante libre.

Se observan dos señales anchas de protones ácidos correspondientes al  $H_2O$  en 2.94 ppm y 3.20 ppm, debido a que hay moléculas de agua de hidratación en el compuesto de coordinación. En el espectro de RMN  $^1H$  se observó un desplazamiento a mayor frecuencia en la señal del protón ácido unido directamente al nitrógeno imidazólico que pasa de 12.98 ppm a 15.35 ppm en  $[RhCl_2(4tb)_2]Cl \cdot 3H_2O$ . Se observó que los protones más protegidos son los **protones H12' y H14' de la molécula del ligante A'** por lo que están desplazados a mayores frecuencias, 10.19 ppm y 10.02 ppm respectivamente.

Adicionalmente se observa en el espectro que el sistema **AA'BB'** del bencimidazol se resuelve debido a la coordinación (tabla 6.1.4.2.1), presentando una señal doble H4 acoplado con H5 que muestra una señal triple, H5 acoplado con H6 que corresponde a una señal triple, y por último H6 acoplado con H7 que muestra una señal doble (tabla 6.1.4.2.1).

Las señales de los protones del grupo bencénico H4, H5, H6 y H7 no son equivalentes en las moléculas del ligante **A** y **A'** coordinados al metal. Las señales del grupo bencimidazol de la molécula del ligante **A'**, se desplazan a frecuencias **menores H4' en 5.80, H5'6.92, H6' en 7.27 y H7' en 7.97 ppm respectivamente**, esto es causado a la proximidad de estos protones a la densidad electrónica del cloro vecino<sup>1,30,40</sup>. **Siendo los más afectados H4' y H5'**.

Mientras que el protón H12 del grupo tiazolil de la molécula del ligante **A**, se desplaza a frecuencias menores con respecto al ligante libre ( $\Delta\delta = -0.21$  ppm) y la molécula del ligante **A** ( $\Delta\delta = -1.08$  ppm) esto es causado a la proximidad del protón a la densidad electrónica del cloro vecino.

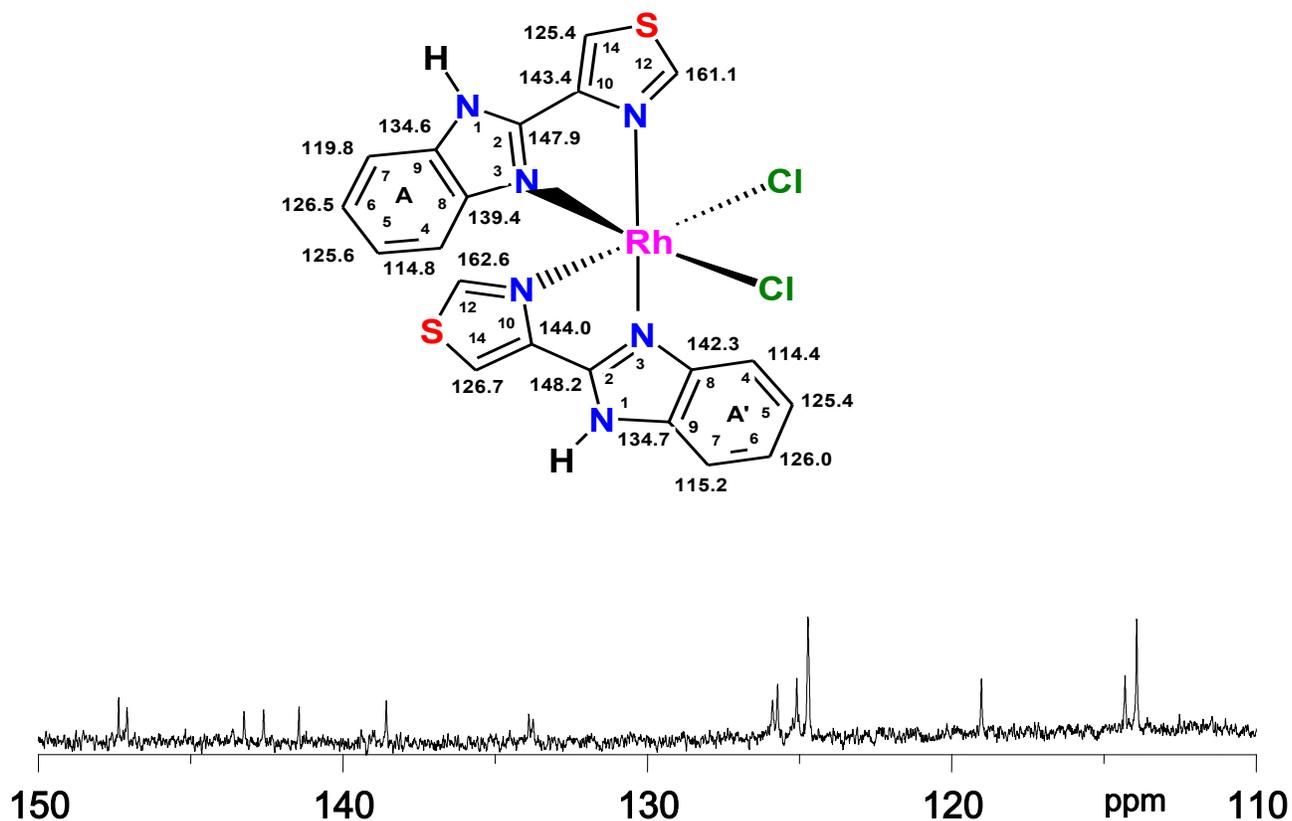


Fig. 6.1.4.2.3. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{DMSO-}d_6$

Tabla 6.1.4.2.3. Desplazamientos químicos (ppm) en RMN  $^{13}\text{C}$  del  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Desplazamientos Químicos (ppm)										
	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C12	C14
4tb	147.1	111.8	122.6	121.8	118.8	143.7	134.3	147.0	155.5	119.4
$[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	148.2'	114.4'	125.4'	126.0'	115.2'	142.3'	134.7'	144.0'	162.6'	126.7'
	147.9	114.8	125.6	126.5	119.8	139.4	134.6	143.4	161.1	125.4

**Nota:** Los desplazamientos de A' están marcados con una '.

El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  muestra 20 señales, agrupadas en 10 grupos diferentes (tabla 6.1.4.2.2). Para cada átomo de carbono de la molécula de 4tb existen 2 señales en el espectro lo que concuerda con dos moléculas de ligante no equivalentes coordinadas al  $\text{Rh}^{\text{III}}$ .

Del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  es evidente el sitio de coordinación del ligante ya que la señales asignadas al C2 y C12, correspondientes a los átomos de carbono unidos a los átomos de nitrógeno imidazólico y piridínico, respectivamente; se desplazan de manera importante a frecuencias mayores para C12 en 162.6, C12' en 161.1, C2' en 148.2 y C2 en 147.9 ppm, los desplazamientos de las señales se muestran en la tabla 6.1.4.2.3.

En el Apéndice B se muestra el espectro bidimensional COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (Fig.2).

Se propone que la estructura de este compuesto  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  corresponde al isómero totalmente *cis* (Fig.6.1.4.2.3), cuya fórmula molecular es  $[\text{M}(\text{AB})_2\text{X}_2]$ , en la que se coordinaron 2 moléculas del ligante 4tb magnéticamente diferentes de forma bidentada y dos iones cloro. Esto se concluye dado que se observan 6 señales diferentes en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  para cada molécula de ligante coordinado al ion metálico  $\text{Rh}^{\text{III}}$ .

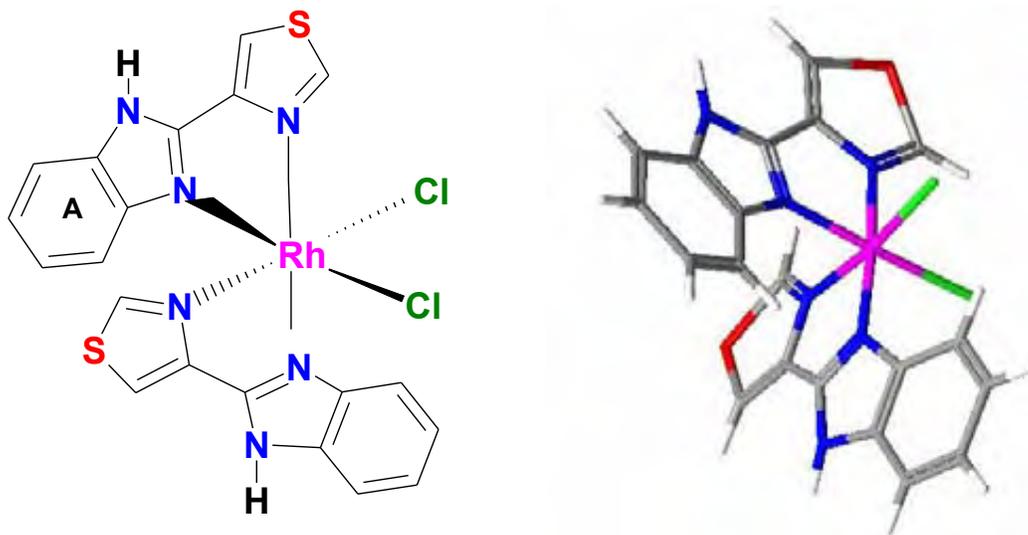


Fig. 6.1.4.2.3. Estructura propuesta del compuesto  $[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

### 6.1.4.3. RMN del compuesto $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

La estructura del ligante bbimpy, así como su numeración, se presentan en la figura 6.1.4.3.1. Esta estructura posee un sistema AB<sub>2</sub> correspondiente a la piridina, así como el sistema AA'BB' característico al grupo bencimidazólico.

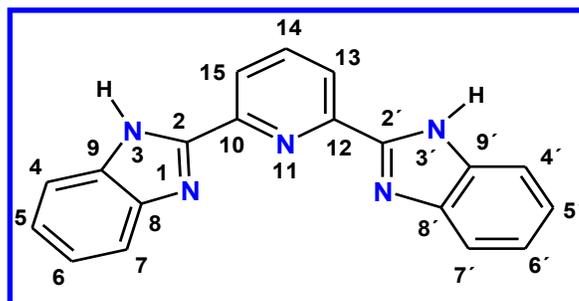


Figura 6.1.4.3.1. Estructura y numeración del ligante bbimpy

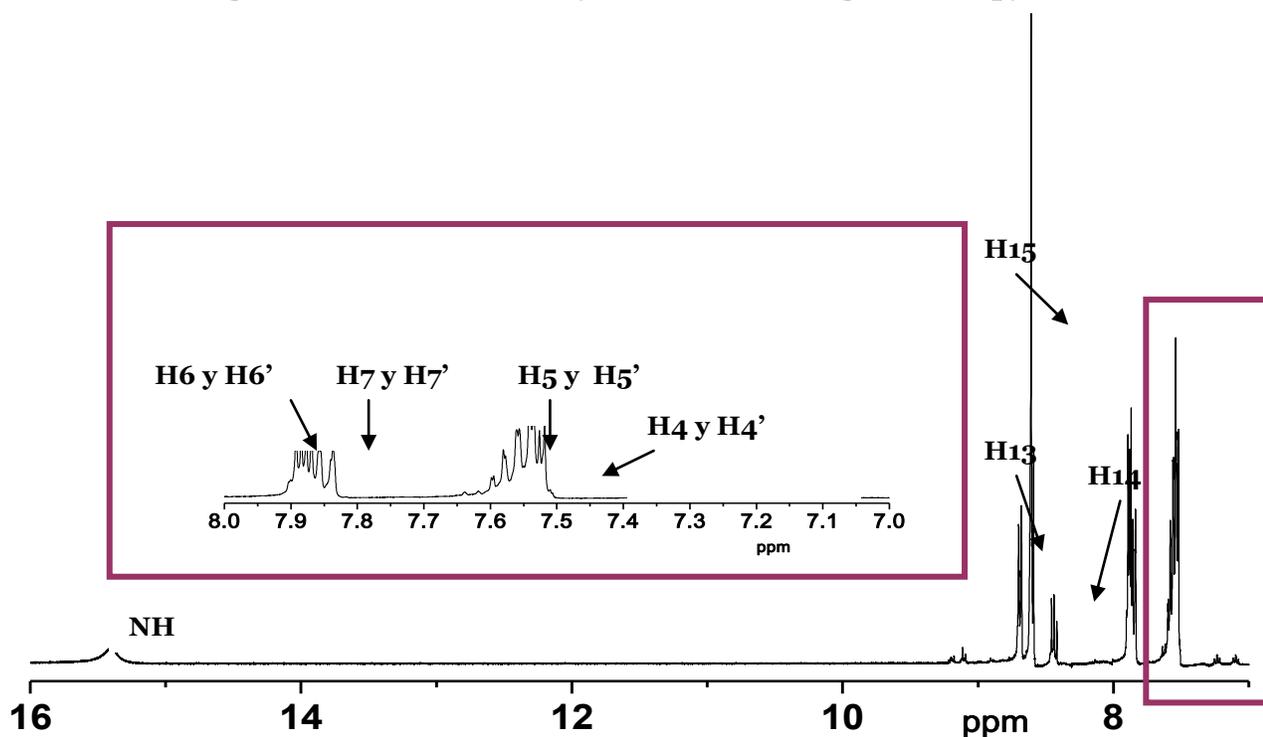


Fig. 7.1.3.3.1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{DMSO-d}_6$

**Tabla 6.1.4.3.2. RMN  $^1\text{H}$  desplazamientos  $\delta$  (ppm) del  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$** 

Desplazamientos Químicos (ppm)								
	NH	H4-H4'	H5 -H5'	H6- H6'	H7-H7'	H13	H14	H15
<b>bbimpy</b>	<b>12.98</b>	<b>7.28</b>	<b>7.75</b>	<b>7.75</b>	<b>7.28</b>	<b>8.33</b>	<b>8.13</b>	<b>8.33</b>
<b><math>[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>15.39</b>	<b>7.57</b>	<b>7.52</b>	<b>7.87</b>	<b>7.84</b>	<b>8.68</b>	<b>8.43</b>	<b>8.60</b>

Debido a los desplazamientos y a que se observa una señal para cada protón y carbono en los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$ ; se concluye que son equivalentes las dos moléculas de bencimidazol que forman parte del ligante bbimpy. La asignación de las señales se realizó por medio de RMN bidimensional HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  y COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ .

Para el compuesto de coordinación  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , en el cual el ligante bbimpy se coordina de forma tridentada, se observan 6 señales en el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . La primera en 15.1 ppm corresponde al protón ácido del grupo imidazol que se desplaza a frecuencias mayores en comparación con el ligante libre 12.98 ppm. Posteriormente se observan 5 señales en la región de 8.8 a 7.5 ppm, de las cuales tres señales corresponden al sistema AB<sub>2</sub> de la piridina, presentando señales dobles; H13 en 8.68 ppm y H15 en 8.60 ppm, estos dos protones H13 y H15 están acoplados con H14 que corresponde a una señal triple en 8.43 ppm. El sistema AA'BB' de los protones del bencimidazol se resuelve debido a la coordinación al metal y por lo tanto se observan 4 señales (Fig. 6.1.4.3.2). Los protones H7 y H7' que corresponden a una señal doble en 7.84 ppm, están acoplados con H6 y H6' correspondientes a una señal triple en 7.87 ppm, estos últimos acoplados con H5 y H5' que muestran una señal triple en 7.57 ppm; finalmente se observa una señal doble en 7.52 ppm de H4 y H4', que están acoplados con H5 y H5'. Esta asignación se realiza por medio del espectro bidimensional COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (Figura 3 Apéndice B).

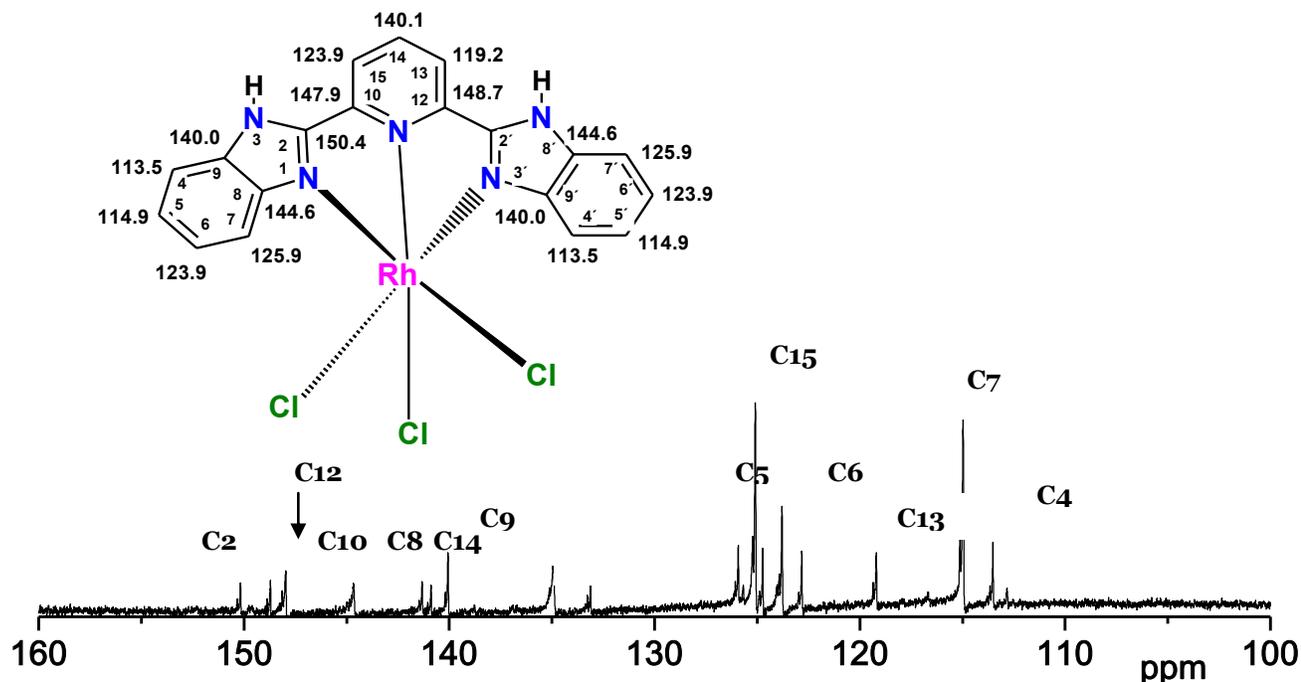


Figura 7.1.3.3.2. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{DMSO-d}_6$

Tabla 7.1.3.3.2. Bandas características en RMN  $^{13}\text{C}$  de  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$   $\text{DMSO-d}_6$

Desplazamientos Químicos (ppm)							
	C2 - C2'	C4 - C4'	C5 - C5'	C6 - C6'	C7 - C7'	C8 - C8'	C9 - C9'
bbimpy	150.0	112.3	122.3	121.6	119.5	144.2	134.5
$[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	150.4	113.5	114.9	123.9	125.9	144.6	140.0

C10 - C10'	C12 - C12'	C13 - C13'	C14 - C14'	C15 - C15'
147.5	150.5	123.8	139.2	123.9
147.9	148.7	119.2	140.1	123.9

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  se observaron las 10 señales esperadas, cinco de ellas corresponden a los carbonos cuaternarios; C2 en 150.2, C10 en 147.9, C12 en 148.7, C8 en 144.6 y C9 en 140.0 ppm. El resto de las señales se trata de carbonos CH; C15

en 122.8, C14 en 141.3, C13 en 119.2, C7 en 125.9, C6 123.9, C5 en 114.9 y C4 en 113.5 ppm. La asignación nuevamente se realiza por medio de resonancia bidimensional HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ . En este compuesto algunos de los desplazamientos de los carbonos unidos a los nitrógenos coordinados al ion metálico están ligeramente desplazados de frecuencias que en el ligante; en el caso de los C2, C8 y C10; se desplazan ligeramente a mayor frecuencia con un  $\Delta\delta=+0.4$  ppm con respecto al ligante libre.

