



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

Reactividad de un ligante pentadentado en reacciones de deshidrogenación oxidante promovidas por rutenio(III)

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Steven Javier Jimenez Guilla

ASESORA

Dra. Martha Elena Sosa Torres
Facultad de Química

Ciudad de México, abril de 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTA: Dra. Lena Ruiz Azuara

VOCAL: Dr. José Guadalupe López Cortés

VOCAL: Dra. Liliana Quintanar Vera

VOCAL: Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro

SECRETARIA: Dra. Itzel Guerrero Ríos

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 212

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Martha Elena Sosa Torres

SUSTENTANTE:

Q. Steven Javier Jimenez Guaila

Dedicado a mis padres, hermana y mascota Pe, mi motivación para seguir esforzándome

Para Yajaira María, la persona que cambió mi vida, y dio color a mis días

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Hector y Carmen, por todo el sacrificio que siguen haciendo por mí. Me siento afortunado y agradecido de contar con su constante apoyo ante cada travesía que me he propuesto. A mi hermana, Erika, porque a pesar de la distancia procura alegrarme hasta en los días más sombríos. Sé que no me dejarás solo y podré contar contigo enana. A mi abuela, tíos, tías, primos y primas, que están pendientes de mí, y me hacen llegar su cariño, los llevo conmigo a cada lugar que voy.

A la UNAM, Facultad de Química, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado. Al proyecto PAPIIP 5000-9048 y al CONACYT por la beca otorgada para realizar sin premuras mis estudios (No. De becario 1138779).

A la Dra. Martha E. Sosa por recibirme en su laboratorio y brindarme su confianza para el desarrollo de este proyecto. Atesoraré cada una de las enseñanzas, en especial las que son de gran importancia para la vida. Al Dr. Alejandro Solano, por sus consejos, asesorías y la predisposición a ayudar.

A los miembros del jurado. por su valioso aporte para que este trabajo sea presentado con mayor rigurosidad.

Al grupo del 212, Daniel Páez y Malinali Sánchez, les agradezco de corazón su comprensión, apoyo frente a los días adversos, y a todos los buenos momentos en este corto camino.

A mis amigos de casa, los cuales fueron cómplices y soporte para avanzar durante este sinuoso tramo de la maestría.

A Belén Yugsi, la persona que nunca escucha consejos, pero me brindó su apoyo para no desistir.

A Yajaira María Cajas, me ayudaste con tu cariño incondicional, y gracias a eso he logrado tanto. No es la excepción ahora, y aunque quisiera que estes a mi lado, este paso lo conseguí contigo en mi corazón, y ahí te llevo en cada paso que doy.

Clave de compuestos	1
Ligantes	2
1 Introducción.....	6
2 Antecedentes.....	7
2.1 Química del rutenio	7
2.2 Deshidrogenación oxidante.....	10
2.3 Reactividad de ligantes pentadentados donadores de nitrógeno coordinados a centros metálicos	16
2.3.1 Isómeros de un compuesto hexacoordinado con un ligante pentadentado.....	21
2.4 Reactividad de ligantes hexadentados donadores de nitrógeno coordinados a centros metálicos.	23
2.4.1 Reacción del ligante hexadentado con hierro(III)	23
2.4.2 Reacción de ligante hexadentado con zinc(II).....	27
2.4.3 Reacción de ligante hexadentado con cobre(II)	28
2.4.4 Reacción del ligante hexadentado con rutenio(III).....	28
3 Objetivos.....	32
4 Parte Experimental	33
4.1 Reactivos.....	33
4.1.1 Líquidos	33
4.1.2 Sólidos	33
4.1.3 Gases.....	34
4.2 Técnicas empleadas	34
4.2.1 Análisis Elemental.....	34
4.2.2 Espectroscopía de infrarrojo (IR)	34

4.2.3	Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	34
4.2.4	Difracción de Rayos-X	34
4.2.5	Resonancia Paramagnética de Electrón (EPR)	35
4.3	Síntesis de compuestos	35
4.3.1	Síntesis del ligante triclorohidrato de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano (L ¹ ·3HCl)	35
4.3.2	Síntesis de compuestos con RuCl ₃ ·anhidro y L ¹	35
4.3.2.1	Tetraclororutenato(III) de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): [RuC ₁₆ N ₅ H ₂₁ Cl][RuCl ₄]	35
4.3.2.2	Tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): [RuC ₁₆ N ₅ H ₂₁ Cl][BC ₂₄ H ₂₀]	36
4.3.3	Síntesis de compuestos con K ₂ [RuCl ₅ (H ₂ O)] y L ¹	36
4.3.3.1	Tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): [RuC ₁₆ N ₅ H ₂₁ Cl][BC ₂₄ H ₂₀]	36
4.3.4	Síntesis de compuestos con RuCl ₃ ·xH ₂ O y L ¹	36
4.3.4.1	Tetraclororutenato(III) de (cloro)1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno-rutenio(II): [RuC ₁₆ N ₅ H ₂₁ Cl][RuCl ₄]	37
4.3.4.2	Tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): [RuC ₁₆ N ₅ H ₂₁ Cl][BC ₂₄ H ₂₀]	37
4.3.4.3	Hexafluorofosfato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): [RuC ₁₆ N ₅ H ₂₁ Cl][PF ₆]	37
5	Resultados y Discusión	38
5.1	Caracterización de ligante triclorohidratado de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano (L ¹ ·3HCl)	38
5.2	Caracterización de compuestos con RuCl ₃ ·anhidro y L ¹	40

5.2.1	Tetraclororutenato(III) de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{RuCl}_4]$	41
5.2.2	Tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$	42
5.3	Caracterización del compuesto con $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ y L^1	46
5.3.1	Tetrafenilborato de (cloro)1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$	47
5.4	Caracterización de complejos con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y L^1	51
5.4.1	Tetraclororutenato(III) de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{RuCl}_4]$	51
5.4.2	Tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$	52
5.4.3	Hexafluorofosfato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{PF}_6]$	56
5.5	Propuesta de mecanismo de reacción	73
6	Conclusiones.....	77
7	Referencias	79
8	Apéndice.....	87

Clave de compuestos

Ru1: tetraclororutenato(III) de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II) obtenido de la reacción entre L^1 y cloruro de rutenio(III) anhidro.

Ru2: tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II) obtenido de la reacción entre L^1 y cloruro de rutenio(III) anhidro.

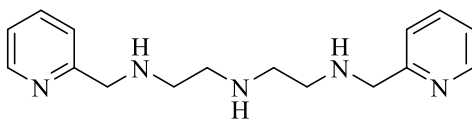
RuK: tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II) obtenido de la reacción entre L^1 y aquapentaclororutenato(III) de potasio.

RuHOI: tetraclororutenato(III) de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II) obtenido de la reacción entre L^1 y cloruro de rutenio(III) hidratado.

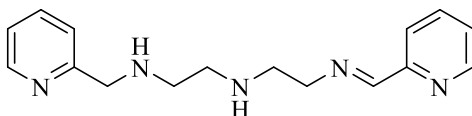
RuHOIC2: tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II) obtenido de la reacción entre L^1 y cloruro de rutenio(III) hidratado.

RuPF: hexafluorofosfato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II) obtenido de la reacción entre L^1 y cloruro de rutenio(III) hidratado.

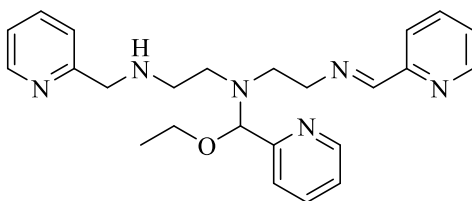
Ligantes



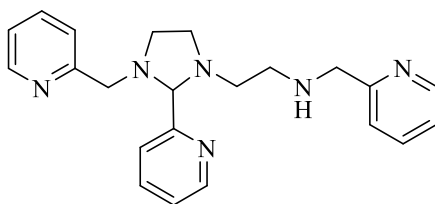
$L^1 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$



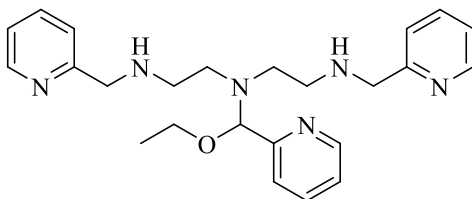
$L = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,5,8\text{-triazanon-1-eno}$



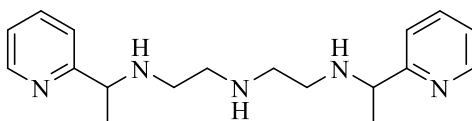
$L^2 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-}[(\text{etoxi-}2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanon-1-eno}$



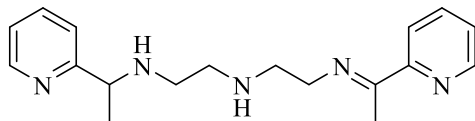
$L^3 = 1\text{-}[3\text{-aza-}4\text{-}(2'\text{-piridil})\text{butil}]\text{-}2\text{-}(2''\text{-piridil})\text{-}3\text{-}[(2'''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-imidazolidina}$



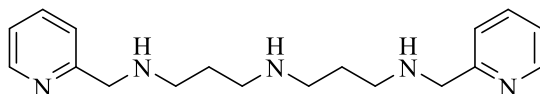
$L^4 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-}[(\text{etoxi-}2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$



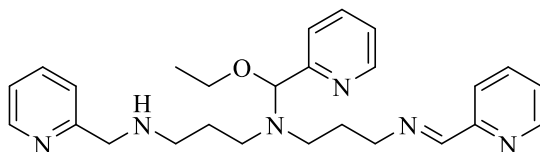
$L^5 = 2,10\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}3,6,9\text{-triazaundecano}$



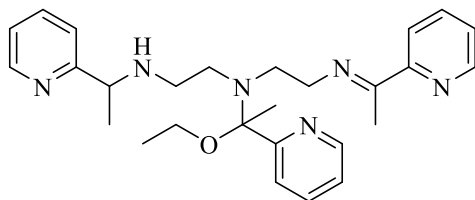
$L^6 = 2,10\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}3,6,9\text{-triazaundec-}2\text{-eno}$



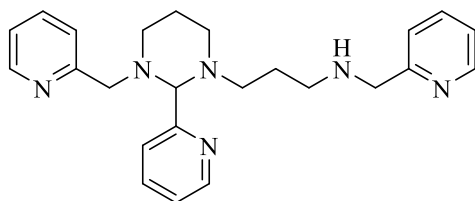
$L^7 = 1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,6,10\text{-triazaundecano}$



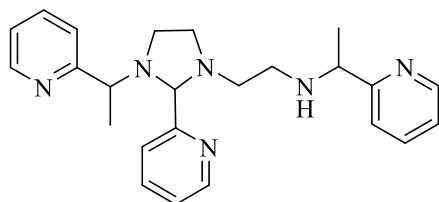
$L^8 = 1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}6\text{-}[(\text{etoxi-}2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,6,10\text{-triazaundec-}1\text{-eno}$



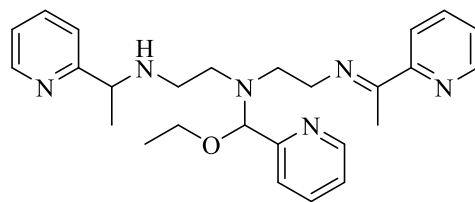
$L^9 = 2,10\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}6\text{-}[1\text{-etoxi-}1\text{-}(2''\text{-piridil})\text{etil}]\text{-}3,6,9\text{-triazaundec-}2\text{-eno}$



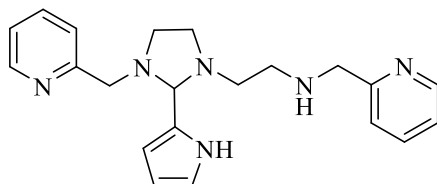
$L^{10} = 1\text{-}[4\text{-aza-}5\text{-}(2\text{-piridil})\text{pentil}]\text{-}2\text{-}(2\text{-piridil})\text{-}3\text{-}[(2\text{-piridil})\text{metil}]\text{-hexahidropirimida}$



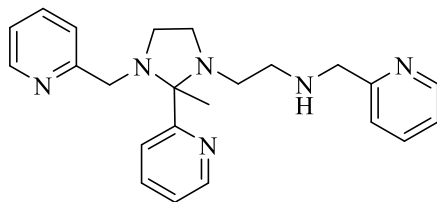
$L^{11} = 1\text{-}[3\text{-aza-}4\text{-}(2'\text{piridil})\text{pentil}]\text{-}2\text{-}(2''\text{piridil})\text{-}3\text{-}[1\text{-}(2'''\text{piridil})]\text{-imidazolidina}$



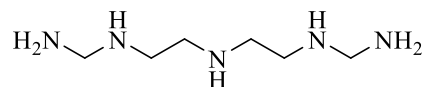
$L^{12} = 2,10\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}6\text{-}[1\text{-etoxi-}1\text{-}(2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}3,6,9\text{-triazaundec-}2\text{-eno}$



$L^{13} = 1\text{-}[3\text{-aza-}4\text{-}(2'\text{-piridil})\text{butil}]\text{-}2\text{-}(2\text{-pirrol})\text{-}3\text{-}[(2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-imidazolidina}$



$L^{14} = 1\text{-}[3\text{-aza-}4\text{-}(2'\text{-piridil})\text{butil}]\text{-}2\text{-metil-}2\text{-}(2''\text{-piridil})\text{-}3\text{-}[(2'''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-imidazolidina}$



$L^T = 1,4,7,10,13\text{-pentaazatridecano}$

1 Introducción

En un compuesto de coordinación, la deshidrogenación oxidante se caracteriza por la formación de insaturaciones en el ligante coordinado, a través de la transferencia electrónica intramolecular entre el catión metálico y el ligante mismo. Como resultado se obtiene al metal reducido y al ligante oxidado. De aminas se obtienen iminas y de alcoholes se obtienen aldehídos o cetonas. Esta reacción ha sido de gran importancia a nivel biológico e industrial.¹

En el presente trabajo se estudió la reacción de deshidrogenación oxidante del ligante pentadentado donador de nitrógeno: $L^1 = (1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,5,8\text{-triazanonano})$ coordinado a rutenio(III), utilizando diferentes sales de partida. Independientemente del reactivo utilizado, se obtuvo el mismo producto en todos los casos, un compuesto diamagnético hexacoordinado de rutenio(II), donde el catión metálico está unido al ligante imínico pentadentado y un cloro completa la geometría octaédrica $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}]\text{X}$, $\text{X} =$ tetrafenilborato o hexafluorofosfato. En el caso de las sales RuCl_3 anhidro y $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, se obtuvo adicionalmente, el compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{RuCl}_4]$, en el cual se forma el contraión tetraclororutenato(III). Este último compuesto tiene un momento magnético de un electrón desapareado, correspondiente a una especie d^5 de bajo espín, que proviene del rutenio(III) del contraión. Estos compuestos fueron analizados mediante análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, resonancia paramagnética electrónica, resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C , COSY, HSQC) con lo cual se propuso una geometría octaédrica y a partir de la difracción de rayos-X de monocristal de $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{PF}_6]$, se corroboró la estructura propuesta, y en el caso particular de este compuesto, se obtuvo el isómero $\alpha\beta$.

Generalmente, la reactividad de hierro(III) y rutenio(III) es similar, no obstante, en este caso, su reactividad frente a L^1 resultó diferente. En el caso de hierro(III) con L^1 , se reportó⁵³ que ocurre la deshidrogenación oxidante, incrementando su denticidad a un ligante hexadentado, e incorpora al disolvente mediante un ataque nucleofílico. En el caso de rutenio(III) también ocurre la deshidrogenación oxidante de L^1 , pero su denticidad no incrementa, ni sufre ataques nucleofílicos por parte del disolvente. Adicionalmente, en el caso de rutenio como en el del hierro, se pudo captar la presencia de un intermediario radicalario por estudios de resonancia paramagnética electrónica, por lo que se sugiere que la reacción ocurre mediante transferencias mono-electrónicas.

2 Antecedentes

2.1 Química del rutenio

El rutenio pertenece a la segunda serie de metales de transición. Es poco abundante con un porcentaje del $\sim 10^{-7}\%$ en la corteza terrestre. Se caracteriza por tener un gran intervalo de estados de oxidación (VIII a -II) y estabiliza preferencialmente estructuras con geometría octaédrica. Usualmente, se le extrae de manera conjunta con otros metales como: osmio, rodio, iridio, paladio y platino. A diferencia del hierro, es una especie más estable ante la presencia de agentes oxidantes y es menos oxofílica.^{2,3} El estado de oxidación más común y estable es el rutenio(III) con un potencial redox $E^\circ(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}})$ de 0.25 V,³ siendo rutenio(II) el segundo más común. Los complejos de Ru(III) se caracterizan por formar complejos octaédricos de bajo espín con un electrón desapareado, ya sean neutros, catiónicos o aniónicos. Son característicos los complejos halogenados, en particular la serie de los aquo-cloro complejos $[\text{RuCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(n-3)-}$ los cuales son usados como reactivo para sintetizar otros complejos de Ru(III), además de tener una preferencia a formar enlaces de coordinación con ligandos donadoras de nitrógeno.⁴

En la actualidad no se ha encontrado que tenga un rol a nivel biológico. Sin embargo, se lo ha utilizado para la creación de compuestos miméticos de metaloproteínas, tratamientos anticancerígenos y como catalizador de varias reacciones. En el caso de las metaloenzimas, su centro activo está rodeado por una compleja matriz de polipéptidos, y el estudio de transferencia electrónica (ET) es una tarea desafiante, por lo tanto, al modificar las enzimas se pretende elucidar la relación entre la velocidad de transferencia electrónica y la distancia del par redox.⁵ Por ejemplo, se colocó un catión de Ru(III) a 15 Å de distancia del citocromo C, y al reducir con un electrón el aducto $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{His33})\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-cyt C}$, se genera el intermedario cinético $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{His33})\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-cyt C}$, el cual se relaja al producto termodinámico $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{His33})\text{-Fe}^{\text{II}}\text{-cyt C}$ por una ET intramolecular. Este último paso es monitoreado por espectroscopía de absorción transitoria. Con esto ha sido posible determinar los parámetros de la constante de velocidad de la ET; energía de reorganización (λ), fuerza motriz de la reacción ($-\Delta G$) y el acoplamiento electrónico del estado basal y excitado (H_{AB}). Entre las enzimas que han sido estudiadas se encuentra la familia de los citocromos, azurin, plastocianina y proteínas de alto potencial hierro-azufre.⁶⁻⁹

Debido a las propiedades de rutenio, sus compuestos de coordinación se han empleado como agentes terapéuticos para el tratamiento del cáncer. El principal medicamento para este padecimiento se basó en complejos de platino, Figura 1a. Sin embargo, su uso prolongado ha sido limitado por su toxicidad, baja selectividad frente a células sanas, efectos secundarios (daño nervioso, pérdida de cabello y náuseas) y una progresiva resistencia al medicamento. Por lo tanto, los compuestos de rutenio resultaron ser una alternativa a los compuestos de platino por las siguientes razones:^{10,11}

1. La velocidad de intercambio de ligantes está en el mismo orden de velocidad de los complejos de platino, asignándole estabilidad cinética. Además, la escala de tiempo de intercambio coincide con muchos procesos de división celular.
2. Amplio intervalo de estados de oxidación y potenciales redox en condiciones fisiológicas (II, III y IV). Permite una activación por reducción de especies inactivas, de Ru(III) a Ru(II) en un ambiente hipóxico, característico de células cancerosas.
3. Capacidad de mimetizar enlaces con moléculas biológicas, por ejemplo, la transferrina y la albumina. Éstas son responsables de transportar hierro para la división celular. Esto permite una disminución de transferrinas cargadas con hierro y disminuye el ciclo celular anómalo.

Los complejos Ru-polipiridilo, presentaron una mejora en la actividad antitumoral *in vitro* e *in vivo* en comparación con los complejos de platino. Por lo tanto, hay varios complejos que se encuentran en la etapa de ensayos clínicos, Figura 1b. Los complejos anticancerígenos que mejor se perfilan son aquellos con estructuras tipo medio sándwich Ru-Arenos que son ligantes derivados de 1,3,5-triaza 7-fosfatriciclo-[3.3.1.1]decano (RAPTAs). Esto se debe a que sus propiedades pueden ser moduladas al modificar los ligantes, tal como el carácter hidrofóbico, hidrófilo o el modo de interacción con la biomolécula objetivo. En recientes avances, los complejos derivados de Ru-cimeno permiten enlaces covalentes con el ADN para inhibir las proteínas topoisomerasas y cinasa dependiente de ciclina 2 (CDK2), las cuales intervienen en el proceso de replicación de material genético y división celular, Figura 1c.¹²

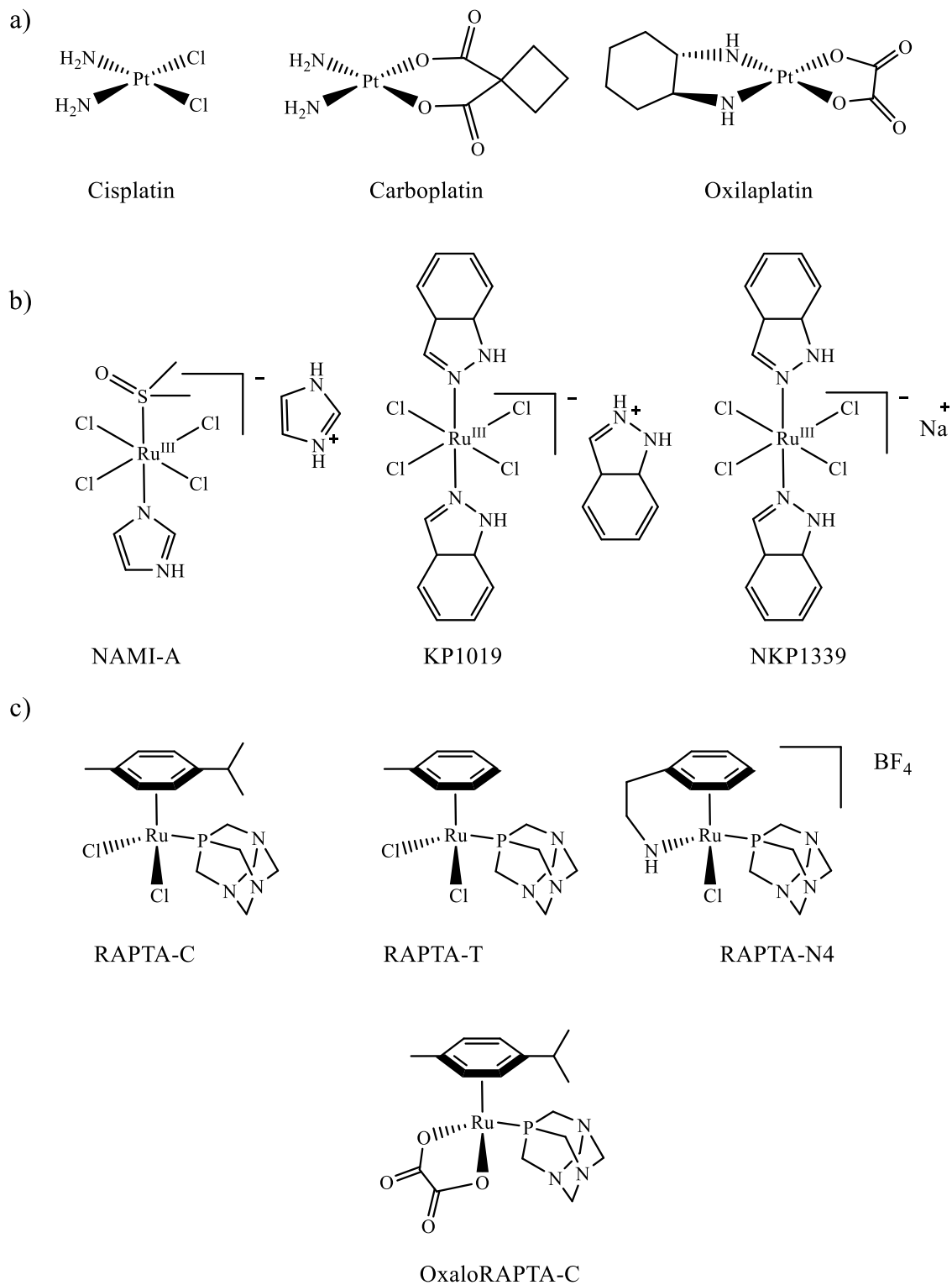


Figura 1. Se muestran los a) Medicamentos anticancerígenos aprobados de Pt, b) Complejos de Ru en pruebas clínicas, c) Algunos complejos de Ru con RAPTA.¹⁰⁻¹²

El rutenio es ideal para reacciones catalíticas, ya que estabiliza varias geometrías de coordinación y estados de oxidación, a diferencia de los compuestos de platino/paladio.¹¹ Al principio, las reacciones con rutenio se limitaron a la hidrogenación, reacciones de transferencia de hidrógeno y oxidación con RuO₄.¹³ Progresivamente se desarrollaron distintos ligantes que mejoraron aspectos como: la capacidad de transferencia electrónica, acidez de Lewis, menores potenciales redox, estabilidad con diversos ligantes como carbenos, grupos oxo y facilidad de formación de metalaciclos.¹⁴ La aplicación en reacciones catalíticas en un medio homogéneo o heterogéneo es vasto.¹⁵ Por ejemplo, la excepcional regioselectividad y quimioselectividad en la hidrogenación de poliolefinas, dienos terminales conjugados, compuestos esteroidales 3-oxo-1,4-dieno y reducción de nitro compuestos en atmósfera de H₂ con los compuestos RuHCl(PPh₃)₃ y RuCl₂(PPh₃)₃.^{16,17} Adicionalmente, la hidrogenación asimétrica utilizando fosfinas quirales como BINAP y derivados permitieron la síntesis enantioselectiva de medicamentos antiinflamatorios como naproxeno, y la familia de alcaloides de isoquinolina, a partir de ácidos carboxílicos α,β -insaturados.¹⁸ En reacciones de transferencia de hidrógeno, el rutenio en un bajo estado de oxidación es un catalizador ideal, porque permite la formación de hidruros de rutenio para la oxidación de alcoholes, cetonas α,β -insaturadas, aldehídos, cetonas, quinolinas y compuestos halogenados.¹⁹ Es eficaz para reacciones de hidrometalación, eliminación β de hidrógeno y reacciones intermoleculares que permiten la isomerización de compuestos.^{14,15} Grubbs desarrolló compuestos carbénicos de rutenio, capaces de formar enlaces carbono-carbono a través del intercambio de grupos alquilidenos de dos olefinas (metátesis). Con el transcurso de los años se han presentado diversas generaciones en las que se mejoró su especialización, se incrementó su estabilidad, su tolerancia a grupos funcionales y selectividad.²⁰

2.2 Deshidrogenación oxidante

La deshidrogenación oxidante (DO) se caracteriza por la formación de insaturaciones, con la asistencia de metales de transición que favorecen la formación de grupos acilo e imina a partir de alcoholes y aminas respectivamente. A nivel biológico este tipo de reacciones se presentan en enzimas como la alcohol deshidrogenasa,²¹ galactosa oxidasa²² o amino oxidasa.²³ La reacción neta involucra la pérdida de dos electrones y dos protones. Se proponen dos mecanismos: monoelectrónico (Figura 2) y bielectrónico (Figura 3), en ausencia de un oxidante externo.^{1,24}

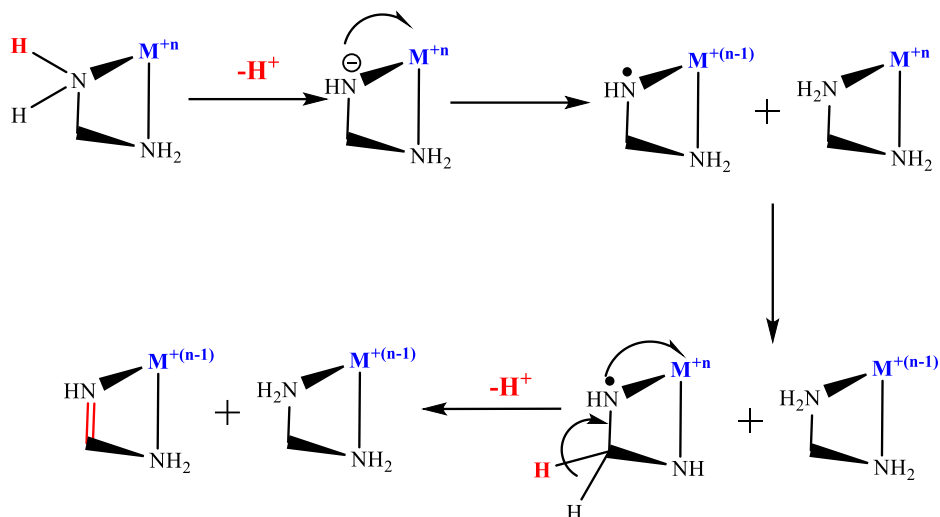


Figura 2. Mecanismo monoelectrónico vía intermediarios radicalarios.^{1,24}

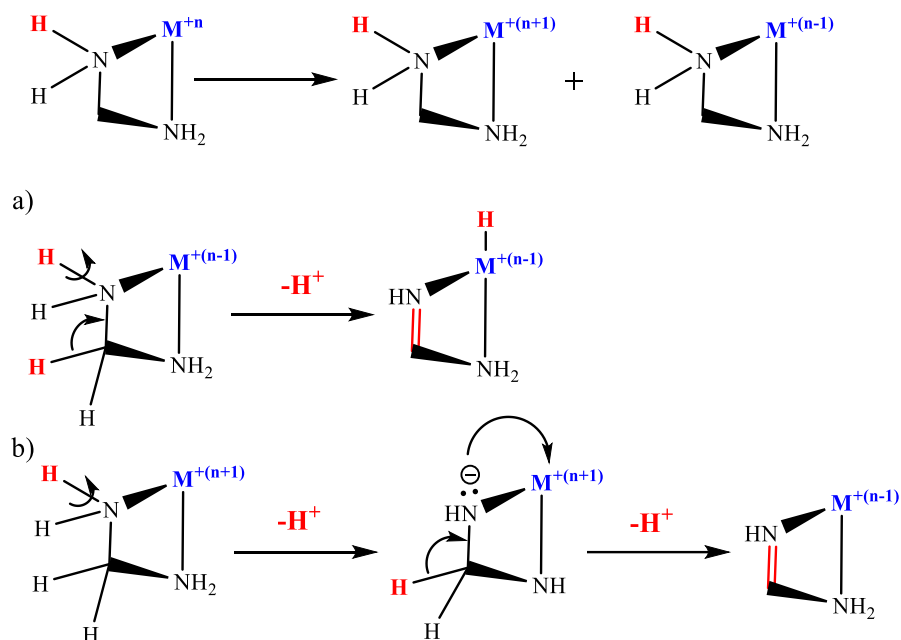


Figura 3. a) Transferencia simultánea de dos electrones con transferencia de un grupo hidruro del ligante a metal, b) transferencia simultánea de dos electrones por remoción de dos protones asistido por una base.^{1,24}

Se ha estudiado la reacción de deshidrogenación oxidante a partir diversos compuestos con grupos amino o alcohol como ligantes coordinados a níquel(II), cobre(II), cobalto(III), hierro(II), rutenio(II) y osmio(II). Se observa en todos los casos la oxidación del ligante, para formar una imina o carbonilo, además de la reducción del centro metálico. Dependiendo de

las condiciones de la reacción se puede obtener una variedad de productos a partir de aminas como nitrilos y especies nitro. El estudio de esta reactividad involucró en algunos casos el uso de metales en bajo estado de oxidación, por lo que se emplearon agentes oxidantes como iniciadores. Curtis²⁵ fue uno de los primeros en estudiar la formación complejos de níquel(II) con macrociclos tetradentados, utilizando ácido nítrico como agente oxidante para obtener un intermediario de Ni(III) y generar una diimina. En la Figura 4, se propone un mecanismo mono-electrónico de reacción, en el que se evidencia la dependencia de un pH básico.²⁶

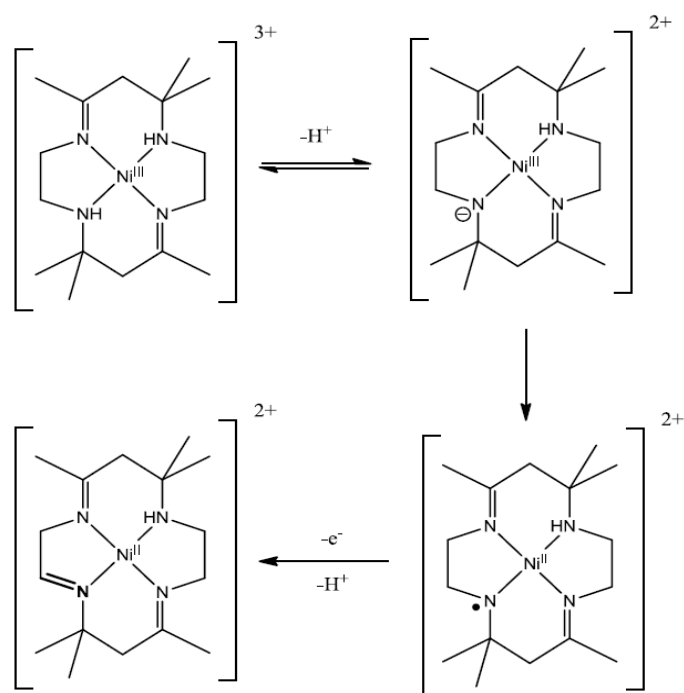


Figura 4. Deshidrogenación oxidante de macrociclos coordinados a Ni(II).²⁶

En el caso de Fe(II), también se utilizaron aminas macrocíclicas y un oxidante externo para generar un intermediario Fe(III), el cual promueve la deshidrogenación oxidante. Se propuso un mecanismo que involucra una reacción redox mono-electrónica intramolecular, Figura 5.²⁷