A través de los espectros de RMN se observa que el ligante bbimpy conserva la simetría que poseía en su estado libre, es decir ambos bencimidazoles son equivalentes<sup>1, 40</sup>, debido al plano de simetría que pasa a través del nitrógeno de la piridina. Este tipo de compuestos  $[\text{M}(\text{AB}_2)\text{X}_3]$  presentan isomería geométrica. El número total de isómeros son 2; si los ligantes se coordinan formando un triángulo equilátero en una de las caras se dice que el isómero es facial y se abrevia con el nombre *fac*, ó puede abarcar las tres posiciones en el meridiano de un octaedro, en este caso se nombra el isómero meridional, el nombre se abrevia *mer*<sup>42</sup>. Se propone el isómero *mer* debido a que éste es más estable, dada la planaridad del ligante bbimpy (que es un sistema conjugado), por lo que no puede doblarse. Y es poco probable obtener el isómero *fac*.

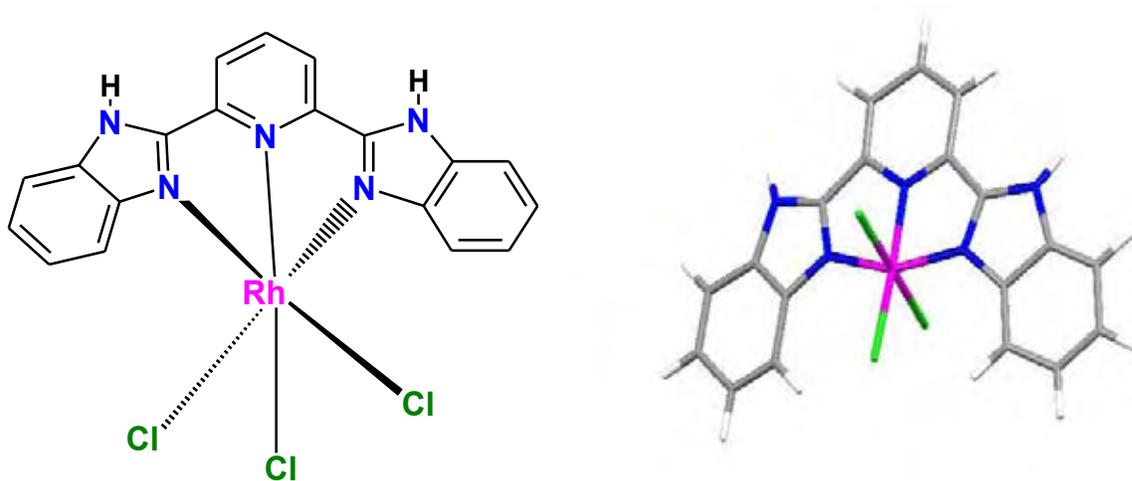


Fig.7.1.3.3.3. Estructura del compuesto  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

## 7. Compuestos de coordinación de rutenio

Se utilizaron como materias primas  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 2-(2'piridil)bencimidazol (2pb), 2-(4-tiazolil)bencimidazol (4tb), 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy), en las relaciones estequiométricas metal-ligante 1:1 (para el ligante bbimpy) y 1:2 y 1:3 (ligantes 2pb y 4tb).

Las reacciones se llevaron a cabo, calentando a reflujo por un periodo de 12, 18 y 24 horas en etanol; hasta encontrar las mejores condiciones reacción. Una vez obtenidos los productos, se filtraban a vacío y se purificaban mediante lavados con etanol frío. Los compuestos de coordinación  $[\text{RuCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  son solubles en agua y etanol.

El compuesto de coordinación  $[\text{Ru}(4\text{tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  es soluble en etanol, DMSO y DMF, e insoluble en agua y acetona.

El compuesto de coordinación de  $[\text{Ru}(4\text{tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  presenta un momento magnético igual a cero y confirma que es un compuesto diamagnético de  $\text{Ru}^{\text{II}}$ , es decir, se trata de un compuesto octaédrico de bajo espín. Para los compuestos de  $[\text{RuCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , al medir la susceptibilidad magnética se encontró que ambos compuestos son paramagnéticos. Se obtuvo un momento magnético de 1.97 MB para el compuesto  $[\text{RuCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y para el compuesto de coordinación  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  el valor de 2.19 MB, lo cual concuerda para compuestos octaédricos de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  47,48,49.

Los compuestos de coordinación se caracterizaron por las mismas técnicas en estado sólido por análisis elemental, susceptibilidad magnética a temperatura ambiente, espectroscopia IR, espectroscopia electrónica por la técnica de reflectancia difusa, en disolución se caracterizaron por conductividad eléctrica y UV-Visible.

El compuesto diamagnético  $[\text{Ru}(4\text{tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se caracterizó por RMN unidimensional, RMN bidimensionales y por difracción de rayos-X en

monocristal; para los compuestos de coordinación paramagnéticos se ocupó la técnica de RPE en estado sólido a temperatura ambiente y en disolución a 77K.

Los análisis elementales, rendimiento y las fórmulas propuestas para cada compuesto de coordinación de Ru se presentan en la tabla 7.2

**Tabla 7.2. Análisis elemental de los compuestos obtenidos de Ru**

Compuesto	Color	Análisis Elemental				Rendimiento (%)
		(Experimental/ (Calculado) %)				
		C	N	H	S	
<b>[Ru(4tb)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O</b>	Amarillo mostaza	43.42 (43.91)	15.20 (15.17)	3.28 (3.29)	11.57 (11.64)	<b>55</b>
<b>[RuCl<sub>2</sub>(2pb)<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O</b>	Café	45.49 (45.80)	13.27 (12.63)	3.47 (3.73)		<b>56.10</b>
<b>[RuCl<sub>3</sub>(bbimpy)]·H<sub>2</sub>O</b>	Café	42.59 (43.71)	13.06 (13.24)	2.79 (3.04)		<b>73.13</b>

## 7.1. Caracterización espectroscópica IR de los compuestos de coordinación de rutenio

**Tabla 7.1.1. Bandas características de IR de los compuestos de coordinación de Ru con sus respectivos ligantes**

Compuesto	I.R.			
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$	$\delta_o(\text{N-H})$	$\delta_o(\text{C-H})$
<b>4tb</b>	3044	1610, 1578	1454	740
<b>[Ru(4tb)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O</b>	3029	1606, 1543	1453, 1443	742
<b>2pb</b>	3056	1594, 1567	1442, 1401	744
<b>[RuCl<sub>2</sub>(2pb)<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O</b>	3026	1608, 1594	1474, 1458	760
<b>bbimpy</b>	3056	1600, 1571	1460, 1433	741
<b>[RuCl<sub>3</sub>(bbimpy)]·H<sub>2</sub>O</b>	3050	1607, 1591	1464, 1447	754

En las figuras 7.1.1, 7.1.3 y 7.1.5 se muestran los espectros de IR de los compuestos de coordinación de, [Ru(4tb)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, [RuCl<sub>2</sub>(2pb)<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O y [RuCl<sub>3</sub>(bbimpy)]·H<sub>2</sub>O y sus ligantes correspondientes.

En los espectros de los compuestos de rutenio se observa un desplazamiento análogo a los compuestos de rodio, de las bandas en los espectros IR con respecto al espectro del ligante libre, lo cual nos indica la coordinación de los ligantes bencimidazólicos con el ion metálico.

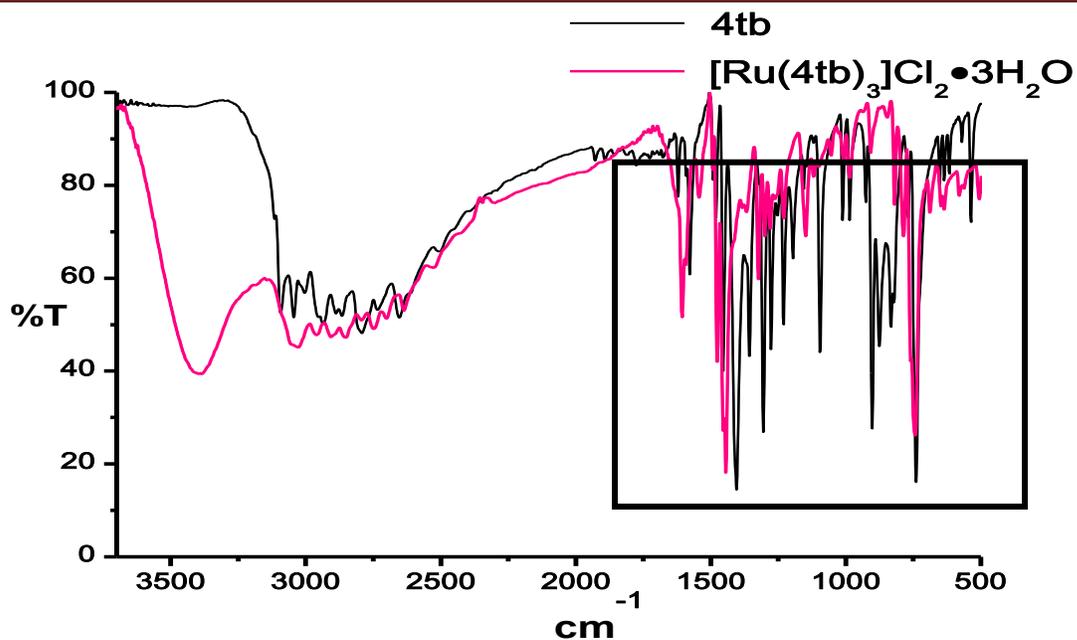


Fig. 7.1.1 Espectros de IR del ligante 4tb y  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

La zona en el recuadro ha sido ampliada, y se observa con más detalle las bandas a menor energía.

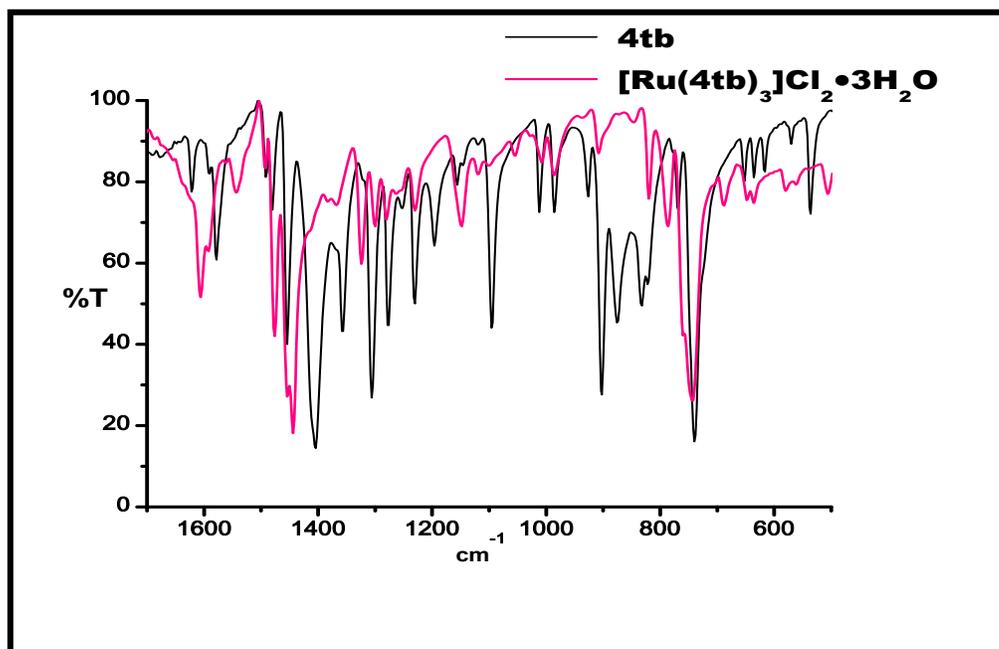


Fig. 7.1.2 Espectros de IR ampliado de 1700 a 600  $\text{cm}^{-1}$  del ligante 4tb y  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

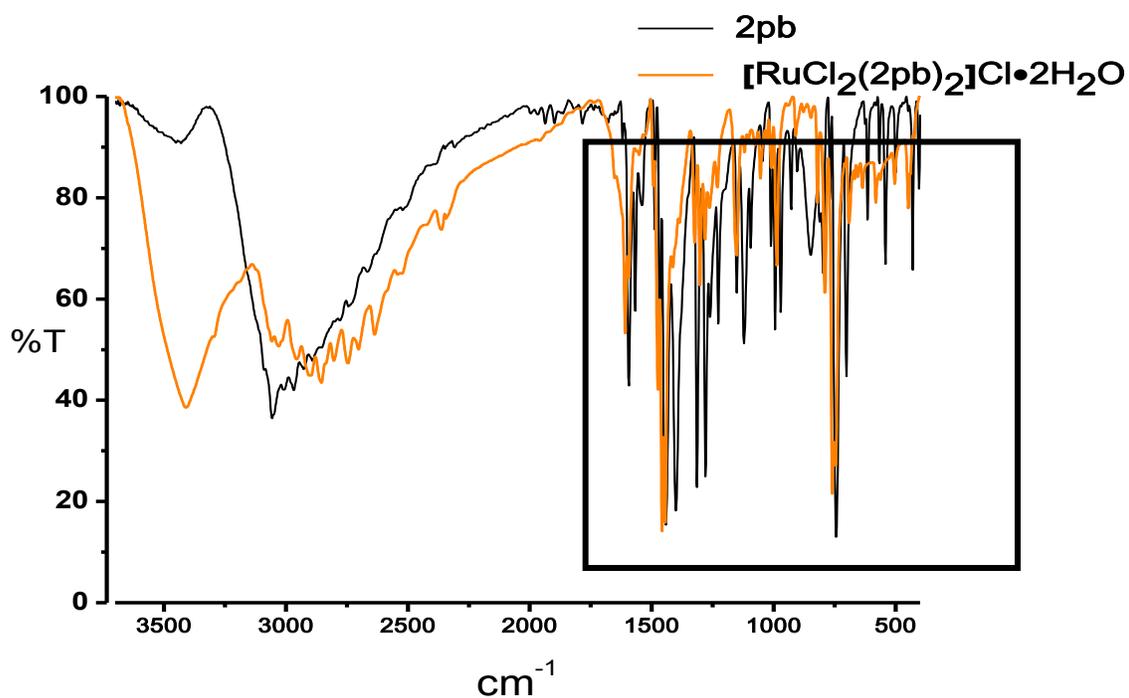


Fig. 7.1.3. Espectros de IR del ligante 2pb y  $[\text{RuCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

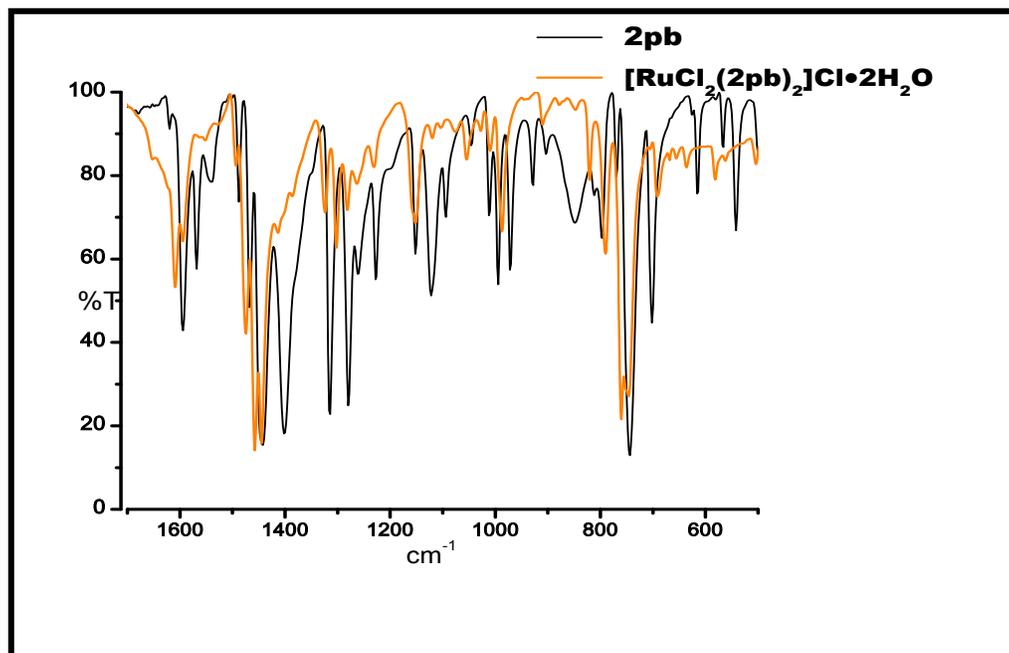


Fig. 7.1.3. Espectros de IR ampliado de 1700 a 600  $\text{cm}^{-1}$  del ligante 2pb y  $[\text{RuCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

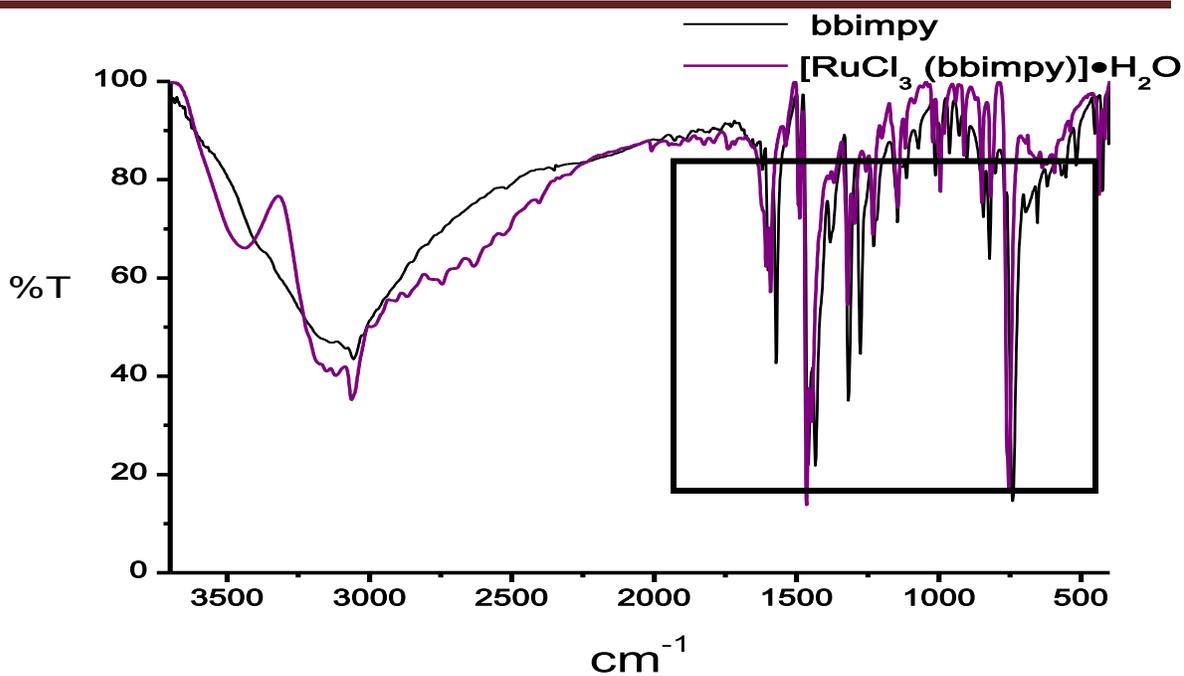


Fig. 7.1.5. Espectros de IR del ligante **bbimpy** y  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

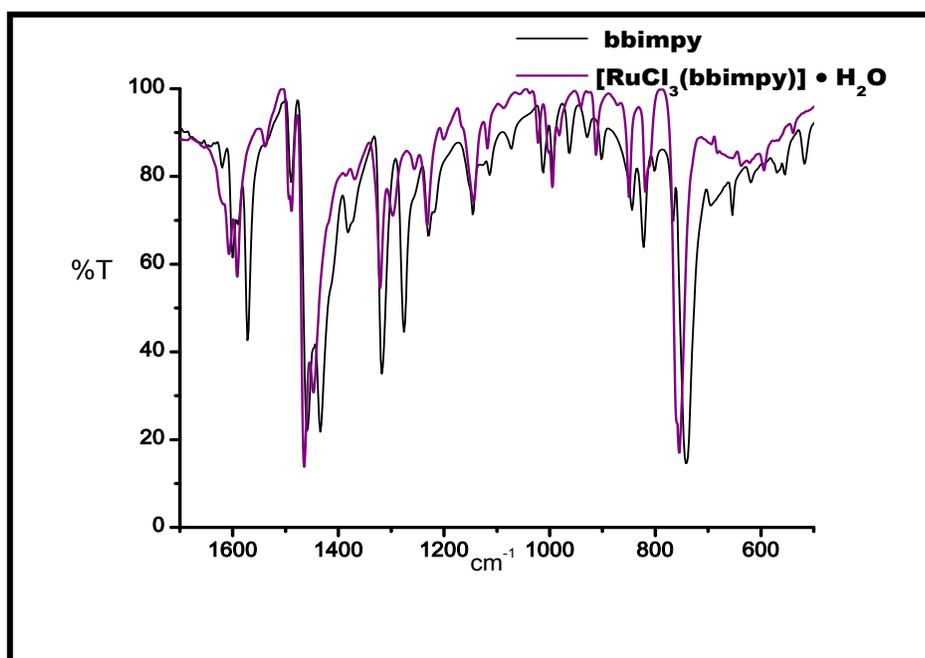


Fig. 7.1.5. Espectros de IR ampliado de 1700 a 600  $\text{cm}^{-1}$  del ligante **bbimpy** y  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Las principales vibraciones observadas para los ligantes bencimidazólicos son las que corresponden a las vibraciones  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$ ;  $\delta_o(\text{N-H})$   $\delta_o(\text{C-H})$  del anillo bencimidazólico fuera del plano. En la Tabla 7.1.1 se muestran las bandas más importantes para los compuestos de coordinación obtenidos.

**La banda de vibración de  $\nu(\text{N-H})$**  en los espectros de los compuestos de coordinación de rutenio indica que el NH está presente en los compuestos de coordinación sintetizados.

En todos los espectros de IR de los compuestos de coordinación de rutenio se observan las bandas de vibraciones correspondientes a  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$  y  $\delta_i(\text{N-H})$ ,  $\delta_i(\text{C=C})$  desplazadas de energía con respecto a la posición del espectro del ligante libre (tabla 7.1.1). Las vibraciones observadas en los espectros de IR de los compuestos de coordinación (tabla 7.1.1.), indican que todos los ligantes: bbimpy, 2pb y 4tb se coordinan por medio del nitrógeno imidazólico. La **banda de vibración  $\nu(\text{N-H})$** , se desplaza a menor energía en todos los compuestos de coordinación de rutenio:  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en  $3029 \text{ cm}^{-1}$ ;  $[\text{RuCl}_2(\text{2pb})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en  $3026 \text{ cm}^{-1}$ ; y  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  en  $3050 \text{ cm}^{-1}$ , con respecto al ligante libre, pues éstas se observan en  $3044 \text{ cm}^{-1}$  para el 4tb;  $3056 \text{ cm}^{-1}$  para el 2pb y en  $3056 \text{ cm}^{-1}$  para el bbimpy. En el compuesto de coordinación  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  las **bandas asignadas a las vibraciones  $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$  y  $\delta_i(\text{N-H})$ ,  $\delta_i(\text{C=C})$**   $1607, 1591 \text{ cm}^{-1}$  y  $1464, 1447 \text{ cm}^{-1}$ , se desplazan a mayor energía con respecto al ligante bbimpy libre, pues éstas se observan en  $1600, 1571 \text{ cm}^{-1}$  y  $1460, 1433 \text{ cm}^{-1}$ . Las **bandas asignadas a las vibraciones  $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$  y  $\delta_i(\text{N-H})$ ,  $\delta_i(\text{C=C})$**   $1594, 1567 \text{ cm}^{-1}$  y  $1442, 1401 \text{ cm}^{-1}$  en el 2pb, se desplazan a mayor energía en el compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{2pb})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pues éstas se observan en  $1608, 1594 \text{ cm}^{-1}$  y  $1474, 1458 \text{ cm}^{-1}$ . Las **bandas de las vibraciones  $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$  y  $\delta_i(\text{N-H})$ ,  $\delta_i(\text{C=C})$**  también se desplazan a mayor energía en el compuesto  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , cambiando (en el 4tb)  $1621, 1591 \text{ cm}^{-1}$  y  $1454 \text{ cm}^{-1}$  hasta  $1606, 1543 \text{ cm}^{-1}$  y  $1453, 1443 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

Los compuestos  $[\text{RuCl}_2(\text{2pb})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  con los ligantes 2pb y bbimpy, el ligante se coordinan además a través del nitrógeno piridínico.

La banda de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  asociada al anillo de la piridina que se observa en  $1151\text{ cm}^{-1}$  en el 2pb se desplaza a  $1153\text{ cm}^{-1}$  en el compuesto  $[\text{RuCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . En el espectro del bbimpy se observa una banda intensa en  $1317\text{ cm}^{-1}$  asociada a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del anillo piridínico que se desplaza a menor energía en el compuesto  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y aparece doble después de la quelatación<sup>40</sup> en  $1312$  y  $1333\text{ cm}^{-1}$ . En el compuesto con el ligante 4tb, el ligante se coordina además a través del nitrógeno del grupo tiazolil, la banda de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  asociada al anillo tiazolil, está en  $1427\text{ cm}^{-1}$  y se encuentra desplazada hacia menor energía a  $1470\text{ cm}^{-1}$  en el compuesto  $[\text{Ru}(4\text{tb})_3]\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

### **7.1.2. Caracterización espectroscópica UV- Vis de los compuestos de coordinación de rutenio**

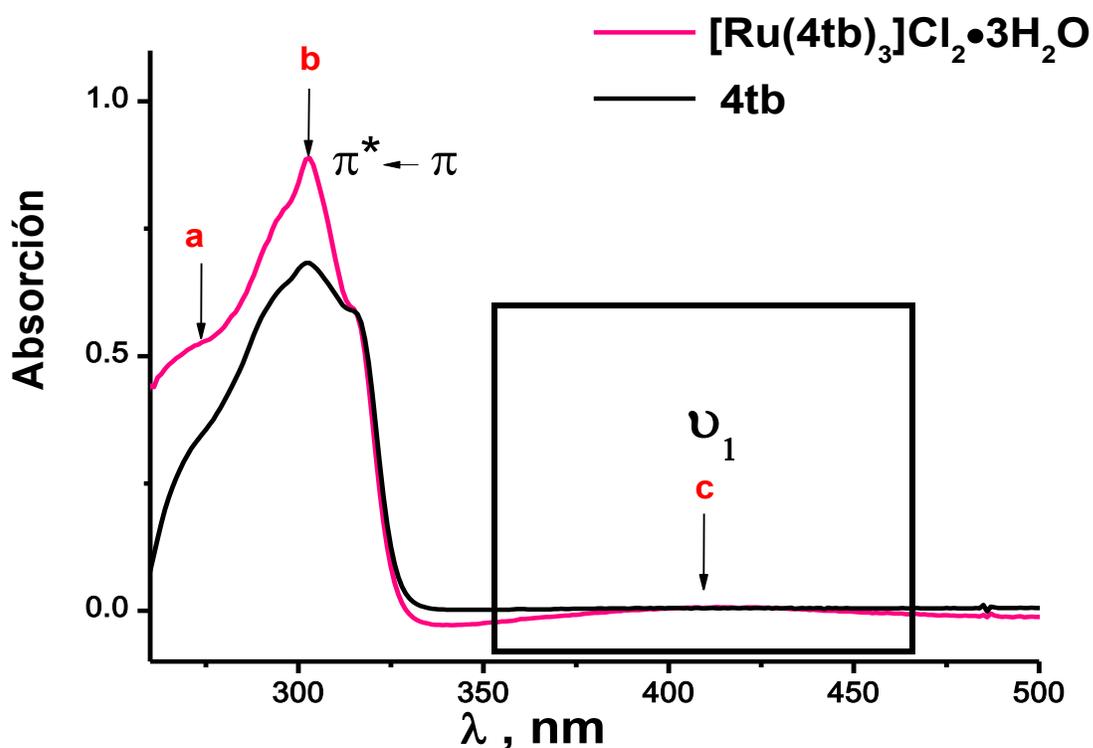
A continuación se muestra el estudio de espectroscopia electrónica que se llevó a cabo con los compuestos de rutenio.

Con objeto de explicar los espectros electrónicos obtenidos para los compuestos sintetizados en este trabajo, se caracterizaron por medio de la técnica de reflectancia difusa y por UV- Visible en disolución utilizando DMSO. Los espectros electrónicos en estado sólido (reflectancia difusa) presentan una banda ancha difícil de asignar.

Con la técnica UV-Visible en disolución las bandas de absorción son más finas. En las Fig.7.1.2.1, 7.1.2.3, 7.1.2.4, se muestran los espectros en disolución para los compuestos de coordinación.

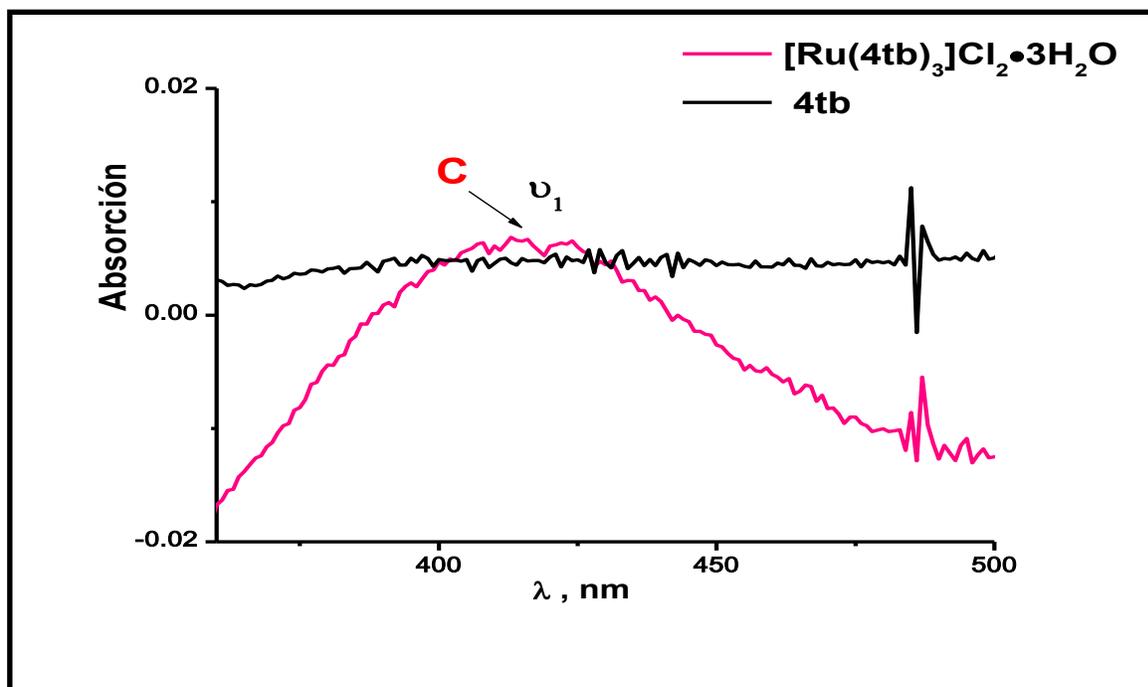
El espectro electrónico en disolución para el ligante 4tb y el respectivo compuesto  $\text{Ru}^{\text{II}}$  se muestran en la Fig. 7.1.2.1.

La configuración electrónica del Ru<sup>II</sup> es d<sup>6</sup>; con geometría octaédrica de bajo espín; sólo existen dos transiciones permitidas por espín:  $\nu_1: {}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$  y  $\nu_2: {}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ <sup>43</sup>. Las bandas de absorción en los espectros de Ru<sup>II</sup> con ligantes NH<sub>3</sub>, etilendiamina, y  $\alpha$ -diminas aparecen en un intervalo de 370 nm a 400 nm para  $\nu_1$  y de 294 nm a 301 nm para  $\nu_2$ <sup>43</sup>.



**Fig. 7.1.2.1** Espectros electrónicos de  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en DMSO ( $9.62 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) y el ligante  $\text{4tb}$  ( $4.33 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) en DMSO. Las bandas de absorción **a** y **b** corresponden a transiciones  $\pi^* \leftarrow \pi$

La zona en el recuadro ha sido ampliada, y se observa con más detalle la banda a menor energía.



**Fig. 7.1.2.2 Ampliación de 370 a 500 nm del espectro electrónicos de  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en DMSO ( $9.62 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) y el ligante 4tb ( $4.33 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) en DMSO. La banda de absorción **c** corresponde a la transición  $\nu_1$ .**

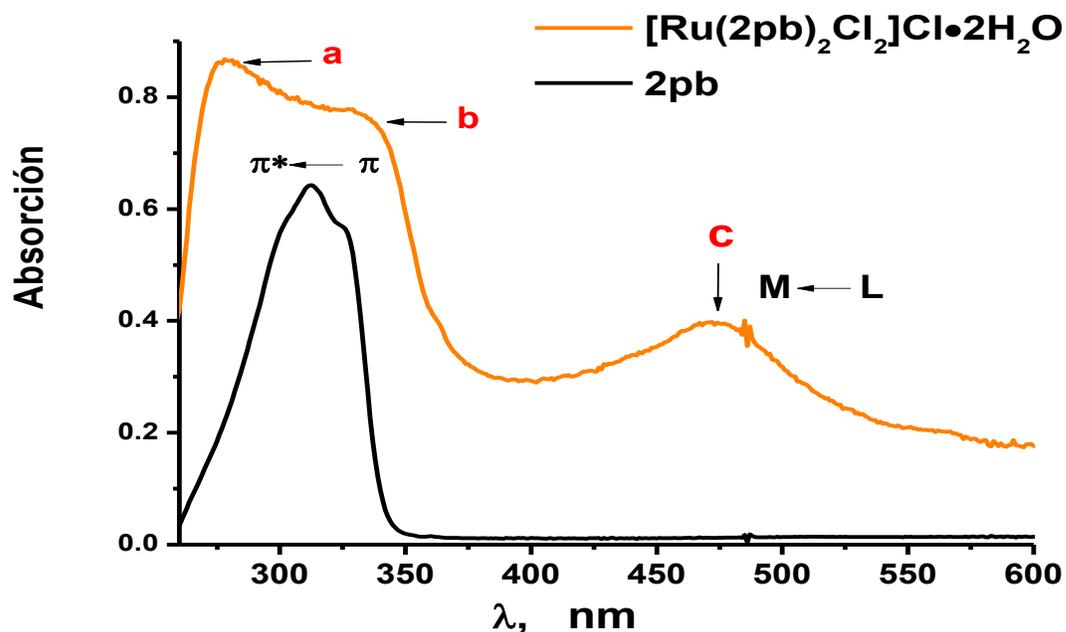
Para la asignación de las bandas de absorción que aparecen en el espectro se determinó el coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) utilizando la ecuación de Lambert y Beer ( $A=l[c]\epsilon$ ). Se observa en el espectro electrónico en disolución del compuesto  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , que existen dos bandas de absorción de alta energía, **a**=269 nm y **b**= 303 nm, asignadas a transiciones en el ligante del tipo  $\pi^* \leftarrow \pi$ , de acuerdo con lo informado en la literatura y por comparación con el espectro del ligante<sup>40,43</sup>. Otra banda de absorción de baja energía, **c** =418 nm, asignada a la transición  $d \leftarrow d$  correspondiente a  $\nu_1: {}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ , de acuerdo con lo informado en la literatura para compuestos de coordinación de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  y ligantes N-heterocíclicos, en donde las transiciones  $d \leftarrow d$  se presentan en el espectro de absorción, en 400 a 500 nm y con un  $\epsilon= 95$  a  $200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ <sup>43</sup>. Las transferencias de carga TCLM y TCML no se observan debido a que se enmascaran con las

transiciones  $\pi^* \leftarrow \pi$  en el ligante<sup>40</sup>. A continuación se presentan las asignaciones propuestas del espectro del compuesto de Ru<sup>II</sup> con el ligante 4tb, tabla 7.1.2.1

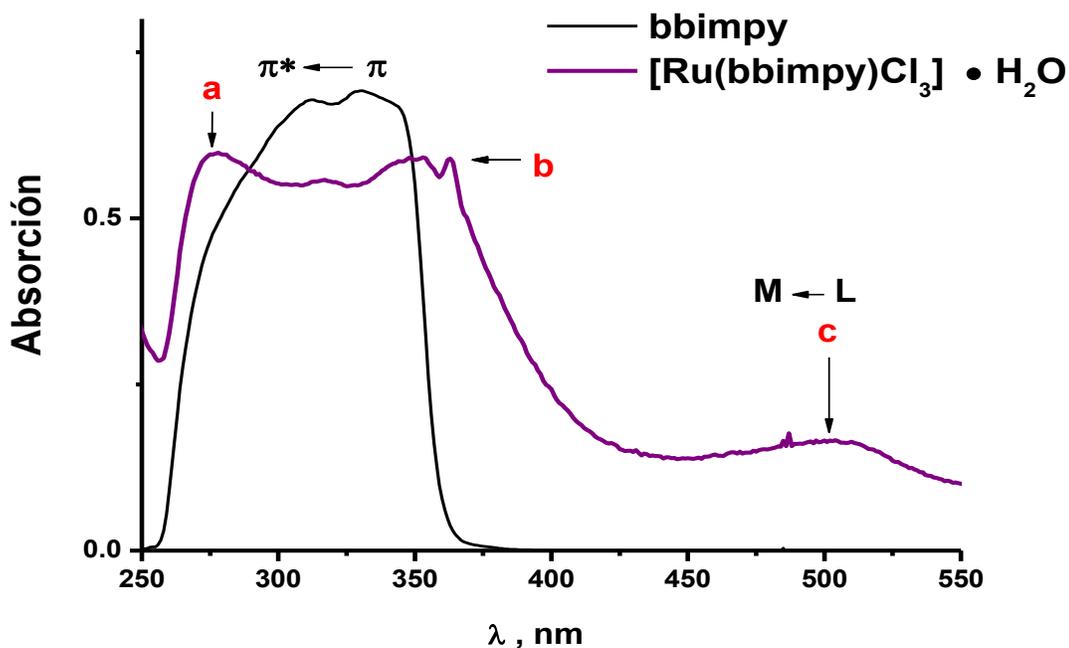
**Tabla 7.1.2.1. Asignación de bandas de absorción del compuesto de Ru<sup>II</sup> en DMSO**

$\lambda_{\max}$ (nm), ( $\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ))			
Compuesto	a	b	c
[Ru(4tb) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	269 (5301)	303 (9231)	408 (103)
[9.62 x 10 <sup>-5</sup> M]	$\pi^* \leftarrow \pi$	$\pi^* \leftarrow \pi$	d←d

En la Fig.7.1.2.3 y Fig. 7.1.2.4 se muestran los espectros electrónicos en disolución del ligante 2pb y bbimpy con su respectivo compuesto de Ru<sup>III</sup>.