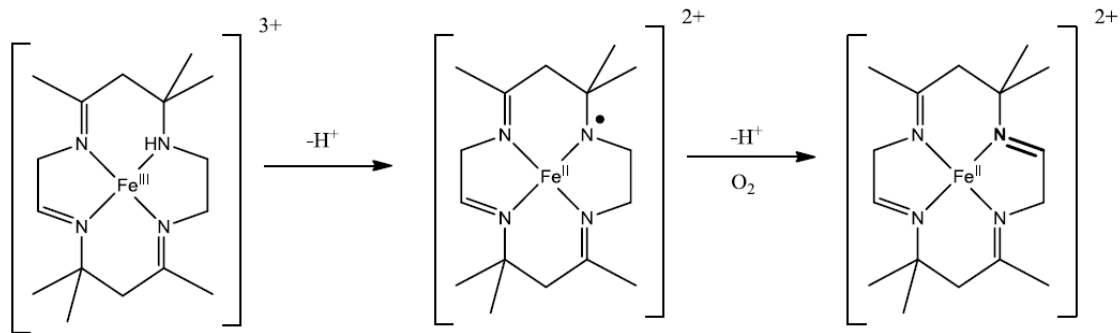
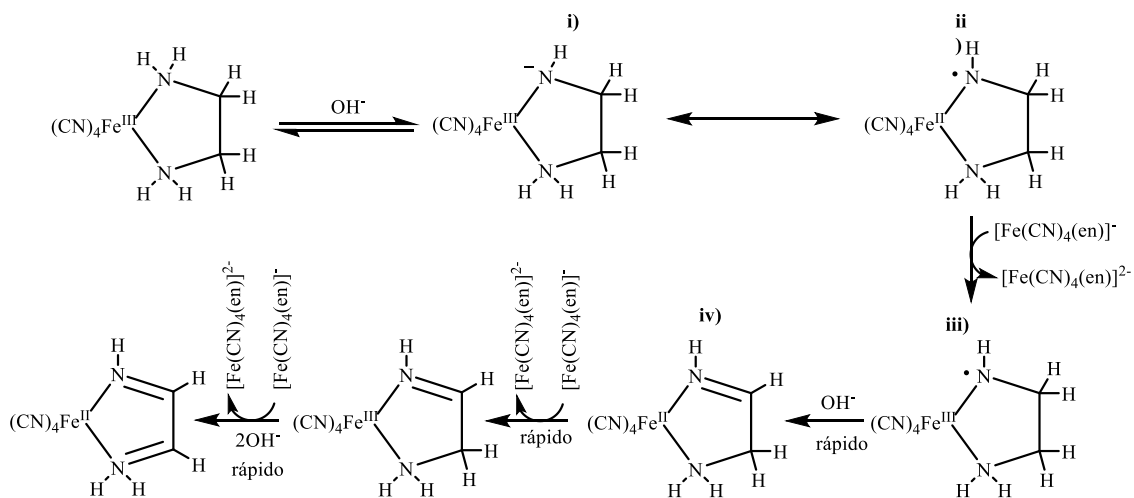


Figura 5. Deshidrogenación oxidante de Fe(II) con macrocilos amínicos.²⁷

Los estudios independientes de Costa²⁸ y Goto,²⁹ sobre el mecanismo de reacción de la especie $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{en})]^{2-}$ son similares. En un primer paso se requiere la presencia de un oxidante para obtener un intermediario Fe(III). Se evidenció la dependencia de la concentración de OH^- en el medio de reacción, debido a que es el encargado de i) desprotonar una amina, para luego ii) mediante una transferencia mono-electrónica reducir el centro metálico a Fe(II) y formar un radical centrado en nitrógeno, $[\text{Fe}(\text{II})\text{-radical}]$. Luego, iii) la especie $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{en})]^-$ sirve como agente oxidante del complejo $[\text{Fe}(\text{II})\text{-radical}]$, para obtener $[\text{Fe}(\text{III})\text{-radical}]$. Una subsecuente iv) desprotonación de un enlace C-H alfa a la amina de $[\text{Fe}(\text{III})\text{-radical}]$ produce la imina y reduce el centro metálico. Por lo tanto, la reacción involucra la desproporción de Fe(III) a dos complejos Fe(II) en la que uno de ellos el ligante se mantiene intacto y en el otro se oxida, en la Figura 6 se muestra el esquema propuesto por Goto y la ecuación de velocidad propuesta.



$$-\frac{d[(\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{en}))^-]}{dt} = 3.19 \times 10^4 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ s}^{-1} [(\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{en}))^-]^2 [\text{OH}^-]$$

Figura 6. Mecanismo de reacción propuesto por Goto para la deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{en})]^{2-}$ y la obtención de una diimina.^{28,29}

En el caso de rutenio, se ha reportado la deshidrogenación oxidante en la formación de una α, α' -diimina a partir de los compuestos $[\text{Ru}(\text{en})]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{hfac})_2(\text{en})]$ y $[\text{Ru}(\text{hfac})(\text{en})_2]^+$, Figura 7.¹ Se han estudiado complejos con ligantes bidentados que tienen aminas primarias, los cuales no se oxidan hasta nitrilos, debido a que las diiminas son muy estables por la conjugación del sistema, interacciones metal-ligante, y por restricciones estéricas del enlace.^{30,31}

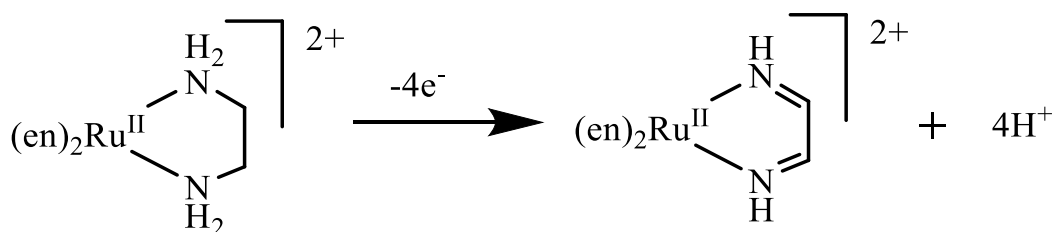


Figura 7. Deshidrogenación oxidante de aminas bidentadas para obtener una α, α' -diimina.^{1,29}

Con ligantes monodentados de aminas primarias, se obtiene como resultado grupos nitrilo, por ejemplo, la serie de complejos de bis(2,2'-bipiridina)rutenio (II) que oxidan la bencilamina, n-butylamina y alilamina a benzonitrilo, buritonitrilo y acrilonitrilo, respectivamente, Figura 8.³² En el caso de aminas secundarias, se forma la respectiva monoimina al coordinarse al centro metálico.³³ El compuesto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\{2-(1\text{-hidroxietil})\text{piridina}\}]$ o $[\text{Ru}\{1,3\text{-bis}(4\text{-metil-}2\text{-piridilimino})\text{isoindolina}\}\text{trichlororutenio}]$ permite la oxidación de alcoholes a sus respectivos aldehídos o cetonas.^{34,35}

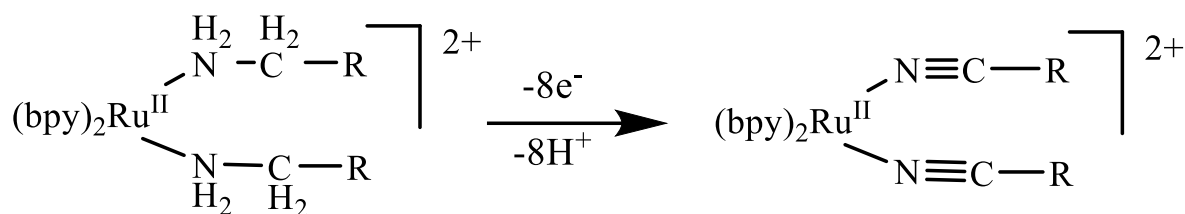


Figura 8. Deshidrogenación oxidante de aminas monocoordinadas al complejo $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridina})_2]^{2+}$.³²

En estos sistemas primero se oxida al centro metálico de $\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{Ru}(\text{III})$, luego la reacción se da por la transferencia de uno o dos electrones. Varios autores indican que la reacción involucra una transferencia bielectrónica, formando un intermediario $\text{Ru}(\text{IV})$. En el caso de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ampy})]^{3+}$, el intermediario $\text{Ru}(\text{IV})$ se forma con la asistencia de una base, que desprotona al ligante y dismuta el metal, $2\text{Ru}(\text{III}) \rightarrow \text{Ru}(\text{IV}) + \text{Ru}(\text{II})$. Estudios cinéticos permitieron proponer un mecanismo de reacción con la formación de $\text{Ru}(\text{IV})$, Figura 9. Adicionalmente, se halló un efecto isotópico cinético de 1.78 al deuterar la posición α -metileno.^{36,37}

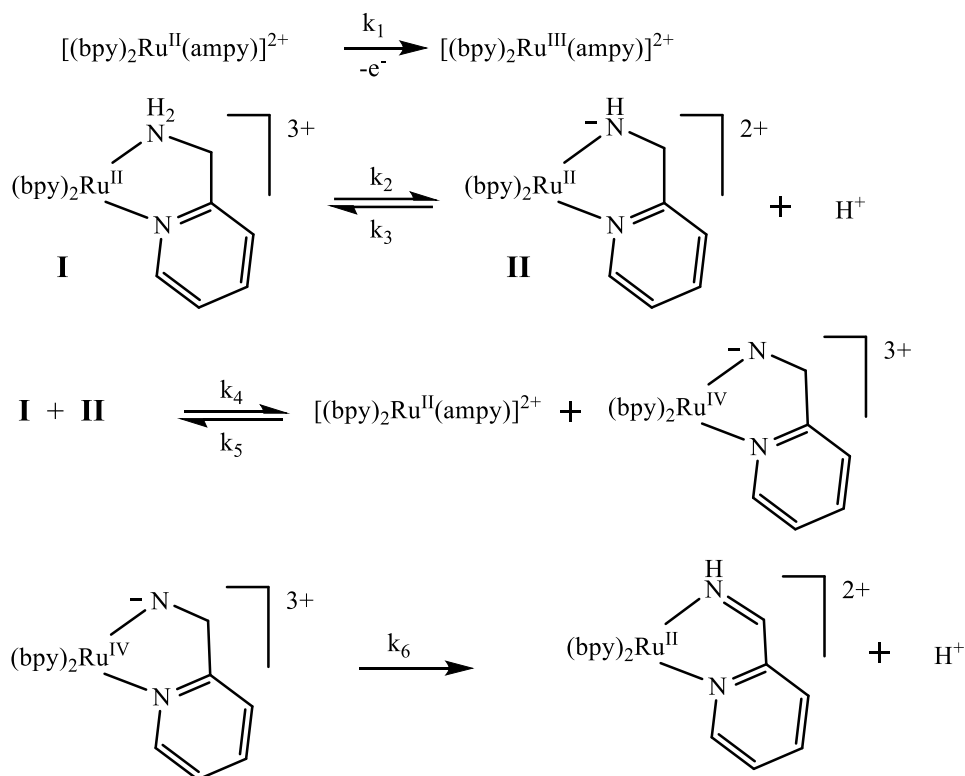


Figura 9. Mecanismo de la deshidrogenación oxidante de aminas propuesto, con un intermediario Ru(IV).³⁶

2.3 Reactividad de ligantes pentadentados donadores de nitrógeno coordinados a centros metálicos

El grupo de investigación de la Dra. Sosa ha estudiado la reacción de deshidrogenación oxidante en diversos compuestos de coordinación con zinc, cobre, cromo y hierro especialmente.³⁸⁻⁴⁴ La reactividad de los ligantes pentadentados donadores por nitrógeno se los puede catalogar en tres grupos. El primer grupo corresponde a un compuesto que estabiliza una geometría pentacoordinada, el ligante se coordina, pero no ocurre deshidrogenación oxidante, por ejemplo, zinc(II)^{42,44}, cobre(II)⁴⁵ y níquel(II)⁴⁵. La reacción entre L^1 con Zn(II) produce un compuesto catiónico y su estructura cristalina indica una geometría pentacoordinada que está entre una pirámide de base cuadrada y una bipirámide trigonal, Figura 10.^{42,44} En el caso Cu(II) y L^1 , su estructura cristalina indica un compuesto pentadentado que tiene una geometría pirámide de base cuadrada y que está en equilibrio con una bipirámide trigonal, Figura 11. Finalmente, en la reacción de L^1 con Ni(II) se obtuvieron los compuestos pentadentados $[NiL^1][NiCl_4]$ y $[NiL^1][ClO_4]$.⁴⁵

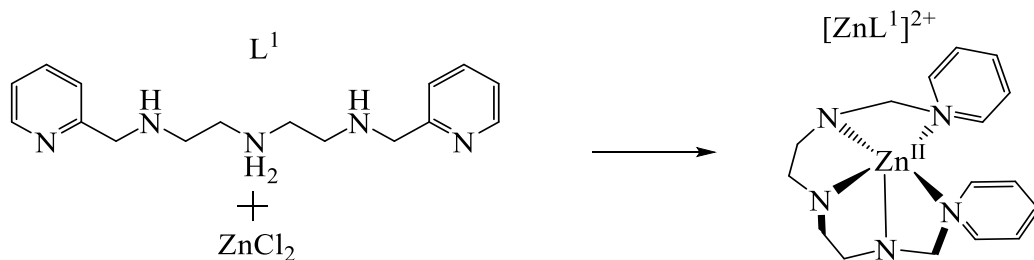


Figura 10. Es quema del compuesto formado de la reacción de L^1 con $Zn(II)$.^{42,44}

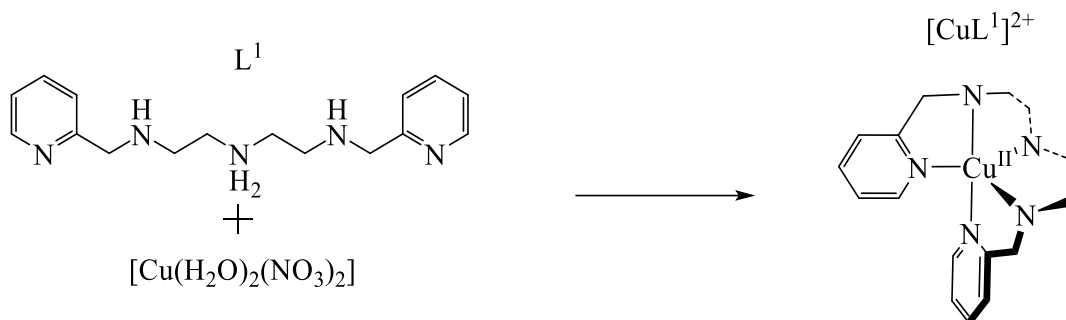


Figura 11. Es quema del compuesto formado de la reacción de L^1 con $Cu(II)$.⁴⁵

En el segundo grupo, se obtiene un compuesto hexacoordinado, y no ocurre deshidrogenación oxidante, se tiene por ejemplo al cobalto(III) y cromo(III). Aquí, se coordina el ligante pentadentado y otro grupo completa la geometría octaédrica. En la reacción de $Co(III)$ con L^1 se obtiene la estructura cristalina de los isómeros $\alpha\beta$ -*anti* y $\alpha\beta$ -*sin*, Figura 12.⁴⁶⁻⁵⁰

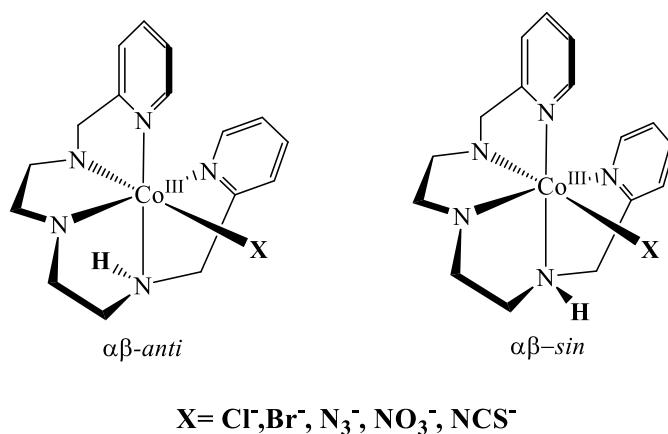


Figura 12. Esquema de formación del compuesto $[CoLX]^{2+}$ de la reacción entre $Co(III)$ y L^1 .⁴⁶⁻⁵⁰

De acuerdo a los datos cristalográficos se obtuvo el isómero $\alpha\beta$ -*anti*, como producto de la reacción de Cr(III) con L^1 . En otro experimento, Ortiz⁵¹ cambió el ligante pentadentado de L^1 a $L^T=1,4,7,10,13$ -pentaazatridecano y al reaccionar con cromo, se obtuvo la estructura cristalina de los isómeros $\alpha\beta$ -*sin* y $\alpha\alpha$, Figura 13.^{43,51,52}

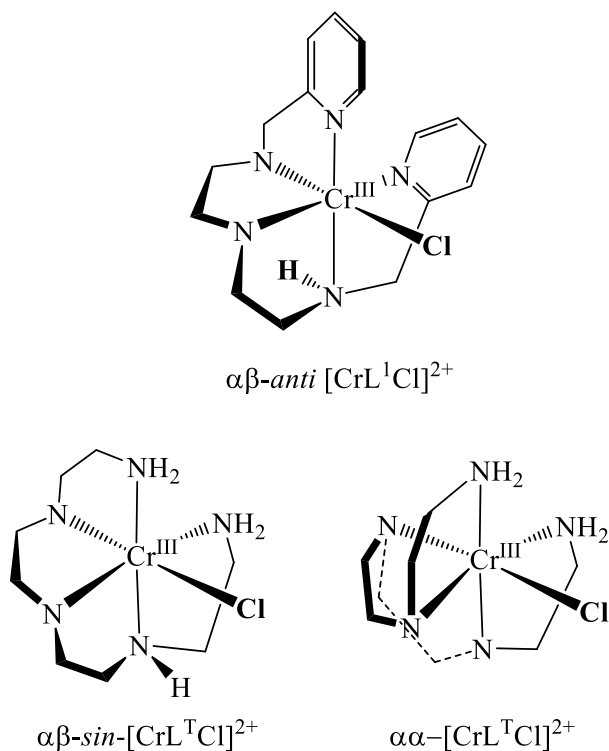


Figura 13. Esquema de formación de los isómeros octaédricos de Cr(III) con los ligantes pentadentados L^1 y L^T .^{43,51,52}

En el tercer grupo, tenemos un compuesto hexacoordinado, el ligante pentadentado sufre oxidación deshidrogenante y la geometría octaédrica se completa con una molécula del disolvente. Como ejemplo tenemos al cobre(II), a diferencia de los casos anteriores, se empleó una estequiometría 2:1 de cobre y $L^5 = 2,10$ -bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano. En el proceso de cristalización, el disolvente ($X =$ acetona o DMSO) completa la geometría octaédrica y se obtiene el compuesto nitrato de $(X)(2,10$ -bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundec-2-eno)cobre(II): $[\text{Cu}L^6X](\text{NO}_3)_2$. Los datos cristalográficos indican que el isómero obtenido corresponde al $\alpha\beta$ (Figura 14).⁴¹

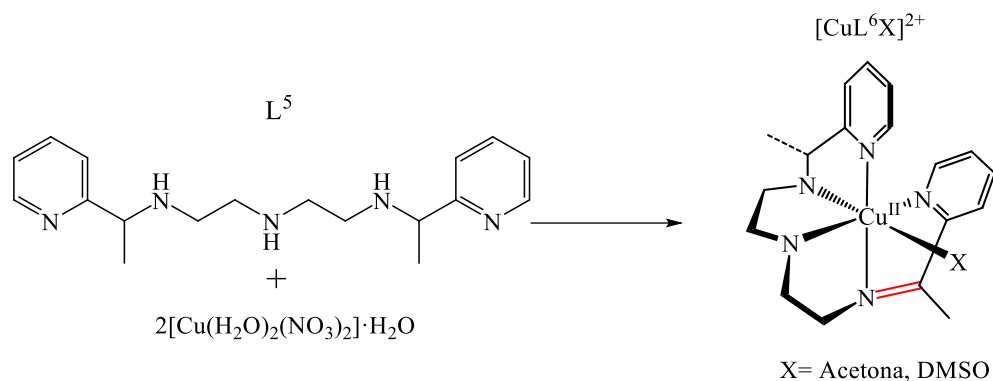
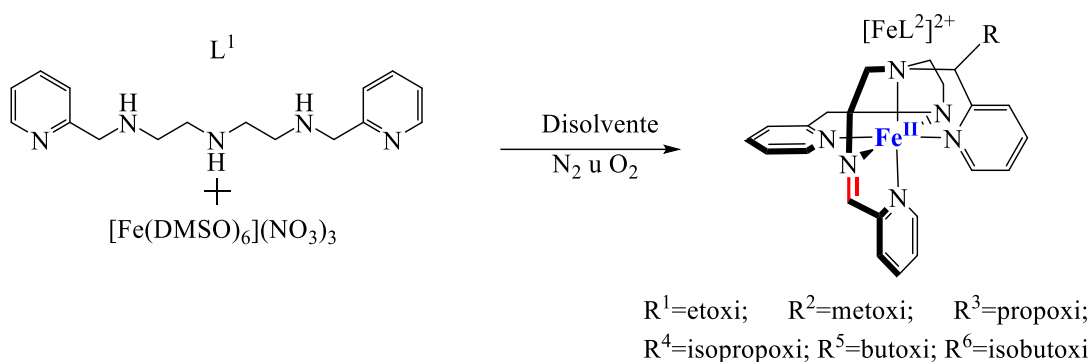


Figura 14. Esquema de formación del compuesto $[CuL^6X]^{2+}$ formado de la reacción entre L^5 y $Cu(II)$.⁴¹

En el cuarto grupo tenemos el caso especial de un compuesto hexacoordinado de hierro(II) coordinado con un ligante hexadentado. En estos compuestos, se parte de un ligante pentadentado el cual sufre deshidrogenación oxidante, hay incremento en su denticidad y se incorpora un fragmento del disolvente. Este tipo de reactividad se observa en la reacción del ligante L^1 con $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$,⁵³ obteniendo como producto el catión 1,9-bis(2'-piridil)-5-[(alcoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno)hierro(II) y en presencia de tetrafenilborato de sodio se aísla el compuesto $[FeL^2][BC_{24}H_{20}]_2$, el grupo alcoxi depende del disolvente empleado, Figura 15.



El producto final depende del disolvente empleado

Figura 15. Esquema de formación del catión $[FeL^2]^{2+}$, de la reacción entre $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ y L^1 en diferentes alcoholes.^{39,42,53} Se omite el contraión $[BC_{24}H_{20}]^-$.

A través de voltamperometría cíclica se estudió la reacción bajo atmósfera de N_2 entre L^1 y $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$, y se determinaron cuáles son las especies involucradas en la formación

del complejo $[\text{FeL}^2]^{2+}$. Con apoyo de la resonancia paramagnética de electrón, y los resultados electroquímicos, se propuso un mecanismo de reacción vía radicales libres, Figura 16. En esta propuesta se considera la formación del complejo $[\text{FeLX}]^{2+}$ en el cual $\text{L} = 1,9$ -bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno está coordinado al metal. El carbono imínico sufre dos ataques nucleofílicos sucesivos y fragmenta el ligante para formar un grupo acetal. De manera consecutiva, el grupo acetal sufre un ataque nucleofílico del complejo $[\text{FeLX}]^{2+}$ para obtener el complejo final $[\text{FeL}^2]^{2+}$.^{39,42}

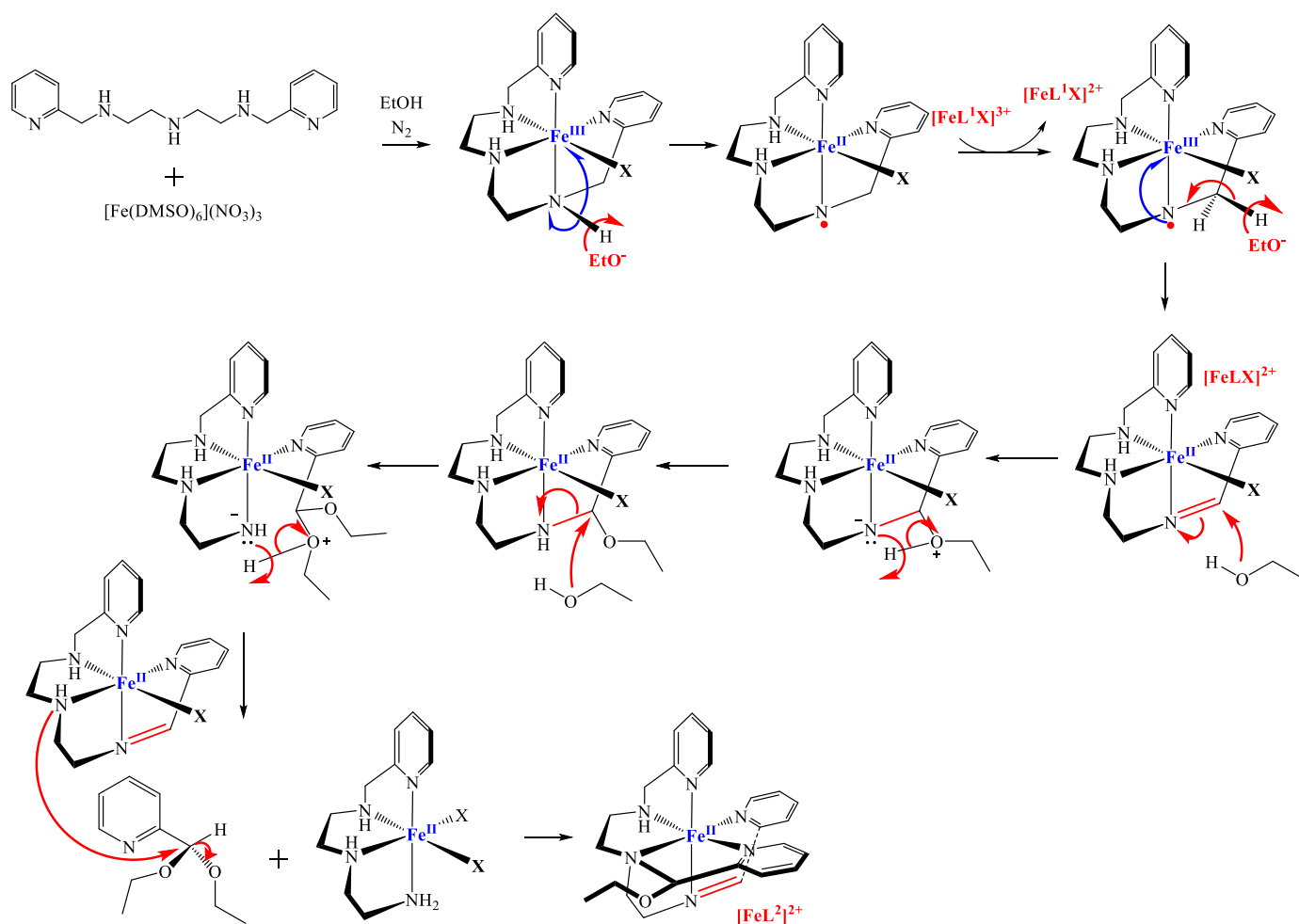


Figura 16. Propuesta de mecanismo de reacción entre L^1 y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ en N_2 .^{39,42}

Se han utilizado otros ligantes análogos a L^1 con hierro(III), de los cuales es importante mencionar el ligante $\text{L}^7 = 1,11$ -bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano, del cual se obtiene el catión (1,11-bis(2'-piridil)-6-[(etoxi-2''-piridil)metil]-2,6,10-triazaunde-1-eno)hierro(II) y en presencia de tetrafenilborato de sodio se aísla el complejo $[\text{FeL}^8][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]_2$, Figura 17.⁵⁴

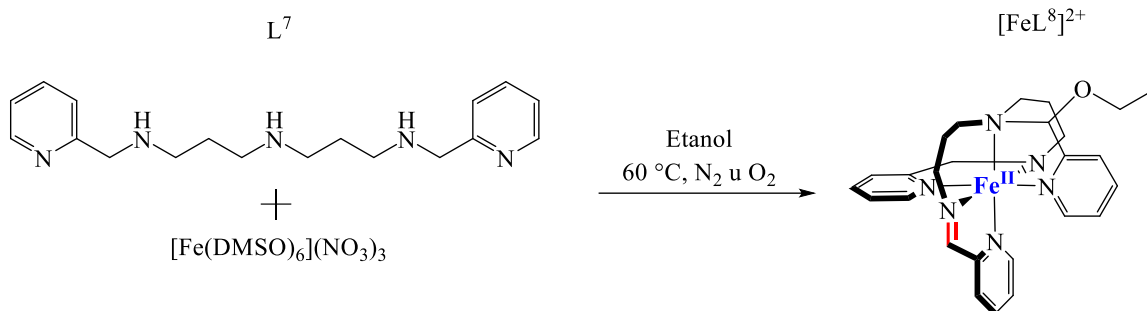


Figura 17. Esquema de formación del catión [FeL⁸]²⁺, a partir de la reacción entre L⁷ y Fe(III).⁵⁴ Se omite el contraión [BC₂₄H₂₀]⁻.

Como último ejemplo es importante mencionar que el ligante L⁵ al reaccionar con hierro(III) se obtiene el catión (2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-2-eno)hierro(II)] y en presencia de tetrafenilborato de sodio se aísla el compuesto [FeL⁹][BC₂₄H₂₀]₂, Figura 18.⁴⁰

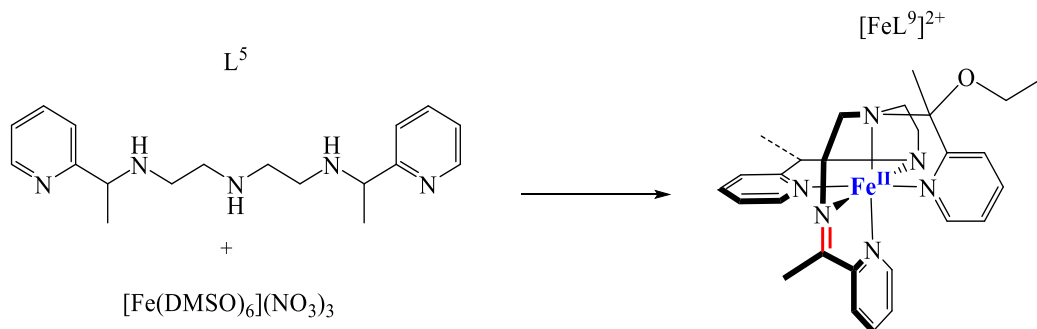


Figura 18. Esquema de formación del catión [FeL⁹]²⁺, a partir de la reacción entre L⁵ y Fe(III).⁴⁰ Se omite el contraión [BC₂₄H₂₀]⁻.

2.3.1 Isómeros de un compuesto hexacoordinado con un ligante pentadentado

Al coordinar un ligante pentadentado existe la posibilidad de obtener un compuesto hexacoordinado, donde la sexta posición es ocupada por un ion o molécula. El ligante L¹ puede estabilizar diversos isómeros por la forma en que se coordina en una geometría octaédrica, Figura 19. El nitrógeno del ligante es una amina secundaria tetraédrica y puede ser de dos tipos. En un caso el nitrógeno se considera plano cuando dos anillos quelato están en un mismo plano (estructura β) o un nitrógeno doblado cuando los anillos quelato no están en el mismo plano (estructura α). La presencia del anillo quelato genera dos posibles

conformaciones, que son estereoisómeros entre sí, pero la barrera energética de interconversión es pequeña y ambas existen en equilibrio, Figura 20. Finalmente, la orientación del hidrógeno unido a un nitrógeno plano puede ser: *sin* o *anti* a la posición de referencia establecida de acuerdo a las reglas de Cahn-Ingold-Prelog (CIP).^{46,52,55}

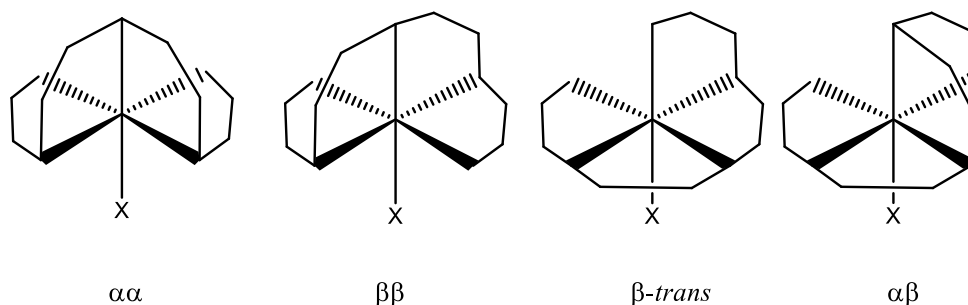


Figura 19. Isómeros geométricos para un compuesto octaédrico con un ligante pentadentado.^{46,52}

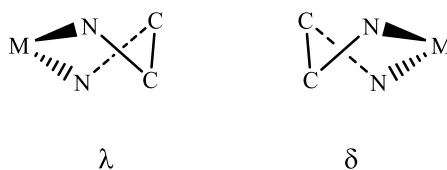


Figura 20. Enantiómeros de un anillo quelato de cinco miembros.⁴⁶

De los cuatro isómeros geométricos en la Figura 19, solo el $\alpha\beta$ y el β -*trans* tienen nitrógenos planos capaces de generar isomería *sin/anti*, debido a la posición del hidrógeno con respecto a la sexta posición que completa la geometría octaédrica, Figura 21.⁵²

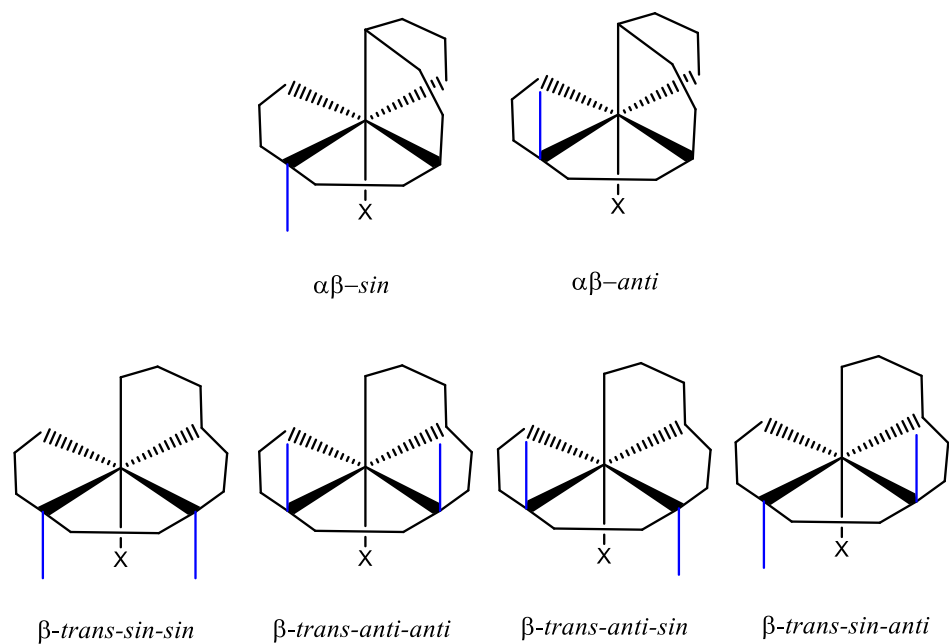


Figura 21. Isomería *sin* y *anti* para los isómeros geométricos $\alpha\beta$ y $\beta\text{-trans}$.^{46,51}

2.4 Reactividad de ligantes hexadentados donadores de nitrógeno coordinados a centros metálicos.

2.4.1 Reacción del ligante hexadentado con hierro(III)

El ligante $L^3 = (1\text{-}[3\text{-aza-4-(2''\text{-piridil})butil}]2\text{-}(2''\text{-piridil})3\text{-}[(2'''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-imidazolidina})$ al reaccionar con $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ formó el catión $[\text{Fe}L^2]^{2+}$, que corresponde al mismo producto obtenido cuando se usó el ligante pentadentado L^1 , Figura 15. El anillo de imidazolidina se abre por el ataque nucleofílico del disolvente y finalmente se forma el producto de deshidrogenación oxidante, Figura 22.⁵³

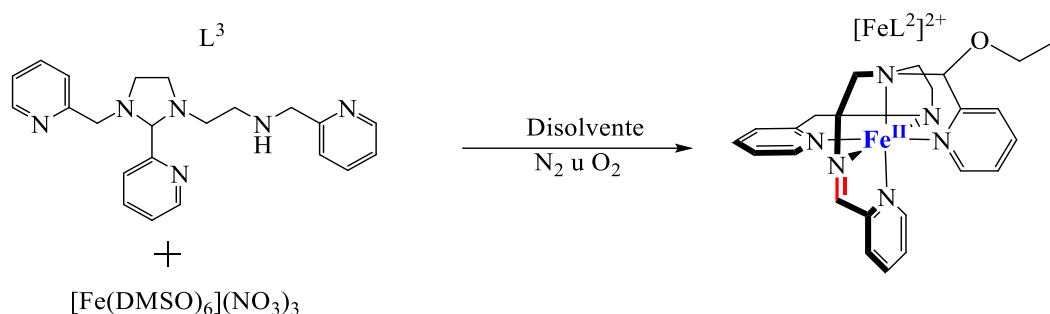


Figura 22. Esquema de formación del catión $[\text{Fe}L^2]^{2+}$ a partir de la reacción entre L^3 y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$.^{42,53} Se omite el contraión $[\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]^-$.

Adicionalmente, el grupo de investigación de la Dra. Sosa realizó el estudio cinético de la reacción de deshidrogenación oxidante entre el ligante L^3 y $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ bajo atmósfera de dioxígeno y nitrógeno. Se determinó que la reacción ocurre en dos pasos, y en ambos casos el primero es el mismo, este corresponde a la formación del compuesto octaédrico $[FeL^4]^{3+}$ donde $L^4 = 1,9$ -bis(2'-piridil)-5-[(etoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanonano. En el segundo paso ocurre la deshidrogenación oxidante, en presencia de N_2 se observa una reacción de dismutación, formando dos compuestos con el metal reducido (Fe^{2+}) y en un caso el ligante está oxidado (imina) y en el otro caso el ligante reducido. Se observó una catálisis básica general, con un efecto isotópico cinético N-H de 1.73, lo cual indica que la desprotonación de la amina es el paso determinante de la reacción.^{53,56,57} El segundo paso en presencia de dioxígeno, es dependiente de la concentración del O_2 y pH. Se considera que el enlace C-H se activa por una transferencia de átomo de hidrógeno (HAT) en presencia de O_2 , lo cual se confirmó con un valor de efecto isotópico cinético C-H de 1.9, lo que indica que éste es el paso lento de la reacción.⁵⁸ Mediante espectroscopía paramagnética electrónica se identificó la presencia de intermediarios radicalarios, lo cual sirvió en ambos casos para proponer un mecanismo de reacción vía radicales, Figura 23.⁵⁶⁻⁵⁸

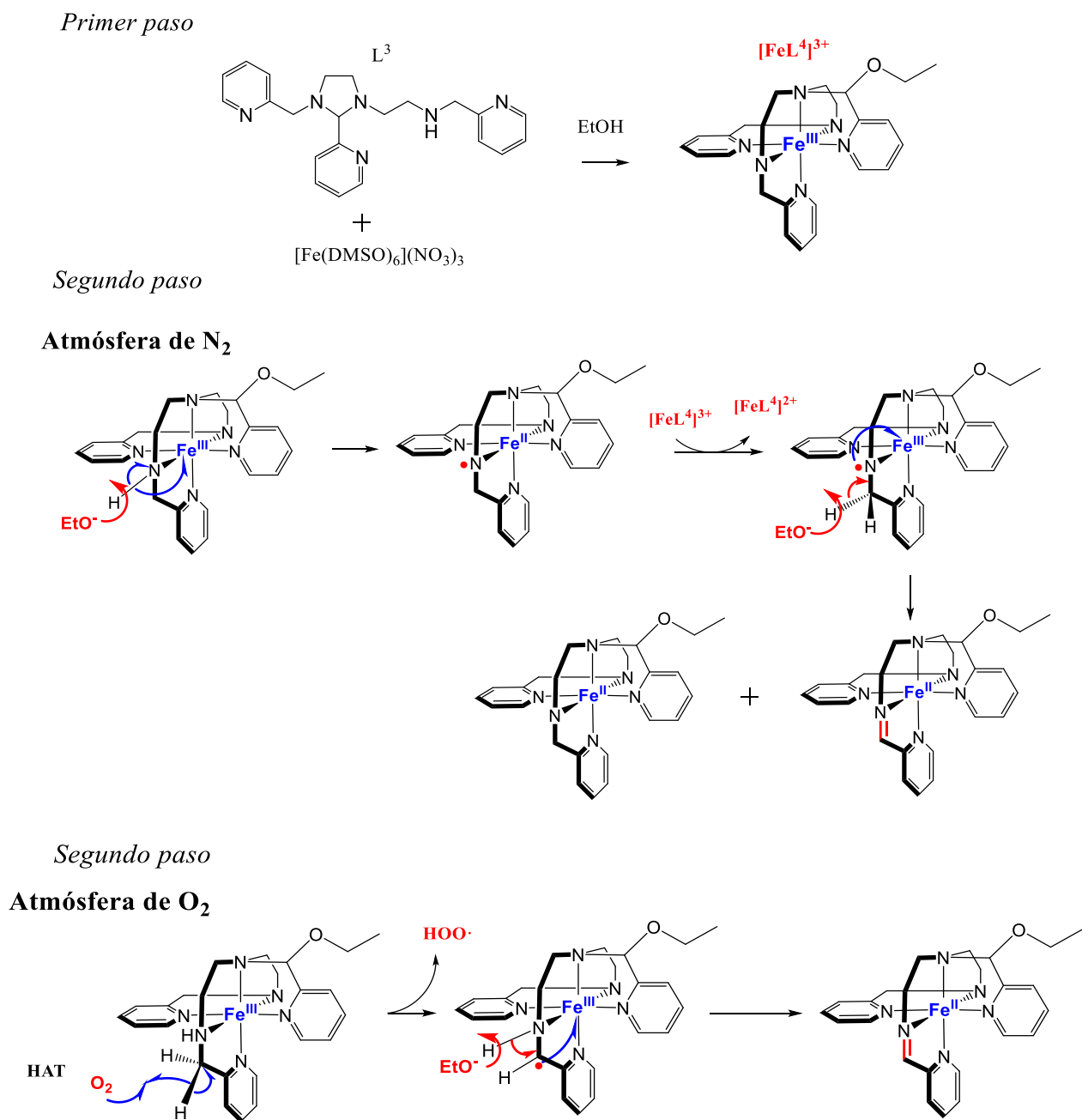


Figura 23. Propuesta del mecanismo de reacción para la obtención de $[\text{FeL}^2]^{2+}$ a partir de la reacción entre L^3 y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ en atmósfera de nitrógeno y oxígeno.^{53,56–58,72,73}

La reacción del ligante $\text{L}^{10} = 1\text{-[4-aza-5-(2-piridil)pentil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-hexahidropirimida}$ con $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ promueve la formación del catión (1,11-bis(2'-piridil)-6-[(etoxi-2''-piridil)metil]-2,6,10-triazaunde-1-eno)hierro(II): $[\text{FeL}^8]^{2+}$. Este catión es el mismo que se obtiene de la reacción con el ligante L^7 . El disolvente abre el anillo de hexahidropirimidina para incorporar un fragmento del disolvente, Figura 24.⁵⁴

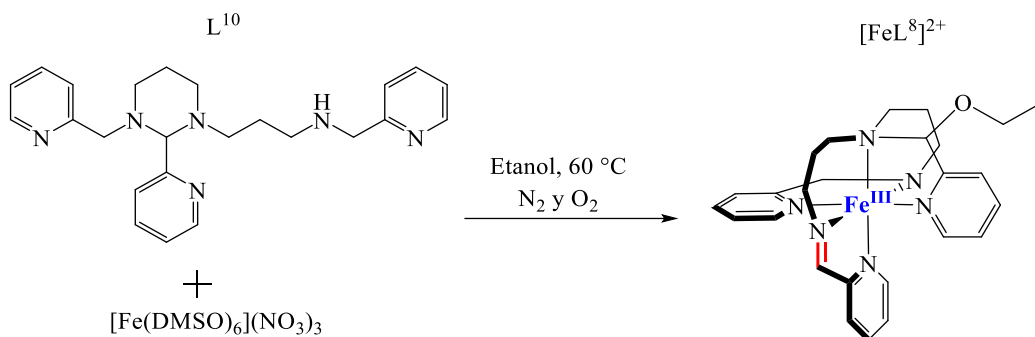


Figura 24. Esquema de formación del catión $[\text{FeL}^8]^{2+}$, a partir de la reacción entre L^{10} y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$.⁵⁴ Se omite el contraión $[\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]^-$.

La reacción de $\text{L}^{11} = 1$ -[3-aza-4-(2'piridil)pentil]-2-(2''piridil)-3-[1-(2'''piridil)]-imidazolidina con $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ genera el catión (2,10-bis(2'piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''piridil)metil]-3,6,9-triazaundec-2-eno)hierro(II) y en presencia de tetrafenilborato de sodio se aísla el compuesto: $[\text{FeL}^{12}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$. El anillo de imidazolidina se abre por el ataque nucleofílico del disolvente, Figura 25.⁵⁹

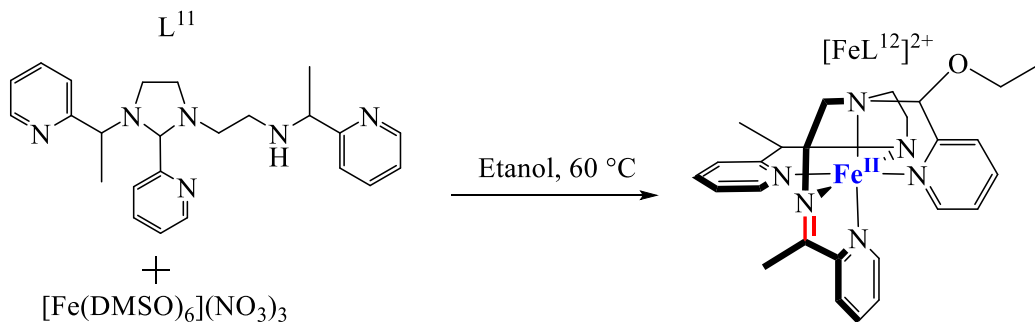


Figura 25. Esquema de formación del catión $[\text{FeL}^{12}]^{2+}$, a partir de la reacción entre L^{11} y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$.⁵⁹ Se omite el contraión $[\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]^-$.

La reacción respectiva de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ con los ligantes $\text{L}^{13} = 1$ -[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-(2-pirrol)-3-[(2''-piridil)metil]-imidazolidina y $\text{L}^{14} = 1$ -[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-metil-2-(2''-piridil)-3-[(2'''-piridil)metil]-imidazolidina, genera el compuesto catiónico $[\text{FeL}^2]^{2+}$, Figura 26.⁶⁰ En ambos casos se propone que existe un ataque nucleofílico sucesivo del disolvente, fragmentando el grupo pirrol y metil piridina de los ligantes, formando un grupo acetal. Desde este punto, se propone que el incremento de la denticidad sigue el mismo mecanismo propuesto en la Figura 16.

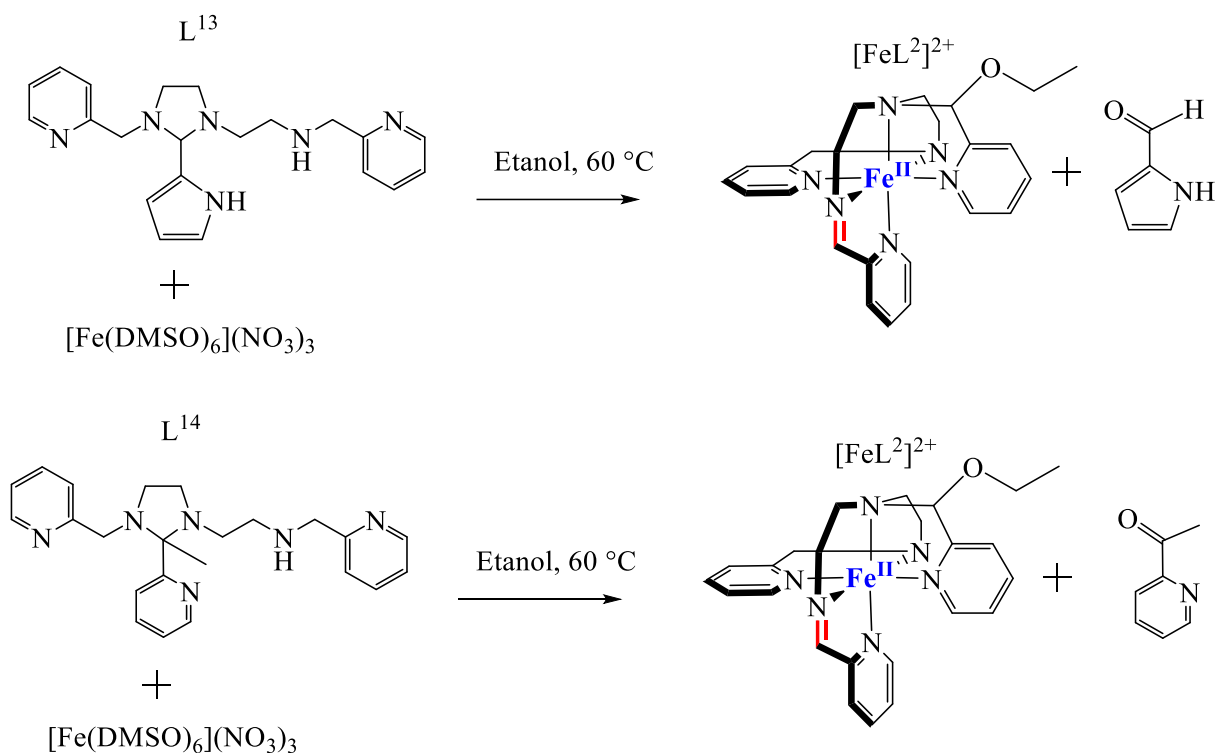


Figura 26. Esquema de la formación del compuesto $[\text{FeL}^2]^{2+}$ a partir de la reacción de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ con L^{13} y L^{14} respectivamente.⁶⁰

2.4.2 Reacción de ligante hexadentado con zinc(II)

Cuando reaccionan dos equivalentes de zinc(II) con uno de L^3 , se obtiene un catión cuya estructura cristalina indica que tiene dos centros metálicos con geometría tetraédrica. El anillo de imidazolidina no se abre y tampoco ocurre incorporación de un fragmento del disolvente, Figura 27.^{42,44}

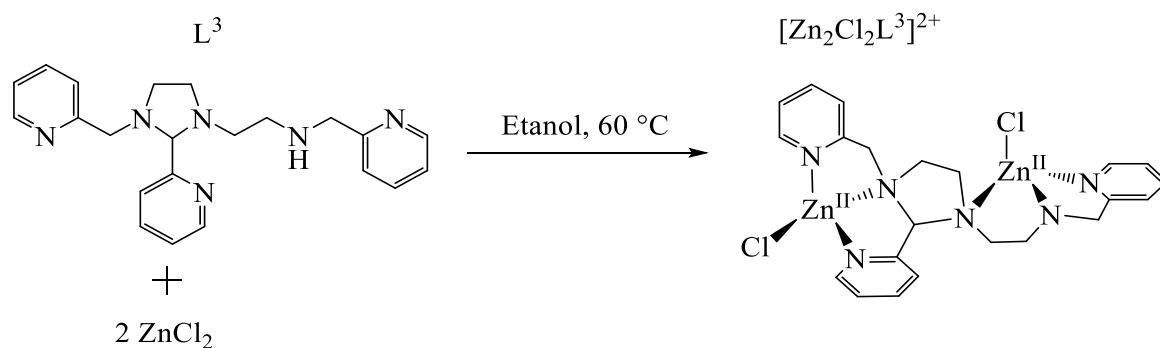


Figura 27. Esquema de formación del catión $[\text{Zn}_2\text{Cl}_2\text{L}^3]^{2+}$ a partir de la reacción entre L^3 y $\text{Zn}(\text{II})$.^{42,44} Se omite el contraión $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$.

2.4.3 Reacción de ligante hexadentado con cobre(II)

En una relación estequiométrica 1:1 de cobre(II) y L^3 , se obtiene el catión pentacoordinado $[CuL^1]^{2+}$ y en presencia de tetrafenilborato de sodio se aísla el compuesto $[CuL^1][BC_24H_{20}]_2$, cuya estructura es similar a la reportada con Zn(II) y L^1 . Aparentemente, el centro metálico en disolución cataliza la fragmentación del ligante de L^3 a L^1 , y no se observa cambio en el estado de oxidación del Cu(II), ni deshidrogenación oxidante, Figura 28.⁴²

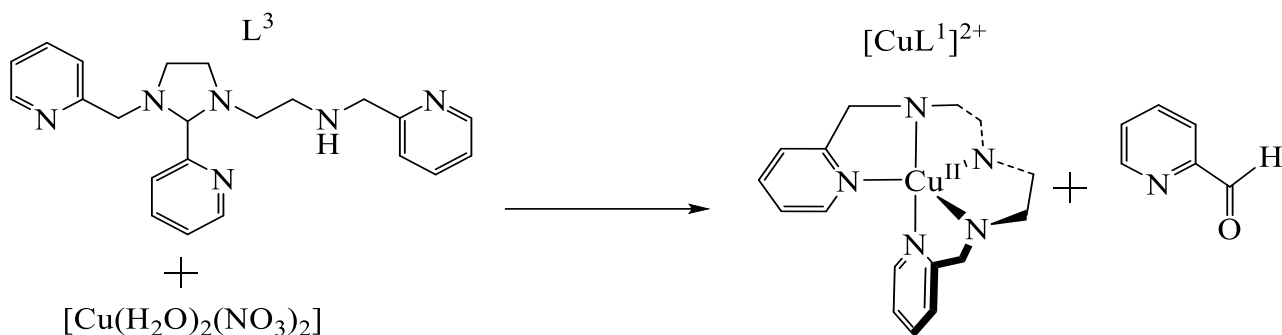


Figura 28. Esquema de formación del catión $[CuL^1]^{2+}$ a partir de la reacción de L^3 y Cu(II).⁴²

2.4.4 Reacción del ligante hexadentado con rutenio(III)

El producto que se obtiene de la reacción entre $RuCl_3 \cdot xH_2O$ y L^3 es el catión (1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II) y en presencia de tetrafenilborato de sodio se aísla el compuesto $[RuL^2][BC_24H_{20}]^{2+}$ y ocurre en dos pasos. En el primer paso, L^3 incorpora un fragmento del disolvente y se coordina de manera hexadentada al metal. En el segundo paso se obtiene el producto de la deshidrogenación oxidante, el cual es análogo al catión formado por hierro $[FeL^2]^{2+}$, Figura 29.²⁴ Se determinó que la reacción es dependiente del pH y concentración de O_2 .

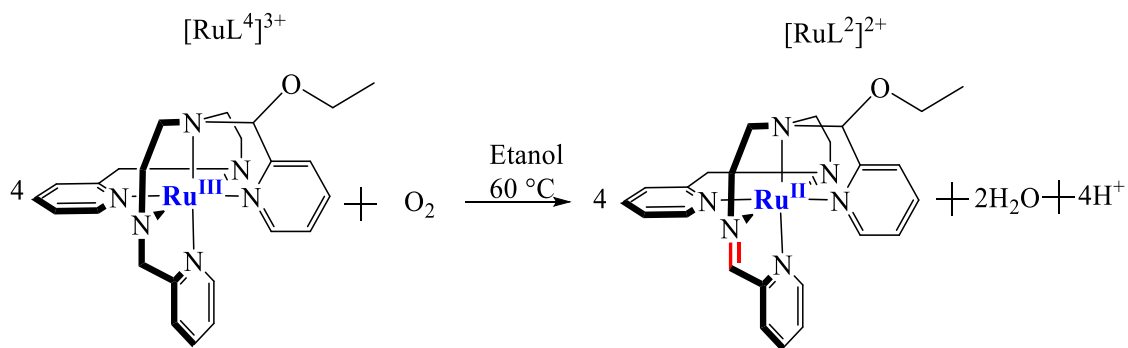
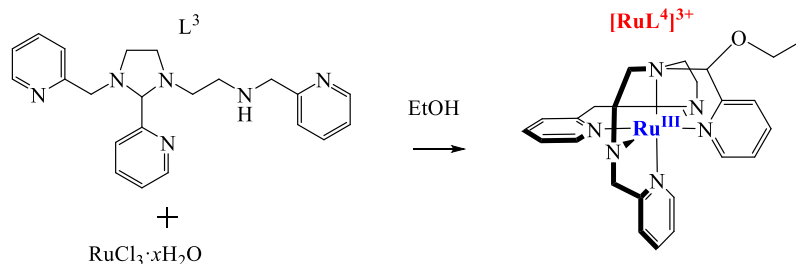


Figura 29. Productos de la deshidrogenación oxidante del complejo $[\text{RuL}^4]^{3+}$. $\text{L}^4 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-}[(\text{etoxi}\text{-}2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$.²⁴

Se pudo observar un radical libre por resonancia paramagnética electrónica con un valor de $g = 2.0044$ y un $\Delta H = 15$ G. Teniendo en cuenta toda la información recolectada, se pudo proponer un mecanismo de reacción en dos pasos en el cual ocurren transferencias mono-electrónicas, el cual es análogo a la reactividad con Fe(III), Figura 30. En las mismas condiciones, se observa que la reacción con rutenio es aproximadamente un orden de magnitud más lenta con respecto a la reacción que se promueve con hierro.

Primer paso



Segundo paso

Atmósfera de O₂

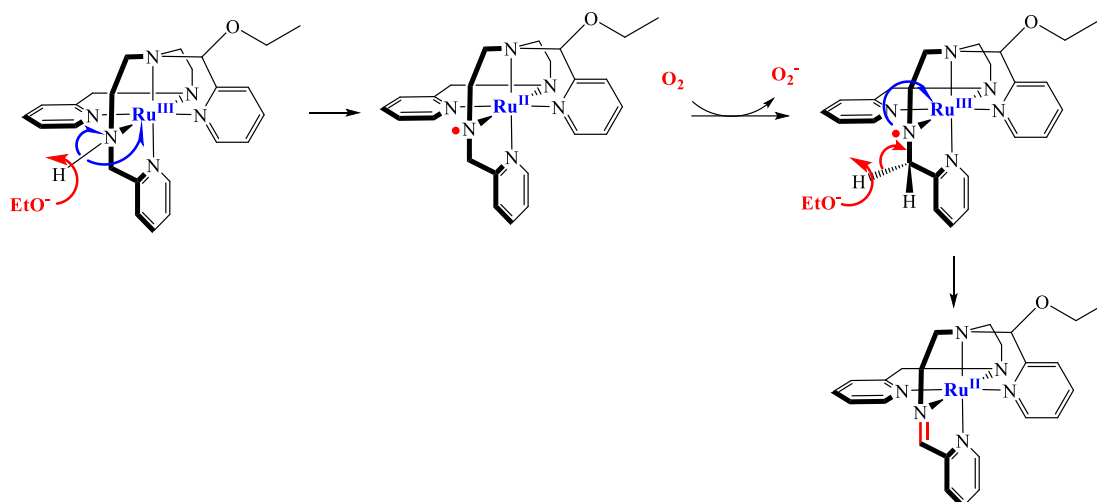


Figura 30. Esquema del mecanismo propuesto de la deshidrogenación oxidante de $[\text{RuL}^4]^{3+}$ en presencia de O_2 .²⁴

La reactividad de un ligante pentadentado, L^1 o un derivado de éste, con diversos metales de transición se dividió en cuatro categorías, de acuerdo al producto obtenido. La diferencia en reactividad se debe al potencial redox del compuesto formado cuando el ligante se coordina al centro metálico. Los compuestos que se forman al reaccionar el ligante L^1 con los metales del primer (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) y segundo (Co^{3+} y Cr^{3+}) grupo son especies redox inerte, y se diferencian entre sí por la geometría que estabilizan de acuerdo al metal, y su estado de oxidación. El zinc, cobre y níquel estabilizan geometrías pentacoordinadas, mientras que el cobalto y cromo geometrías octaédricas. Los compuestos del tercer y cuarto grupo son redox activos, y en ambos casos ocurre la deshidrogenación oxidante. En el tercer grupo, la reacción ocurre con un exceso (2:1) de Cu^{2+} , los cuales actúan como agente oxidante, además, los metilenos del ligante L^5 genera un efecto inductivo sobre la densidad electrónica del metal,

y en conjunto, estas condiciones facilitan la deshidrogenación oxidante. En el cuarto grupo además del potencial redox, es necesario considerar otras variables; la acidez y el potencial iónico ($\phi=Z^+/r$) del metal. El catión de Fe^{3+} es muy ácido y con un alto potencial iónico, por lo tanto, se induce la acidez de los protones del compuesto y la polarización del enlace imínico, haciéndolo susceptible a los ataques nucleofílicos del disolvente. El producto corresponde a un ligante que incrementó su denticidad y se coordina al Fe^{2+} , estabilizando una geometría octaédrica.

El producto de la reacción de hierro(III) y rutenio(III) frente a \mathbf{L}^3 son los cationes hexacoordinados $[\text{FeL}^2]^{2+}$ y $[\text{RuL}^2]^{2+}$, respectivamente. Por lo tanto, se espera que el producto que se obtenga de la reacción de \mathbf{L}^1 con rutenio(III) sea análogo al producto obtenido de la reacción entre \mathbf{L}^1 y hierro(III).

3 Objetivos

Objetivo General

Estudiar la reactividad del ligante L^1 con diferentes especies de rutenio: $RuCl_3$, $RuCl_3 \cdot xH_2O$ y $K_2[RuCl_5(H_2O)]$ respectivamente y compararla con estudiada del hierro(III).

Objetivos particulares

1. Sintetizar y caracterizar el ligante L^1 .
2. Sintetizar y aislar los complejos obtenidos de la reacción de $RuCl_3$, $RuCl_3 \cdot xH_2O$ y $K_2[RuCl_5(H_2O)]$ con L^1 en cada caso.
3. Caracterizar los compuestos por análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, electrónica de Uv-vis, de resonancia magnética nuclear y de resonancia paramagnética electrónica.
4. Analizar y comparar los productos obtenidos de distintos reactivos de rutenio(III) con L^1 .
5. Obtener la estructura tridimensional por rayos-X de los compuestos obtenidos.
6. Proponer un mecanismo de reacción para la deshidrogenación oxidante.
7. Comparar la reactividad de rutenio con la del hierro.

4 Parte Experimental

4.1 Reactivos

4.1.1 Líquidos

2-piridilcarboxaldehído (C_6H_5NO): Marca Aldrich 98% de pureza; PM= 107.11 g/mol; p.e.= 181 °C a 760 mmHg; $\rho^{25\text{ °C}}= 1.126$ g/mL; No. CAS: 1121-60-4.

2-Propanol ($(CH_3)_2CHOH$): Marca J.T. Baker 99.5% de pureza; PM=60.1 g/mol; p.e.=82 °C a 760 mmHg; $\rho^{25\text{ °C}}=0.786$ g/mL; No. CAS: 67-63-0.

Acetona (CH_3COCH_3): Marca J.T. Baker 99.5% de pureza; PM= 58.08 g/mol; p.e.= 56.5 °C a 760 mmHg; $\rho^{25\text{ °C}}=0.788$ g/mL; No. CAS: 67-64-1

Dietilentriamina ($C_4H_{13}N_3$): Marca Aldrich 99% de pureza; PM= 103.17 g/mol: p.e.= 199-200 °C a 760 mmHg; $\rho^{25\text{ °C}}=0.955$ g/mL; No. CAS: 111-40-0.

Dimetilsulfóxido (C_2H_6SO): Marca J.T. Baker 99.9% de pureza; PM=78.13 g/mol; p.e.=189 °C a 760 mmHg; $\rho^{25\text{ °C}}=1.10$ g/mL; No. CAS: 67.685.

Metanol (CH_3OH): Marca Merck 99.9% de pureza; PM= 32.04 g/mol; p.e.=67.7 °C a 760 mmHg; $\rho^{25\text{ °C}}=0.791$ g/mL; No. CAS: 67-56-1.

Etanol (CH_3CH_2OH): Marca Merck 99.9% de pureza; PM=46.06 g/mol; p.e.=78 °C a 760 mmHg; $\rho^{25\text{ °C}}=0.789$ g/mL; No.CAS: 64-17-5.

4.1.2 Sólidos

Aquapentaclororutenato(III) de potasio ($K_2[RuCl_5(H_2O)]$): Marca Sigma-Aldrich 26-30% en contenido de rutenio; PM=374.55 g/mol; No. CAS: 14404-33-2.

Catalizador Pd/C: Marca Aldrich 10% en peso de paladio sobre carbón en polvo, seco, PM=106.42 g/mol; No. CAS: 778-26-18.

Cloruro de rutenio anhídrido ($RuCl_3$): Marca Sigma-Aldrich 45-55% en contenido de rutenio; PM=207.43 g/mol. No. CAS:10049-08-8.

Cloruro de rutenio hidratado ($RuCl_3 \cdot xH_2O$): Marca Sigma-Aldrich 40-49 % en contenido de rutenio; PM=207.43 g/mol. No. CAS: 14898-67-0.

Hexafluorofosfato de sodio (NaPF_6): Marca Sigma-Aldrich 98%; PM=167.95 g/mol; No. CAS: 21324-39-0.

Hidróxido de litio (LiOH): Marca Merck 98% de pureza; PM=23.95 g/mol; p.f.= 470 °C; No. CAS: 1310-65-2.

Tetrafenilborato de sodio (NaBCl_4): Marca Sigma-Aldrich 99.5% de pureza; PM=342.22 g/mol; No. CAS: 143-66-8.

4.1.3 Gases

Cloruro de Hidrógeno (HCl): Marca Aldrich 99% de pureza; PM= 36.46 g/mol; No. CAS: 7647-01-0.

Oxígeno (O_2): Marca Praxair grado 2.6; PM=31.99 g/mol

4.2 Técnicas empleadas

4.2.1 Análisis Elemental

Los resultados se obtuvieron del laboratorio de la USAII, Facultad de Química, UNAM, utilizando el analizador Perkin Elmer serie II modelo 2400 para determinar el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, empleando un estándar de cistina para calibrar.

4.2.2 Espectroscopía de infrarrojo (IR)

Los espectros se obtuvieron por reflectancia ATR con un espectrofotómetro FT-IR modelo Spectrum 400 Perkin Elmer, en intervalos de 400 a 4000 cm^{-1} , en el laboratorio de la USAII, Facultad de Química, UNAM.

4.2.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de resonancia de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, COSY y HSQC fueron obtenidos en un equipo Varian de 400 MHz y Jeol de 600 MHz en el laboratorio de la USAII, Facultad de Química, UNAM.

4.2.4 Difracción de Rayos-X

La difracción de rayos-X se realizó en un difractómetro Oxford Diffraction Gemini “A” con un detector de área CCD ($\lambda\text{MoK}\alpha=0.7173 \text{ \AA}$, monocromador: grafito) en el laboratorio de la USAII, Facultad de Química, UNAM. La colección de datos se hizo a T= 130 K para la

determinación de las constantes unitarias de celda mediante los softwares CrysAlisPro y CrysAlis RED. La solución de la estructura y su refinamiento se llevaron a cabo con los programas SHELXS97.

4.2.5 Resonancia Paramagnética de Electrón (EPR)

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica se obtuvieron en la USAII, Facultad de Química en un equipo Bruker Elexys E500 a aproximadamente 9.40 GHz (banda-X) y 100 kHz de modulación usando un resonador ER-4102ST. Los valores de g se calcularon midiendo el campo magnético y la frecuencia usando la ecuación: $h\nu = g\beta H$.

4.3 Síntesis de compuestos

4.3.1 Síntesis del ligante triclorohidrato de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano ($L^1 \cdot 3HCl$)

En un matraz de dos bocas se añadieron 125 mL de etanol anhidro, 5.65 mL (0.0525 mol) de dietilentriamina y 10 mL (0.105 mol) de 2-piridilcarboxialdehído. Se dejó la mezcla en agitación a 70 °C durante 36 horas. La formación de la base de Schiff se siguió hasta que la señal del aldehído desapareció en una placa cromatográfica con un eluyente 1:5:3 metanol, cloroformo, hexano. A la disolución de color café se realizó una hidrogenación catalítica (Pd/C al 10%) durante 6 horas. Al retirar el catalizador, la disolución de color ámbar se burbujeó con $HCl_{(g)}$. Se obtuvo un sólido que se purificó con etanol y metanol. El producto final son unas hojuelas blancas con un rendimiento del 67%.