**Fig.7.1.2.3. Espectros electrónicos de [RuCl<sub>2</sub>(2pb)<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O en DMSO (3.36 x 10<sup>-5</sup> M) y el ligante 4tb (4.11 x 10<sup>-5</sup> M) en DMSO. Las bandas de absorción a y b corresponden a transiciones  $\pi^* \leftarrow \pi$ , y c corresponde a una transferencia de carga de ligante a metal.**



**Fig. 7.1.2.4. Espectros electrónicos de  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  en DMSO ( $6.66 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) y el ligante  $\text{bbimpy}$  ( $4.33 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) en DMSO. Las bandas de absorción **a** y **b** corresponden a transiciones  $\pi^* \leftarrow \pi$ , y **c** corresponde a una transferencia de carga de ligante a metal.**

La configuración electrónica del  $\text{Ru}^{\text{III}}$  es  $d^5$ ; con geometría octaédrica de bajo espín; sólo existe una transición permitida por espín:  $\nu_1: {}^2\text{A}_{2g}, {}^2\text{T}_{1g} \leftarrow {}^2\text{T}_{2g}$ <sup>45</sup>. La banda de absorción en los espectros de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  con ligantes  $\text{NH}_3$ , etilendiamina, y  $\alpha$ -diminas se observa en el intervalo de 294 a 400 nm asociada a  $\nu_1$ <sup>46</sup>. También se ha informado en la literatura que hay dos bandas de absorción en el intervalo 265 a 272 nm y 334 a 424 nm correspondientes a transiciones electrónicas de ligantes que contienen  $\alpha$ -diminas, por último otra banda de absorción en el intervalo de 540 nm a 604 nm que corresponde a TCLM<sup>46</sup>.

Las bandas de absorción **a** y **b** en los espectros  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{RuCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que se encuentran a mayor energía en el espectro electrónico **a**= 275 nm, **b**= 356 nm, **a**=277 nm y **b**= 333 nm respectivamente se asignan a transiciones  $\pi^* \leftarrow \pi$  en el ligante, de acuerdo con lo informado en literatura<sup>43</sup> y por comparación con el espectro del ligante. La banda de absorción **c**

que se encuentra a menor energía en ambos compuestos, 474 nm en  $[\text{RuCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 506 nm en  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  se asigna a una transferencia de carga del ligante al metal<sup>39,43</sup>. A continuación se presentan las asignaciones propuestas de los espectros de los complejos de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  con el ligante 4tb y bbimpy, tabla 7.1.2.

**Tabla 7.1.2.1. Asignación de bandas de absorción de los compuestos de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  en DMSO**

$\lambda_{\text{max}}$ (nm), ( $\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ))			
Compuesto	a	b	c
$[\text{RuCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3.36 x 10 <sup>-5</sup> M]	277 (2578) $\pi^* \leftarrow \pi$	333 (2345) $\pi^* \leftarrow \pi$	474 (1181) $\text{M} \leftarrow \text{L}(\pi^*)$
$[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [6.66 x 10 <sup>-5</sup> M]	275(8940) $\pi^* \leftarrow \pi$	356 (8796) $\pi^* \leftarrow \pi$	506 (2115) $\text{M} \leftarrow \text{L}(\pi^*)$

### 7.1.3. Caracterización por conductividad eléctrica de los compuestos de coordinación de rutenio

Se midió la conductividad eléctrica para determinar el tipo de electrolito que se presenta en los compuestos de coordinación de rutenio.

La medición de la conductividad eléctrica en los compuestos  $[\text{Ru}(4\text{tb})_3]\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{RuCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; se llevó a cabo en DMF, en disoluciones de concentración  $1 \times 10^{-3}$  M.

En la tabla 7.1.3 se presenta la conductividad de los compuestos de coordinación de rutenio.

**Tabla. 7.1.3. Conductividades eléctricas de los compuestos de coordinación de rutenio en DMF.**

Compuesto de coordinación	Tipo de electrolito	Conductividad ( $\mu\text{S}$ )
$[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:2	140
$[\text{RuCl}_2(\text{2pb})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:1	69
$[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	-----	-----

Los resultados anteriores (tabla 7.1.3.) indican que los primeros compuestos son iónicos, mientras que  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  es neutro.

## 7.2. Caracterización por técnica de RPE de los compuestos del $[\text{RuCl}_2(\text{2pb})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Se obtuvieron los espectros de resonancia paramagnética electrónica en estado sólido a temperatura ambiente y en disolución den DMSO a 77 K.

### 7.2.1. Compuesto $[\text{RuCl}_2(\text{2pb})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En la Fig. 7.2.1 se muestra el espectro de RPE en estado sólido a temperatura ambiente, y en la Fig. 7.2.1.1 se muestra el espectro en disolución en DMSO a 77 K del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{2pb})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; que corresponden a espectros típicos de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  de bajo espín mostrando un espectro axial cuyos valores son:  $g_{\perp} = 2.4$  y de  $g_{\parallel} = 1.77$  <sup>48,49,50</sup>. Debido al gran tamaño y aromaticidad del ligante las señales están bien definidas en el espectro en disolución (Fig. 7.2.1.1), ya que mantienen a los núcleos de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  separados, lo que indica que el ligante evita que haya interacciones entre los núcleos metálicos <sup>47, 48, 49</sup>.

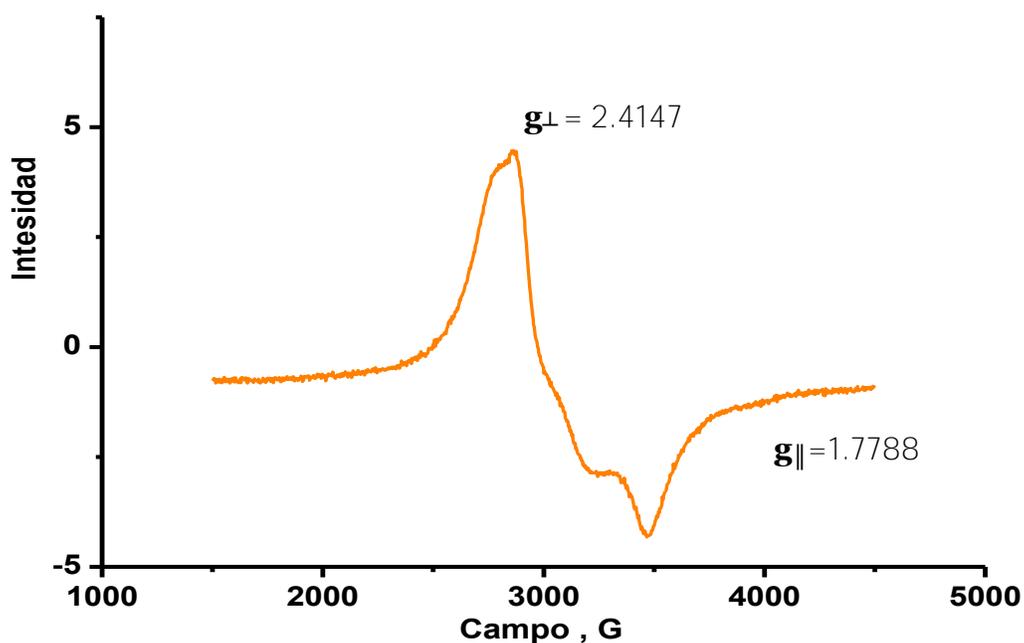
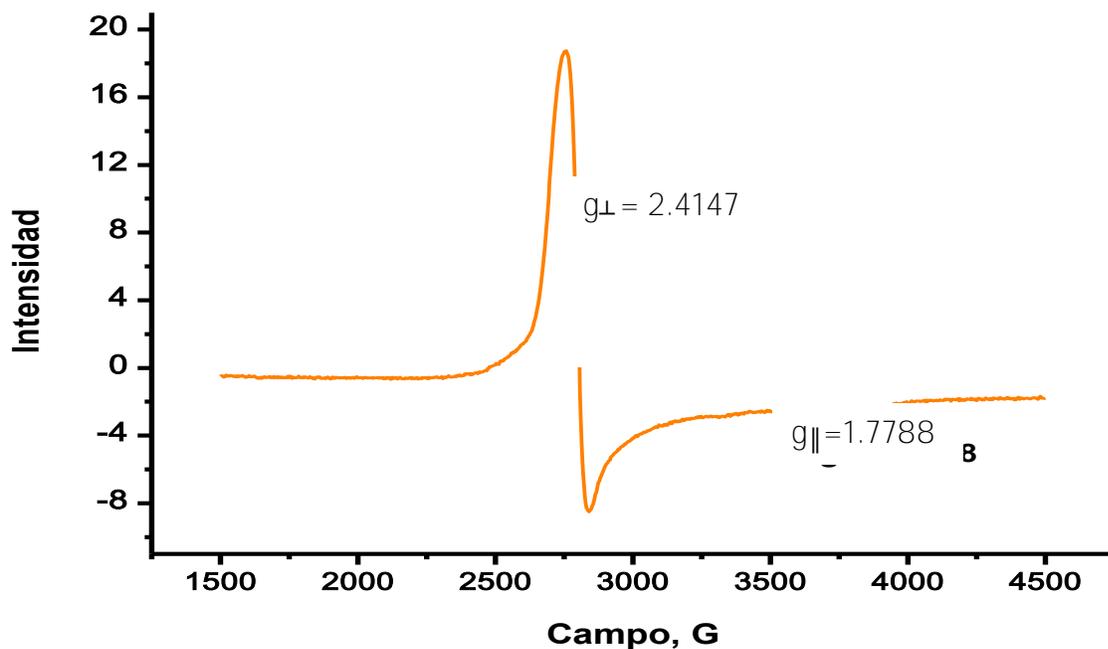
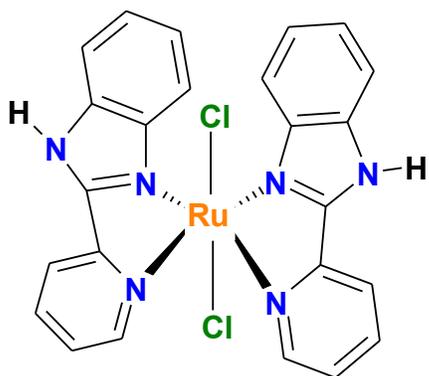


Fig. 7.2.1 Espectro de RPE a temperatura ambiente del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{2pb})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

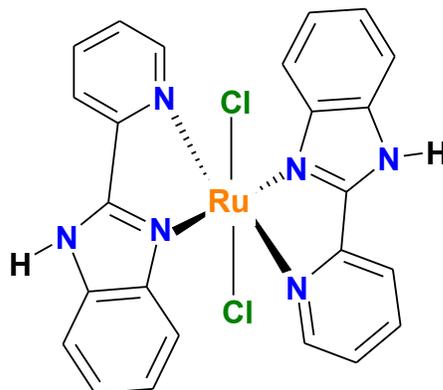


**Fig. 7.2.1.1. Espectro de RPE en DMSO a 77 K del compuesto  $[\text{RuCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

Con base a los resultados anteriores, se propone para el compuesto  $[\text{RuCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  una geometría octaédrica. Se encuentran 2 moléculas del ligante 2pb y dos átomos de cloro coordinados al centro metálico. La carga (3+) del compuesto está neutralizada por un ion cloro fuera de la esfera de coordinación. Este tipo de compuestos  $[\text{M}(\text{AB})_2\text{X}_2]$  presentan isomería geométrica y óptica. El número total de isómeros son 6 incluyendo dos pares de enantiómeros. La nomenclatura *cis* o *trans* se refiere a la disposición alrededor del metal de los átomos donadores<sup>55</sup> (Fig.7.2.1.2).

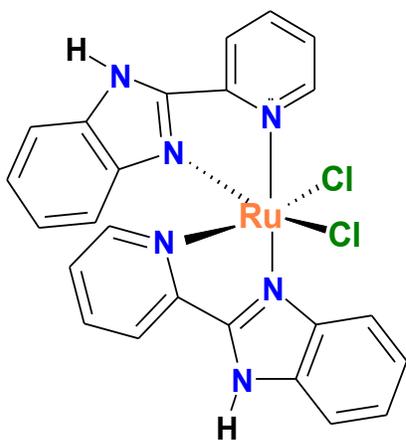


I

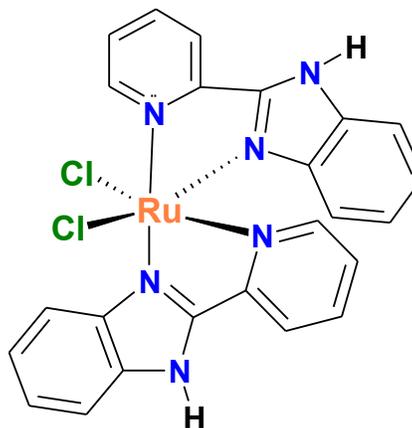


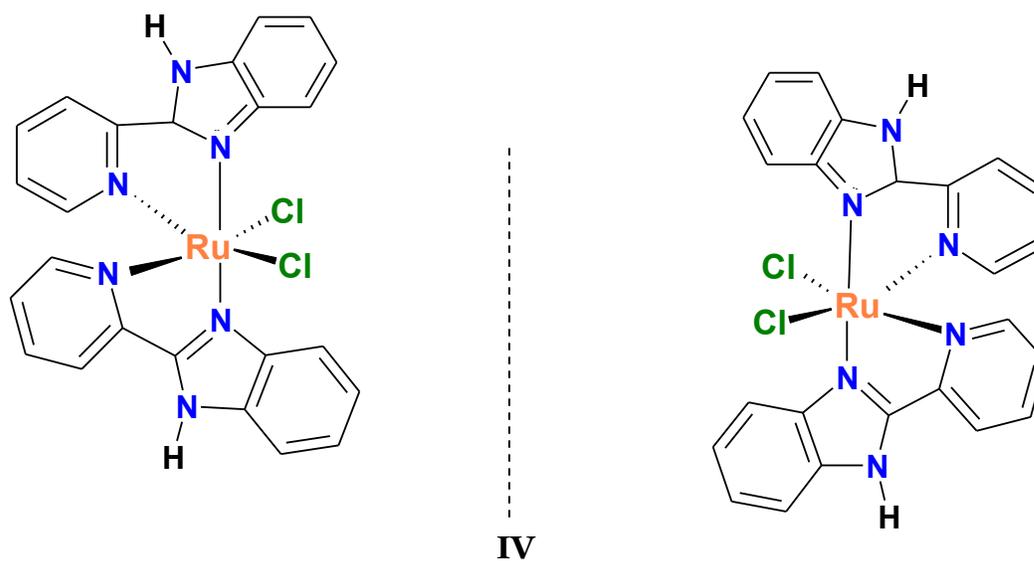
II

*Isómeros trans*



III





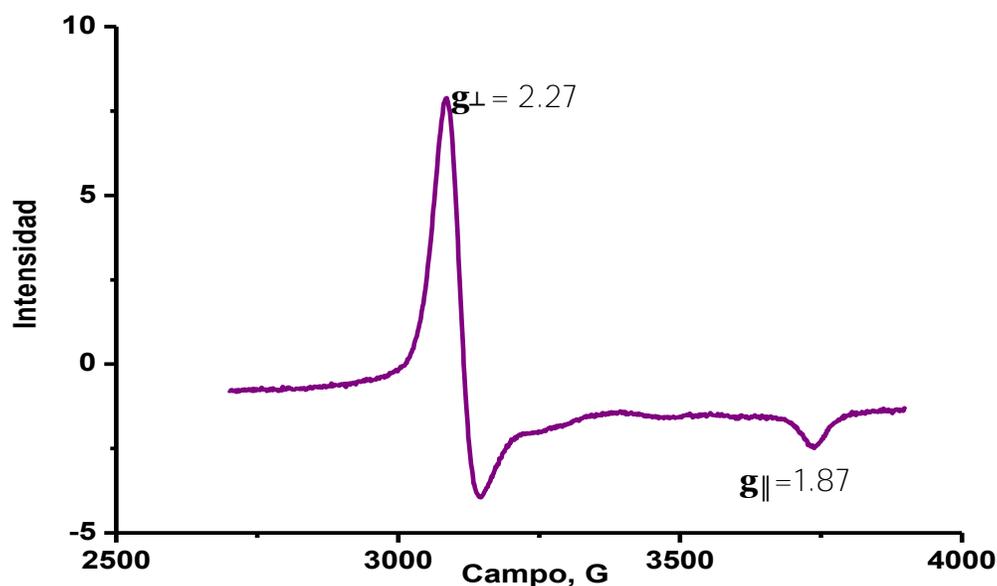
***Isómeros cis***

**Fig. 7.2.1.2. Estructuras propuestas para el compuesto  $[\text{RuCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

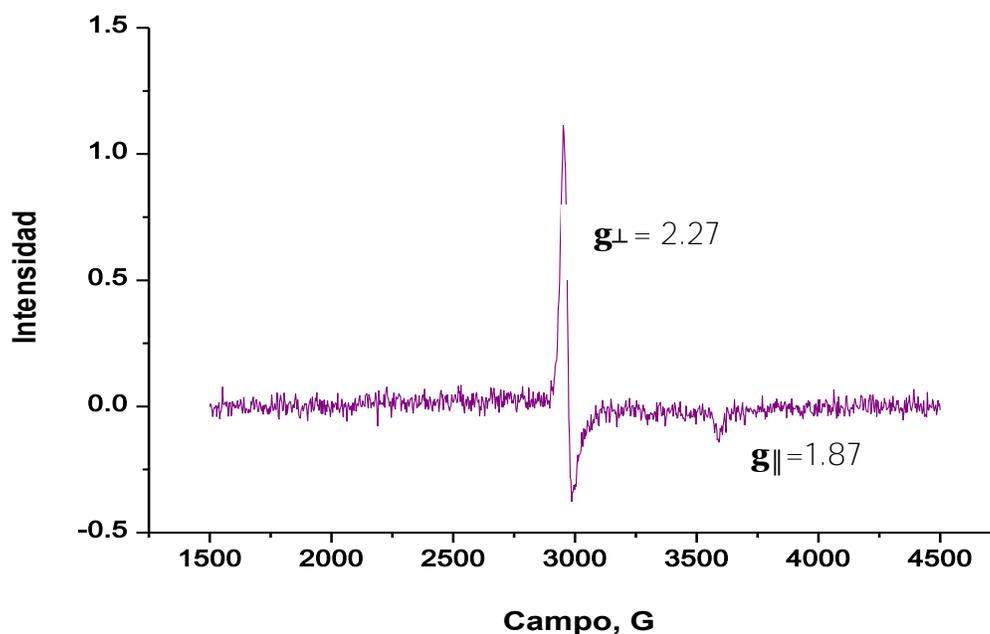
Con la información que tenemos no podemos indicar que isómero se aisló. Lo que sí se puede concluir es que existe una sola especie, lo que se corroboró mediante cromatografía en capa fina.

### 7.2.2. Compuesto $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

De forma semejante a  $[\text{RuCl}_2(2\text{pb})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , el espectro de RPE de  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  en estado sólido (Fig. 7.2.2) y en disolución en DMSO a 77 K ( Fig. 7.2.2.1); corresponden a espectros típicos de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  de bajo espín con un espectro axial cuyos valores son:  $g_{\perp} = 2.27$  y de  $g_{\parallel} = 1.87$ . Las señales son muy finas en los espectros del compuesto  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  tanto en disolución y en estado sólido, indicando que los núcleos de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  están separados. En la literatura se informa que para hexaaminrutenio(III) el espectro es axial y los valores son  $g_{\perp} = 2.055$  y  $g_{\parallel} = 1.98$ , lo cual concuerda con los resultados obtenidos en los compuestos de coordinación sintetizados y caracterizados<sup>47,48,49,50</sup>.



**Fig. 7.2.2. Espectro de RPE a temperatura ambiente del compuesto  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$**



**Fig. 7.2.2.1. Espectro de RPE en DMSO a 77 K del compuesto  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$**

Con base a los resultados anteriores, se propone para el compuesto  $[\text{RuCl}_3(\text{bbimpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  una geometría octaédrica con una molécula del ligante bbimpy coordinada de forma tridentada por los nitrógenos; dos anillos del imidazol y el anillo de la piridina, de acuerdo con lo informado en la literatura<sup>40</sup>, y tres átomos de cloro coordinados al centro metálico. La carga (3+) del compuesto es neutralizado por los 3 cloros coordinados. Este tipo de compuestos  $[\text{M}(\text{AB}_2)\text{X}_3]$  presentan isomería geométrica. Se propone el isómero *mer* (Fig. 7.2.2.2) debido a la planaridad del ligante bbimpy.

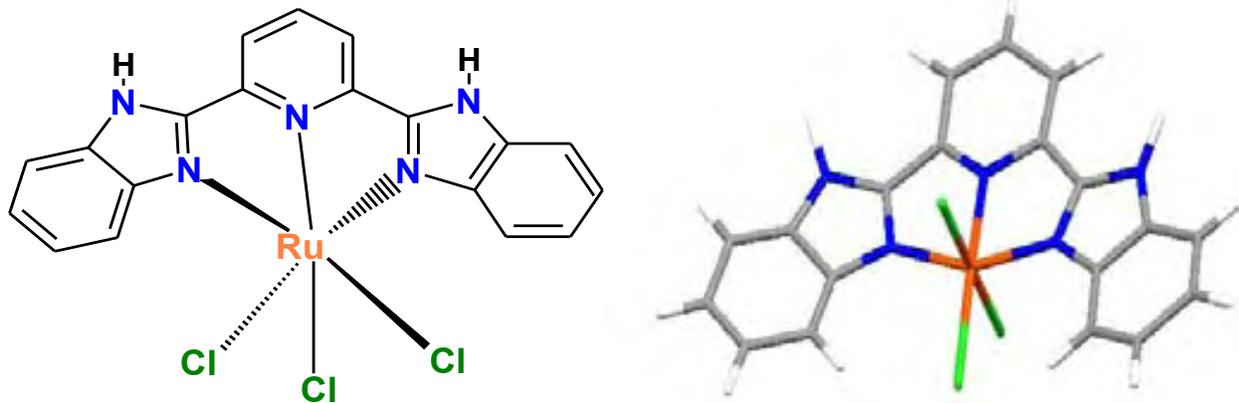


Fig. 7.2.2.2. Estructura propuesta para el compuesto [RuCl<sub>3</sub>(bimpy)]•H<sub>2</sub>O

## 7.3. Caracterización del compuesto de $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

### 7.3.1. Caracterización por técnicas de RMN

Se realizaron experimentos de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$ , para la elucidación de la estructura del compuesto sintetizado.

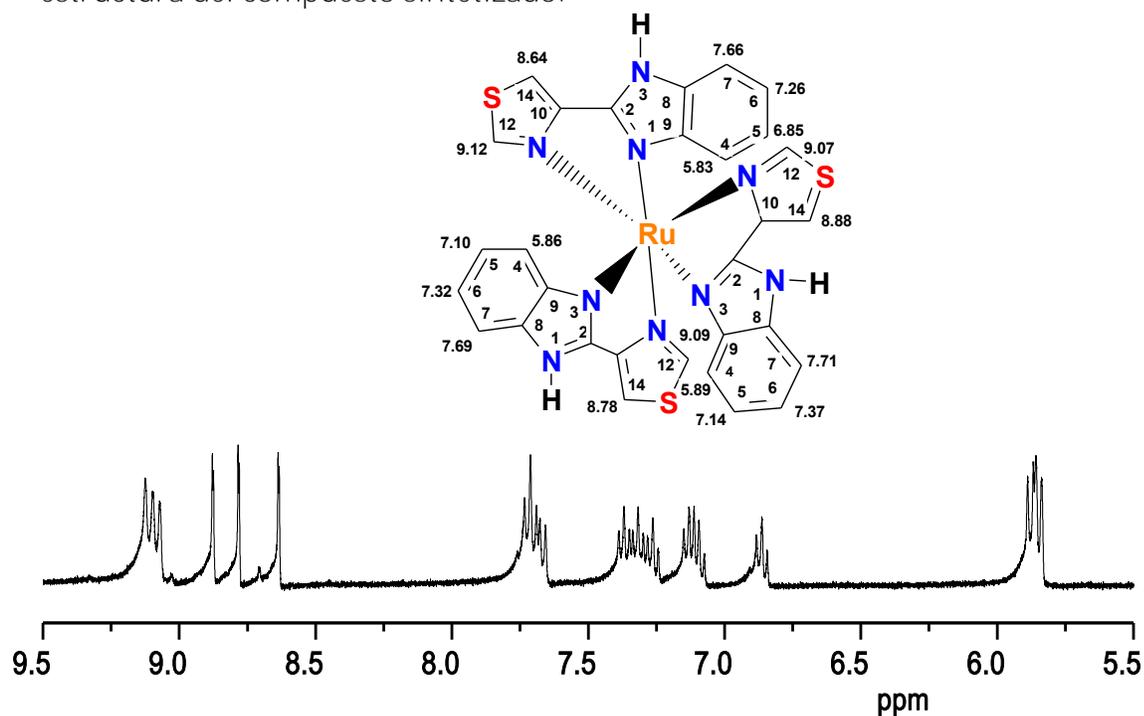


Fig. 7.3.1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{DMSO-d}_6$

Tabla 7.3.1. RMN  $^1\text{H}$  desplazamientos  $\delta$  (ppm) del  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Desplazamientos Químicos (ppm)							
	H1	H4	H5	H6	H7	H12	H14
4tb	12.98	7.64	7.21	7.18	7.51	9.30	8.43
$[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	14.95	5.89	7.14	7.37	7.71	9.12	8.88
		5.86	7.10	7.32	7.69	9.09	8.78
		5.83	6.85	7.26	7.66	9.07	8.64

El compuesto de coordinación  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  contiene 3 moléculas de 4tb coordinadas al  $\text{Ru}^{\text{II}}$ , se observan señales múltiples en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  difíciles de asignar y en RMN  $^{13}\text{C}$  27. Se encuentra que para cada ligante hay 6 señales de  $^1\text{H}$  y 9 de  $^{13}\text{C}$ , por lo que tratándose de un compuesto trisquelato, nos indica que no son magnéticamente equivalentes. Al comparar los espectros de resonancia del 4tb libre con el compuesto de coordinación  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , se observa que las señales correspondientes al compuesto se encuentran desplazadas con respecto al ligante libre. La asignación de las señales se llevó a cabo utilizando los experimentos de resonancia magnética nuclear bidimensional;  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (figura 4 apéndice B) y HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ .

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  se observó que la señal del protón unido directamente al nitrógeno del imidazol se desplaza a frecuencias mayores de 12.98 ppm en el ligante libre a 14.95 ppm en el compuesto  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Cabe destacar que es de gran utilidad la asignación del espectro de RMN  $^1\text{H}$  y observamos que los protones que están desplazados a frecuencias mayores son H12 y H14, una señal triple que corresponde a los protones H12 del grupo tiazolil para cada ligante unido al ion metálico en 9.12 ppm, 9.09 ppm y 9.07 ppm acoplada con las señales correspondientes a los protones H14 en 8.88 ppm, 8.78 ppm y 8.64 ppm respectivamente.

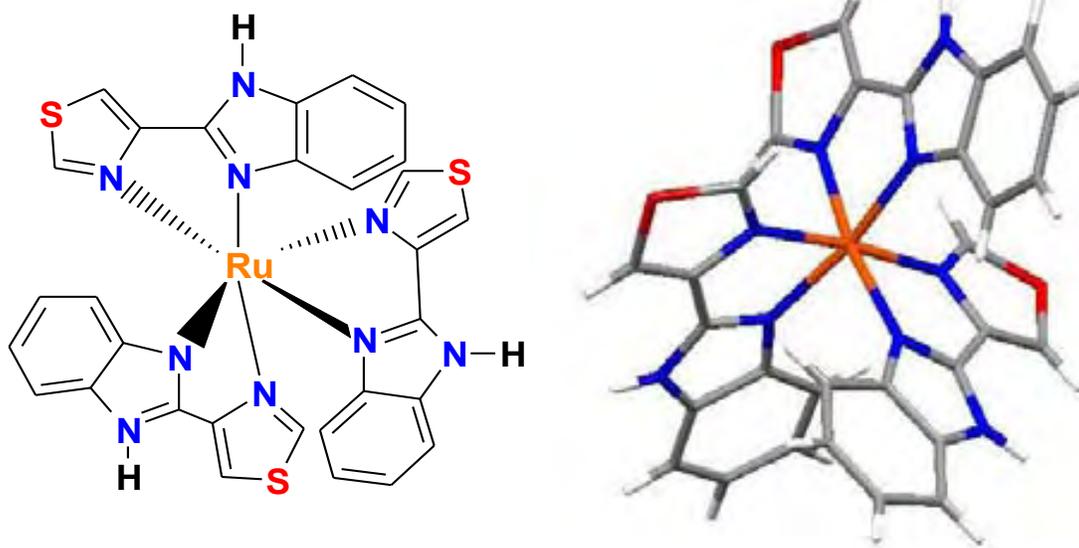
**El sistema AA'BB' de los protones del bencimidazol se resuelve debido a la coordinación** (tabla 7.3.1) y se observan 4 señales múltiples anchas que se encuentran en la región de 7.8 a 5.8 ppm en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN. La primera señal corresponde a tres dobletes encimados que se asignan a los protones H7 en 7.71, 7.69, 7.66 ppm, estos protones están acoplados con los núcleos de H6 que presentan una señal múltiple con tres tripletes en 7.37, 7.32 y 7.26 ppm, por último los protones de H6 están acoplados con H5 en 7.14, 7.10 y 6.85 ppm que corresponde a tres tripletes respectivamente, adicionalmente una señal múltiple con 3 dobletes encimados en 5.89, 5.86 y 5.83 ppm, estos desplazamientos corresponden a los protones H4 que están acoplados con los protones de H5.



Tabla 7.3.1.1. RMN  $^{13}\text{C}$  desplazamientos  $\delta$  (ppm) del  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 

	Desplazamientos Químicos (ppm)									
	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C12	C14
<b>4tb</b>	<b>147.1</b>	<b>111.8</b>	<b>122.6</b>	<b>121.8</b>	<b>118.8</b>	<b>143.7</b>	<b>134.3</b>	<b>147.0</b>	<b>155.5</b>	<b>119.4</b>
<b><math>[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>149.0</b>	<b>113.8</b>	<b>123.3</b>	<b>124.8</b>	<b>114.8</b>	<b>142.2</b>	<b>134.3</b>	<b>149.2</b>	<b>158.5</b>	<b>123.7</b>
	<b>148.7</b>	<b>113.6</b>	<b>123.3</b>	<b>124.6</b>	<b>114.7</b>	<b>142.0</b>	<b>134.3</b>	<b>148.7</b>	<b>158.4</b>	<b>123.3</b>
	<b>148.3</b>	<b>113.5</b>	<b>123.6</b>	<b>124.5</b>	<b>114.6</b>	<b>141.7</b>	<b>134.1</b>	<b>148.3</b>	<b>157.5</b>	<b>124.5</b>

Los compuestos trisquelatos hexacoordinados con ligante de tipo AB, presentan isomería geométrica y óptica. El número total de isómeros para  $[\text{M}(\text{AB})_3]$  es cuatro incluyendo dos pares de enantiómeros. Es común nombrar a los isómeros geométricos *fac* y *mer*. La nomenclatura *fac* o *mer* se refiere a la disposición alrededor del metal de los tres átomos donadores A y B<sup>41, 55</sup>. Como el compuesto de coordinación tiene 3 ligantes no equivalentes magnéticamente; el isómero que se propone es el *mer* y se corrobora con la difracción de rayos-X de monocristal (Fig. 7.3.1.3).

Fig. 7.3.1.3. Estructura del isómero *mer* de  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

### 7.3.2. Caracterización por difracción de rayos-X de

#### **[Ru(4tb)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O**

Se obtuvieron monocristales al disolver el compuesto [Ru(4tb)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O en etanol y añadir NaClO<sub>4</sub>. Se dejó la solución evaporar lentamente a temperatura ambiente. Los datos cristalográficos completos para el compuesto se presentan en el Apéndice B.

En la estructura se observa que efectivamente alrededor del átomo Ru<sup>II</sup>, se encuentran 3 moléculas del ligante 4tb coordinadas de manera bidentada, la estructura corresponde al isómero *mer* estando de acuerdo con lo observado en los experimentos de RMN en disolución (Fig. 7.3.2).

El monocristal obtenido corresponde a [Rh(4tb)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (Fig. 7.3.2). Longitudes y ángulos de enlace selectos se presentan en la tabla 7.3.2.



Tabla 7.3.2. Longitudes y ángulos de enlace seleccionados de



Longitud de enlace (Å)			
<b>Ru- N(1) 2.108 (9)</b>	<b>Ru- N(6) 2.083 (10)</b>	<b>C(1)- N (1) 1.360 (12)</b>	<b>C(12)- N(5) 1.393 (15)</b>
<b>Ru- N(3) 2.076 (10)</b>	<b>Ru- N(7) 2.087 (10)</b>	<b>C(2)- N(2) 1.333 (14)</b>	<b>C(21)- N(7) 1.400 (13)</b>
<b>Ru- N(4) 2.077 (9)</b>	<b>Ru- N(9) 2.105 (10)</b>	<b>C(11)- N(4) 1.410 (14)</b>	<b>C(22)- N(8) 1.391 (14)</b>
Ángulos de enlace (°)			
<b>N(3)-Ru- N(1) 94.2 (4)</b>	<b>N(6)-Ru- N(9) 93.1(4)</b>		
<b>N(3)-Ru- N(4) 78.1 (4)</b>	<b>N(7)-Ru- N(1) 89.3 (3)</b>		
<b>N(3)-Ru- N(6) 90.7 (4)</b>	<b>N(7)-Ru- N(9) 77.5 (4)</b>		
<b>N(3)-Ru- N(7) 99.0 (4)</b>	<b>N(9)-Ru- N(1) 96.9 (3)</b>		
<b>N(4)-Ru- N(6) 78.1(4)</b>	<b>N(6)-Ru- N(7) 169.5(3)</b>		
<b>N(4)-Ru- N(7) 97.2(3)</b>	<b>N(3)-Ru- N(9) 174.0(4)</b>		
<b>N(4)-Ru- N(9) 91.0(3)</b>	<b>N(4)-Ru- N(1) 170.7(4)</b>		
<b>N(6)-Ru- N(1) 96.5(4)</b>			

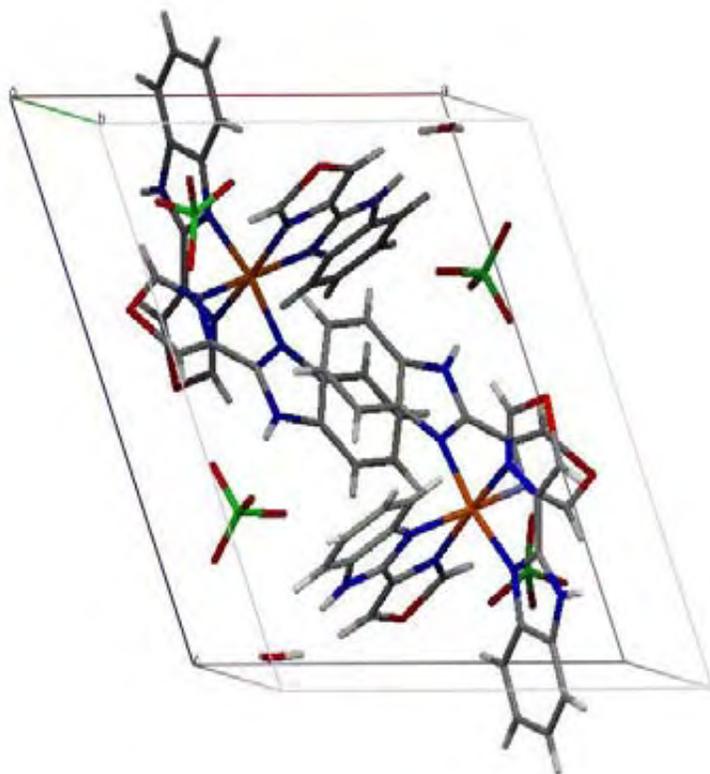
La geometría estabilizada por el ion metálico Ru<sup>II</sup> es octaédrica. Las distancias más importantes se presentan en la tabla 7.3.2, y de acuerdo con estos valores se observa que la geometría está distorsionada<sup>29,51</sup>.