4.3.2 Síntesis de compuestos con $RuCl_3$ anhidro y L^1

4.3.2.1 Tetraclororutenato(III) de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[RuC_{16}N_5H_{21}Cl][RuCl_4]$.

Se disolvieron en un matraz de tres bocas el ligante $L^1 \cdot 3HCl$ ($9.033 \cdot 10^{-4}$ mol, 0.3566 g) en 120 mL de etanol con tres equivalentes de hidróxido de litio ($2.71 \cdot 10^{-3}$ mol, 0.0649 g) a 60 °C. Se utilizó un embudo de adición para agregar por goteo el cloruro de rutenio(III) anhidro ($9.033 \cdot 10^{-4}$ mol, 0.1873 g) disuelto en etanol. La mezcla de reacción se puso turbia hasta la aparición de un sólido, y se la dejó reaccionar por 6 horas. La mezcla se dejó reposar en una cama de hielo y se recuperó un sólido de color morado intenso (**Ru1**) que se lavó con etanol frío. Se lo dejó secar en vacío y se pesaron (0.1022 g) con un rendimiento del 14 %.

4.3.2.2 Tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_24\text{H}_{20}]$

Al filtrado de la reacción anterior, se le agregó una disolución saturada de tetrafenilborato de sodio con el cual precipitó un sólido morado claro (**Ru2**) que se lavó con etanol y 2-propanol frío y se dejó secar al vacío, recuperando 0.2061 g con un rendimiento del 29 %.

4.3.3 Síntesis de compuestos con $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ y L^1

La síntesis de este compuesto se realizó con el reactivo $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ para evitar la presencia de compuestos no solubles que impurificaran el producto final, además, se realizó un cambio en el orden de adición de los reactivos.

4.3.3.1 Tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_24\text{H}_{20}]$

En un matraz de tres bocas se disolvieron $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ ($9.033 \cdot 10^{-4}$ mol, 0.3383 g) en 100 ml de etanol a reflujo. Se agregó por goteo una disolución etanólica del ligante $\text{L}^1 \cdot 3\text{HCl}$ ($9.033 \cdot 10^{-4}$ mol, 0.3566 g) neutralizado con tres equivalentes de hidróxido de litio ($2.71 \cdot 10^{-3}$ mol, 0.0649). Conforme se agregó el ligante, la mezcla se tornó más oscura y se observó la precipitación de un sólido. Se dejó la reacción durante 12 horas y se recuperó un sólido de color naranja que por infrarrojo se determinó que corresponde a los reactivos no disueltos. Al filtrado, se le agregó una disolución saturada de tetrafenilborato de sodio y se recuperó un sólido marrón claro (**RuK**), que se purificó varias veces con etanol y agua fría. Adicionalmente, el sólido recuperado se dejó en agitación con 2-propanol, para remover el exceso de contraión y ligante. Se pesaron 0.2135 g con un rendimiento del 21 %.

4.3.4 Síntesis de compuestos con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y L^1

En esta serie de compuestos se modifica el proceso de síntesis con el fin de eliminar impurezas de los reactivos. Para ello se emplea el cartucho Soxhlet con el fin de extraer solamente la parte soluble del compuesto de rutenio(III). Además, previo agregar los contraiones respectivos, se concentran la disolución a un volumen aproximado de 25 mL.

4.3.4.1 Tetraclororutenato(III) de (cloro)1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno-rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{RuCl}_4]$

En un matraz de tres bocas se disolvió en etanol el ligante $\text{L}^1 \cdot 3\text{HCl}$ ($9.033 \cdot 10^{-4}$ mol, 0.3566 g) con tres equivalentes de hidróxido de litio ($2.71 \cdot 10^{-3}$ mol, 0.0649 g). Una vez el ligante se neutralizó, se colocó un dedal con un cartucho Soxhlet cargado con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($9.033 \cdot 10^{-4}$ mol, 0.1873 g). Se dejó la reacción durante 12 horas mientras la disolución cambió de café a un morado intenso, a su vez, se observa la precipitación de un sólido morado intenso (**RuHOI**). Se realizaron diversos lavados con etanol frío y se dejó secar al vacío, se recuperaron 0.1284 g con un rendimiento del 21%.

4.3.4.2 Tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BCl}_4]$

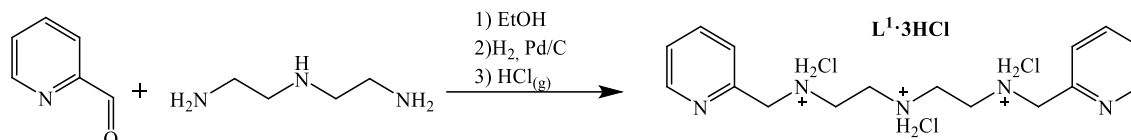
El filtrado resultante se concentró a ~25 mL y se agregó una disolución de 2-propanol saturada con tetrafenilborato de sodio. Se obtuvo un sólido marrón (**RuHOIC2**) al que se le realizaron varios lavados con agua y 2-propanol frío. Se lo dejó secar en vacío, y se recuperaron 0.2048 g con un rendimiento del 30 %.

4.3.4.3 Hexafluorofosfato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{PF}_6]$

El filtrado resultante de una nueva reacción en las mismas condiciones descritas anteriormente, se concentró a ~25 mL y se agregó una disolución etanólica saturada de hexafluorofosfato de sodio. Se obtuvo un sólido marrón (**RuPF**) que se lavó con etanol frío y éter. Se dejó secar en vacío, y se recuperaron 0.4283 g con un rendimiento del 52 %.

5 Resultados y Discusión

5.1 Caracterización de ligante triclorohidratado de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano ($L^1 \cdot 3HCl$)



El compuesto tiene una apariencia de hojuelas blancas, con un punto de fusión de 214 °C. Es soluble en agua, metanol y etanol. Se obtuvo un rendimiento del 67% con un análisis elemental de $C_{16}N_5H_{26}Cl_3$, Calc.(Exp.): C: 48.68 (48.61) %; H: 6.64 (6.55) %; N: 17.74 (18.29) %.

- Espectroscopía de infrarrojo

El espectro de infrarrojo, Figura 31, muestra bandas de $\nu C-H$ aromáticas a 3041 cm^{-1} , $\nu C-H$ alifáticas en el intervalo de $(2940 - 2890)\text{ cm}^{-1}$. Las señales en el intervalo de $(2760 - 2380)\text{ cm}^{-1}$ se asignan a las vibraciones de aminas protonadas $\nu N-H_2^+$. La señal a 1590 cm^{-1} se asigna la vibración $\nu C=N$ de piridina, y la señal de $\nu C=C$ aparece a 1570 cm^{-1} . El patrón de monosustitución de la piridina se manifiesta a 755 cm^{-1} y 814 cm^{-1} . La asignación es consistente con lo reportado anteriormente.⁵³

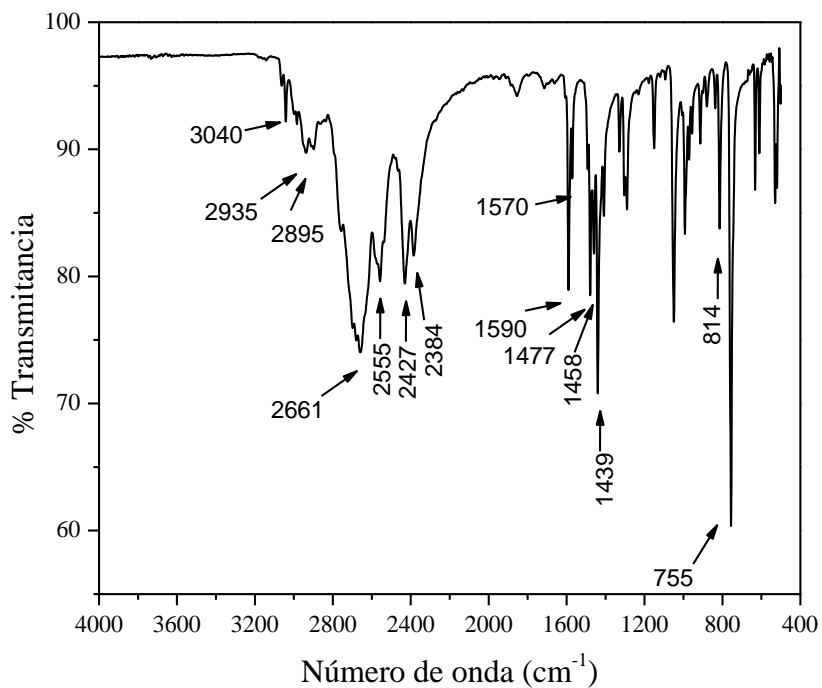


Figura 31. Espectro de infrarrojo del ligante $L^1 \cdot 3HCl$.

- Resonancia magnética nuclear

Debido a la simetría del ligante L^1 se esperan siete diferentes tipos de señales. En la Figura 32, se muestra el espectro obtenido, el cual es consistente con lo reportado previamente.⁵³ Los protones de piridina están en el intervalo de 9-6 ppm, los protones α a la piridina a 4.53 ppm, y el de los metilenos a 3.55 ppm.

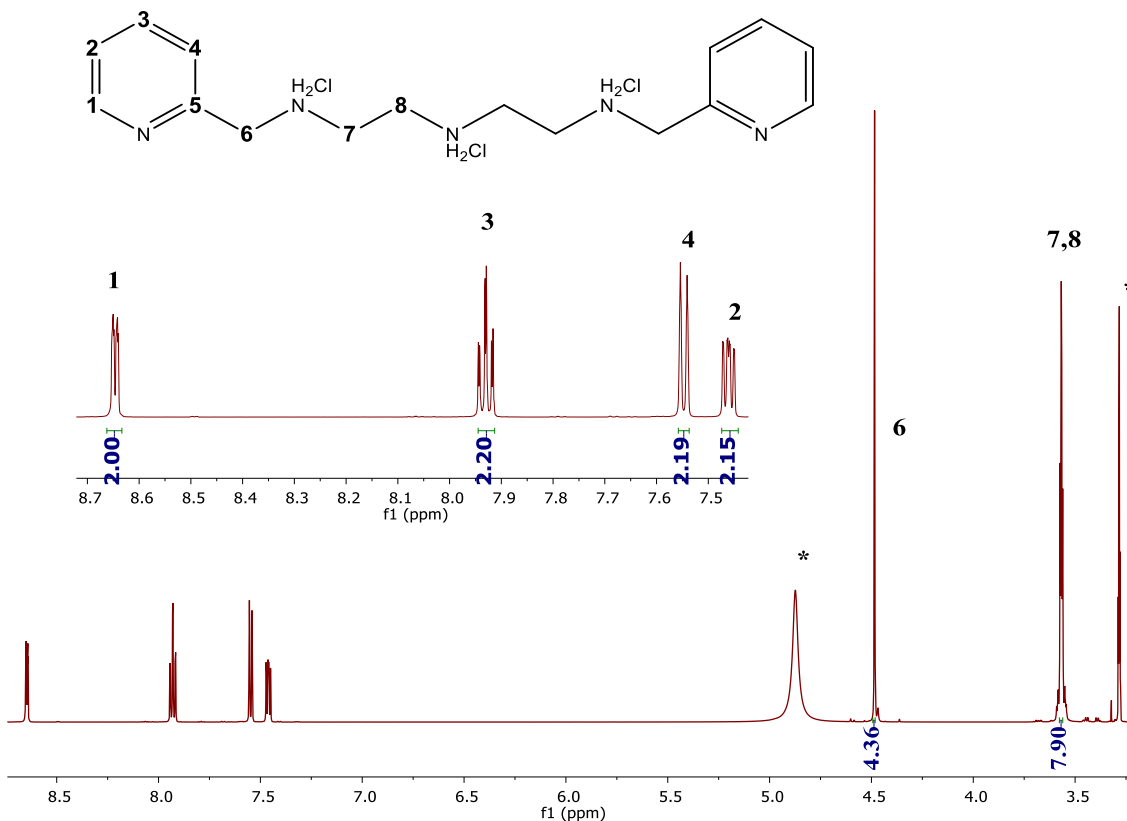


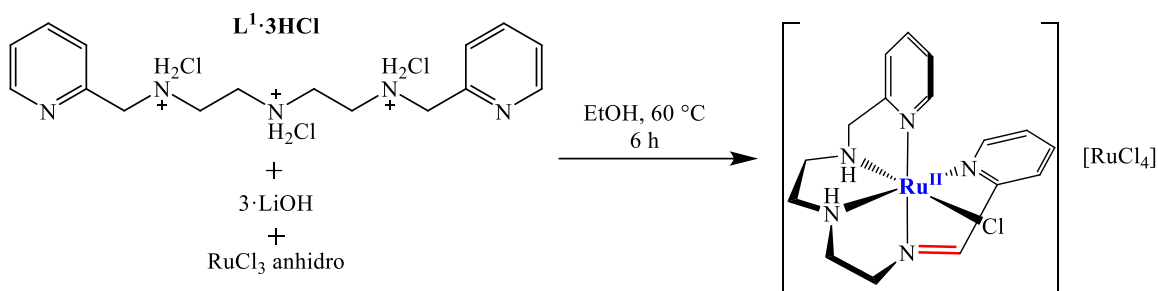
Figura 32. Espectro de 1H -NMR del ligante $L^1 \cdot 3HCl$ en metanol- d_4 a 400 MHz. Las señales con asterisco corresponden al disolvente.

1H NMR (400 MHz, Metanol- d_4): **H**₁, $\delta=8.65$ dd (2H), J_{1-2} (5.0 Hz), J_{1-3} (1,2 Hz); **H**₃, $\delta=7.93$ td (2H), J_{3-2} (7.6 Hz), J_{3-4} (7.6 Hz), J_{3-5} (1,7 Hz); **H**₄, $\delta=7.55$ d (2H), J_{4-3} (7.8 Hz); **H**₂, $\delta=7.46$ dd (2H), J_{2-1} (7.8 Hz), J_{2-3} (5.1 Hz); **H**₆, $\delta=4.48$ s (4H); **H**₇, **H**₈, $\delta=3.58 - 3.56$ m (8H).

5.2 Caracterización de compuestos con $RuCl_3$ anhidro y L^1

Para la síntesis de estos complejos se utilizó cloruro de rutenio(III) anhidro, el cual contiene un alótropo insoluble, por tal motivo, al proponer una fórmula se considera una impureza de $RuCl_3$ y se lo discutirá a continuación.

5.2.1 Tetraclororutenato(III) de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{RuCl}_4]$

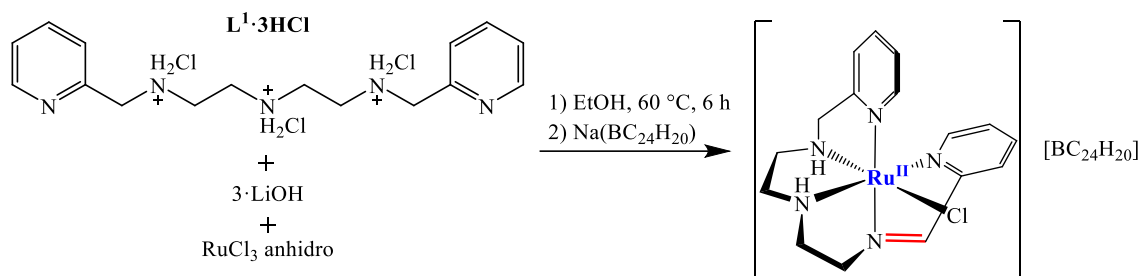


El producto (Ru1) de la reacción entre L^1 y RuCl_3 anhidro es un sólido morado intenso y se recuperaron 0.1022 g. Es soluble en agua y parcialmente soluble en metanol caliente, sin embargo, se descompone en ambos disolventes ya que se observa un cambio de coloración, de un morado intenso a un café claro. Se propone la fórmula $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{RuCl}_4][\text{RuCl}_3]_{0.6}$ con un análisis elemental Cal.(Exp.): C: 24.41(24.00)%; H: 2.69(3.98)%; N: 8.90(9.11) %. Se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética, con lo cual se determinó un $\mu=1.80$ MB, valor esperado para un $S = 1/2$. En este caso, el electrón desapareado proviene del anión tetraclororutenato(III) donde el rutenio es una especie d^5 de bajo espín que se forman en el medio de reacción. Los tetraclorometalatos se favorecen en etanol, el tetraclororutenao(III) es una especie análoga a otras reportadas previamente.^{43,45,50}

- Espectroscopía de infrarrojo

En el espectro de infrarrojo se determina que el ligante está coordinado al metal, las vibraciones $\nu(\text{NH})$ a 3406 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ aromáticos y alifáticos a 3012 cm^{-1} y 2940 cm^{-1} respectivamente. La señal en 1599 cm^{-1} se asigna a la vibración del enlace $\nu(\text{C=N})$ de piridina coordinada. Las señales en la región de $(1578-1427) \text{ cm}^{-1}$ se asignan las vibraciones de los enlaces C-H de anillos de piridina. La señal en 763 cm^{-1} corresponde al patrón de monosustitución de piridina.

5.2.2 Tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II):
[RuC₁₆N₅H₂₁Cl][BC₂₄H₂₀]



Al filtrado de la reacción anterior se le agregó una disolución saturada de tetrafenilborato de sodio y se obtuvieron 0.2061 g de un sólido morado (Ru2). El compuesto es soluble en acetona, 1,2-diclorometano, dimetilsulfóxido, parcialmente soluble en metanol caliente e insoluble en 2-propanol. Se descompone en disolución, y al evaporarse el disolvente se forma una masa pegajosa que no se puede recuperar. Por tal motivo, se realizaron varios lavados con 2-propanol para purificar el compuesto y retirar el exceso de contraión y ligante. Se propone la fórmula [RuC₁₆N₅H₂₁Cl][BC₂₄H₂₀][RuCl₃]_{0.15} con un análisis elemental Calc.(Exp.): C: 62.37(62.83)%; H: 5.36(5.71)%; N: 9.09(9.55)%. Se considera una impureza proveniente del reactivo no disuelto. La medición de susceptibilidad magnética en masa (χ_m) nos da un valor negativo, por lo tanto, el compuesto es diamagnético.

- Espectroscopía de infrarrojo

En la Figura 33 se observa al ligante coordinado al centro metálico, ya que la vibración $\nu(\text{NH})$ aparece a 3239 cm⁻¹, $\nu(\text{C-H})$ aromáticos y alifáticos a 3054 cm⁻¹ y 2985 cm⁻¹ respectivamente. La señal a 1624 cm⁻¹ se asigna a $\nu(\text{C=N})$ de iminas y a 1599 cm⁻¹ la a una piridina coordinada. En la región de (1578-1427) cm⁻¹ se encuentran las vibraciones de enlaces C-H de anillos de piridina y tetrafenilborato. A 845 cm⁻¹ se asigna al patrón de mono-sustitución de la piridina, y a 733 cm⁻¹, 704 cm⁻¹ y 611 cm⁻¹ el patrón de los fenilos

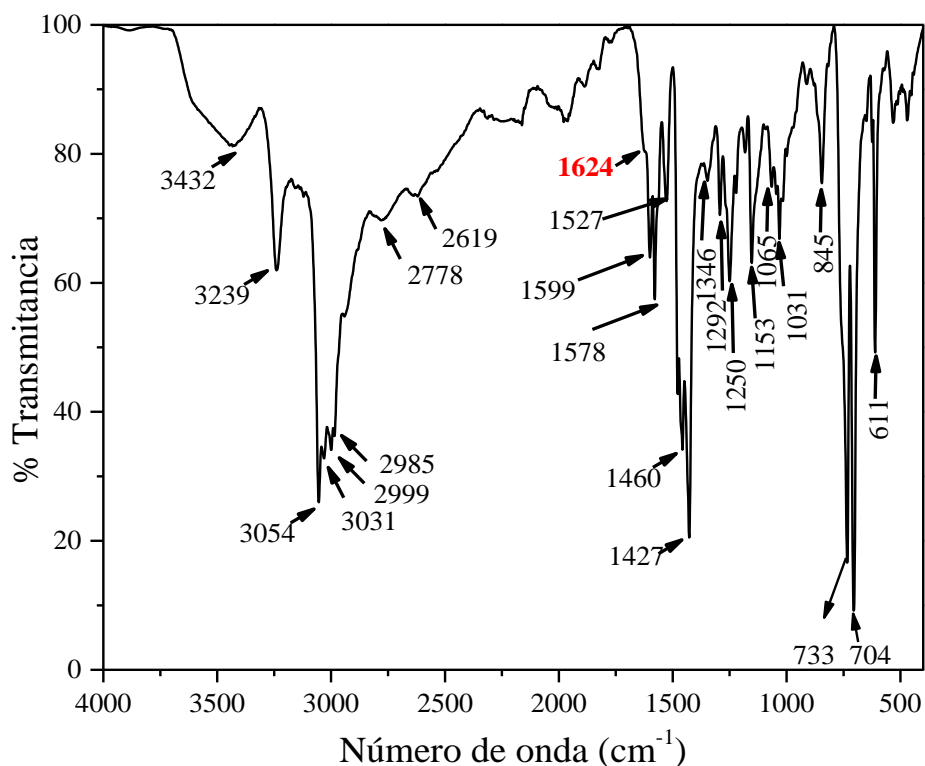


Figura 33. Espectro de infrarrojo de tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BCl}_4] \cdot (\text{Ru}2)$.

- Resonancia magnética nuclear

Se realizaron estudios de resonancia magnética nuclear en acetona- d_6 a 400 MHz, monodimensionales; ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e intercambio de D_2O , y bidimensionales; COSY y HSQC. La elucidación del compuesto fue posible con la ayuda de los espectros COSY y HSQC (Apéndice 1 y Apéndice 2), y la asignación se muestra en el espectro de ^1H -NMR (Figura 34) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Apéndice 3). La señal H_7 a 9.43 ppm corresponde a la imina. La señal H_{20} de la piridina se ubica a 9.75 ppm. En compuestos análogos de hierro, la señal de la imina se encuentra a un campo más bajo que los protones de piridina, se discutirá este comportamiento más adelante. El resumen de la asignación se muestra a continuación:

^1H NMR (400 MHz, Acetona- d_6): H_{20} , $\delta = 9.75$ dd (1H), J_{20-19} (5.6 Hz), J_{20-18} (1.5 Hz); H_7 , $\delta = 9.43$ s (1H); H_2 , $\delta = 7.99$ d (1H), J_{2-3} (7.9 Hz); H_{18} , $\delta = 7.95$ td (1H), J_{18-19} (7.7 Hz), J_{18-17} (7.7 Hz), J_{18-20} (1.6 Hz); H_3 , $\delta = 7.71$ td (1H), J_{3-2} (7.6 Hz), J_{3-4} (7.6 Hz), J_{3-5} (1.4 Hz); $\text{H}_5, \text{H}_{17}$, $\delta = 7.68 - 7.65$ m (2H); H_{19} , $\delta = 7.59$ t (1H), J_{19-20} (6.6 Hz), J_{19-18} (6.6 Hz); H_4 , $\delta = 7.28$ ddd

(1H), J_{4-3} (7.3 Hz), J_{4-5} (5.8 Hz), J_{4-2} (1.5 Hz); **H14**, δ = 5.77 s (1H); **H9a**,**H9b**, δ = 4.64 – 4.53 m (2H); **H11**, δ = 4.37 s (1H); **H12a**, δ = 4.02 d (1H), $J_{12a-12b}$ (16.2 Hz); **H12b**,**H10a**, δ = 3.98 – 3.86 m (2H); **H10b**, δ = 3.34 dt (1H), $J_{10b-10a}$ (14.8 Hz), J_{10b-9a} (3.1 Hz), J_{10b-9b} (3.1); **H15a**, δ = 2.93 dt (1H), $J_{15a-15b}$ (13.3 Hz), J_{15a-14} (5.2 Hz), $J_{15a-13b}$ (5.2 Hz); **H13a**, δ = 2.83 dt (1H), $J_{13a-13b}$ (12.6 Hz), J_{13a-14} (4.6 Hz), $J_{13a-15b}$ (4.6 Hz); **H15b**, δ =2.74 ddd (1H), $J_{15b-15a}$ (13.9 Hz), J_{15b-14} (9.5 Hz), $J_{15b-13b}$ (4.7 Hz); **H13b**, δ =2.18 dddd (1H), $J_{13b-13a}$ (12.3 Hz), J_{13b-11} (9.4 Hz), $J_{13b-15a}$ (7.6 Hz), $J_{13b-15b}$ (4.6). ¹³C NMR (100 MHz, Acetona-*d*₆):**C20**, δ =152.45; **C7**, δ =158.01; **C2**, δ = 125.60; **C18**, δ = 135.94; **C3**, δ = 132.59; **C5**, δ = 150.54; **C17**, δ = 122.56; **C19**, δ =123.38; **C4**, δ = 124.31; **C9**, δ = 55.11; **C12**, δ = 58.15; **C10**, δ = 54.25; **C15**, δ = 49.89; **C13**, δ = 54.13; **C6**, δ = 159.23; **C16**, δ = 162.41.

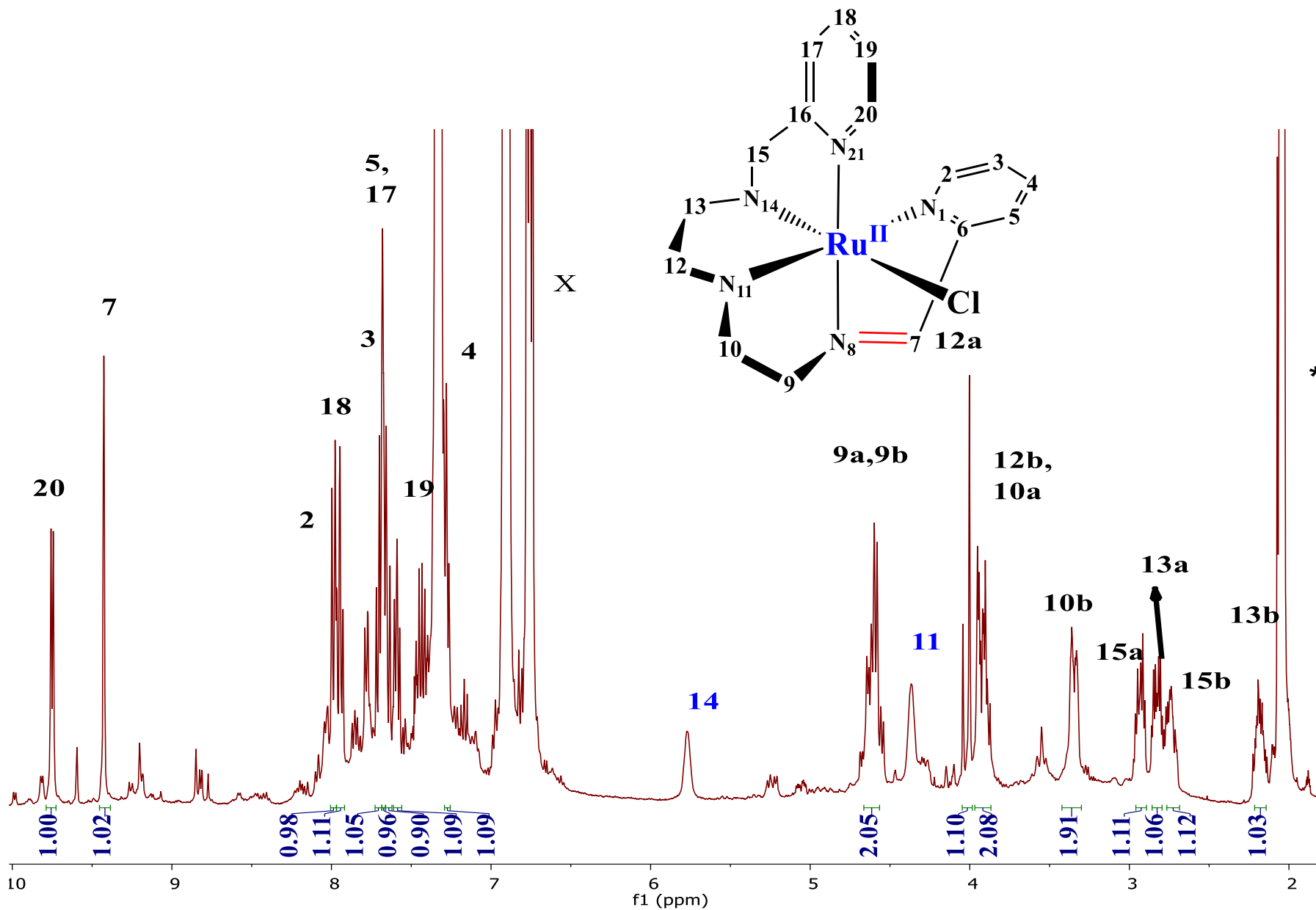


Figura 34. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ en acetona- d_6 a 400 Hz (Ru2). El * corresponde a acetona- d_6 y las X a $[\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]^-$.

El cloruro de rutenio(III) anhidro comercial se obtiene al tratar rutenio metálico con ácido clorhídrico. Por lo tanto, el compuesto contiene el alótropo α - RuCl_3 (sólido negro), β - RuCl_3 (sólido café oscuro), y compuestos de Ru(IV).^{61,62} En la Figura 35, se muestra la estructura de los alótropos. En el caso del α - RuCl_3 adopta una estructura de cúbica con rutenio hexacoordinado y una distancia Ru-Ru de 3.46 Å. En el caso del β - RuCl_3 cristaliza en cadenas unidimensionales con rutenio hexacoordinado y una distancia Ru-Ru de 2.83 Å. La forma β se transforma en la α irreversiblemente a temperaturas mayores a 450 °C. Ambos alótropos son insolubles en agua, pero el alótropo β es soluble en etanol.^{61,63} Por lo tanto, al recuperar los productos debió quedar el isómero α - RuCl_3 no disuelto, el cual se lo considera para proponer la fórmula de Ru1 y Ru2.

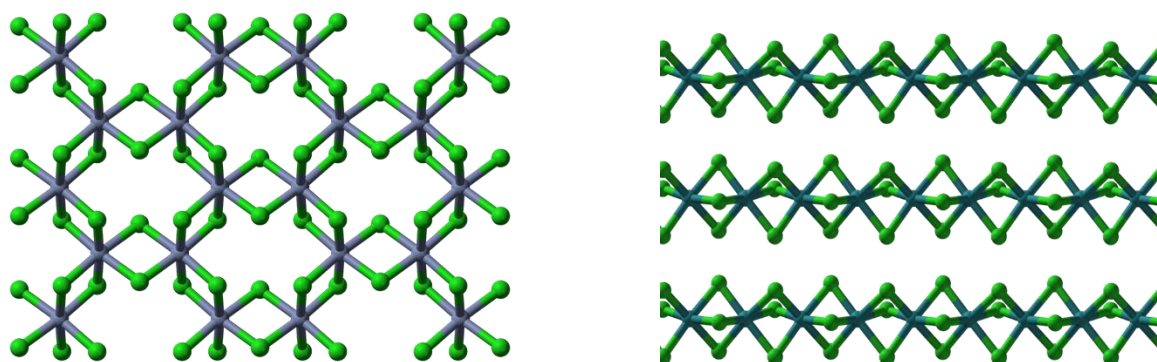
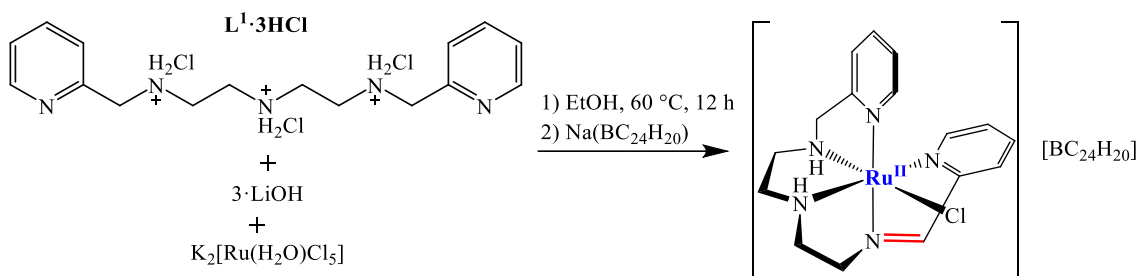


Figura 35. Estructura del alótropo a) α - RuCl_3 ⁶⁴ y b) β - RuCl_3 ⁶⁵.

5.3 Caracterización del compuesto con $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ y L^1

Para evitar impurezas no solubles provenientes del reactivo, tal como sucedió en el caso anterior, se utilizó el compuesto $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$. Sin embargo, al recuperar el primer sólido de la reacción, se pudo observar por infrarrojo que el ligante no estaba coordinado. Al recuperar el producto que se obtiene al agregar tetrafenilborato de sodio se realizaron diversos intentos de purificación, sin embargo, es necesario considerar un exceso de contraión al proponer la fórmula.

5.3.1 Tetrafenilborato de (cloro)1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): [RuC₁₆N₅H₂₁Cl][BC₂₄H₂₀]



Se agregó tetrafenilborato de sodio al filtrado de la reacción entre L^1 y $K_2[RuCl_5(H_2O)]$, se obtuvo un sólido marrón claro (RuK), que se purificó con agua y etanol frío varias veces. El compuesto es soluble en acetona, 1,2-diclorometano, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, parcialmente en metanol e insoluble en 2-propanol. Sin embargo, en disolución se descompone cambiando de color café intenso a anaranjado. Adicionalmente, para purificar este compuesto se realizó una extracción líquido-líquido con 1,2-diclorometano y agua, pero el compuesto se descompone en el proceso. Por lo tanto, se dejó en agitación el sólido con 2-propanol durante 4 horas, luego se lo recuperó y se hicieron varios lavados con agua fría, con el fin de remover las impurezas de ligante y contraión. Se propone la fórmula de $[RuC_{16}N_5H_{21}Cl][BC_{24}H_{20}][NaBC_{24}H_{20}]_{1.4}$. Cal.(Exp.) C: 72.56(72.19) %; H: 5.71 (6.10) %; N: 5.75 (5.66) %. Se purificó el compuesto de varias formas, sin embargo, se mantiene un exceso de contraión. La susceptibilidad magnética en masa (χ_m) es negativa, por lo tanto, el compuesto es diamagnético,

- Espectroscopía de infrarrojo

El espectro de infrarrojo, Figura 36, indica que el ligante está coordinado al centro metálico por las vibraciones $\nu(NH)$ a 3243 cm^{-1} , $\nu(C-H)$ aromáticos y alifáticos a 3057 cm^{-1} y 2966 cm^{-1} respectivamente. La señal a 1673 cm^{-1} corresponde $\nu(N=C)$ de imina, la señal a 1598 cm^{-1} a la vibración de piridina coordinada. En la región de $(1579-1427)\text{ cm}^{-1}$ se encuentra la vibración de enlaces C-H de anillos de piridina y tetrafenilborato. La señal a 853 cm^{-1} corresponde al patrón de mono-sustitución de la piridina y el patrón de mono-sustitución de los fenilos a las señales 741 cm^{-1} , 707 cm^{-1} y 626 cm^{-1} .

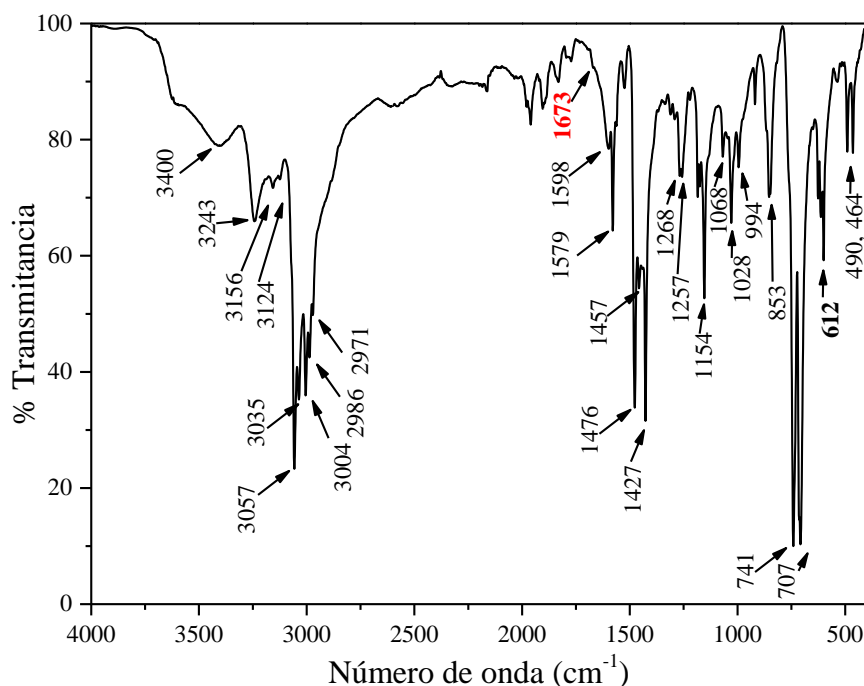


Figura 36. Espectro de infrarrojo de tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_24\text{H}_{20}]$. (RuK).

- Resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear se realizó en acetona- d_6 a 400 MHz. Se utilizaron técnicas mono-dimensionales; ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e intercambio de D_2O , y bidimensionales; COSY y HSQC. La elucidación del compuesto fue posible con la ayuda de los espectros COSY y HSQC (Apéndice 4 y Apéndice 5), y la asignación completa se muestra en el espectro de ^1H -NMR (Figura 37) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Apéndice 6). La señal H_7 de la imina se ubica a 9.41 ppm y la H_{20} de la piridina se ubica a 9.75 ppm. El desplazamiento de H_{20} es igual al observado en Ru2. El resumen de la asignación se muestra a continuación:

^1H NMR (400 MHz, Acetona- d_6): H_{20} , $\delta=9.75$ dd (1H), J_{20-19} (5.6 Hz), J_{20-18} (1.4 Hz); H_7 , $\delta=9.41$ s (1H); H_2 , $\delta=7.98$ d (1H), J_{2-3} (7.9 Hz); H_{18} , $\delta=7.93$ td (1H), J_{18-19} (7.7 Hz), J_{18-17} (7.7 Hz), J_{18-20} (1.6 Hz); H_3 , $\delta=7.70$ td (1H), J_{3-2} (7.9 Hz), J_{3-4} (7.9 Hz), J_{3-5} (1.4 Hz); H_5 , $\delta=7.67$ d (1H), J_{5-4} (5.5 Hz); H_{17} , $\delta=7.64$ d (1H), J_{17-18} (7.9 Hz); H_{19} , $\delta=7.58$ t (1H), J_{19-20} (6.7 Hz), J_{19-18} (6.7 Hz); H_4 , $\delta=7.27$ ddd (1H), J_{4-3} (6.9 Hz), J_{4-5} (6.1 Hz), J_{4-2} (1.4 Hz); H_{14} , $\delta=5.74$ s (1H); H_{9a} , H_{9b} , $\delta=4.68 - 4.50$ m (2H); H_{11} , $\delta=4.27$ s, (1H); H_{12a} , $\delta=3.98$ d (1H), $J_{12a-12b}$ (16.3 Hz); H_{12b} , H_{10a} , $\delta=3.95 - 3.85$ m (2H); H_{10b} , $\delta=3.33$ dd (1H), $J_{10b-10a}$ (12.1 Hz),

J_{10b-9a} (5.1 Hz); **H_{15a}**, $\delta= 2.90$ dt (1H), $J_{15b-15a}$ (11.6 Hz), $J_{15b-13a}$ (5.8 Hz), $J_{15b-13b}$ (5.8 Hz), **H_{13a}**, $\delta=2.80$ dq (1H), $J_{13a-13b}$ (13.5 Hz), J_{13a-11} (5.1 Hz), $J_{13a-15a}$ (5.1 Hz), $J_{13a-15b}$ (5.1 Hz); **H_{15b}**, $\delta= 2.70$ ddt (1H), $J_{15b-15a}$ (13.7 Hz), J_{15b-14} (6.8 Hz), $J_{15b-13b}$ (3.6 Hz), $J_{15b-13a}$ (3.6 Hz); **H_{13b}**, $\delta= 2.22-2.08$ m (1H). **¹³C NMR (100 MHz, Acetona-*d*₆):** **C₂₀**, $\delta=152.42$; **C₇**, $\delta=157.98$; **C₂**, $\delta= 125.58$; **C₁₈**, $\delta= 135.93$; **C₃**, $\delta= 132.57$; **C₅**, $\delta= 150.54$; **C₁₇**, $\delta= 122.56$; **C₁₉**, $\delta=123.35$; **C₄**, $\delta= 124.30$; **C₉**, $\delta= 55.09$; **C₁₂**, $\delta= 58.12$; **C₁₀**, $\delta= 54.23$; **C₁₅**, $\delta= 49.97$; **C₁₃**, $\delta= 54.11$; **C₆**, $\delta= 159.21$; **C₁₆**, $\delta= 162.40$.

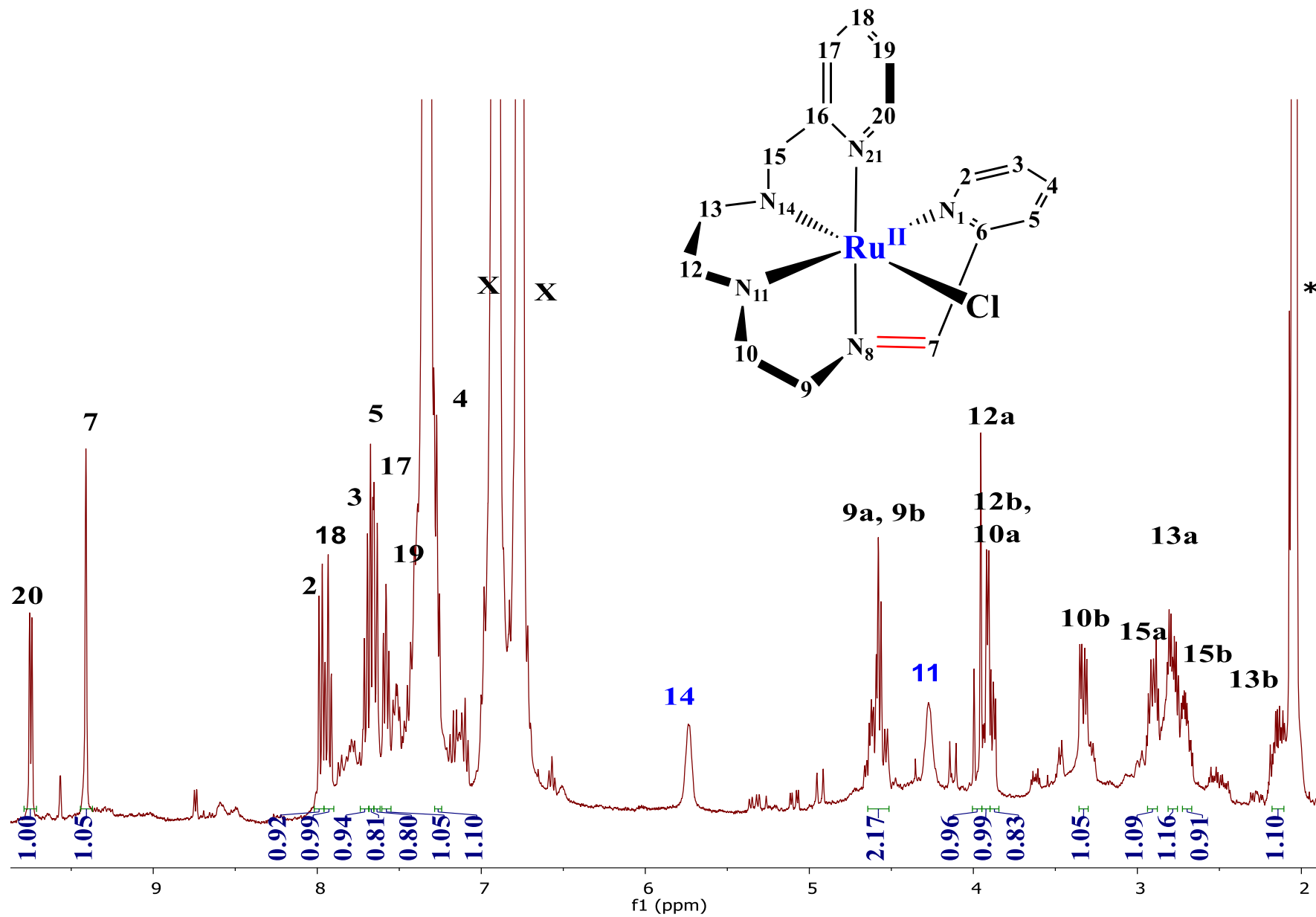
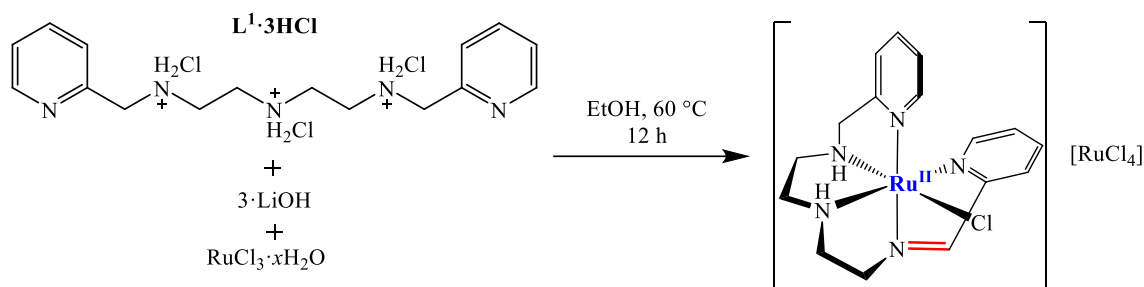


Figura 37. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ en acetona- d_6 a 400 MHz (RuK). El * corresponde a acetona- d_6 disolvente y las X al $[\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]^-$.

5.4 Caracterización de complejos con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y L^1

En la serie de compuestos que se presentan a continuación se modificó el proceso de síntesis, debido a que se utilizó un dedal con un cartucho Soxhlet cargado con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, con el fin de evitar impurezas que no fueran solubles. Además, previo agregar el contraión se concentró la disolución a un volumen de ~25 mL.

5.4.1 Tetraclororutenato(III) de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{RuCl}_4]$



De la reacción entre $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y L^1 precipitaron 0.1284 g de un sólido morado intenso (RuHOI) que se lo purificó con etanol frío. Es soluble en agua y parcialmente soluble en metanol caliente, pero se descompone en disolución. Se propone la fórmula $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{RuCl}_4]$ con un análisis elemental Cal.(Exp.): C: 28.99(29.07)%; H: 3.19(4.20)%; N: 10.57(10.69)%. Con mediciones de susceptibilidad magnética se determinó un $\mu=1.95\text{ MB}$, valor esperado para un electrón desapareado.

- Espectroscopía de infrarrojo

El espectro de infrarrojo, Figura 38, indica que el ligante está coordinado al centro metálico por la presencia de las vibraciones $\nu(\text{NH})$ a 3248 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ aromático en 3057 cm^{-1} y $\nu(\text{C-H})$ alifático alrededor de 2935 cm^{-1} . A 1628 cm^{-1} se asigna la $\nu(\text{C=N})$ de imina y a 1604 cm^{-1} la vibración de piridina coordinada. En la región: $(1537-1434)\text{ cm}^{-1}$ se encuentra la vibración de enlaces C-H de anillos de piridina y a 763 cm^{-1} el patrón de mono-sustitución de la piridina.

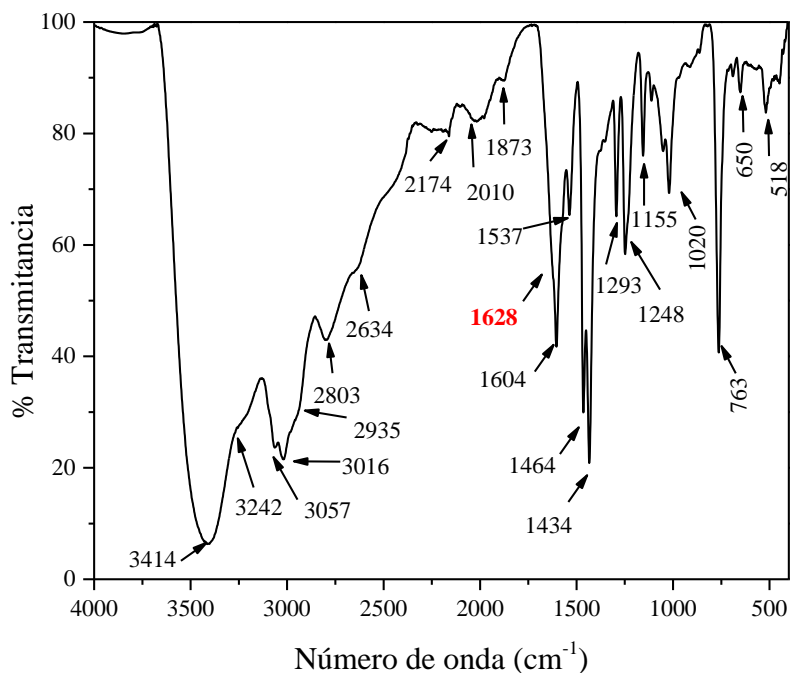
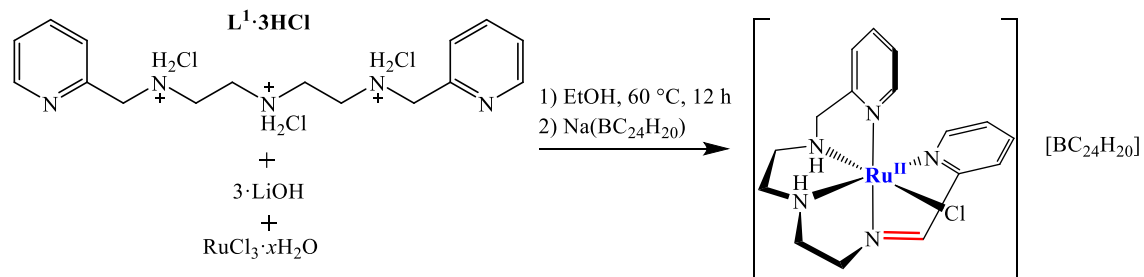


Figura 38. Espectro de infrarrojo de tetraclororutenato(III) de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{RuCl}_4]$. (RuHOI).

5.4.2 Tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$



Al agregar una disolución de 2-propanol saturada con tetrafenilborato de sodio al filtrado de la reacción anterior se obtuvieron 0.2048 g de un sólido marrón (RuHOIC2), al que se le purificó con 2-propanol frío y gotas de etanol frío. El compuesto es soluble en acetona, 1,2-diclorometano, dimetilsulfóxido y metanol caliente, sin embargo, se descompone al mantenerse en disolución. Se propone la fórmula $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ con un análisis elemental Calc.(Exp.): C: 64.99(65.74)%; H: 5.59(5.74)%; N: 9.48(9.60)%. El valor de susceptibilidad magnética en masa (χ_m) es negativa, por lo tanto, el compuesto es diamagnético.

- Espectroscopía de infrarrojo

El espectro de infrarrojo, Figura 39, indica que el ligante está coordinado al centro metálico por las vibraciones $\nu(\text{NH})$ a 3240 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ aromáticas y alifáticas a 3054 cm^{-1} y 2984 cm^{-1} respectivamente. La señal a 1623 cm^{-1} se asigna a la $\nu(\text{C=N})$ de iminas y a 1599 cm^{-1} la vibración de piridina coordinada. En la región: $(1579-1427)\text{ cm}^{-1}$ se encuentra la vibración de enlaces C-H de los anillos de piridina y tetrafenilborato. La señal a 844 cm^{-1} corresponde al patrón de mono-sustitución de la piridina y de los fenilos a las señales en 733 cm^{-1} , 704 cm^{-1} y 611 cm^{-1} .

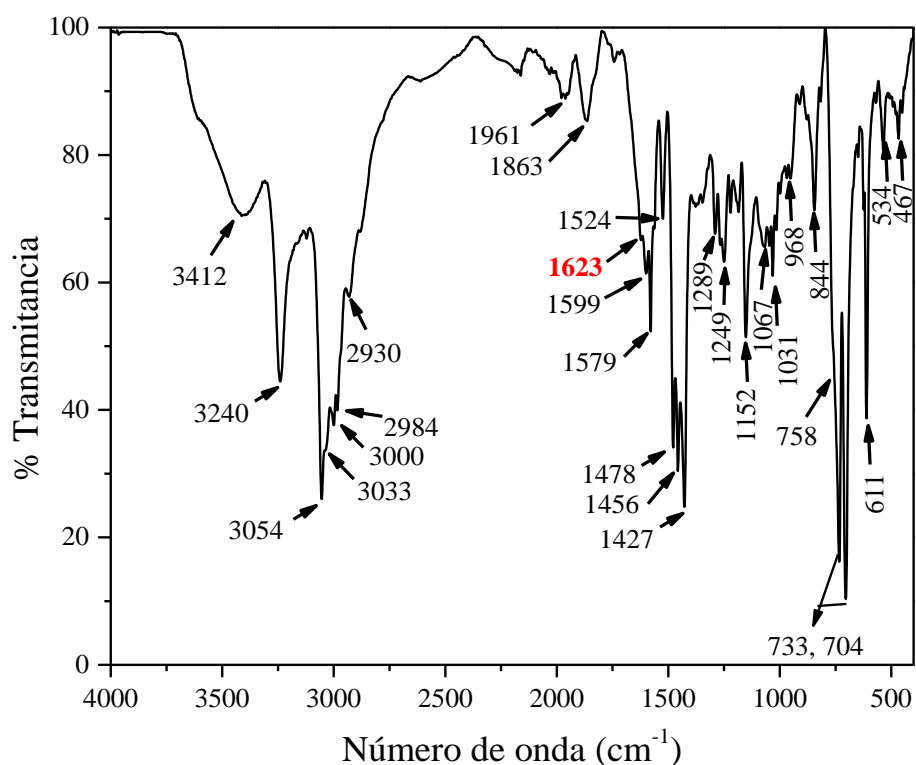


Figura 39. Espectro de infrarrojo de tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_24\text{H}_{20}]$. (RuHOIC2).

- Resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear se realizó en acetona- d_6 a 600 MHz. Se realizaron técnicas mono-dimensionales; ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e intercambio de D_2O y bidimensionales; COSY y HSQC. La elucidación del compuesto fue posible con la ayuda de los espectros COSY y HSQC (Apéndice 7 y Apéndice 8), y la asignación completa se muestra en el espectro de $^1\text{H-NMR}$

(Figura 40) y ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (Apéndice 9). La señal H₇ de la imina se ubica a 9.40 ppm y el H₂₀ de la piridina se ubica a 9.74 ppm. El desplazamiento de la señal H₂₀ es similar a lo observado en Ru2. El resumen de la asignación se muestra a continuación:

^1H -NMR (600 MHz, Acetona-*d*₆): H₂₀: δ =9.74 dd (1H), J_{20-19} (5.5 Hz), J_{20-18} (1.5 Hz); H₇: δ = 9.40 s (1H); H₂: δ = 7.96 d (1H), J_{2-3} (8.0 Hz); H₁₈: δ = 7.92 td (1H), J_{18-19} (7.6 Hz), J_{18-17} (7.6 Hz), J_{18-20} (1.6 Hz); H₃: δ = 7.67 td (1H), J_{3-2} (8.0 Hz), J_{3-4} (8.0 Hz), J_{3-5} (1.5 Hz); H₅, H₁₇: δ = 7.64 t (2H), J_{5-4} (6.7 Hz), J_{17-18} (6.7 Hz); H₁₉: δ = 7.56 t (1H), J_{19-20} (6.6 Hz), J_{19-18} (6.6 Hz); H₄: δ = 7.25 ddd (1H), J_{4-3} (7.3 Hz), J_{4-5} (5.6 Hz), J_{4-2} (1.4 Hz); H₁₄: δ = 5.75 s (1H); H_{9a}: δ = 4.65 – 4.58 m (1H); H_{9b}: δ =4.54 dd (1H), J_{9b-9a} (15.9 Hz), J_{9b-10b} (6.3 Hz); H₁₁: δ = 4.35 s (1H); H_{12a}: δ =3.98 d (1H), $J_{12a-12b}$ (16.3 Hz); H_{12b}, H_{10a}: δ = 3.93 – 3.84 m (2H); H_{10b}: δ = 3.32 dd (1H), $J_{10b-10a}$ (11.8 Hz), J_{10b-9a} (5.2 Hz); H_{15a}: δ = 2.93-2.87 m (1H); H_{13a}: δ =2.84 – 2.75 m (1H); H_{15b}: δ = 2.71 m (1H), $J_{15b-15a}$ (14.1 Hz), J_{15b-14} (10.8 Hz), $J_{15b-13a}$ (6.7 Hz), $J_{15b-13b}$ (4.4 Hz); H_{13b}: δ = 2.17-2.17 m (1H). **^{13}C NMR (150 MHz, Acetona-*d*₆):** C₂₀, δ =152.54; C₇, δ =158.09; C₂, δ = 125.69; C₁₈, δ = 136.03; C₃, δ = 132.67; C₅, δ = 150.63; C₁₇, δ = 122.56; C₁₉, δ =123.46; C₄, δ = 124.40; C₉, δ = 55.20; C₁₂, δ = 58.23; C₁₀, δ = 54.33; C₁₅, δ = 50.08; C₁₃, δ = 54.21; C₆, δ = 159.32; C₁₆, δ = 162.51.

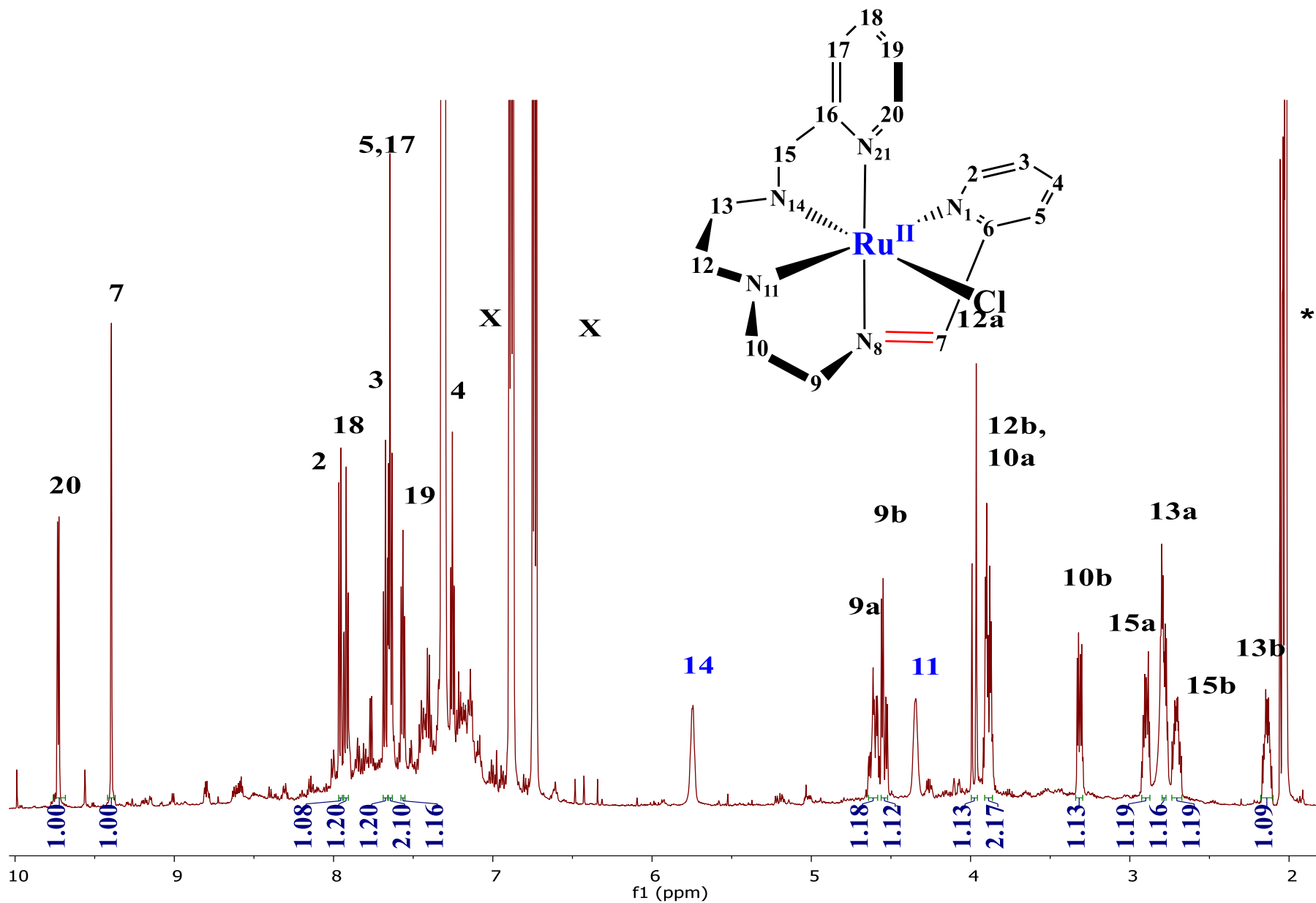
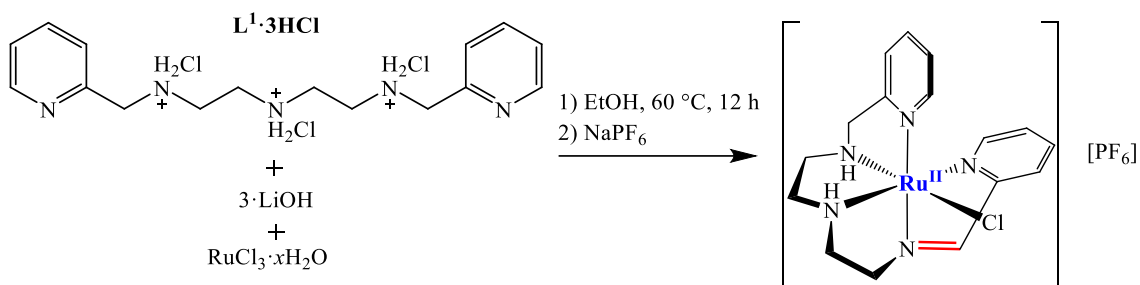


Figura 40 Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de tetrafenilborato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ en acetona- d_6 a 600 MHz (RuHOIC2). El * corresponde a acetona- d_6 y las X al $[\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]^-$.

5.4.3 Hexafluorofosfato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{PF}_6]$.



Al agregar una disolución etanólica saturada de hexafluorofosfato de sodio al filtrado de la reacción anterior, se obtuvieron 0.4794 g de un sólido marrón (RuPF) que se purificó con etanol, 2-propanol y éter. El compuesto es soluble en acetona, dimetilformamida, y dimetilsulfóxido, en este último se descompone. Se propone la fórmula $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{PF}_6][\text{NaPF}_6]_2$ con un análisis elemental Calc.(Exp.): C: 21.33(20.87)%; H: 2.35(2.61)%; N: 7.77 (7.74)%. La susceptibilidad magnética en masa (χ_m) es negativa, por lo tanto, el compuesto es diamagnético. Como se verá adelante, el exceso de hexafluorofosfato de sodio no interfiere en la resonancia magnética nuclear, y se pudo obtener un monocristal para difractarlo.

- Espectroscopía de infrarrojo

El espectro de infrarrojo, Figura 41, indica que el ligante está coordinado al centro metálico por la presencia de las vibraciones $\nu(\text{NH})$ a 3307 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ aromáticos y alifáticos a 3190 cm^{-1} y 2937 cm^{-1} respectivamente. La señal a 1621 cm^{-1} se asigna a $\nu(\text{C=N})$ de iminas y a 1607 cm^{-1} la vibración de piridina coordinada. En la región: $(1561-1435) \text{ cm}^{-1}$ se encuentra la vibración de enlaces C-H de anillos de piridina. Las señales correspondientes al contraíón $\nu(\text{PF}_6)^-$ corresponden a: 1524 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , 832 cm^{-1} y 556 cm^{-1} . La señal a 762 cm^{-1} corresponde al patrón de mono-sustitución de la piridina.