La distorsión también se observa en los ángulos formados alrededor del centro metálico (Tabla7.3.2).

Los ángulos que corresponden al compuesto  $[\text{Rh}(\text{4tb})_3]^{3+}$  en las posiciones *trans* o axial están en el intervalo de  $169.5(3)^\circ$  a  $174.0(4)^\circ$  y *cis o* ecuatorial de  $78.1(4)^\circ$  a  $99.0(4)^\circ$ . Las distancias Ru-N se encuentran en el intervalo informado para compuestos de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  aproximadamente  $2.03\text{-}2.06 \text{ \AA}$ <sup>29,51</sup>.

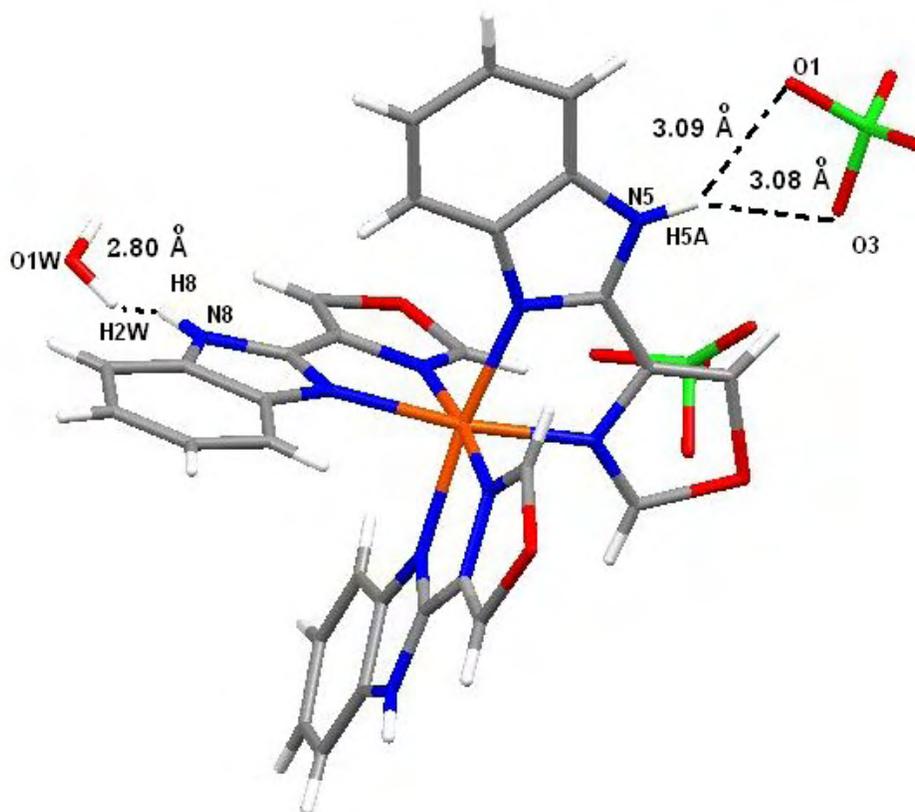
Es clara la coordinación bidentada del ligante con el rutenio a través de los nitrógenos imidazólicos N(1), N(4) y N(7) y a través de los nitrógenos del grupo tiazolil N(3), N(6) N(9) formándose un compuesto trisquelato. Al comparar las distancias entre C1-N1 y C2-N2 (tabla 7.3.2) se observa que son diferentes, denotando que la doble ligadura se encuentra localizada en el C1-N1. Con esta información y dado que los ligantes son neutros, se propone que los nitrógenos imidazólicos N(2), N(5) y N(8) se encuentran protonados.

La celda unitaria (fig. 7.3.2.1.), se encuentra formada por 2 unidades de  $[\text{Rh}(\text{4tb})_3]^{2+}$ , 4 iones  $\text{ClO}_4^-$  y 2 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Dentro de este arreglo se presentan interacciones por puentes de hidrógeno.



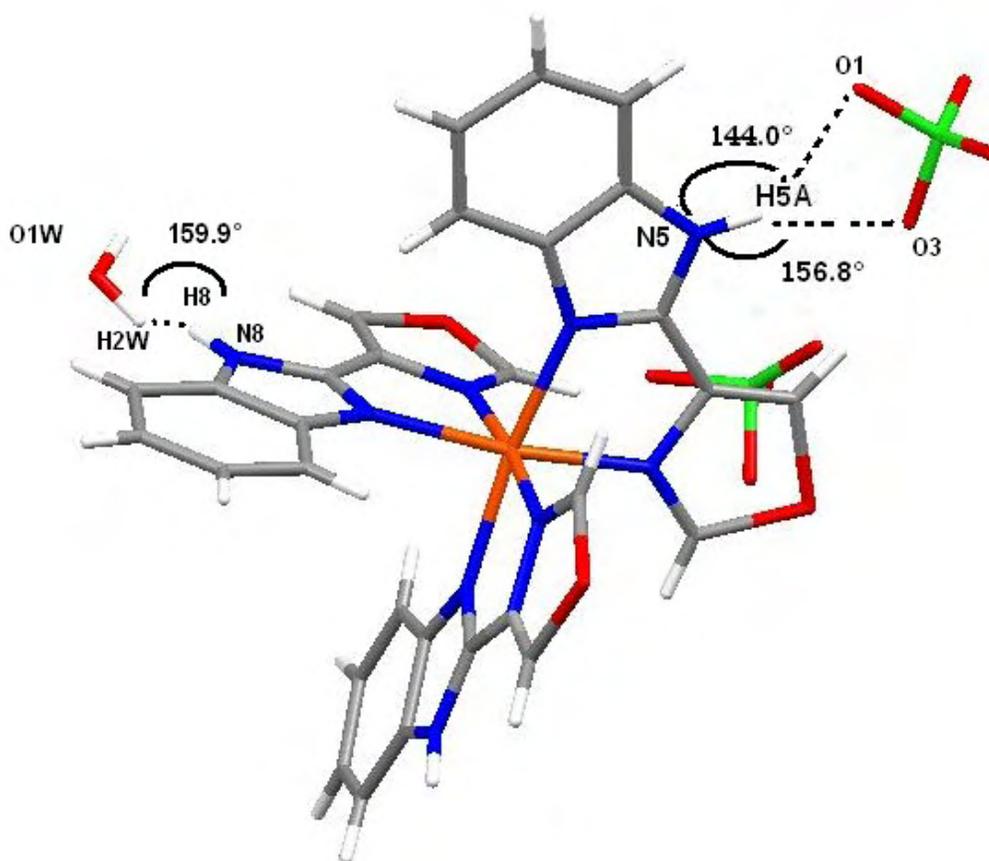
**Fig. 7.3.2.1. Celda unitaria del isómero *mer* de  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

El compuesto presenta interacciones intermoleculares de puentes de hidrógeno; los átomos que participan en dichas interacciones son los oxígenos del perclorato que forman un puente de hidrógeno bifurcado con H5A (Fig. 7.3.2.2), cuyas distancias entre el átomo base del hidrógeno y los átomos de oxígeno del ion perclorato son (N5-H5A...O1) 3.09 Å y (N5-H5A...O3) 3.08 Å. También existe un puente de hidrógeno entre los átomos de la molécula de agua y el N imidazólico (N8-H8...H2W-O1W) 2.80Å. Las distancias nos indican interacciones moderadas por puentes de hidrógeno, de acuerdo con lo informado en la literatura<sup>52</sup>. Cabe mencionar que el enlace de hidrógeno es donador bifurcado <sup>52,53</sup>.



**Fig. 7.3.2.2. Puentes de hidrógeno del isómero *mer* de  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

Los ángulos que se forman debido a las interacciones intermoleculares de puentes de hidrógeno se muestran en la Fig.7.3.2.3.



**Fig. 7.3.2.3. Ángulos de puentes de hidrogeno del isómero *mer* de [Ru(4tb)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O**

En el arreglo supramolecular de la red cristalina se observa un apilamiento tridimensional complejo en que participan interacciones tipo  $\pi$  de apilamiento entre el anillo bencénico y el imidazólico (Fig.7.3.2.4). También se observa un arreglo supramolecular en dos dimensiones en el plano (a,b), mediante interacciones por puentes de hidrógeno de los átomos de oxígeno de los iones perclorato con el anillo del imidazol de los ligandos (Fig. 7.3.2.5).

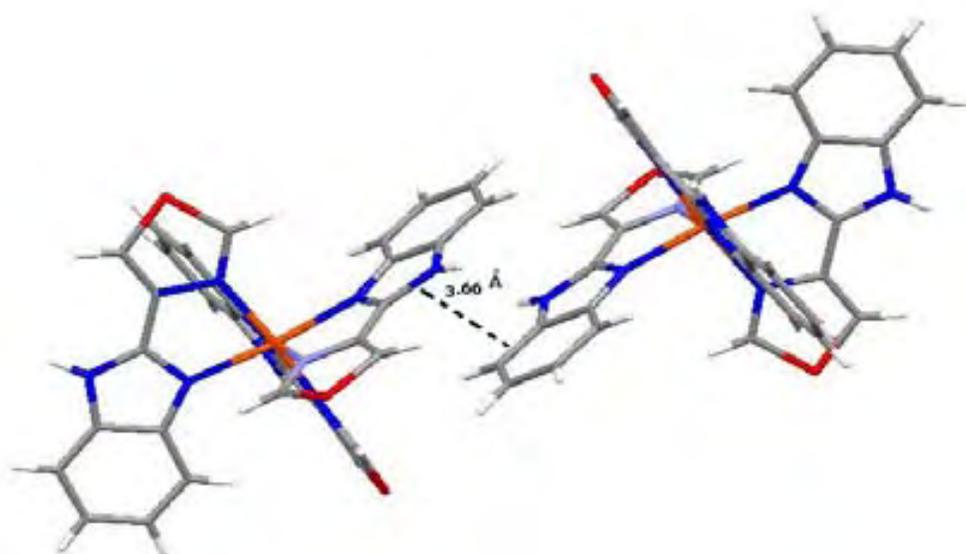


Fig. 7.3.2.4. Interacción tipo  $\pi$  del isómero *mer* de  $[\text{Ru}(4\text{tb})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

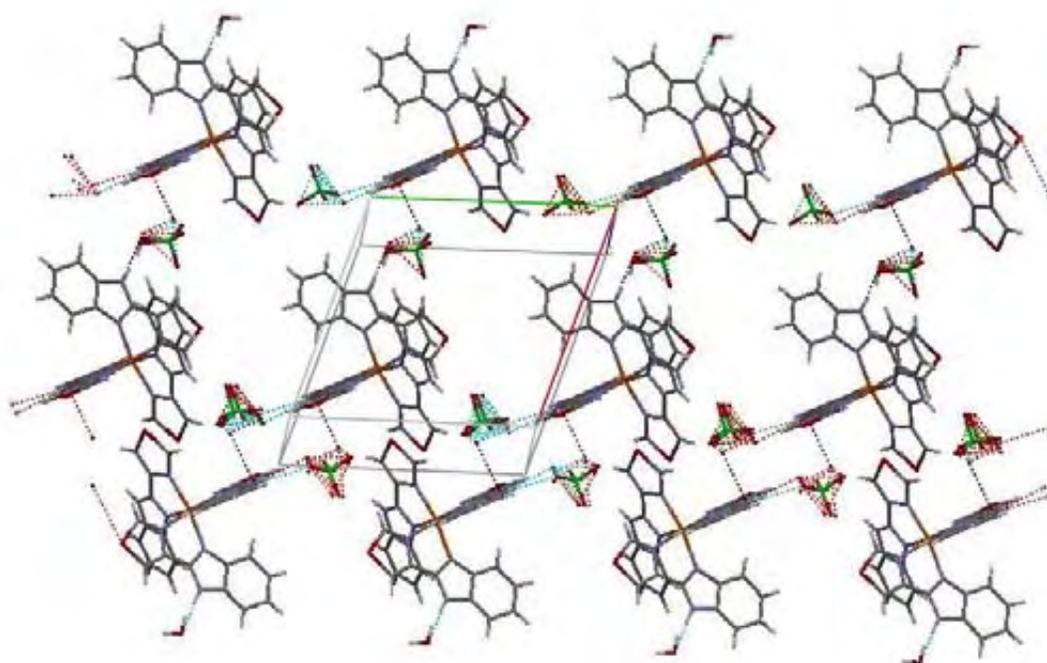


Fig. 7.2.3.5. Arreglo supramolecular en la red cristalina

### 8. Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron nuevos compuestos de coordinación con los iones metálicos  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}$  y  $\text{Rh}^{\text{III}}$  utilizando los ligantes bencimidazólicos, 2pb, 4tb y bbimpy, todos los compuestos sintetizados estabilizaron geometría octaédrica de bajo spin.
- Los ligantes bencimidazólicos 2pb, 4tb y bbimpy se coordinan en todos los casos por medio del nitrógeno imidazólico y en forma de quelato, en el caso de los ligantes 2pb y bbimpy se coordinan también por el nitrógeno de la piridina; en el ligante 4tb se coordina por el nitrógeno del anillo tiazolil.
- El ligante bbimpy se coordinó de forma tridentada a los iones  $\text{Rh}^{\text{III}}$  y  $\text{Ru}^{\text{III}}$  estabilizando únicamente el isómero *mer*.
- En el caso del compuesto  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , el  $\text{Ru}^{\text{III}}$  se redujo a  $\text{Ru}^{\text{II}}$  debido a que se coordinan 3 moléculas del ligante 4tb.
- La estructura cristalina de  $[\text{Ru}(\text{4tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , indica que los ligantes se coordinaron de manera *mer*.
- Para los compuestos de coordinación  $[\text{RhCl}_2(\text{2pb})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{RhCl}_2(\text{4tb})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , los ligantes se coordinaron de manera totalmente *cis*.
- En las reacciones de obtención de los compuestos de rodio y rutenio se aisló únicamente un isómero.

## 9. Referencias

1. Ceniceros-Gómez, A. E; Barba-Behrens, N.; Bernés, S.; Nöth, H.; Castillo-Blum, S.E. *Inorg. Chim. Acta.* **304** (2000) 230-236
2. León Paredes, Y. J. "Caracterización química y magnética de compuesto de hierro (III) con ligantes bencimidazólicos.", Tesis de Licenciatura, F.Q. UNAM 2006.
3. Londoño Lemos, M. E. "Síntesis y actividad antibacteriana de compuestos de coordinación de cobalto (II) y zinc (II) con derivados del bencimidazol.", Tesis de Maestría, F.Q. UNAM 2006.
4. Mishra, L.; Yasaw, A.K.; Srivastava, S.; Patel, A.B. *New J. Chem.* **24** (2000) 505.
5. Sullivan, G. O.; Wallis, A.K. *J. Med. Chem.* **103** (1971) 1, 15.
6. Henary, M. M.; Fahrni, C. J. *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 5210.
7. Santra, S.; Krishnamoorthy. G. ; Dogra, S.C. *J. Molecular Structure.* **559** (2001) 25.
8. Moeller, M.G.; Campo, L. F.; Brandelli, A.; Stefani, V. *J. of Photochemistry and Photobiology. A* **149** (2002) 217.
9. Wang, L. K. ; Huang, L. G.; Huang, L. J., *Solid State Communications.* **122** (2002) 233.
10. <http://chemicalland21.com/lifescience/agro/THIABENDAZOLE.htm>
11. Gosselin, R. E.; Smith, R.P.; Hodge, H.C. *Clinical Toxicology of Commercial Products*; Williams and Wilkins: Baltimore, MD, 1984.
12. Grevym, J. M.; Tellez, F.; Bernés, S.; Nöth, H.; N. Barba-Behrens. *Inorg. Chim. Acta.* **339** (2002) 532-542.
13. Wu. B.; Yang, J.; Robinson, D.; Risen, L.; Ranken, R.; L. Blyn; Sheng. S.; Swayze, E.E. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (en prensa).
14. Bharti, N.; Maurya, M. R.; Naqvi, F. ; Azam, A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **10** (2000) 2243-2245.

## 9. Referencias

---

15. Castillo-Blum, S. E.; Barba-Behrens, N. *Coord. Chem. Reviews.* **196** (2000) 3-30.
16. Vourloumis, D.; Takahashi, M.; Simonsen, K. B.; Ayida, B. K.; Barluenga, S.; Winters, G. C.; Hermann, T. *Tetrahedron Lett.* **44** (2003) 2801-2811.
17. Chetia, B.; Parameswar, K. I. *Tetrahedron Lett.* **48** (2007) 47-50.
18. Chetia, B.; Parameswar, K. I. *Tetrahedron Lett.* **47** (2006) 8115-8117.
19. Mirsha, L.K. ; Yadav, A.K.; Choi, C.S. *Metal Based Drugs.* **8** (2001) 65-71.
20. Vaidyanathan, V. G.; Nair, B. U. *Dalton Transactions.* (2005) 2842-2848.
21. Mishra, L.K.; Sinha, R.; Itokawa, K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (2001) 1667-1671.
22. Fricker, S. P. *Dalton transactions.* (2007), 1-15.
23. Mishra, L.K.; Yasaw, A.K.; Choi, C.S. *Indian J.Chem.* **38A** (1999) 339.
24. <http://www.webelements.com>
25. OpenMOPAC.net. Retrieved on 2007-12-10
26. Greenwood, N.N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*; Pergamon press, U.K, 1997.
27. <http://www.dayah.com/periodic>
28. Richards, A.D.; Rodger. *Soc. Rev.* **36** (2007) 471-483.
29. Mazumder, U.K.; Gupta, M. *Bioorg. & Med.Chem.* **13** (2005) 5766-5773.
30. Wong, E. ; Giandomenico, C.M. *Chem. Rev.* **99** (1999) 2451
31. Patty K-L Fu; P. Bradley, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 878-884.
32. Human Yi, J.A. *Dalton Trans.* (2003) 685-691.
33. Merck Index, 12<sup>a</sup> Ed; Merck y CO.; USA, 1996.
34. Thakur, P.; Chakravorty, V.; Dash, K.C. *Polyhedron.* **16** (1997) 1417-1424.
35. Lane, T.J.; Nakagawa, I.; Walter, J.L.; Kandfathil, A. J. *Inorg.Chem.* **1** (1992) 267.