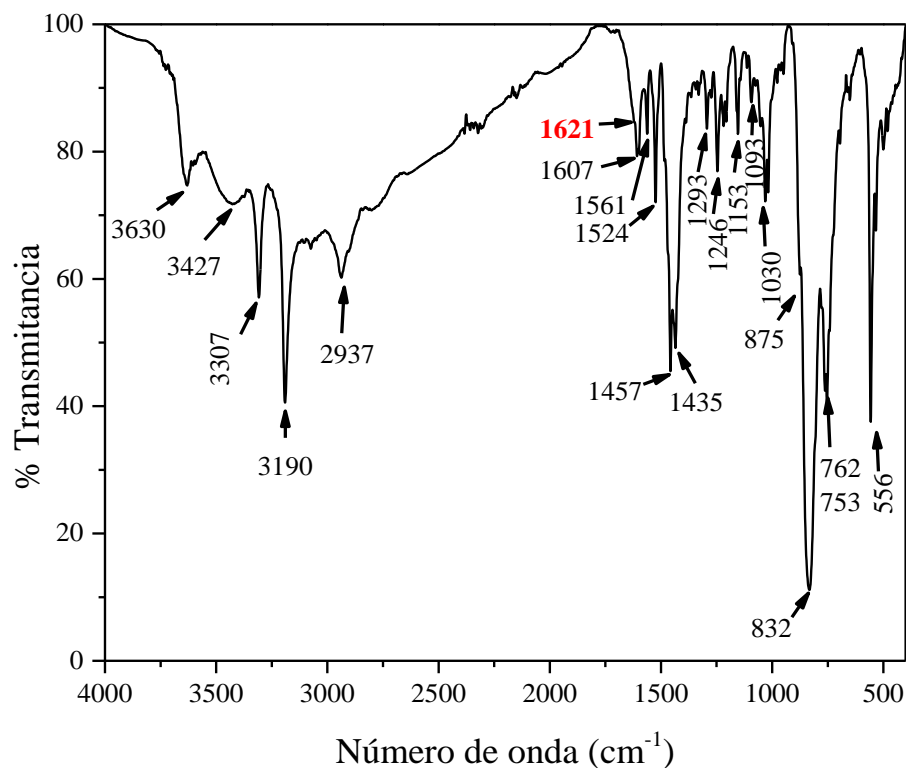
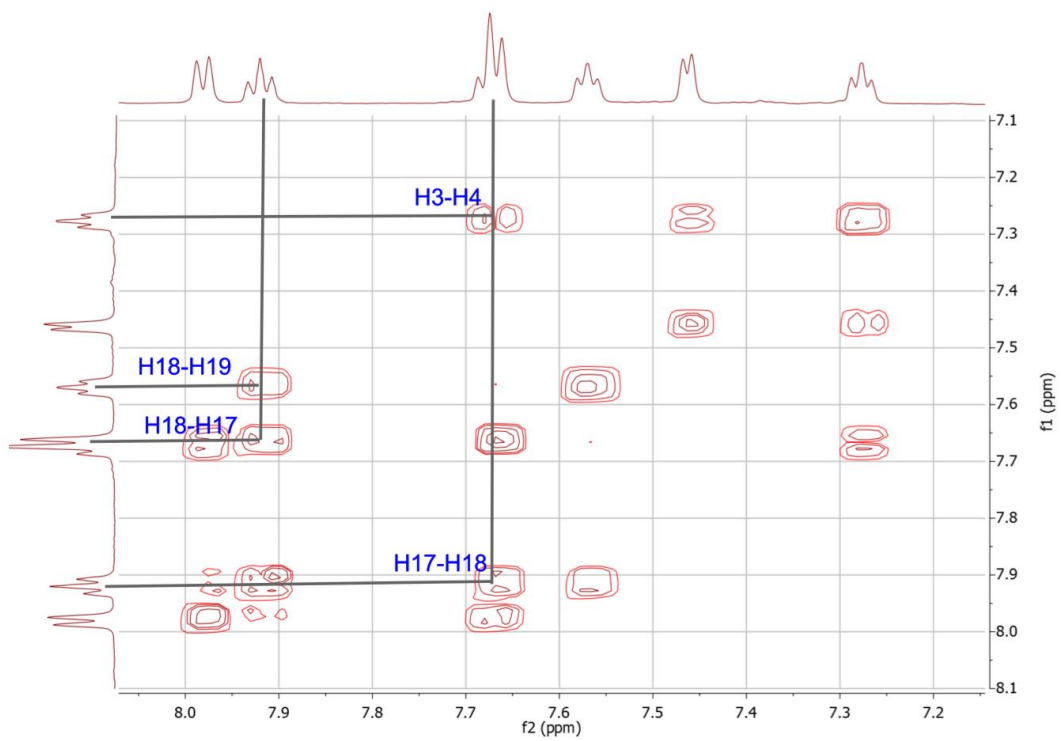
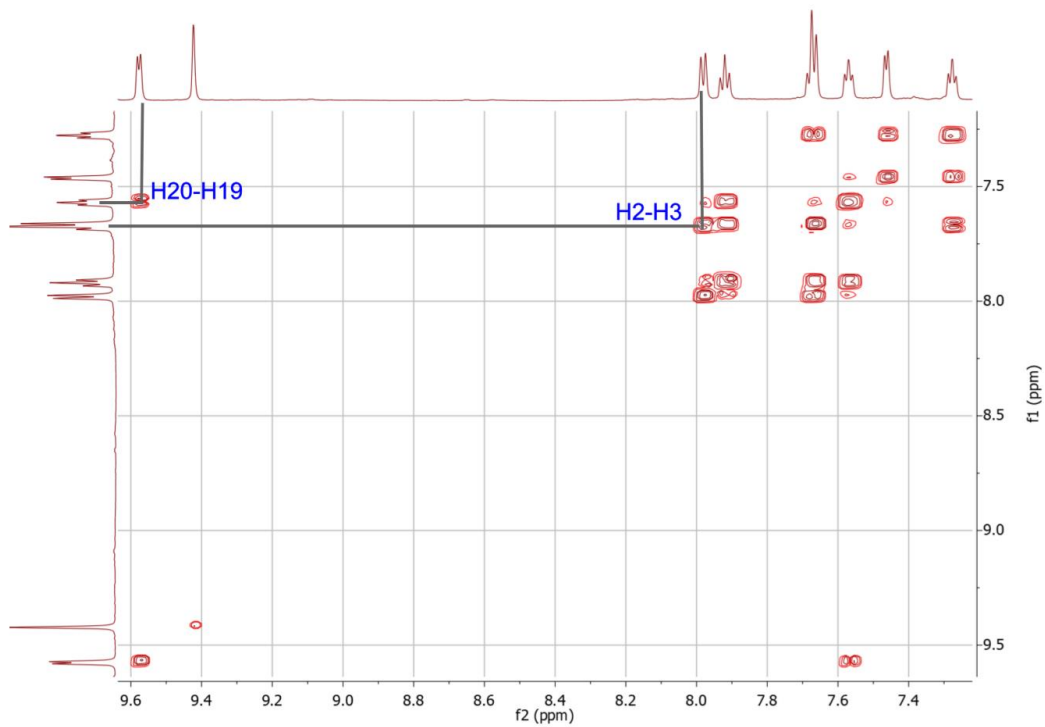
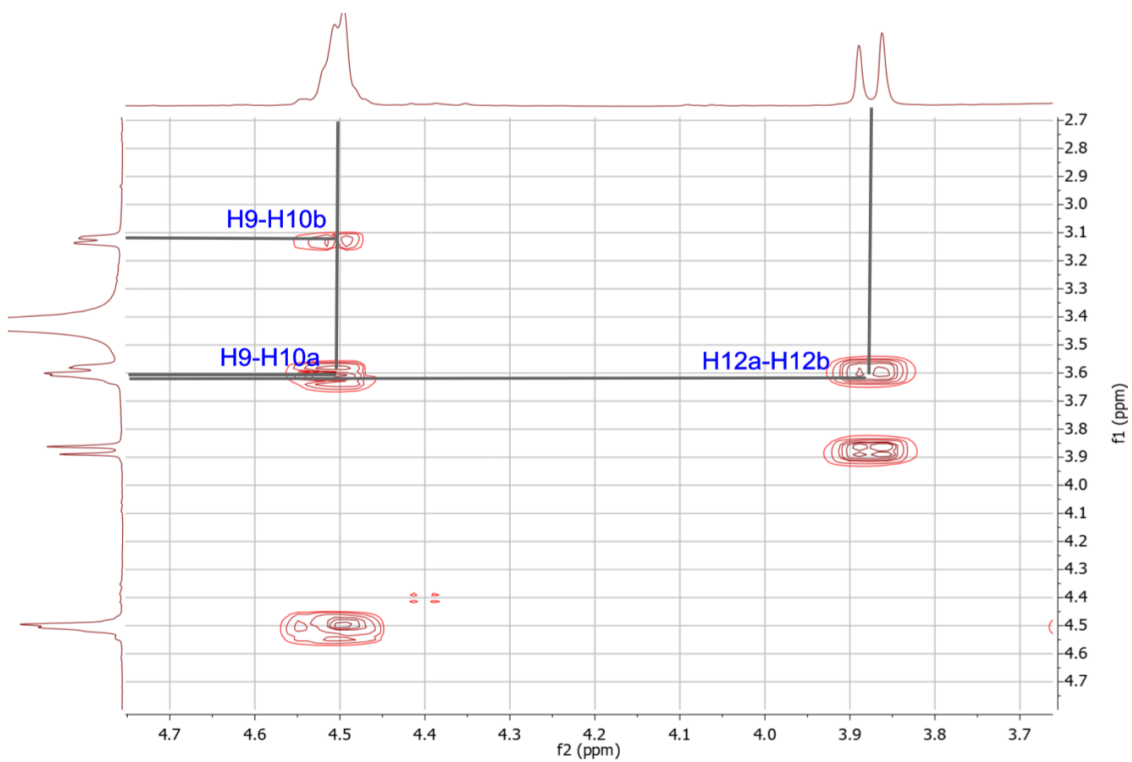
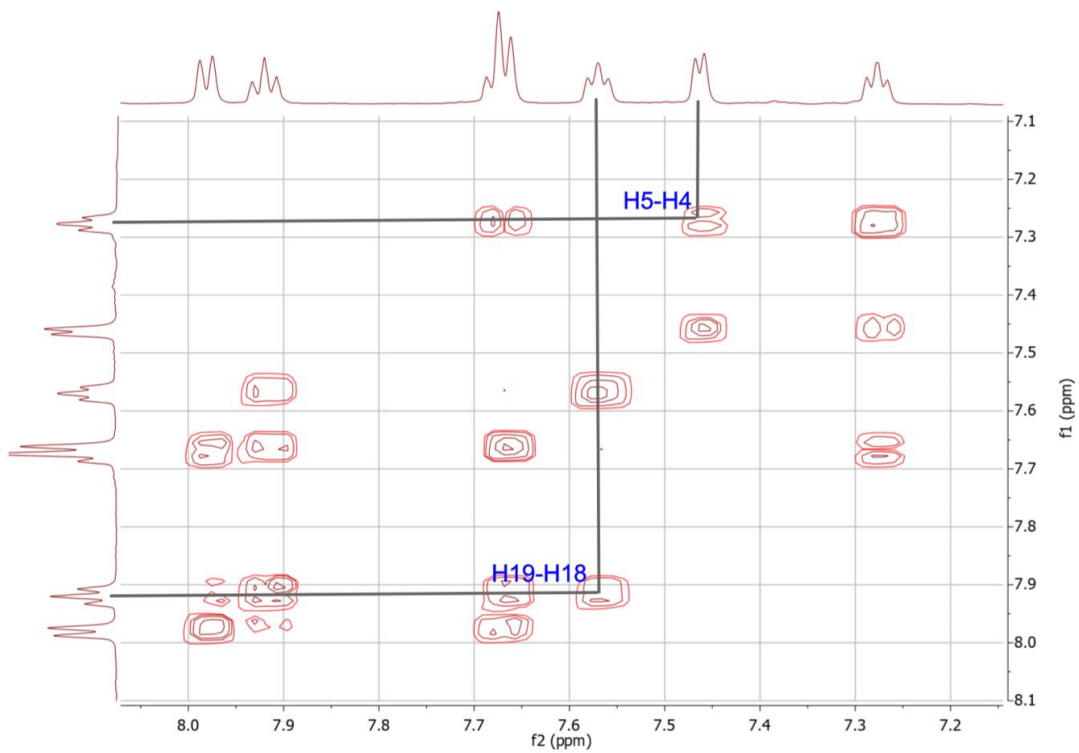


Figura 41. Espectro de infrarrojo de hexafluorofosfato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{PF}_6]$. (RuPF).

- Resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear se realizó en $\text{DMSO-}d_6$ a 600 MHz. Se realizaron técnicas mono-dimensionales; ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e intercambio con D_2O , y bidimensionales; COSY y HSQC. La interpretación del compuesto se realizó con ayuda de los espectros COSY (Figura 42) y HSQC (Figura 43), por lo tanto, la asignación completa del compuesto se muestra espectro de ^1H (Figura 44) y ^{13}C (Figura 45). La señal H_7 de la imina se ubica a 9.42 ppm y el H_{20} de la piridina se ubica a 9.58 ppm. A continuación, se muestra en resumen la asignación completa del compuesto:





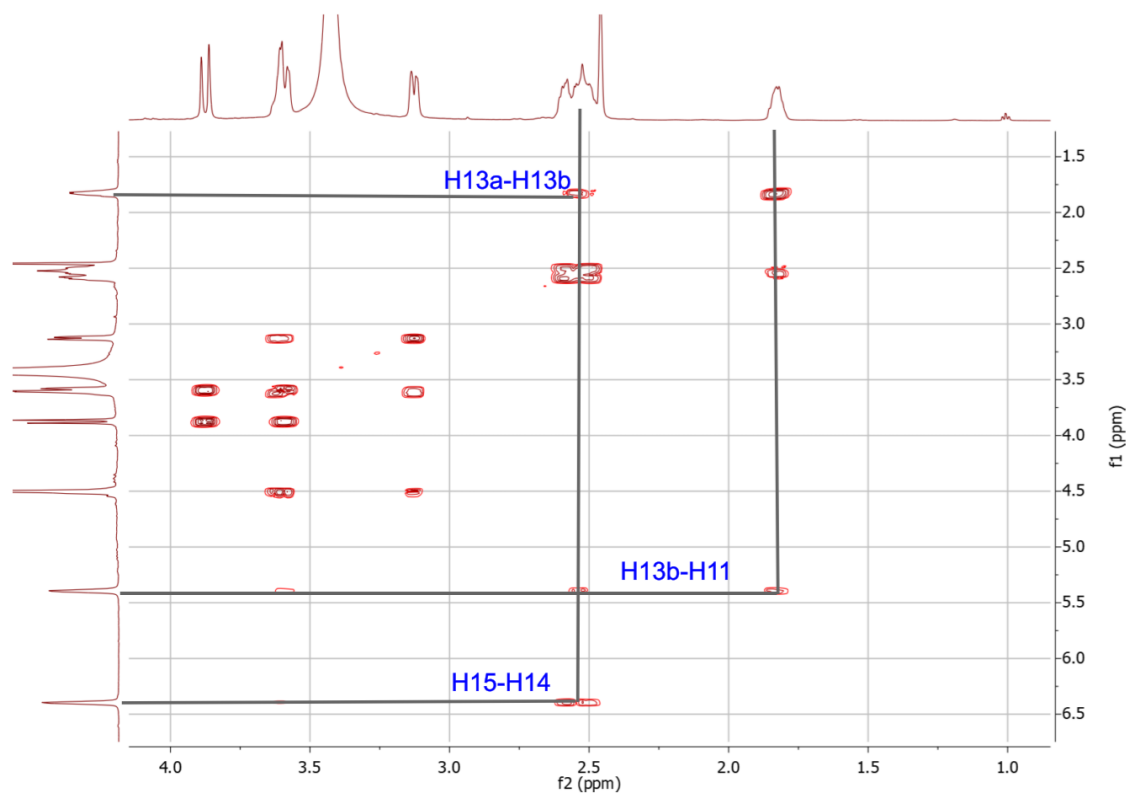
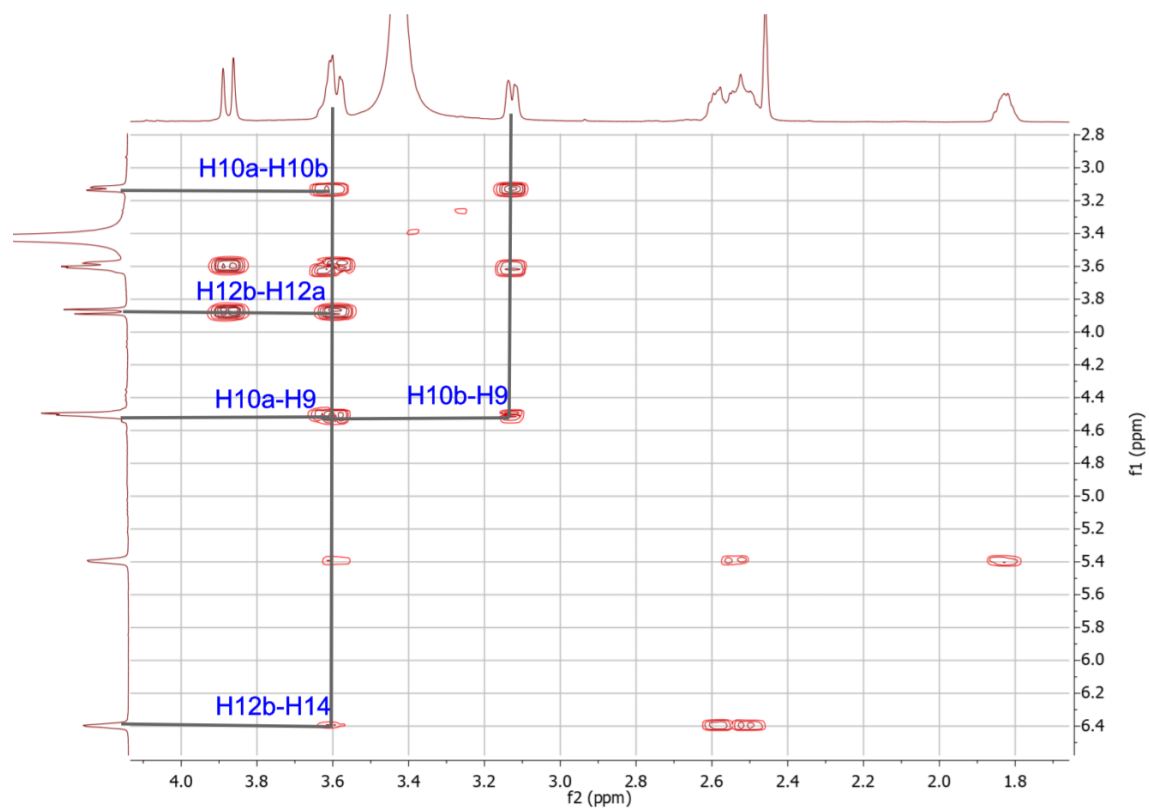


Figura 42. Espectro COSY y sus respectivos acoplamientos de $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{PF}_6]$.

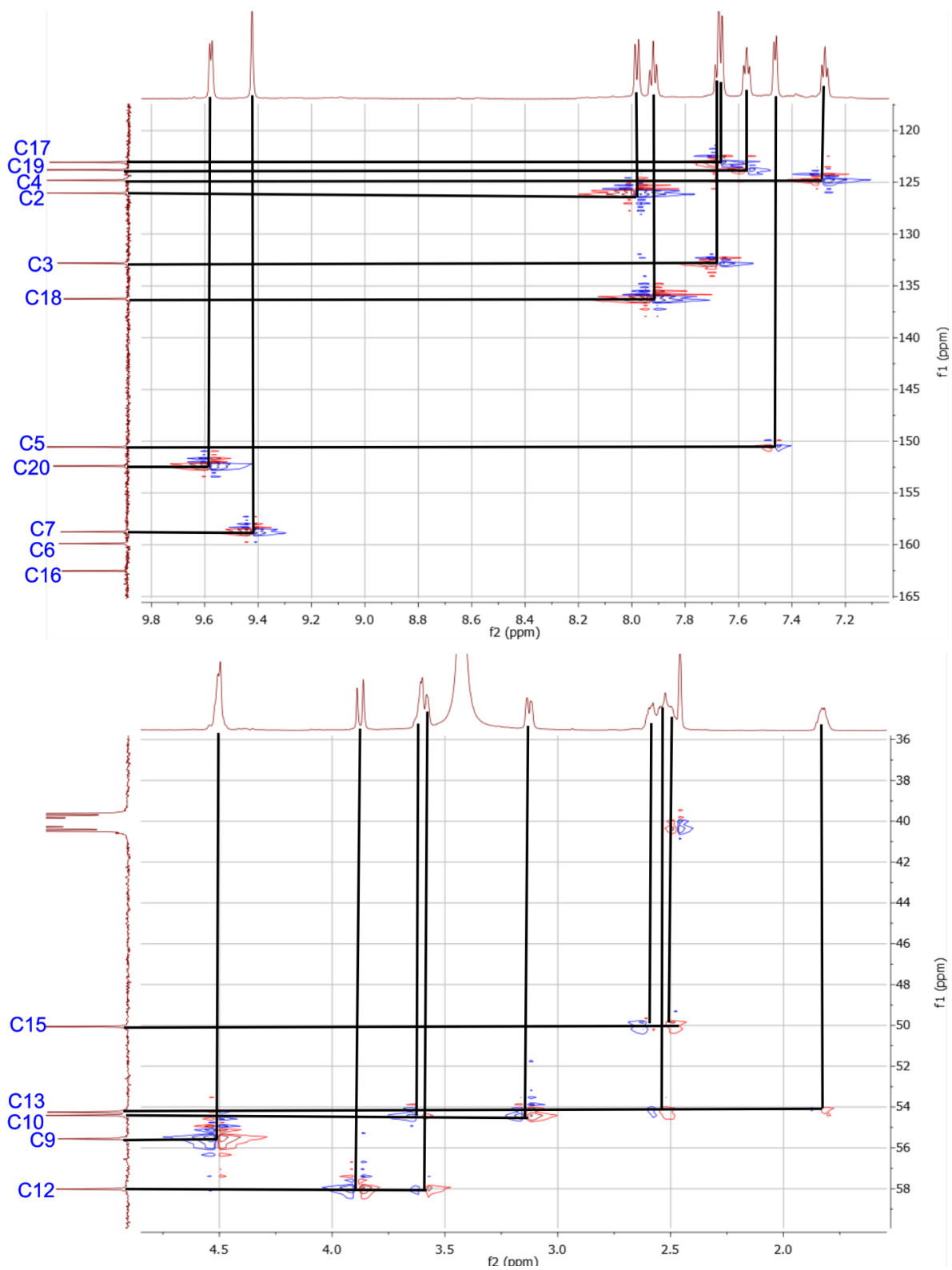


Figura 43. Espectro HSQC y su respectiva asignación del compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{PF}_6]$.

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆): **H₂₀:** δ=9.58 d (1H), *J*₂₀₋₁₉ (5.6 Hz); **H₇:** δ=9.42 s (1H); **H₂:** δ=7.98 d (1H), *J*₂₋₃ (7.8 Hz); **H₁₈:** δ= 7.92 t (1H), *J*₁₈₋₁₉ (7.7 Hz), *J*₁₈₋₁₇ (7.7 Hz); **H₃, H₁₇:** δ= 7.67 t (2H), *J*₃₋₂ (7.7 Hz), *J*₃₋₄ (7.7 Hz), *J*₁₇₋₁₉ (7.7 Hz); **H₁₉:** δ= 7.57 t (1H), *J*₁₉₋₂₀ (6.8), *J*₁₉₋₁₈ (6.8 Hz); **H₅:** δ=7.46 d (1H), *J*₅₋₄ (5.8 Hz); **H₄:** δ= 7.28 t (1H), *J*₄₋₃ (6.6 Hz), *J*₄₋₅ (6.6 Hz); **H₁₄:** δ=6.40 s (1H); **H₁₁:** δ=5.40 s (1H); **H₉:** δ= 4.50 d (2H), *J*₉₋₁₀ (7.39 Hz); **H_{12a}:** δ=3.88 d (1H), *J*_{12a-12b} (16.4 Hz); **H_{10a}, H_{12b}:** δ=3.64 – 3.56 m (2H); **H_{10b}:** δ= 3.13 dd (1H), *J*_{10b-10a} (11.4 Hz), *J*_{10b-9} (4.0 Hz); **H_{13a}, H₁₅:** δ= 2.63 – 2.47 m (3H); **H_{13b}:** δ= 1.83 m (1H). **¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆):** **C₂₀,** δ=152.39; **C₇,** δ=158.74; **C₂,** δ= 126.05; **C₁₈,** δ= 136.24; **C₃,** δ= 132.83; **C₁₇,** δ= 123.06; **C₁₉,** δ= 123.80; **C₅,** δ=150.55; **C₄,** δ= 126.05; **C₉,** δ= 55.56; **C₁₂,** δ= 58.02; **C₁₀,** δ= 54.41; **C₁₃,** δ= 54.25; **C₁₅,** δ= 50.06; **C₆,** δ= 159.90; **C₁₆,** δ= 162.54.

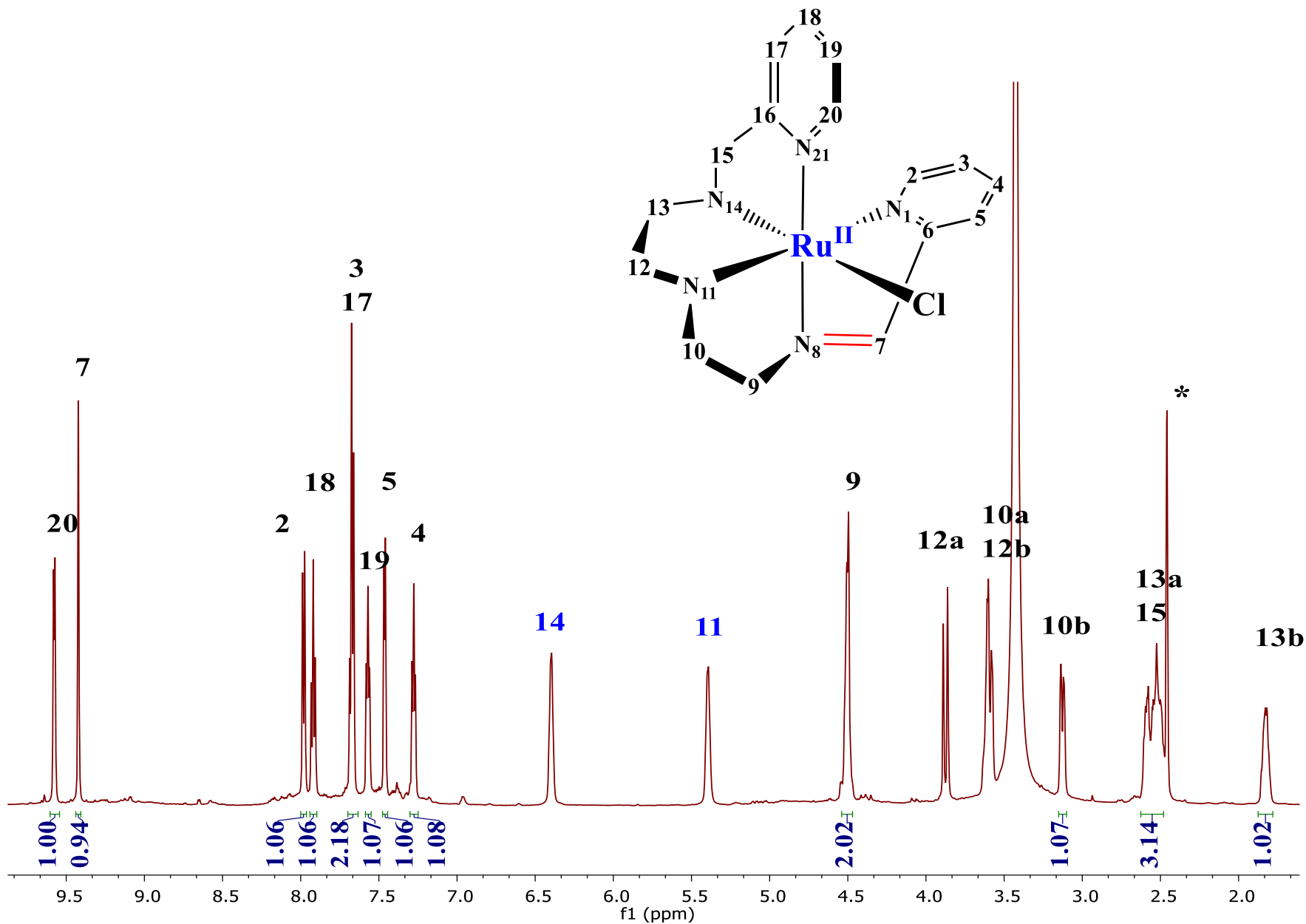


Figura 44. Espectro de ¹H-NMR de hexafluorofosfato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): [RuC₁₆N₅H₂₁Cl][PF₆] en DMSO-d₆ a 600 MHz (RuPF). El * corresponde a DMSO-d₆

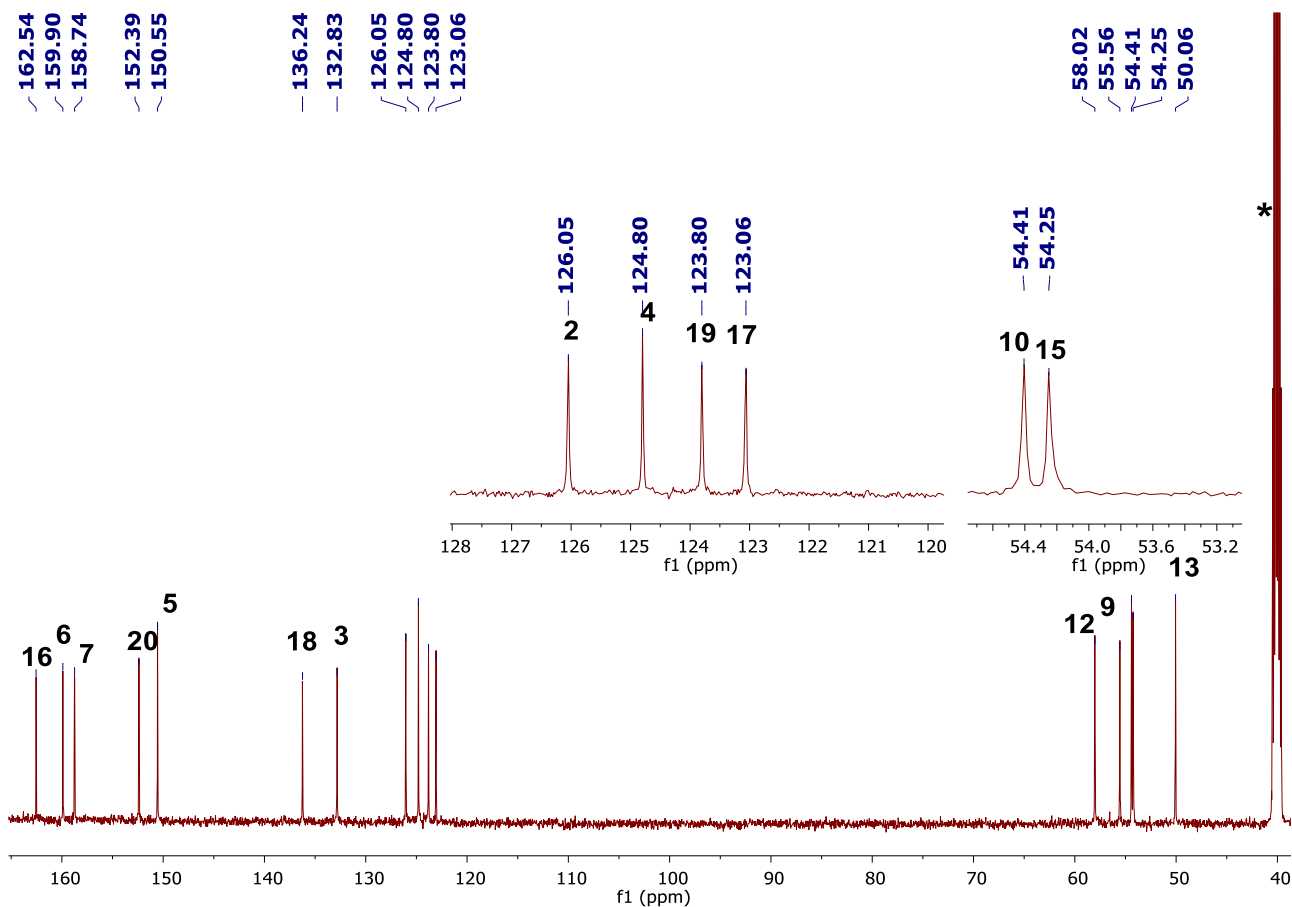


Figura 45. Espectro de ^{13}C -NMR del compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{PF}_6]$ en $\text{DMSO-}d_6$ a 150Hz. El * corresponde al disolvente $\text{DMSO-}d_6$.

- Difracción de rayos-X de monocristal

El compuesto obtenido se cristalizó con una mezcla 1:1 de acetona:hexano. La difracción de monocristal se realizó a 130 K cuya unidad asimétrica contiene al compuesto $[\text{RuLCl}]_2[\text{PF}_6]_2$, en la que $\text{L} = (1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,5,8\text{-triazanon-1-eno})$, Figura 46. La coordinación del ligante alrededor del metal generó el isómero $\alpha\beta$ donde el cloro completa la geometría octaédrica.

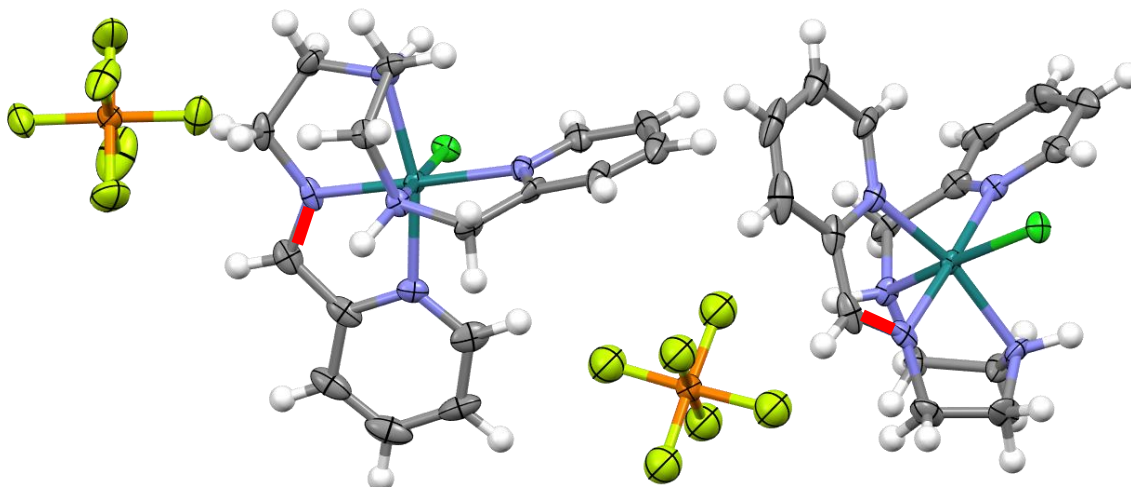


Figura 46. Estructura de difracción de rayos-X de la celda asimétrica del compuesto hexafluorofosfato de (cloro)(1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)rutenio(II): $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{PF}_6]$.

Se confirma la reacción de deshidrogenación oxidante por la formación de la mono-imina entre C(7)-N(8) con una distancia de 1.303(12) Å. En la Figura 47, se muestra el compuesto $[\text{RuLCl}][\text{PF}_6]$ y su asignación completa. Los datos cristalográficos del compuesto se presentan en la Tabla 1 y en la Tabla 2 se muestran distancias y ángulos seleccionados.

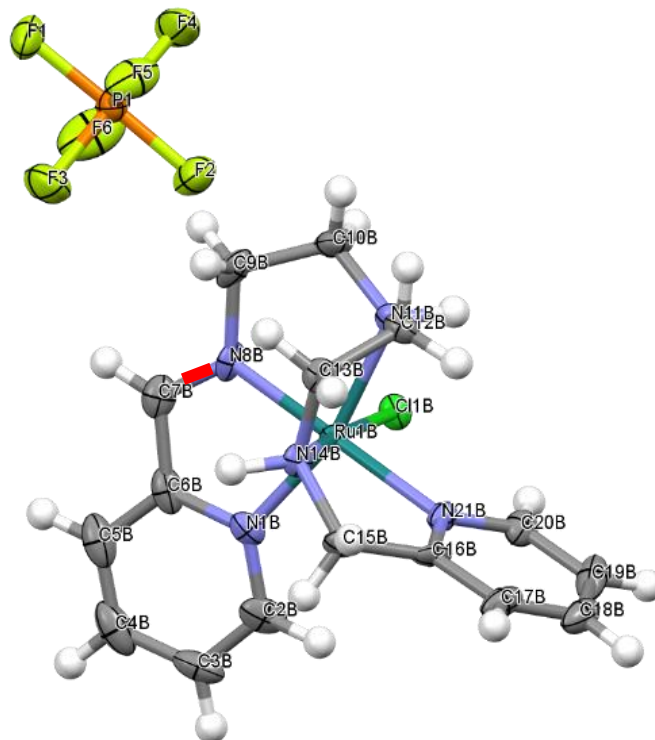


Figura 47. Asignación de la estructura de rayos-X del compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{PF}_6]$.

Tabla 1. Datos cristalográficos de la difracción de rayos-X del compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{PF}_6]$.

Fórmula empírica	$\text{Ru}_2\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{P}_2$	
Peso molecular	1129.73 g/mol	
Temperatura	130 K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo Espacial	P-1	
Dimensión de celda unitaria	$a=7.5115(3)$ Å	$\alpha=90.868(3)^\circ$
	$b=12.9089(5)$ Å	$\beta=98.427(4)^\circ$
	$c=21.1236(10)$ Å	$\gamma=90.773(3)^\circ$
Volumen	2025.65(15) Å ³	
Densidad	1.852 g/cm ³	
Z	2	
Índices R finales	R1 = 0.0873, wR2 = 0.2095	

Tabla 2. Distancias y ángulos seleccionados de la difracción de rayos-X del complejo [RuC₁₆N₅H₂₁Cl][PF₆] a 130 K.

Distancias [Å]			
Ru(1)-N(1)	2.040(7)	Ru(1B)-N(1B)	2.044(7)
Ru(1)-N(8)	1.944(7)	Ru(1B)-N(8B)	1.928(7)
Ru(1)-N(11)	2.093(7)	Ru(1B)-N(11B)	2.090(8)
Ru(1)-N(14)	2.115(7)	Ru(1B)-N(14B)	2.105(6)
Ru(1)-Cl(1)	2.411(2)	Ru(1B)-Cl(1B)	2.420(2)
N(8)-C(7)	1.310(13)	N(8B)-C(7B)	1.303(12)
N(14)-C(15)	1.504(11)	N(14B)-C(15B)	1.478(11)
Ángulos [°]			
N(8)-Ru(1)-N(1)	79.8(3)	N(8B)-Ru(1B)-N(1B)	79.5(3)
N(8)-Ru(1)-N(11)	84.9(3)	N(8B)-Ru(1B)-N(11B)	84.3(3)
N(11)-Ru(1)-N(14)	83.5(3)	N(11B)-Ru(1B)-N(14B)	83.8(3)
N(21)-Ru(1)-N(14)	80.2(3)	N(21B)-Ru(1B)-N(14B)	79.9(3)
N(1)-Ru(1)-N(21)	100.9(3)	N(1B)-Ru(1B)-N(21B)	103.3(3)
N(11)-Ru(1)-N(21)	94.4(3)	N(21B)-Ru(1B)-N(11B)	92.8(3)
N(1)-Ru(1)-N(14)	97.8(3)	N(1B)-Ru(1B)-N(14B)	97.0(3)
N(8)-Ru(1)-N(14)	93.4(3)	N(8B)-Ru(1B)-N(14B)	92.7(3)
N(14)-Ru(1)-Cl(1)	171.9(2)	N(14B)-Ru(1B)-Cl(1B)	172.73(19)
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	88.4(2)	N(1B)-Ru(1B)-Cl(1B)	88.1(2)
N(8)-Ru(1)-Cl(1)	92.7(2)	N(8B)-Ru(1B)-Cl(1B)	93.3(2)
N(11)-Ru(1)-Cl(1)	91.9(2)	N(11B)-Ru(1B)-Cl(1B)	92.65(19)
N(21)-Ru(1)-Cl(1)	93.58(19)	N(21B)-Ru(1B)-Cl(1B)	93.9(2)

En la estructura cristalina se pueden distinguir interacciones de hidrógeno de tipo intermolecular e intramolecular. Las interacciones intermoleculares, ocurren entre H(11)-Cl [2.397 Å, 165.59°] de dos complejos catiónicos adyacentes, y entre H(14)- F(8) [2.127 Å, 162.92] de un complejo catiónico y el flúor del contraión, Figura 48. Las interacciones intramoleculares se manifiestan entre un protón de la piridina y el cloro que completa la esfera de coordinación H(20)-Cl [2.739 Å, 123.42°], Figura 49. Para establecer una interacción como enlace de hidrógeno se requiere que la distancia entre el grupo donador (X-

H) y el aceptor (A) sea de hasta 3.0 Å y un ángulo mayor a 110°, mientras más lineal sea, la interacción será más favorecida estadísticamente.⁶⁶ Las interacciones intermoleculares descritas entre H(11)-Cl y H(14)- F(8) cumplen los criterios de distancia y geometría para considerarse como puentes de hidrógeno. Además, la estabilidad y fortaleza de estas interacciones es alta, debido a que al realizar el experimento de intercambio con D₂O, estas señales no desaparecen, sino que se desplazan a un campo mayor (Tabla 3 y Apéndice 10). Por otro lado, las señales de las aminas de los compuestos que tienen como contraión tetrafenilborato, desaparecen al realizar el experimento de intercambio con D₂O (Apéndice 11). Esto nos indica que la estabilidad y fortaleza de las interacciones H(11)-Cl y H(14)- F(8) son fuertes, al punto de disminuir la acidez de los protones amínicos. La resonancia magnética nuclear permitió realizar una comparación de la fortaleza de los puentes de hidrógeno entre los compuestos [RuLCl][BPh₄] y [RuLCl][PF₆]. Se puede evidenciar que la interacción es mayor en [RuLCl][PF₆], al desplazar las señales a un menor campo (Tabla 3).

Tabla 3. Desplazamiento de los protones H(14) y H(11) del compuesto [RuLCl][PF₆] al realizar intercambio de D₂O y de los protones H(14) y H(11) del compuesto [RuLCl][BPh₄].

	[RuLCl][BPh ₄]	[RuLCl][PF ₆]	[RuLCl][PF ₆] con D ₂ O
H₁₄ (ppm)	5.75	6.40	6.16
H₁₁ (ppm)	4.35	5.40	5.02

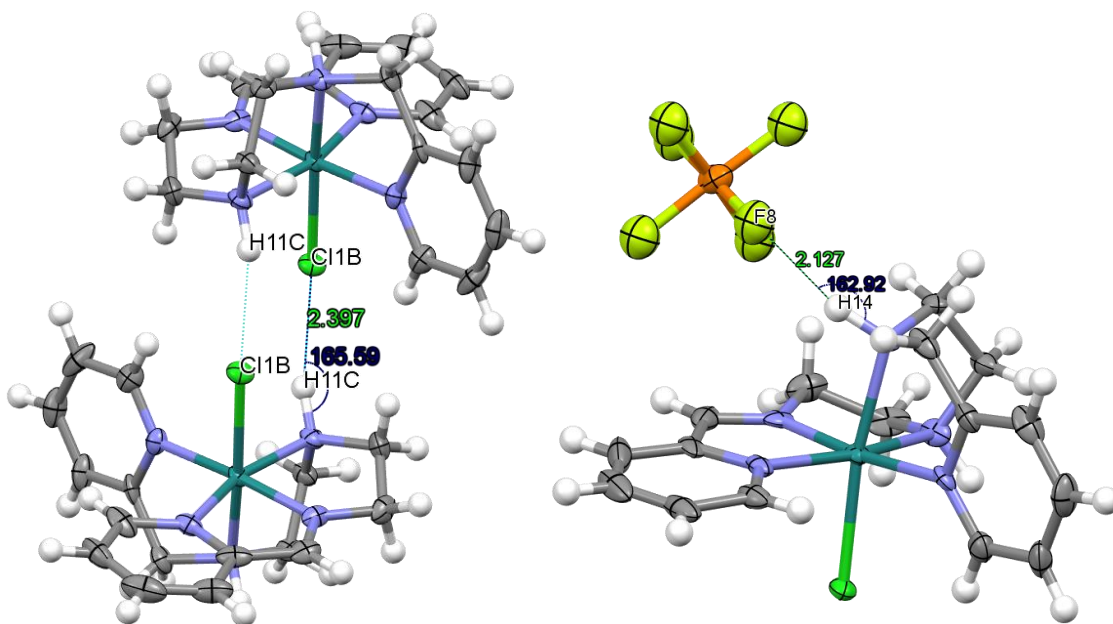


Figura 48. Interacciones intermoleculares de hidrógeno de Cl-H(11) de dos complejos catiónicos equivalentes y F(8)-N(14) del contraíón y un complejo catiónico.

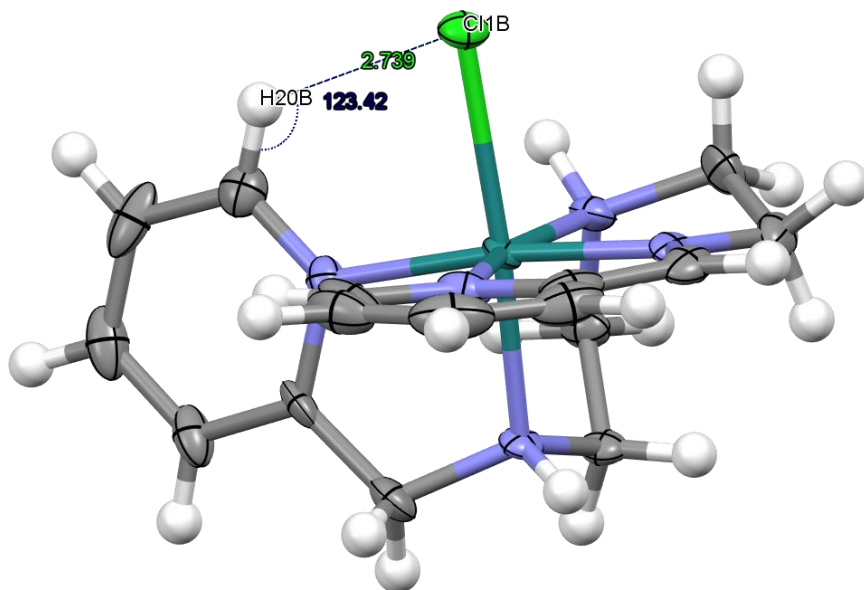


Figura 49. Interacción intramolecular de hidrógeno de H(20)-Cl.

Los enlaces de hidrógeno con grupos C-H son menos frecuentes, sin embargo, solo se requiere que el enlace C-H sea ácido o que el grupo aceptor sea muy básico. La interacción entre H(20)-Cl se manifiesta en los espectros de $^1\text{H-NMR}$ de los compuestos sintetizados, debido a que esta señal se encuentran a un menor campo que la correspondiente a la imina.

En compuestos análogos de hierro (Apéndice 12), se observa un comportamiento diferente, debido a que todas las señales de piridina se encuentran a un campo más alto que el de la imina. Este tipo de interacción ya se documentó en compuestos de cobalto(III) con una configuración $\alpha\beta$, en el cual el desplazamiento de la señal del H₂₀ de la piridina depende de la interacción con la especie en la sexta posición.⁶⁷ En el Apéndice 13 se indica cómo la identidad de la especie en dicha posición influyen en el desplazamiento de la señal del H₂₀ de la piridina, siendo bromo el que mayor desplazamiento causa.⁴⁶

- Discusión relacionada a la semejanza de los compuestos obtenidos

Todos los compuestos de los cuales se obtuvieron los espectros de NMR muestran en esencia la misma estructura. Antes de obtener esta información se creía que eran compuestos diferentes, debido a sus colores y la diferencia de sus análisis elementales, a pesar de haber sido purificados. La razón por la que difieren los análisis elementales se relacionó a impurezas que provienen de los reactivos. En cuanto a la diferencia en su color, se relacionó con la posible formación de otros isómeros ($\alpha\alpha$, $\beta\beta$ y β -*trans*) a parte del $\alpha\beta$ aislado. De acuerdo a trabajos previos se reporta como el más estable y el único aislado,^{41,46-50} debido a que los otros isómeros presentarían impedimento estérico o labilidad. Es importante recordar que el ligante tiene dos nitrógenos secundarios, los cuales al estar coordinados al centro metálico tienen una disposición tetraédrica. Al aplicar las reglas de CIP a cada uno de esos nitrógenos es posible obtener una combinación de configuraciones (*SS*, *RR*, *SR*, *RS*), Figura 50.

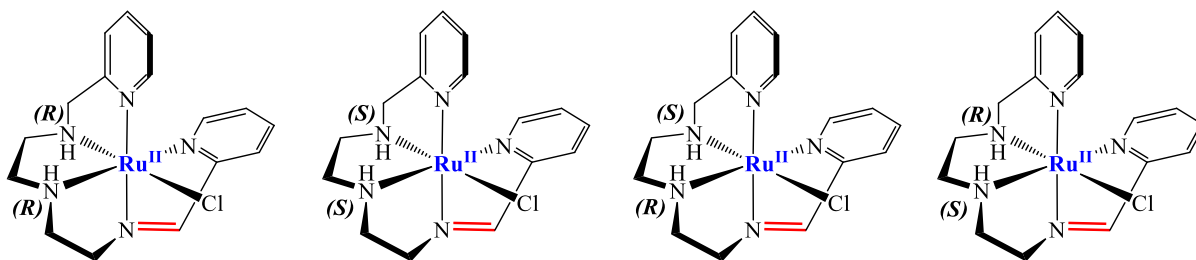


Figura 50. Posibles isómeros del compuesto $[\text{RuLCl}]^+$ debido a los nitrógenos secundarios en el ligante.

Se obtuvieron los espectros electrónicos en disolución de los compuestos, Tabla 4. En todos los casos se observan dos picos máximos de absorción, cuyos coeficientes de extinción son grandes ($\epsilon > 2480 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), y se debe a la presencia de bandas de transferencia de carga

metal-ligante en el complejo. Para un compuesto Ru(II) de bajo espín con geometría octaédrica, su estado basal es $^1A_{1g}$, por lo tanto, se esperan dos transiciones permitidas por espín $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ y $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$, las cuales deben estar enmascaradas por las bandas asignadas a las transferencias de carga. Las λ_{\max} del compuesto RuK (color ladrillo) son las que más difieren, en comparación de los otros compuestos, que varía en los tonos del marrón y violeta. En el caso de los compuestos RuHOI y Ru1 se observa que sus bandas de absorción están en la misma longitud de onda (393 nm y 539 nm), y corresponden al compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{RuCl}_4]$, los espectros se pueden observar en la Figura 51.

Tabla 4. Longitud de onda máxima de absorción de los productos de deshidrogenación oxidante obtenidos mediante espectroscopía electrónica.

Compuesto	λ_1 (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	λ_2 (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
$[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{PF}_6]$ (RuPF)	379	4500	522	4989
$[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ (Ru2)	375	2951	524	3512
$[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ (RuK)	383	2990	516	2487
$[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ (RuHOIC2)	375	3088	519	2970
$[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{RuCl}_4]$ (RuHOI)	393	4348	539	3698
$[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{RuCl}_4]$ (Ru1)	393	4170	539	3337

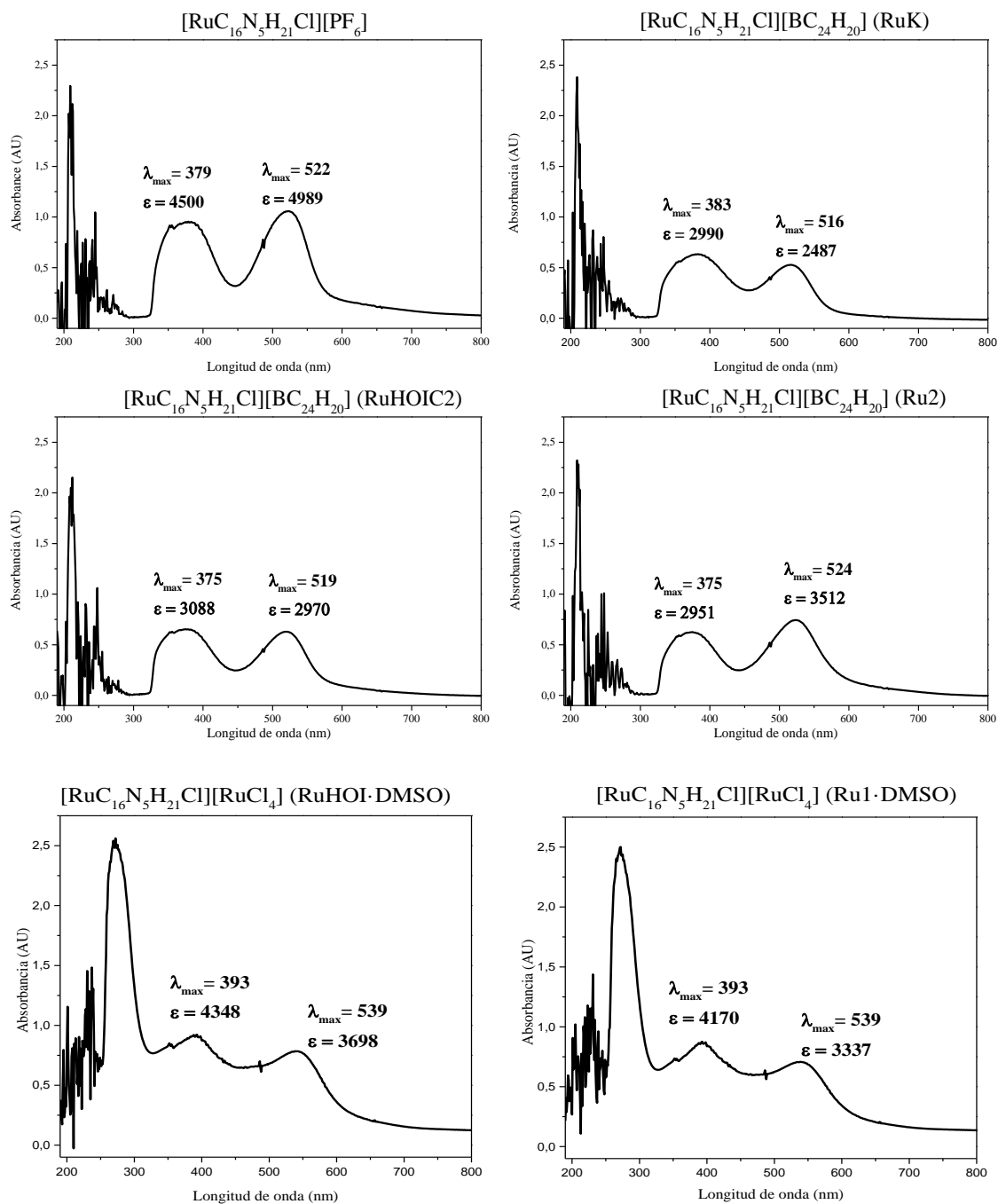


Figura 51. Espectros electrónicos de los compuestos resultantes de la deshidrogenación oxidante. Las unidades de λ son nm y las de ϵ son $M^{-1} \cdot cm^{-1}$

5.5 Propuesta de mecanismo de reacción

La resonancia paramagnética electrónica de los compuestos [RuLCl][BPh₄] (Ru2), [RuLCl][BPh₄] (RuK), [RuLCl][BPh₄] (RuHOIC2) y [RuLCl][PF₆] (RuPF), permitió identificar intermediarios radicalarios de la reacción. La señal en todos los casos presentaron un valor de g en el intervalo de 2.0024 a 2.0037, el cual corresponde a un radical centrado sobre carbono,⁶⁸ Tabla 5. En la Figura 52 se muestra como ejemplo el espectro de RuHOIC2, en el cual se observa la señal del radical perteneciente a un intermediario de la reacción. Además, se identificaron valores de g característicos de Ru(III) de bajo espín.⁶⁹⁻⁷¹

Tabla 5. Valores de g obtenidos de la resonancia paramagnética electrónica de Ru2, RuK, RuHOIC2 y RuPF.

Compuesto	Radical libre	
	g	ΔH (G)
Ru2	2.0029	6
RuK	2.0032	10
RuHOIC2	2.0024	9
RuPF	2.0037	8

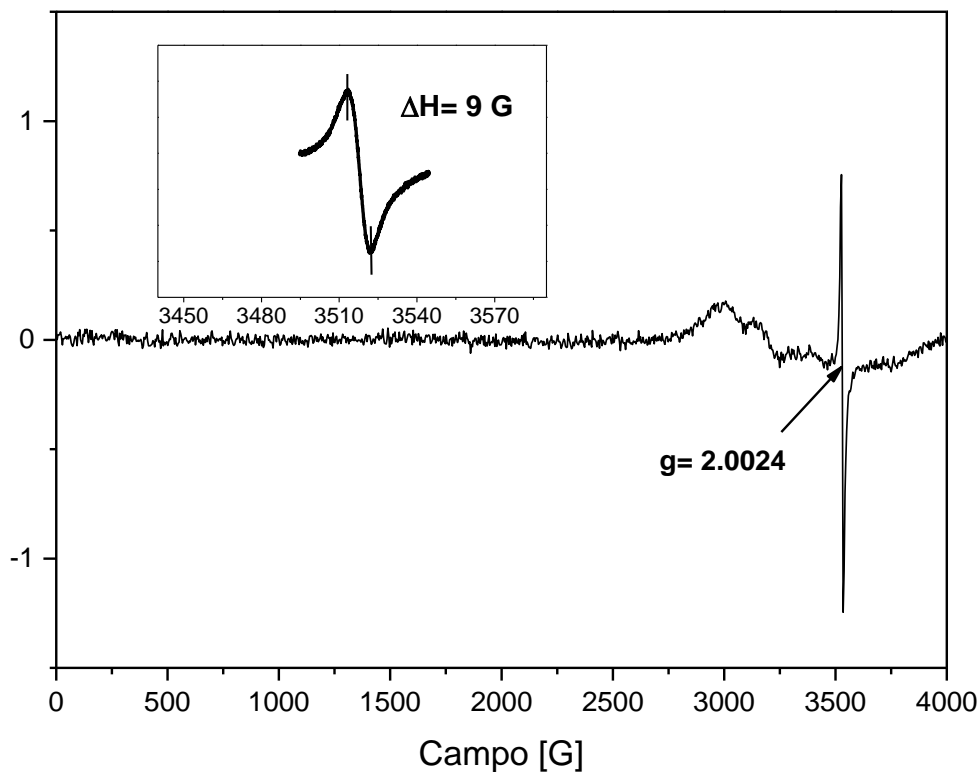


Figura 52. Espectro de EPR de $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{PF}_6]$. Frecuencia, 9.86416 GHz; Potencia, 2.036 mW; **inserto**, 5.112 mW; Frecuencia de Modulación, 100 KHz; Temperatura, 298 K. La señal para rutenio(III) de bajo espín es axial con $g_{\parallel} = 2.3543$ y $g_{\perp} = 2.2073$.

Estas especies radicalarias sugieren que el mecanismo de la deshidrogenación oxidante involucra transferencias mono-electrónicas, contrario a lo que se ha propuesto en compuestos de rutenio con aminas primarias. En el caso de hierro, el mecanismo de deshidrogenación oxidante también ocurre mediante transferencias mono-electrónicas, y en ambos casos se encuentra este radical. Considerando la evidencia obtenida hasta ahora, se propone un mecanismo análogo a la del hierro,^{58,72,79} en el cual el primer paso involucra una activación del enlace C-H por una transferencia de átomo de hidrógeno mediada por oxígeno, Figura 53.

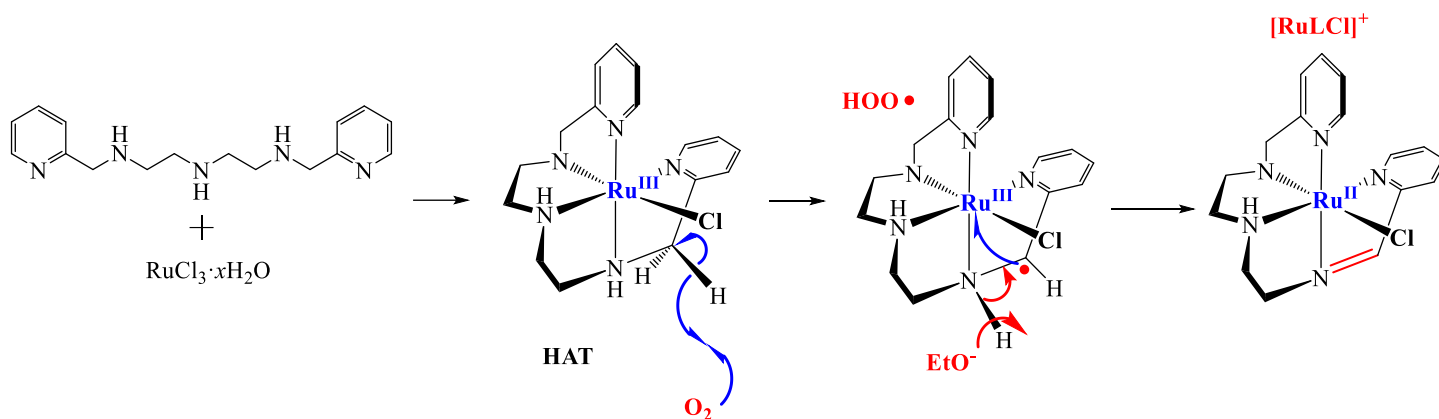


Figura 53. Esquema propuesto del mecanismo de reacción para la formación de $[\text{RuLCl}]^{2+}$ que involucra la activación de un enlace C-H por oxígeno, considerando el mecanismo propuesto para hierro.^{72,73}

La reactividad de Ru(III) y Fe(III) con L^1 es distinta, por lo tanto, se desestima la hipótesis propuesta. En ambos casos, ocurre deshidrogenación oxidante en el ligante y reducción del metal ($d^5 \rightarrow d^6$), sin embargo, el producto final no es el mismo. Para dar explicación a este hecho se debe considerar la combinación de varios efectos; la acidez del metal, el potencial iónico y el potencial redox del compuesto. En trabajos previos,^{42,53,59} los valores del potencial redox de los compuestos que se formaron al coordinarse el ligante ($[\text{FeL}^1]^{3+}$, $[\text{FeL}^3]^{3+}$, y $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$), son una manifestación de la acidez de la especie. En la Tabla 6 se puede apreciar que estos valores de potencial son negativos, lo cual los convierte en altamente reactivos, y difieren ligeramente respecto al ligante que se coordina.

Tabla 6. Potencial redox de compuestos $[\text{FeL}^1]^{3+}$, $[\text{FeL}^3]^{3+}$, y $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$.^{42,53,59}

	$[\text{FeL}^1]^{3+}$	$[\text{FeL}^3]^{3+}$	$[\text{FeL}^{11}]^{3+}$
$E_{1/2}$ (V/Fc ⁺ -Fc)	-0.475	-0.428	-0.479

La acidez del rutenio(III) es menor que la del hierro (III), lo que promueve la reacción de deshidrogenación oxidante en el rutenio es su potencial redox, para obtener el compuesto $[\text{RuLCl}]^+$ (Figura 53), un análogo a la especie de hierro, $[\text{FeLX}]^{2+}$ (Figura 16). Esto implica que el valor del potencial redox del compuesto $[\text{RuL}^1\text{Cl}]^-$ debe ser cercano a los valores de los compuestos de hierro (III), Tabla 6. El compuesto de Fe(II) ($[\text{FeLX}]^{2+}$) es una especie que polariza el enlace imina debido a su potencial iónico, por lo tanto, es susceptible a

sucesivos ataques nucleofílicos del disolvente para formar el grupo acetal y posteriormente el compuesto $[\text{FeL}^2]^{2+}$. Al realizar la voltamperometría cíclica de los productos de la deshidrogenación oxidante con hierro se encontraron dos picos anódicos irreversibles con valores positivos, lo cual indicaría la gran estabilidad de dichos compuestos, Tabla 7.

Tabla 7. Valor de picos anódicos irreversibles de los productos de deshidrogenación oxidante.^{24,42,59}

	$[\text{FeL}^2]^{2+}$	$[\text{FeL}^{12}]^{2+}$	$[\text{RuL}^2]^{2+}$
$E_{\text{pa1}}(\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc})$	0.067	0.007	0.083
$E_{\text{pa2}}(\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc})$	0.198	0.127	0.320

En el caso de rutenio, el producto final es $[\text{RuLCl}]^+$, Figura 53 ,debido a que no existe la suficiente polarización del enlace imina para hacerlo susceptible de ataques nucleofílicos. Por lo tanto, se esperaría que los picos anódicos del potencial redox de $[\text{RuLCl}]^+$ sean iguales o mayores que los picos anódicos de los compuestos de hierro o $[\text{RuL}^2]^{2+}$ (Tabla 7). Se puede observar que los picos anódicos del compuesto $[\text{RuL}^2]^{2+}$ son más positivos que de todos los compuestos de hierro, siendo el compuesto más estable de todos. Finalmente, es necesario resaltar que los compuesto de rutenio(II) son diamagnéticos y prefieren estabilizar geometrías octaédricas, lo cual es consistente con lo que se presentó anteriormente.

6 Conclusiones

1. En todos los productos obtenidos de la reacción entre rutenio(III) y L^1 bajo atmósfera aerobia ocurre la deshidrogenación oxidante. El espectro de infrarrojo muestra una señal alrededor de 1624 cm^{-1} correspondiente a la vibración $\nu\text{C}=\text{N}$ y es consistente con el singulete a 9.42 ppm en $^1\text{H-NMR}$ correspondiente a una imina. Los datos cristalográficos indican que la distancia del C(7) y N(8) es de $1.303(12)\text{ \AA}$, valor característico de un doble enlace $\text{C}=\text{N}$.
2. Se utilizaron distintos reactivos de rutenio(III) para evitar impurezas no solubles, y se logró con el uso de un dedal y un cartucho Soxhlet. En todos los casos se obtuvo un compuesto diamagnético de tipo $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}]\text{X}$, donde $\text{X} =$ tetrafenilborato o hexafluorofosfato. El rendimiento del compuesto al utilizar como contraión hexafluorofostado de sodio (52%) es mayor en comparación con el tetrafenilborato de sodio (30%).
3. Al usar RuCl_3 anhidro y $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como reactivos, se aisló adicionalmente el compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{RuCl}_4]$, debido a que se favorece la formación del anión tetraclororutenato(III). La medición de susceptibilidad magnética indica que es un compuesto paramagnético con un electrón desapareado que proviene del rutenio(III) del contraión.
4. Los datos cristalográficos del monocristal del compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{PF}_6]$ indican que su estructura es octaédrica y corresponde al isómero $\alpha\beta$. La acidez de los protones amínicos H(11) y H(14) se reduce, por la presencia de puentes de hidrógeno, debido a que al realizar el experimento de intercambio con D_2O estos no desaparecen. El desplazamiento de H(20) de la piridina a un campo más bajo de lo reportado en compuestos análogos de hierro(II), se debe a su interacción intramolecular con el cloro.
5. La reactividad de L^1 con Ru(III) y Fe(III) es diferente, por lo tanto, la hipótesis no es válida en este tipo de compuestos. En el caso de hierro(III), se obtiene un compuesto diamagnético hexacoordinado con el ligante hexadentado imínico, debido al incremento de su denticidad e incorporación de un fragmento del disolvente. En el caso de rutenio(III) se obtuvo un compuesto diamagnético con

el ligante pentadentado imínico coordinado y el cloro completando la geometría octaédrica.

6. Se identificaron mediante EPR intermediarios de reacción, con valor de g en el intervalo de 2.0024 a 2.0037, los cuales son característicos de radicales centrados sobre carbono. Con esta evidencia se propone que el mecanismo de la deshidrogenación oxidante de rutenio(III) con L^1 es análogo a la del hierro(III), a través de transferencias mono-electrónicas.

7 Referencias

- (1) Richard Keene, F. Metal-Ion Promotion of the Oxidative Dehydrogenation of Coordinated Amines and Alcohols. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *1* (187), 121–149.
- (2) Higgins, S. Regarding Ruthenium. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (12), 1100–1100.
- (3) Iron, Ruthenium and Osmium. In *Chemistry of the Elements*; Greenwood, N. ., Earnshaw, A., Eds.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1997; pp 1070–1112.
- (4) Seddon, E. A.; Seddon, K. R. Ruthenium(III). In *The Chemistry of Ruthenium*; Pergamon, 1984; pp 155–340.
- (5) Bertini, I.; Gray, H. B.; Stiefel, E.; Valentine, J. *Biological Inorganic Chemistry: Structure and Reactivity*; Bertini, I., Gray, H. B., Stiefel, E. I., Valentine, J. S., Eds.; University Science Books: Sausalito, CA, 2006.
- (6) Winkler, J. R.; Gray, H. B. Electron Transfer in Ruthenium-Modified Proteins. *Chem. Rev.* **1992**, *92* (3), 369–379.
- (7) Winkler, J. R.; Nocera, D. G.; Yocom, K. M.; Bordignon, E.; Gray, H. B. Electron-Transfer Kinetics of pentaammineruthenium(III)(Histidine33)-ferricytochrome c. Measurement of the Rate of Intramolecular Electron Transfer between Redox Centers Separated by 15 Å in a Protein. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (21), 5798–5800.
- (8) Mines, G. A.; Bjerrum, M. J.; Hill, M. G.; Casimiro, D. R.; Chang, I. J.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. Rates of Heme Oxidation and Reduction in Ru(His33)Cytochrome c at Very High Driving Forces. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (8), 1961–1965.
- (9) Bjerrum, M. J.; Casimiro, D. R.; Chang, I. J.; Di Bilio, A. J.; Gray, H. B.; Hill, M. G.; Langen, R.; Mines, G. A.; Skov, L. K.; Winkler, J. R.; et al. Electron Transfer in Ruthenium-Modified Proteins. *J. Bioenerg. Biomembr.* **1995**, *27* (3), 295–302.
- (10) Antonarakis, E. S.; Emadi, A. Ruthenium-Based Chemotherapeutics: Are They Ready for Prime Time? *Cancer Chemother. Pharmacol.* **2010**, *66* (1), 1–9.

- (11) *Ruthenium: Synthesis, Physicochemical Properties and Applications*; Keeler, G. P., Ed.; Nova Science: Hauppauge, NY, 2014.
- (12) Lee, S. Y.; Kim, C. Y.; Nam, T. G. Ruthenium Complexes as Anticancer Agents: A Brief History and Perspectives. *Drug Des. Devel. Ther.* **2020**, *14*, 5375.
- (13) Courtney, J. L. Ruthenium Tetroxide Oxidations. In *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds*; Mijs, W. J., Jonge, C. R. H. I., Eds.; Springer: Boston, MA, 1986; pp 445–467.
- (14) Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S. I. Ruthenium-Catalyzed Reactions for Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (7), 2599–2660.
- (15) *Ruthenium in Catalysis*; Dixneuf, P. H., Bruneau, C., Eds.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2014.
- (16) Nishimura, S.; Ichino, T.; Akimoto, A.; Tsuneda, K. Selective Homogeneous Hydrogenation of 3-Oxo-1,4-Diene Steroids. II. Effects of Basic Additives and of Para Substituents on the Hydrogenation with Dichlorotris(Triphenylphosphine)Ruthenium. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46* (1), 279–282.
- (17) Hallman, P. S.; Evans, D.; Osborn, J. A.; Wilkinson, G. Selective Catalytic Homogeneous Hydrogenation of Terminal Olefins Using Tris(Triphenylphosphine)Hydridochlororuthenium(II); Hydrogen Transfer in Exchange and Isomerisation Reactions of Olefins. *Chem. Commun.* **1967**, No. 7, 305–306.
- (18) Noyori, R.; Takaya, H. BINAP: An Efficient Chiral Element for Asymmetric Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23* (10), 345–350.
- (19) Tyagi, N.; Borah, G.; Patel, P.; Ramaiah, D. Recent Advances in Ru Catalyzed Transfer Hydrogenation and Its Future Perspectives. In *Ruthenium - An Element Loved by Researchers*; Ishida, H., Ed.; IntechOpen, 2021.
- (20) Ogba, O. M.; Warner, N. C.; O’Leary, D. J.; Grubbs, R. H. Recent Advances in Ruthenium-Based Olefin Metathesis. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (12), 4510–4544.