## 9. Referencias

36. Kaniskan, N.; Cögretir. *J. Mol. Struc.* **584** (2002) 45-52.
37. Khalil, M. M.; Mohamed, H.A.; El-Medani, S.M. *Ramadan Spectrochimica Acta Part A.* **59** (2003) 1341-1347.
38. Quezada Buendía, X. "Nuevos compuestos de coordinación de Co (III) y Cr (II) con ligantes bencimidazólicos.", Tesis de Licenciatura, F.Q. UNAM 2003.
39. Wisniewski, M.Z.; Glowiak, T.; Opolski, A. *Metal Based Drugs.* **8** (2001) 189-194.
40. Ceniceros Gómez, A. E. "Estudio de la transferencia electrónica entre metaloproteínas y compuestos de coordinación de derivados bencimidazólicos.", Tesis de Doctorado, F.Q. UNAM 2001.
41. Nakamoto, K. "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*". 5ª Edición; Wiley : Nueva York, 1997.
42. Purcell. K.F., Kotz. J.C. *An introduction to Inorganic Chemistry.* Saunders College Publishing: Filadelfia, 1980.
43. Lever. A.B. "*Inorganic electronic spectroscopy*". 2ª Edición; Elsevier : Amsterdam, 1984.
44. Jorgensen, C.K. *Acta. Chem. Scand.* **10**(1956) 500.
45. Geoffroy, G.L.; Wrighton, M.S.; Hammond, G.S.; Gray, H.B. *Inorg. Chem.* **11** (1975) 151.
46. Gayathri, E.G.; Leelamani, M.N. *Polyhedron* **18** (1999) 2351-2360.
47. Mukherjee, K.; Chakravorty, K. *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1715.
48. Lahiri, G. K.; Bhattacharya, S.; Ghosh, B.K.; Chakravorty, A. *Inorg. Chem.* **26** (1987) 4324.
49. Mabbs. F. E; Collison. D. *EPR of d Transition Metal Compounds.* Elsevier : Amsterdam, 1992.
50. Pilbrow. J.R. *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance.* Press Oxford University : Nueva York, 1990.

## 9. Referencias

---

51. Wei Zhang; Jian-Hui Liu, *Polyhedron*. **27** (2008) 1168-1176.
52. Steiner, T. *Angew. Chem.Int.Ed.* **41** (2002) 48-76.
53. Ávila Edgard. *El enlace puente de hidrógeno y sus aplicaciones*. Universidad de los Andes: Venezuela, 2005.

## Apéndice A

### Resonancia Paramagnética Electrónica

Esta técnica se basa en la absorción de radiación electromagnética de la región de microondas por moléculas, iones o átomos que poseen electrones desapareados, mide la absorción de radiación electromagnética por un sistema paramagnético colocado en un campo magnético estático. La muestra puede ser un monocristal, sólidos policristalinos, soluciones fluidas y congeladas, matrices de vidrio e incluso sistemas biológicos *in vivo*.

Esta técnica espectroscópica se basa en el efecto Zeeman: Un átomo en fase gaseosa que posee un momento magnético dipolar diferente de cero,  $\boldsymbol{\mu} \neq \mathbf{0}$ , puede interactuar con un campo magnético externo caracterizado por una inducción magnética,  $\mathbf{H}$ , es decir,  $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}^2$ . El momento magnético atómico relaciona los momentos magnéticos de espín,  $\mathbf{S}$ , y órbita,  $\mathbf{L}$ , de acuerdo con la expresión:

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{-e}{2m_e} (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) = -\gamma_e (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S})$$

en donde  $e$ ,  $m_e$  y  $\gamma_e$  corresponden a la carga, a la masa y al radio giromagnético del electrón, respectivamente. El momento magnético también puede expresarse como:  $\boldsymbol{\mu}_e = -g \boldsymbol{\beta} \mathbf{S}$  tomando en cuenta sólo el vector del momento angular de espín,  $\mathbf{S}$ ;  $g$  corresponde a la constante giromagnética y  $\boldsymbol{\beta}$  es el magnetón de Bohr.

La energía del momento magnético de un electrón en un campo magnético se expresa como:  $\mathbf{E} = -\boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{H}$ , o como:  $\mathbf{E} = g\boldsymbol{\beta} \mathbf{H} m_s$ , donde  $m_s$  corresponde al número cuántico de espín magnético, considerando  $\mathbf{S}=1/2$  y que la dirección del

campo aplicado está definida por el eje z, entonces existen dos niveles de energía  $E_{+1/2} = +1/2g\beta H$  y  $E_{-1/2} = -1/2g\beta H$ ; la energía de ambos estados es linealmente dependiente de  $H$  por lo que la diferencia de energía,  $\Delta E$ , entre

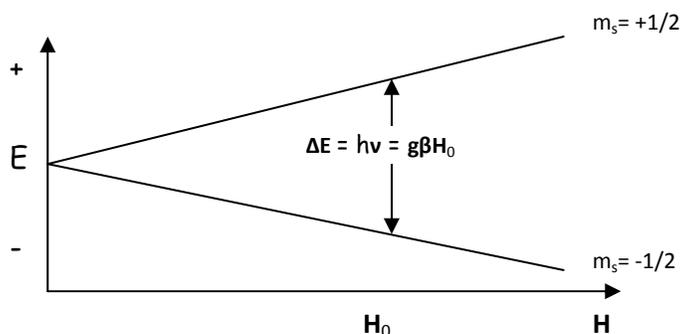


Fig.2.1. Niveles energéticos para un electrón desapareado

ambos estados está dada por la expresión:  $\Delta E = +1/2g\beta H - (-1/2g\beta H) = g\beta H_0$  (2.1).

En un experimento de RPE la condición de resonancia,  $\Delta E = h\nu = g\beta H_0$ , se cumple si existe un campo magnético oscilante perpendicular a  $H_0$  que genere transiciones entre los niveles  $m_s = +1/2$  y  $m_s = -1/2$  a una frecuencia determinada,  $\nu_0$  originando un espectro de absorción (Fig.2.2).

El parámetro  $g$ , o tensor  $g (g_x, g_y, g_z)$ , depende de la simetría de los alrededores del centro paramagnético. Cuando  $g_x = g_y = g_z$  se trata de un ambiente isotrópico, cuando  $g_x = g_y (=g_{\perp}) \neq g_z (=g_{\parallel})$  es un ambiente axial y cuando  $g_x \neq g_y \neq g_z$  es un ambiente rómbico (Fig.2.3)<sup>2</sup>.

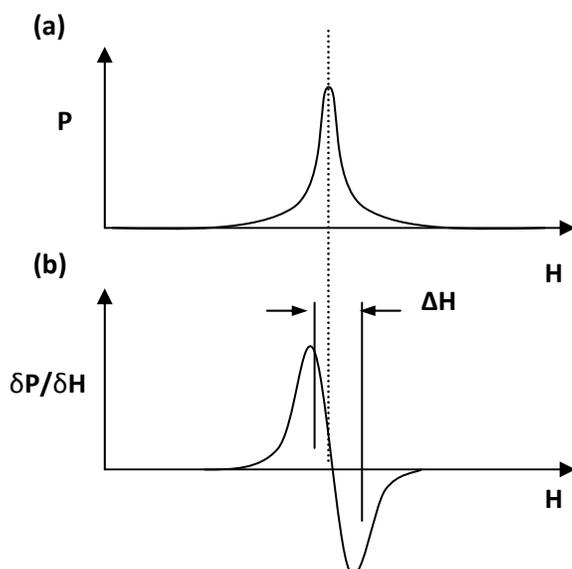


Fig 2.2 (a) Espectro de absorción y (b) gráfico de su primer derivada

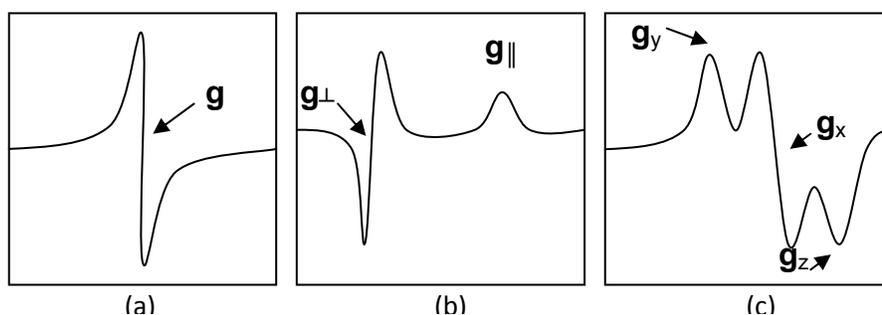
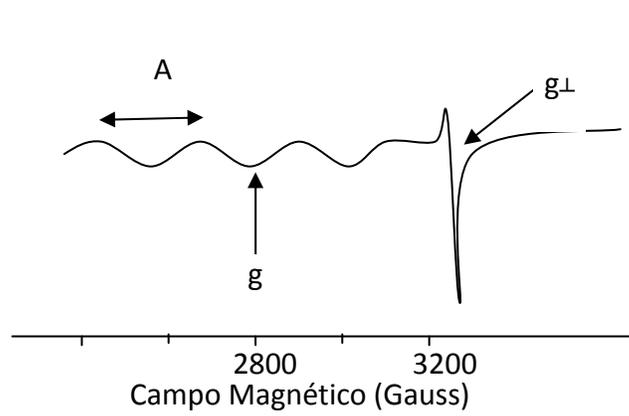


Fig 2.3. Espectros de RPE. Asignación del tensor  $\mathbf{g}$  en un ambiente (a) isotrópico, (b) axial y (c) rómbico.

Mediante los parámetros obtenidos en el espectro de la RPE es posible establecer las estructuras electrónicas de los compuestos y su dependencia con la geometría y composición de la esfera de coordinación. El parámetro  $\mathbf{A}$  indica las **interacciones hiperfinas**, es decir, aquellas existentes entre el espín del núcleo observado y el electrón; brinda información acerca de la localización y naturaleza de los átomos vecinos. En la **Fig. 2.4** se muestra el espectro del compuesto  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  en el cual se observa el tensor  $g_{\perp}$ ,  $g_{\parallel}$  y el parámetro  $\mathbf{A}$ .



**Fig. 2.4** Espectro de RPE de  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

La RPE se ha utilizado para caracterizar radicales libres, sitios activos de proteínas y compuestos de coordinación. Esta técnica se ha utilizado en el estudio de los compuestos de coordinación que contienen iones  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}$  y  $\text{Mo}^{\text{V}}$ .

## Apéndice B

### Espectros de Resonancia Magnética Nuclear

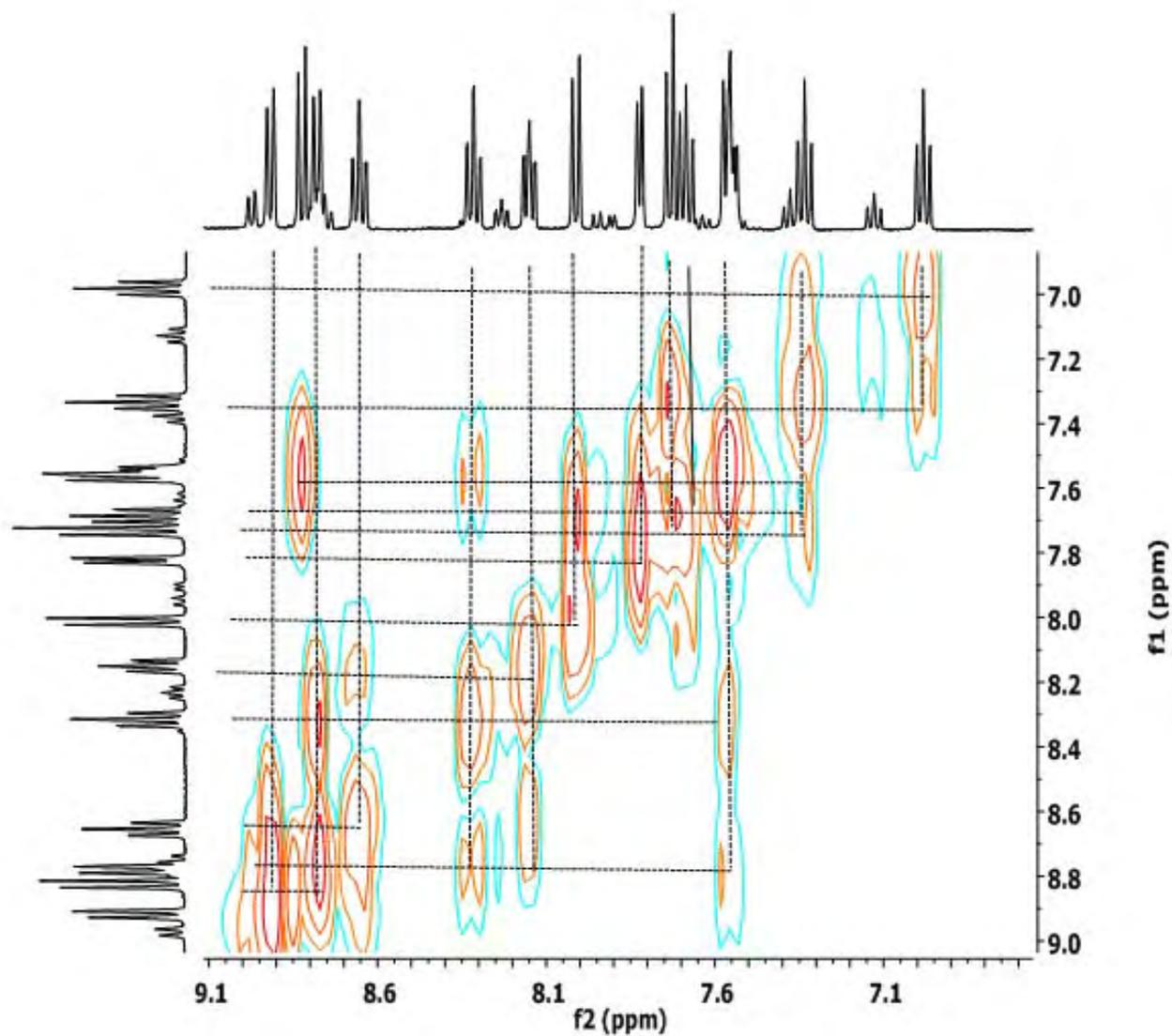


Fig.1. Espectro de RMN bidimensional COSY del compuesto  $[\text{RhCl}_2(2\text{pb})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  en  $\text{DMSO-d}_6$

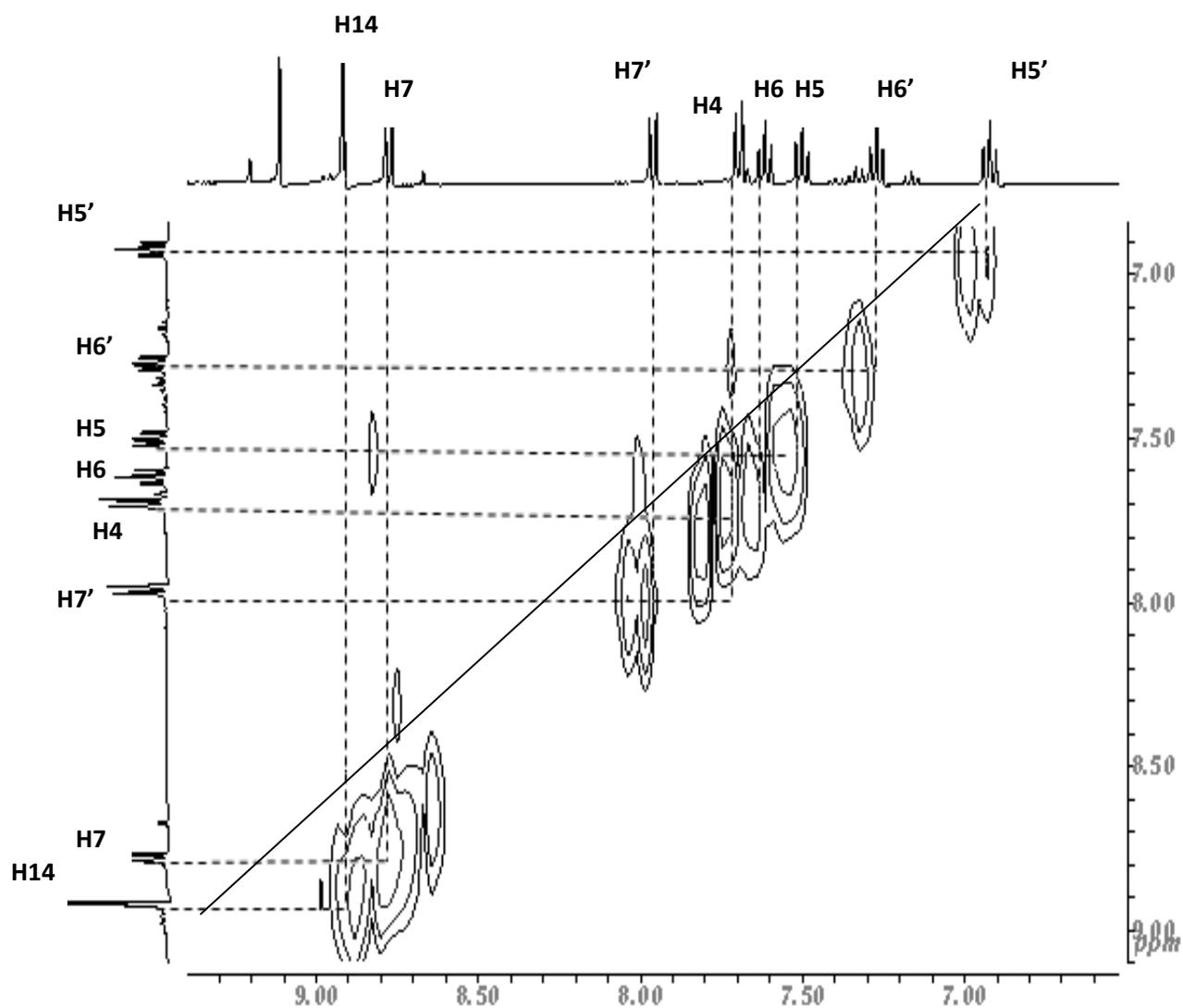


Fig.2. Espectro de RMN bidimensional COSY del compuesto  $[\text{RhCl}_2(4\text{tb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{DMSO-d}_6$

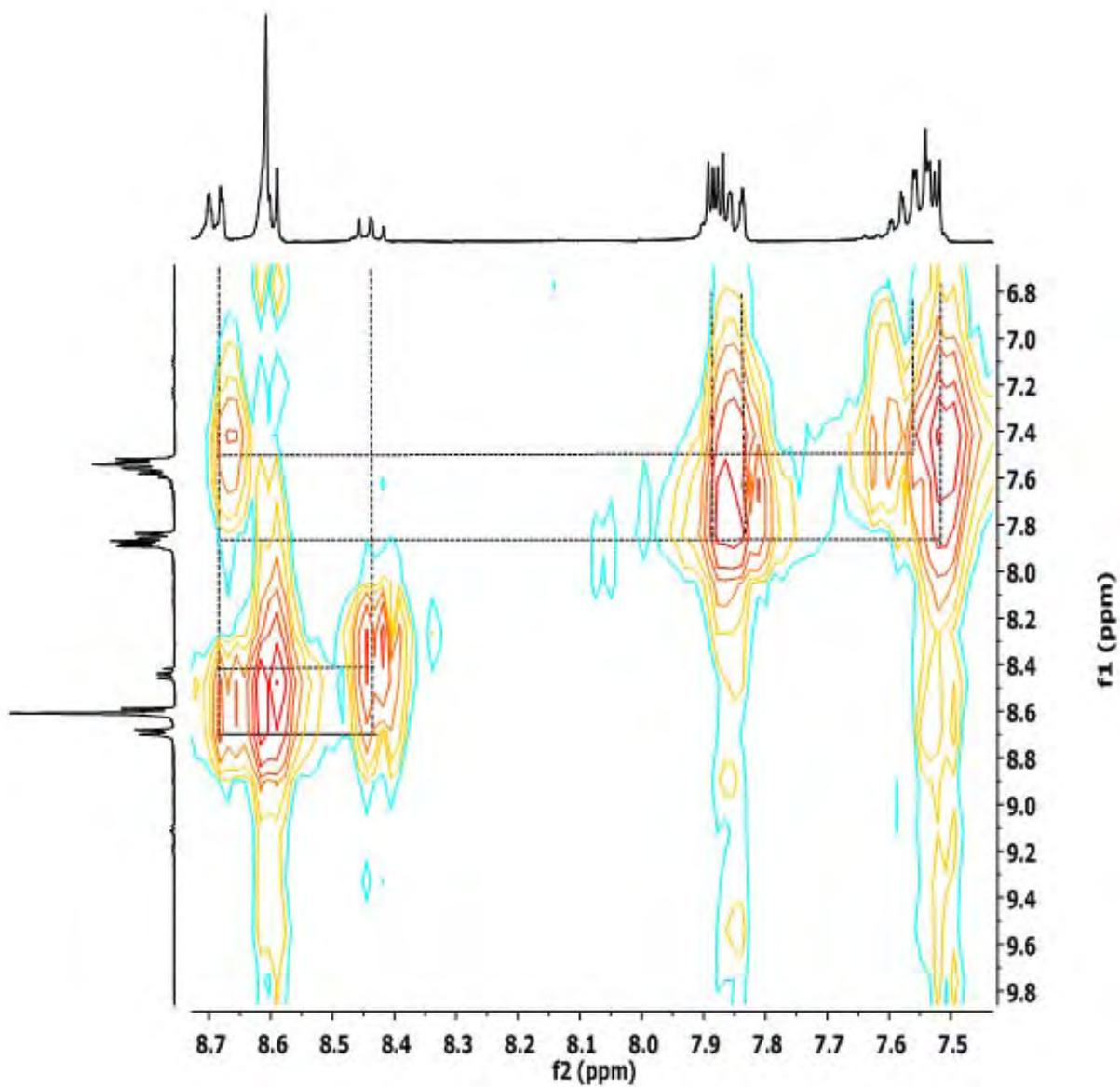


Fig.3. Espectro de RMN bidimensional COSY del compuesto  $[\text{RhCl}_3(\text{bbimpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  en  $\text{DMSO-d}_6$

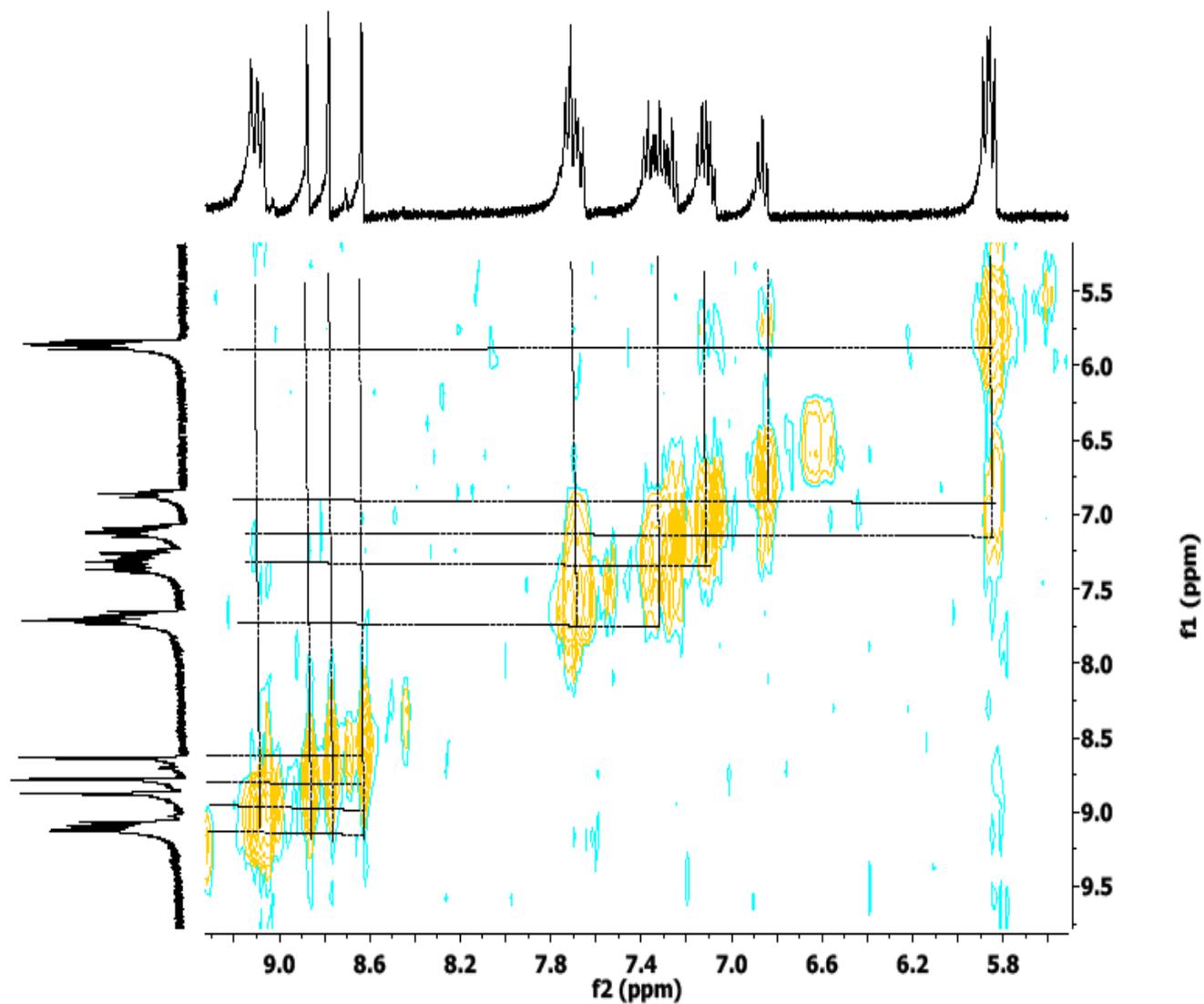
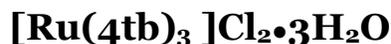


Fig.4 Espectro de RMN bidimensional COSY del compuesto  $[\text{Ru}(4\text{tb})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{DMSO-d}_6$

## Apéndice C

### Resumen de la determinación estructural del compuesto



#### Datos cristalográficos

Fórmula empírica  $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_9\text{O}_9\text{RuS}_3$

Peso fórmula      919.71

Sistema cristalino triclinico

Grupo espacial    P-1

#### Dimensiones de la celda

$a = 11.877(9) \text{ \AA}$        $\alpha = 89.24(5)^\circ$ .

$b = 12.323(8) \text{ \AA}$        $\beta = 71.26(5)^\circ$ .

$c = 14.803(10) \text{ \AA}$      $\gamma = 72.49(5)^\circ$ .

Volumen             $1948(2) \text{ \AA}^3$

Z                    2

Densidad (calculada)       $1.568 \text{ Mg/m}^3$

Coefficiente de absorción  $0.762 \text{ mm}^{-1}$

F(000)              924

Dimensiones del cristal  $0.30 \times 0.18 \times 0.08 \text{ mm}^3$

Intervalo de colección de datos      1.91 de  $29.00^\circ$

Intervalos de los índices               $-1 \leq h \leq 12, -16 \leq k \leq 16, -19 \leq l \leq 20$

## Apéndice

Reflecciones colectadas	10928
Reflecciones independientes	9511 [R(int) = 0.0848]
Completeness to theta = 29.00°	91.7 %
Trans. Fac. (min.,máx)	0.9416 and 0.8037
Dato / restraints / parameters	9511 / 107 / 477
Ajustes de bondad	F <sup>2</sup> 0.909
Indices finales de R [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.1276, wR <sub>2</sub> = 0.2798
Indices de R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.2940, wR <sub>2</sub> = 0.3385
Largest diff. peak and hole	1.864 and -2.759 e. Å <sup>-3</sup>

### Longitudes de enlace (Å) del compuesto



C(1)-N(1)	1.360(12)	C(5)-H(5)	0.9300
C(1)-C(6)	1.385(15)	C(6)-H(6)	0.9300
C(1)-C(2)	1.441(14)	C(7)-N(1)	1.314(13)
C(2)-N(2)	1.333(14)	C(7)-N(2)	1.355(13)
C(2)-C(3)	1.384(15)	C(7)-C(8)	1.452(15)
C(3)-C(4)	1.375(19)	C(8)-C(9)	1.336(16)
C(3)-H(3)	0.9300	C(8)-N(3)	1.396(14)
C(4)-C(5)	1.377(19)	C(9)-S(1)	1.704(13)
C(4)-H(4)	0.9300	C(9)-H(9)	0.9300
C(5)-C(6)	1.374(16)	C(10)-N(3)	1.313(13)

## Apéndice

---

<b>C(10)-S(1) 1.696(13)</b>	<b>C(20)-H(20) 0.9300</b>
<b>C(10)-H(10) 0.9300</b>	<b>C(21)-C(22) 1.382(16)</b>
<b>C(11)-C(12) 1.398(14)</b>	<b>C(21)-N(7) 1.400(13)</b>
<b>C(11)-N(4) 1.410(14)</b>	<b>C(21)-C(26) 1.416(15)</b>
<b>C(11)-C(16) 1.411(16)</b>	<b>C(22)-C(23) 1.368(17)</b>
<b>C(12)-C(13) 1.379(16)</b>	<b>C(22)-N(8) 1.391(14)</b>
<b>C(12)-N(5) 1.393(15)</b>	<b>C(23)-C(24) 1.46(2)</b>
<b>C(13)-C(14) 1.361(19)</b>	<b>C(23)-H(23) 0.9300</b>
<b>C(13)-H(13) 0.9300</b>	<b>C(24)-C(25) 1.34(2)</b>
<b>C(14)-C(15) 1.398(17)</b>	<b>C(24)-H(24) 0.9300</b>
<b>C(14)-H(14) 0.9300</b>	<b>C(25)-C(26) 1.372(16)</b>
<b>C(15)-C(16) 1.370(16)</b>	<b>C(25)-H(25) 0.9300</b>
<b>C(15)-H(15) 0.9300</b>	<b>C(26)-H(26) 0.9300</b>
<b>C(16)-H(16) 0.9300</b>	<b>C(27)-N(7) 1.302(14)</b>
<b>C(17)-N(4) 1.309(13)</b>	<b>C(27)-N(8) 1.358(15)</b>
<b>C(17)-N(5) 1.376(13)</b>	<b>C(27)-C(28) 1.434(16)</b>
<b>C(17)-C(18) 1.446(17)</b>	<b>C(28)-C(29) 1.350(16)</b>
<b>C(18)-C(19) 1.322(17)</b>	<b>C(28)-N(9) 1.377(16)</b>
<b>C(18)-N(6) 1.389(14)</b>	<b>C(29)-S(3) 1.694(15)</b>
<b>C(19)-S(2) 1.713(14)</b>	<b>C(29)-H(29) 0.9300</b>
<b>C(19)-H(19) 0.9300</b>	<b>C(30)-N(9) 1.307(13)</b>
<b>C(20)-N(6) 1.313(15)</b>	<b>C(30)-S(3) 1.642(13)</b>
<b>C(20)-S(2) 1.714(14)</b>	<b>C(30)-H(30) 0.9300</b>

## Apéndice

---

<b>N(1)-Ru(1)</b>	<b>2.108(9)</b>	<b>O(1W)-H(1W)</b>	<b>0.8551</b>
<b>N(2)-H(2)</b>	<b>0.8599</b>	<b>O(1W)-H(2W)</b>	<b>0.8736</b>
<b>N(3)-Ru(1)</b>	<b>2.076(10)</b>		
<b>N(4)-Ru(1)</b>	<b>2.077(9)</b>		
<b>N(5)-H(5A)</b>	<b>0.8600</b>		
<b>N(6)-Ru(1)</b>	<b>2.083(10)</b>		
<b>N(7)-Ru(1)</b>	<b>2.087(10)</b>		
<b>N(8)-H(8)</b>	<b>0.8600</b>		
<b>N(9)-Ru(1)</b>	<b>2.105(10)</b>		
<b>O(1)-Cl(1)</b>	<b>1.415(13)</b>		
<b>O(3)-Cl(1)</b>	<b>1.415(12)</b>		
<b>Cl(1)-O(2B)</b>	<b>1.415(16)</b>		
<b>Cl(1)-O(4B)</b>	<b>1.420(17)</b>		
<b>Cl(1)-O(2A)</b>	<b>1.434(17)</b>		
<b>Cl(1)-O(4A)</b>	<b>1.459(18)</b>		
<b>O(5)-Cl(2)</b>	<b>1.32(2)</b>		
<b>O(5)-O(8B)</b>	<b>1.79(6)</b>		
<b>O(5)-O(6B)</b>	<b>1.86(6)</b>		
<b>O(7)-Cl(2)</b>	<b>1.38(2)</b>		
<b>Cl(2)-O(6B)</b>	<b>1.389(19)</b>		
<b>Cl(2)-O(6A)</b>	<b>1.382(17)</b>		
<b>Cl(2)-O(8A)</b>	<b>1.405(18)</b>		
<b>Cl(2)-O(8B)</b>	<b>1.406(19)</b>		

## Apéndices

### Ángulos de enlace (°) del compuesto

#### [Ru(4tb)<sub>3</sub>] Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O

		N(2)-C(7)-C(8)	130.1(10)
N(1)-C(1)-C(6)	132.5(10)	C(9)-C(8)-N(3)	114.6(11)
N(1)-C(1)-C(2)	108.5(9)	C(9)-C(8)-C(7)	133.2(12)
C(6)-C(1)-C(2)	119.1(9)	N(3)-C(8)-C(7)	112.3(10)
N(2)-C(2)-C(3)	134.2(10)	C(8)-C(9)-S(1)	111.2(10)
N(2)-C(2)-C(1)	103.8(9)	C(8)-C(9)-H(9)	124.4
C(3)-C(2)-C(1)	121.9(10)	S(1)-C(9)-H(9)	124.4
C(4)-C(3)-C(2)	116.6(11)	N(3)-C(10)-S(1)	115.4(10)
C(4)-C(3)-H(3)	121.7	N(3)-C(10)-H(10)	122.3
C(2)-C(3)-H(3)	121.7	S(1)-C(10)-H(10)	122.3
C(3)-C(4)-C(5)	121.8(12)	C(12)-C(11)-N(4)	109.7(10)
C(3)-C(4)-H(4)	119.1	C(12)-C(11)-C(16)	117.7(11)
C(5)-C(4)-H(4)	119.1	N(4)-C(11)-C(16)	132.6(10)
C(6)-C(5)-C(4)	122.7(13)	C(13)-C(12)-N(5)	132.1(11)
C(6)-C(5)-H(5)	118.7	C(13)-C(12)-C(11)	123.6(12)
C(4)-C(5)-H(5)	118.7	N(5)-C(12)-C(11)	104.3(10)
C(5)-C(6)-C(1)	117.7(11)	C(14)-C(13)-C(12)	117.0(11)
C(5)-C(6)-H(6)	121.1	C(14)-C(13)-H(13)	121.5
C(1)-C(6)-H(6)	121.1	C(12)-C(13)-H(13)	121.5
N(1)-C(7)-N(2)	110.3(9)	C(13)-C(14)-C(15)	121.9(12)
N(1)-C(7)-C(8)	119.7(10)	C(13)-C(14)-H(14)	119.0

## Apéndices

---

C(15)-C(14)-H(14) 119.0	C(23)-C(22)-N(8) 129.4(12)
C(16)-C(15)-C(14) 120.8(12)	C(21)-C(22)-N(8) 105.6(10)
C(16)-C(15)-H(15) 119.6	C(22)-C(23)-C(24) 113.5(13)
C(14)-C(15)-H(15) 119.6	C(22)-C(23)-H(23) 123.3
C(15)-C(16)-C(11) 118.9(11)	C(24)-C(23)-H(23) 123.3
C(15)-C(16)-H(16) 120.5	C(25)-C(24)-C(23) 120.5(13)
C(11)-C(16)-H(16) 120.5	C(25)-C(24)-H(24) 119.7
N(4)-C(17)-N(5) 111.3(11)	C(23)-C(24)-H(24) 119.7
N(4)-C(17)-C(18) 119.3(10)	C(24)-C(25)-C(26) 126.2(14)
N(5)-C(17)-C(18) 129.2(10)	C(24)-C(25)-H(25) 116.9
C(19)-C(18)-N(6) 114.1(12)	C(26)-C(25)-H(25) 116.9
C(19)-C(18)-C(17) 133.5(12)	C(25)-C(26)-C(21) 114.1(13)
N(6)-C(18)-C(17) 112.4(10)	C(25)-C(26)-H(26) 123.0
C(18)-C(19)-S(2) 111.3(10)	C(21)-C(26)-H(26) 123.0
C(18)-C(19)-H(19) 124.3	N(7)-C(27)-N(8) 112.7(10)
S(2)-C(19)-H(19) 124.3	N(7)-C(27)-C(28) 120.4(12)
N(6)-C(20)-S(2) 113.0(10)	N(8)-C(27)-C(28) 126.8(11)
N(6)-C(20)-H(20) 123.5	C(29)-C(28)-N(9) 112.6(12)
S(2)-C(20)-H(20) 123.5	C(29)-C(28)-C(27) 134.8(13)
C(22)-C(21)-N(7) 109.1(10)	N(9)-C(28)-C(27) 112.3(11)
C(22)-C(21)-C(26) 120.8(11)	C(28)-C(29)-S(3) 111.0(11)
N(7)-C(21)-C(26) 130.0(12)	C(28)-C(29)-H(29) 124.5
C(23)-C(22)-C(21) 124.9(13)	S(3)-C(29)-H(29) 124.