- (21) Crichton, R. Zinc – Lewis Acid and Gene Regulator. In *Biological Inorganic Chemistry*; Academic Press, 2019; pp 339–362.
- (22) Whittaker, M. M.; Whittaker, J. W. Ligand Interactions with Galactose Oxidase: Mechanistic Insights. *Biophys. J.* **1993**, *64* (3), 762–772.
- (23) Klinman, J. P. Mechanisms Whereby Mononuclear Copper Proteins Functionalize Organic Substrates. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (7), 2541–2561.
- (24) Saucedo-Vázquez, J. P. Reacciones de Deshidrogenación Oxidativa Promovidas Por Hierro y Rutenio. Un Estudio Mecanístico. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 2012.
- (25) Curtis, N. F.; Curtis, Y. M.; Powell, H. K. J. Transition-Metal Complexes with Aliphatic Schiff Bases. Isomeric Hexamethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecadienenickel(II) Complexes Formed by Reaction of Trisdiaminoethanenickel(II) with Acetone. *J. Chem. Soc. A.* **1966**, No. 0, 1015–1018.
- (26) Maruthamuthu, P.; Patterson, L. K.; Ferraudi, G. Redox Reactions of Free Radicals with Nickel(II) Complexes. A Pulse Radiolytic Study. *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (11), 3157–3163.
- (27) Goedken, V. L. Oxidative Dehydrogenation of Diamine Ligands Coordinated to Low-Spin Iron(II). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 0 (4), 207–208.
- (28) Da Costa Ferreira, A. M.; Toma, H. E. Electron-Transfer Kinetics and Mechanism of di-imine Bond Formation in Tetracyano(Ethylenediamine)Ferrate(II). *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1983**, No. 9, 2051–2055.
- (29) Goto, M.; Takeshita, M.; Kanda, N.; Sakai, T.; Goedken, V. L. Stoichiometry and Kinetics of Base-Promoted Disproportionation with Concomitant Ligand Oxidation of Tetracyano(1,2-Diamine)Ferrate(III). *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (4), 582–587.
- (30) Brown, G. M.; Keene, F. R.; Meyer, T. J.; Weaver, T. R. Oxidation of Coordinated Diamines in Bis(2,2'-Bipyridine) Complexes of Ruthenium. *Inorg. Chem.* **1976**, *15* (1), 190–196.

- (31) Hoshino, Y.; Okuyama, F.; Nanba, A.; Shimizu, K.; Satô, G. P. Oxidative Dehydrogenation of Ethylenediamine Coordinated to Ruthenium with Hexafluoroacetylacetonate, Induced by Electrochemical Oxidation of Ruthenium(II) to Ruthenium(III). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *65* (3), 876–881.
- (32) Keene, F. R.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J. Oxidation of Primary Amines Bound to Bis(2,2'-Bipyridine)Ruthenium(II). *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (7), 1884–1889.
- (33) Whebell, G. W.; Richard Keene, F. Stabilization of Simple Imines by Coordination to Ruthenium(II), and Aspects of Their Reactivity. *Aust. J. Chem.* **1986**, *39* (12), 2027–2035.
- (34) Tovrog, B. S.; Diamond, S. E.; Mares, F. Oxidation of Ruthenium Coordinated Alcohols by Molecular Oxygen to Ketones and Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (17), 5067–5069.
- (35) Gagne, R. R.; Marks, D. N. Ruthenium Complexes of 1,3-Bis (2-Pyridylimino) Isoindolines as Alcohol Oxidation Catalysts. *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (1), 65–74.
- (36) Ridd, M. J.; Keene, F. R. Mechanism of Oxidation of an Amine Coordinated to Ruthenium. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (19), 5733–5740.
- (37) Keene, F. R.; Ridd, M. J.; Snow, M. R. Investigations of the Nature of Dehydrogenation of the α -Carbon Atom in the Oxidation of Amines Coordinated to Ruthenium. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (24), 7075–7081.
- (38) López, L. M. Reactividad de Ligantes Pentadentados Frente a Hierro (III) y Zn(II). Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 2000.
- (39) Ugalde-Saldívar, V. M. Evaluación de La Reactividad de Compuestos de Hierro Con El Ligante Picdien. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 2002.
- (40) Sarmiento, P. D. Estudio de La Deshidrogenación Oxidativa de Aminas Promovidas Por Hierro (III) y Cobre (II). Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 2014.

- (41) Sarmiento-Pavía, P. D.; Flores-Álamo, M.; Solano-Peralta, A.; Kroneck, P. M. H.; Sosa-Torres, M. E. Copper (II)-Mediated Oxidative Dehydrogenation of Amine Ligands. *Inorganica Chim. Acta* **2018**, *481*, 189–196.
- (42) Ugalde-Saldívar, V. M.; Höpfl, H.; Farfán, N.; Toscano, A. R.; Sosa-Torres, M. E. Comparative Study of the Influence of the Metal Centres: Fe(III), Cu(II) and Zn(II), on the Ring Opening and Oxidative Dehydrogenation Reactions Occurring in a Coordinated Imidazolidine Ligand. *Inorganica Chim. Acta* **2005**, *358* (13), 3545–3558.
- (43) Ugalde-Saldivar, V.; Luna-Canut, M. A.; Sosa-Torres, M. E.; Rosales-Hoz, M. J.; Toscano, R. A.; Tobe, M. L. Preparation, Crystal Structure and Kinetics of Acid Hydrolysis of an Isomer of [Cr(Picdien)Cl][ZnCl₄] [Picdien = 1,9-Bis(2'-Pyridyl)-2,5,8-Triazanone]. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1990**, No. 12, 3629–3634.
- (44) Sosa-Torres, M. E.; Ugalde-Saldívar, V. M.; Rosales-Hoz, M. J.; Toscano, R. A. Structure of [1,9-Bis(2-Pyridyl)-2,5,8-Triazanone]Zinc(II) Tetrachlorozincate(II). *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1993**, *49* (4), 796–799.
- (45) Rosales, M. J.; Toscano, R. A.; Luna-Canut, M. A.; Sosa-Torres, M. E. Copper(II) and Nickel(II) Complexes with a Linear Pentadentate Ligand. The x-Ray Crystal Structure of [CuL][CuCl₄] (L = 1,9-Bis-(2-Pyridyl)-2,5,8-Triazanone). *Polyhedron* **1989**, *8* (7), 909–915.
- (46) Ramos de Lemos, M. M. Mecanismo de Reações de Hidrolise de Compostos de Cobalto (III) Contendo Un Ligando Penta-Azotado. Tesis de doctorado, Universidad de Lisboa, Lisboa, 1984.
- (47) Tocher, D. A.; Tobe, M. L.; Humanes, M. The Structures of *anti*- $\alpha\beta$ -Azido- and Isothiocyanato-{1,9-Bis(2'-Pyridyl)-2,5,8-Triazanone}cobalt(III) Perchlorate and *anti*- $\alpha\beta$ -Isothiocyanato-{1,11-Bis(2'-Pyridyl)-2,6,10-Triazaundecane}cobalt(III) Perchlorate. *Polyhedron* **1991**, *10* (22), 2597–2603.
- (48) Bombieri, G.; Polo, A.; Benetollo, F.; Tobe, M. L.; Humanes, M.; Chatterjee, C. Aqua[1,9-Di(2-Pyridyl)-2,5,8-Triazanone]Cobalt(III) Nitrate Diperchlorate. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1987**, *43* (10), 1866–1869.

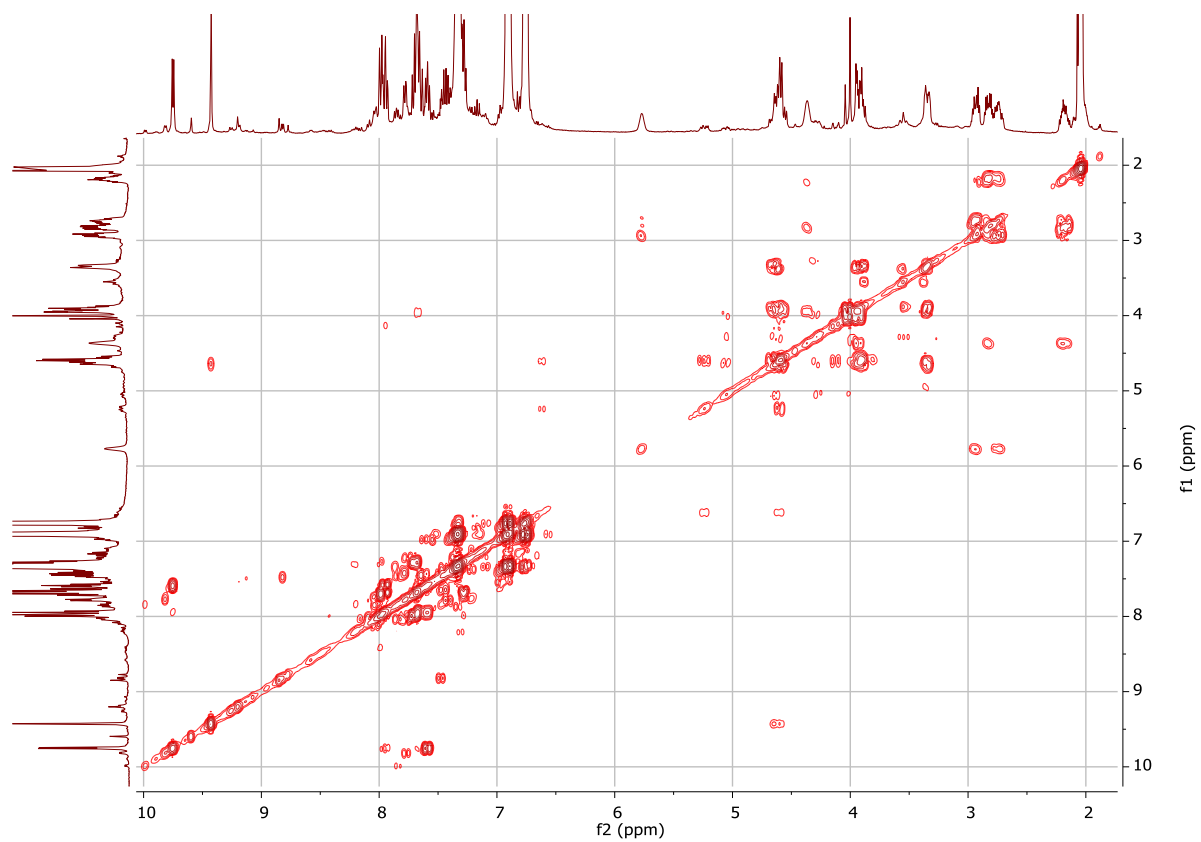
- (49) Bombieri, G.; Forsellini, E.; Del Pra, A.; Tobe, M. L.; Chatterjee, C.; Cooksey, C. J. The Crystal and Molecular Structure of an Isomer of Bromo [1,9-Bis(2-Pyridyl) 2,5,8-Triazononane] Cobalt(III), Perchlorate, [Co(Picdien)Br](ClO₄)₂ and That of an Isomer of Nitro[1,9-Bis(2-Pyridyl)2,5,8-Triazononane]Cobalt(III), Perchlorate, [Co(picdien)(NO₂)]. *Inorganica Chim. Acta* **1983**, 75 (C), 93–101.
- (50) Bombieri, G.; Forsellini, E.; Del Pra, A.; Tobe, M. L. The Crystal and Molecular Structure of an Isomer of Chloro [1,9-Bis(2-Pyridyl)-2,5,8-Triazononane] Cobalt(III), Tetrachlorozincate(II), [Co(Picdien)Cl]ZnCl₄. *Inorganica Chim. Acta* **1981**, 51 (C), 177–183.
- (51) Ortiz Mayo, J. U. Influencia de Los Efectos Estéricos y Electrónicos Sobre La Reactividad Del Compuesto de Coordinación Cr[(Tetren)Cl]²⁺. Tesis de licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, 1999.
- (52) Ugalde Saldivar, V. M. Síntesis, Estructura y Reactividad Del Sistema [Cr(Picdien)Cl]²⁺. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 1995.
- (53) Ugalde-Saldívar, V. M.; Sosa-Torres, M. E.; Ortiz-Frade, L.; Bernès, S.; Höpfl, H. Novel Iron(II) Complexes with Hexadentate Nitrogen Ligands Obtained via Intramolecular Redox Reactions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 20 (20), 3099–3107.
- (54) Favela, R. Deshidrogenación Oxidativa de Sistemas de Hierro(III) Con Ligantes Polidentados Donadores de Nitrógeno. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 2013.
- (55) Juaristi, Eusebio; de la Rosa, R. C. *Introducción a La Estereoquímica y Al Análisis Conformacional*; EL COLEGIO NACIONAL: México, 2007.
- (56) Saucedo-Vázquez, J. P.; Ugalde-Saldívar, V. M.; Toscano, A. R.; Kroneck, P. M. H.; Sosa-Torres, M. E. On the Mechanism of Iron(III)-Dependent Oxidative Dehydrogenation of Amines. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (3), 1214–1222.
- (57) Saucedo-Vázquez, J. P.; Kroneck, P. M. H.; Sosa-Torres, M. E. The Role of Molecular

Oxygen in the Iron(III)-Promoted Oxidative Dehydrogenation of Amines. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (12), 5510–5519.

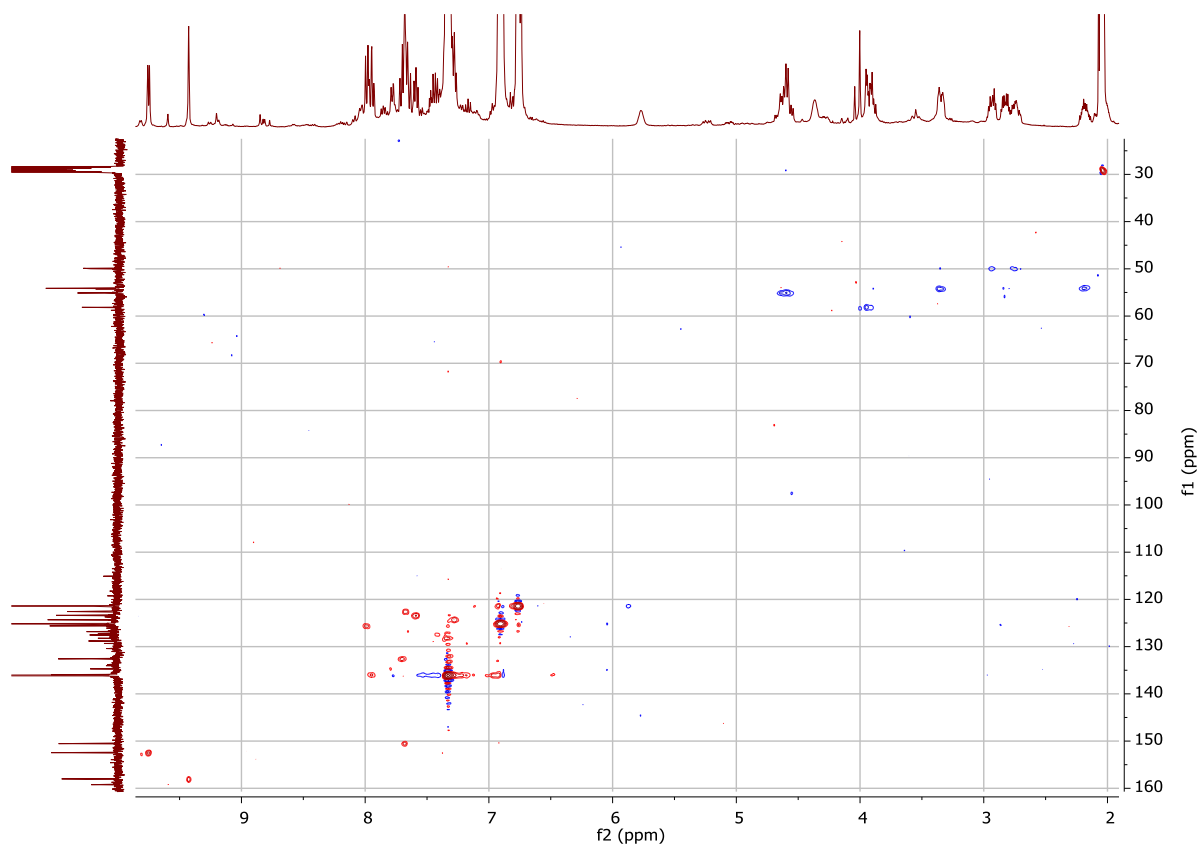
- (58) Páez López, R. D. Efecto Isotópico Cinético Del Enlace C-H En Reacciones de Deshidrogenación Oxidante de Aminas Promovida Por Hierro(III) Bajo Atmósfera de Oxígeno. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 2019.
- (59) Rito, A. Estudio Cinético y Electroquímico de La Reacción de Deshidrogenación Oxidante de Aminas Promovidas Por Hierro(III) Bajo Atmósfera de Oxígeno. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 2019.
- (60) Rito, A. Deshidrogenación Oxidante En Compuestos de Coordinación Con Ligantes Nitrogenados Derivados Del 2-Pirrol y 2-Metilpiridina Con Hierro(III). Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 2016.
- (61) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. Ruthenium Chloro Complexes. In *Advanced inorganic chemistry*; John Wiley & Sons: Nashville, TN, 1999; p 1012,1013.
- (62) McKinney, Jeffrey A; Che, C.-M.; Wong, M.-K. Ruthenium(III) Chloride. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- (63) Fletcher, J. M.; Gardner, W. E.; Hooper, E. W.; Hyde, K. R.; Moore, F. H.; Woodhead, J. L. Anhydrous Ruthenium Chlorides. *Nature* **1963**, *199* (4898),
- (64) Morosin, B.; Narath, A. X-Ray Diffraction and Nuclear Quadrupole Resonance Studies of Chromium Trichloride. *J. Chem. Phys.* **2004**, *40* (7), 1958.
- (65) M Fletcher, B. J.; Gardner, W. E.; Fox, A. C.; Topping, G.; Kolbin, N. I.; Ryabov, A. N.; Leningvad Univ, V.; Fletcher, J. M.; Hooper, E. W.; Hyde, R.; et al. X-Ray, Infrared, and Magnetic Studies of α - and β -Ruthenium Trichloride. *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1967**, *22* (0), 1038–1045.
- (66) Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41* (1), 48–76. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-3773>.

- (67) Ahmed, E.; Chatterjee, C.; Cooksey, C. J.; Tobe, M. L.; Williams, G.; Humanes, M. Base-Catalysed Aquation of $\alpha\beta$ -*syn*- and $\alpha\beta$ -*anti*-Chloro- and Bromo-[1,9-Bis(2'-Pyridyl)-2,5,8-Triazanone]- and -[1,11-Bis(2'-Pyridyl)-2,6,10-Triazaundecane]-Cobalt(III) Cations. An Unusually Base-Sensitive Halogenopentamine Cobalt(III) System. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, No. 4, 645–654.
- (68) Atherton, N. M. Magnetic Interactions and the Spin Hamiltonian. In *Principles of electron spin resonance*; Ellis Horwood Ltd: Chichester, 1993; pp 35–55.
- (69) Khan, M. M. T.; Srinivas, D.; Kureshy, R. I.; Khan, N. H. Synthesis, Characterization, and EPR Studies of Stable Ruthenium (III) Schiff Base Chloro and Carbonyl Complexes. *Inorg. Chem.* **1990**, 29 (12), 2320–2326.
- (70) Daniel, Q.; Huang, P.; Fan, T.; Wang, Y.; Duan, L.; Wang, L.; Li, F.; Rinkevicius, Z.; Mamedov, F.; Ahlquist, M. S. G.; et al. Rearranging from 6- to 7-Coordination Initiates the Catalytic Activity: An EPR Study on a Ru-bda Water Oxidation Catalyst. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 346, 206–215.
- (71) Impert, O.; Kozakiewicz, A.; Wrzeszcz, G.; Katafias, A.; Bienko, A.; Van Eldik, R.; Van Eldik, R.; Van Eldik, R.; Ozarowski, A. Characterization of a Mixed-Valence Ru(II)/Ru(III) Ion-Pair Complex. Unexpected High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance Evidence for Ru(III)-Ru(III) Dimer Coupling. *Inorg. Chem.* **2020**, 59 (12), 8609–8619.
- (72) Páez López, R. D. Estudio mecanístico de la activación del enlace C-H en la deshidrogenación oxidante de aminas promovidas por hierro, realizadas bajo atmósfera de oxígeno. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 2023.
- (73) Páez López, R. D.; Costas, H. F.; Castro M.; Solano-Peralta, A.; Kroneck, P. M.; Sosa-Torres, M. E., Iron(III) promoted oxidative dehydrogenation of amines-Molecular oxygen preferentially attacks the C-H rather than the N-H bond. En proceso de aceptación, 2023.

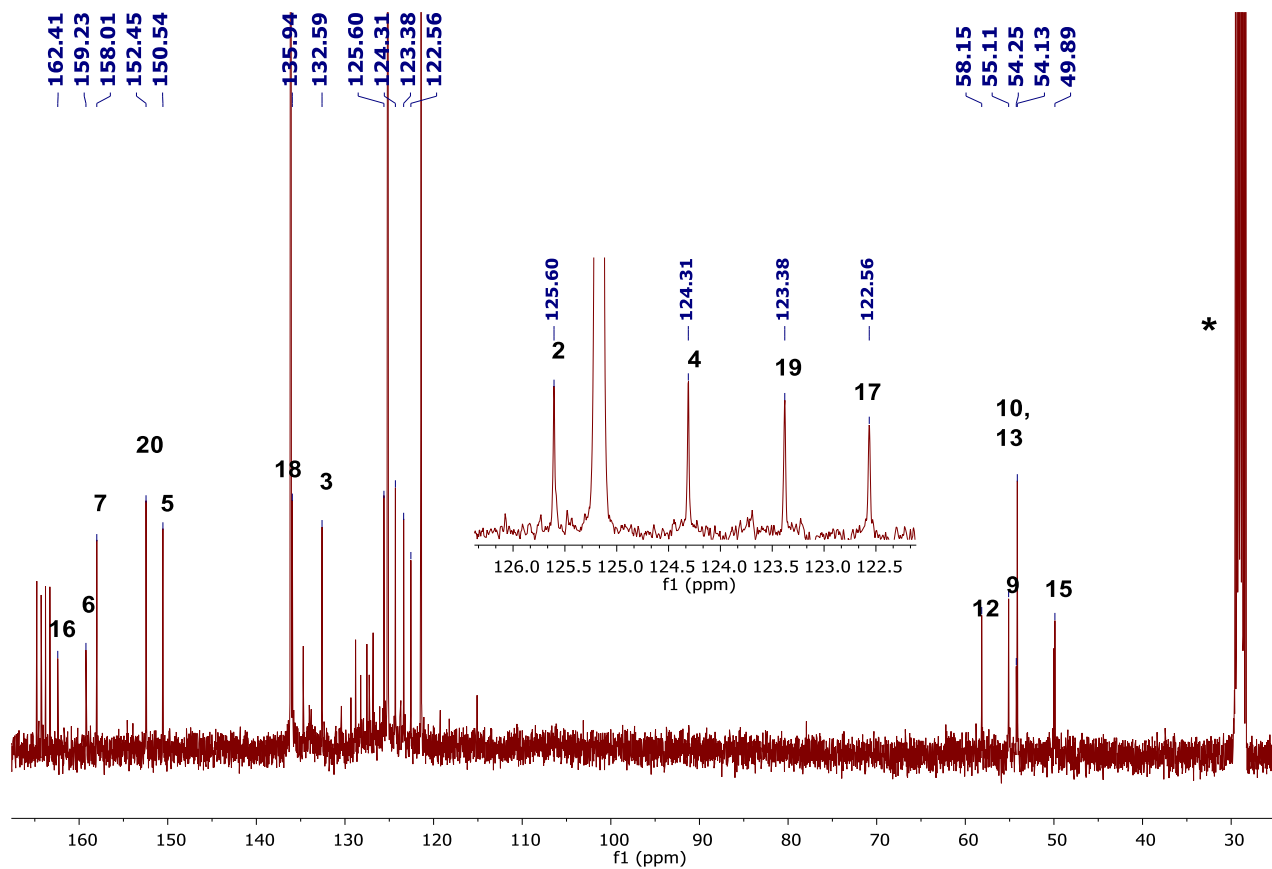
8 Apéndice



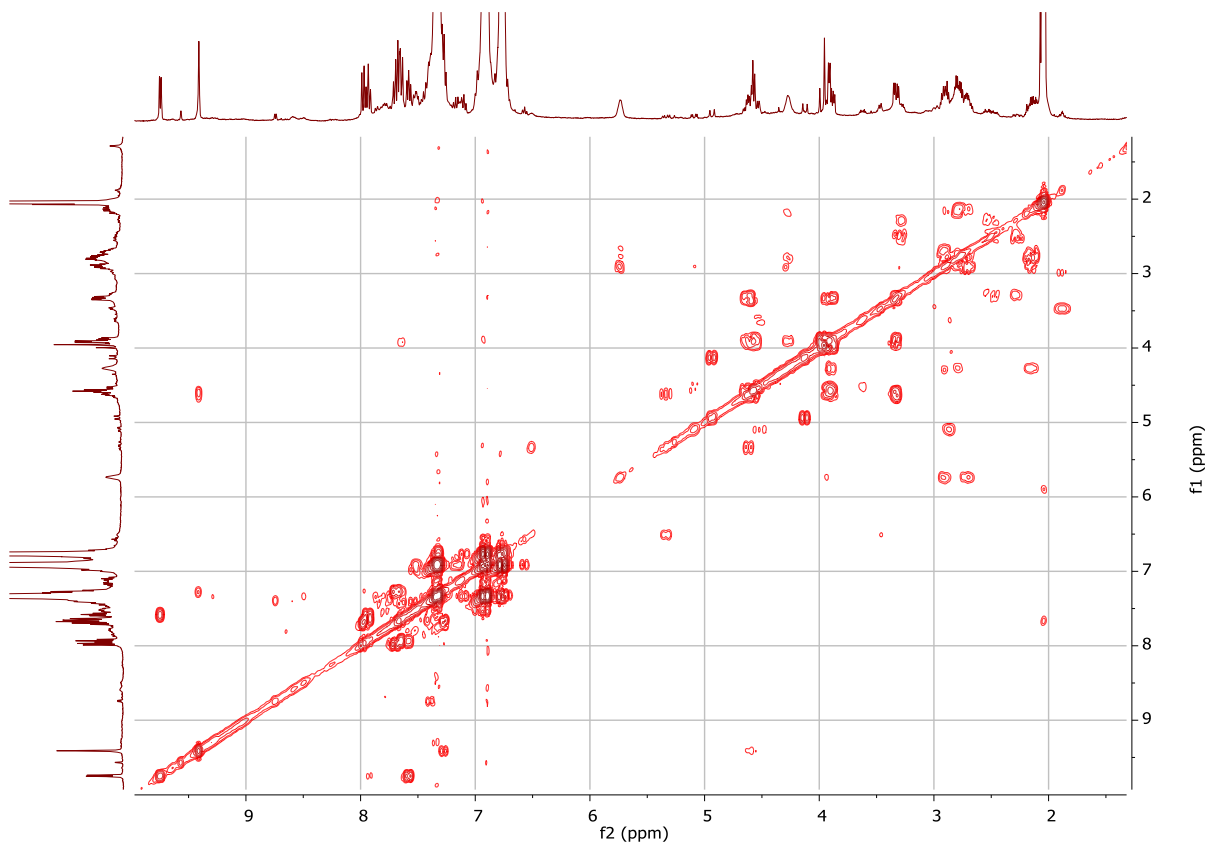
Apéndice 1. Espectro COSY del compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ (Ru2) en Acetona- d_6 a 400 MHz.



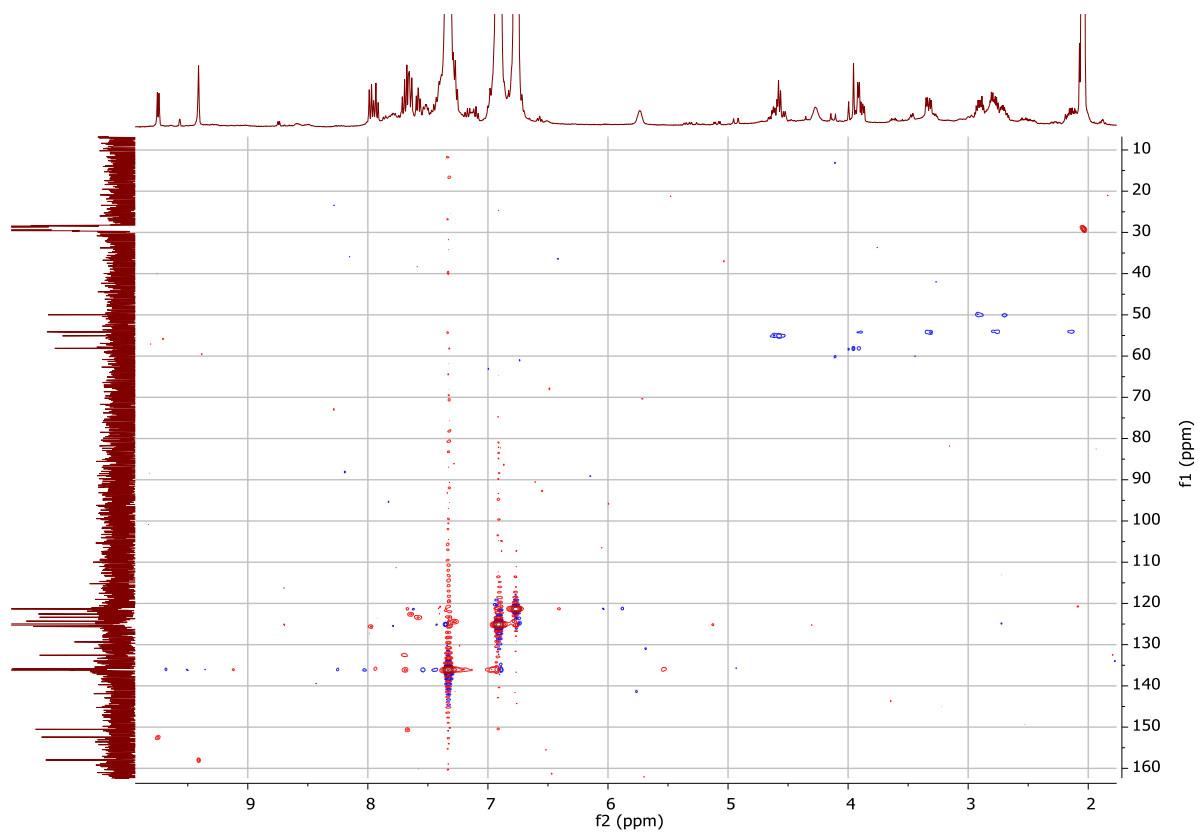
Apéndice 2. Espectro HSQC del compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ (Ru2) en Acetona- d_6 a 400 MHz.



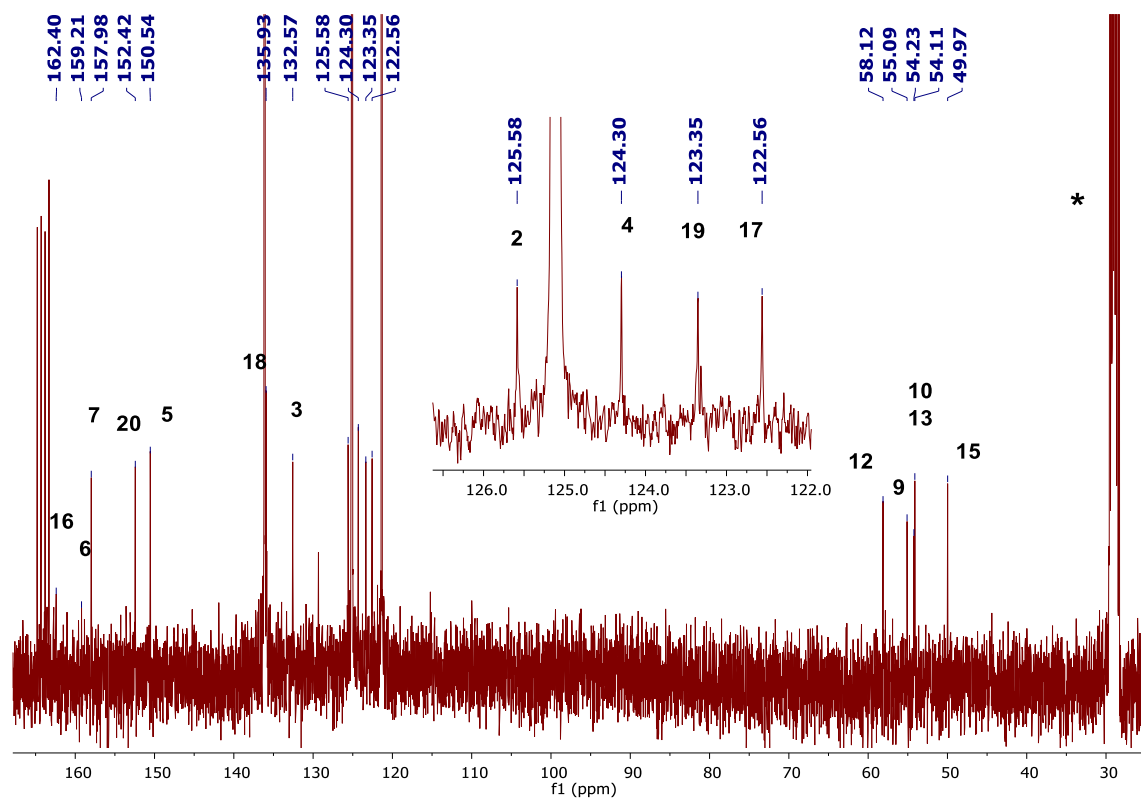
Apéndice 3. Espectro de ^{13}C -NMR del compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ (Ru2) en acetona- d_6 a 100 Hz. El* corresponde a una señal del disolvente.



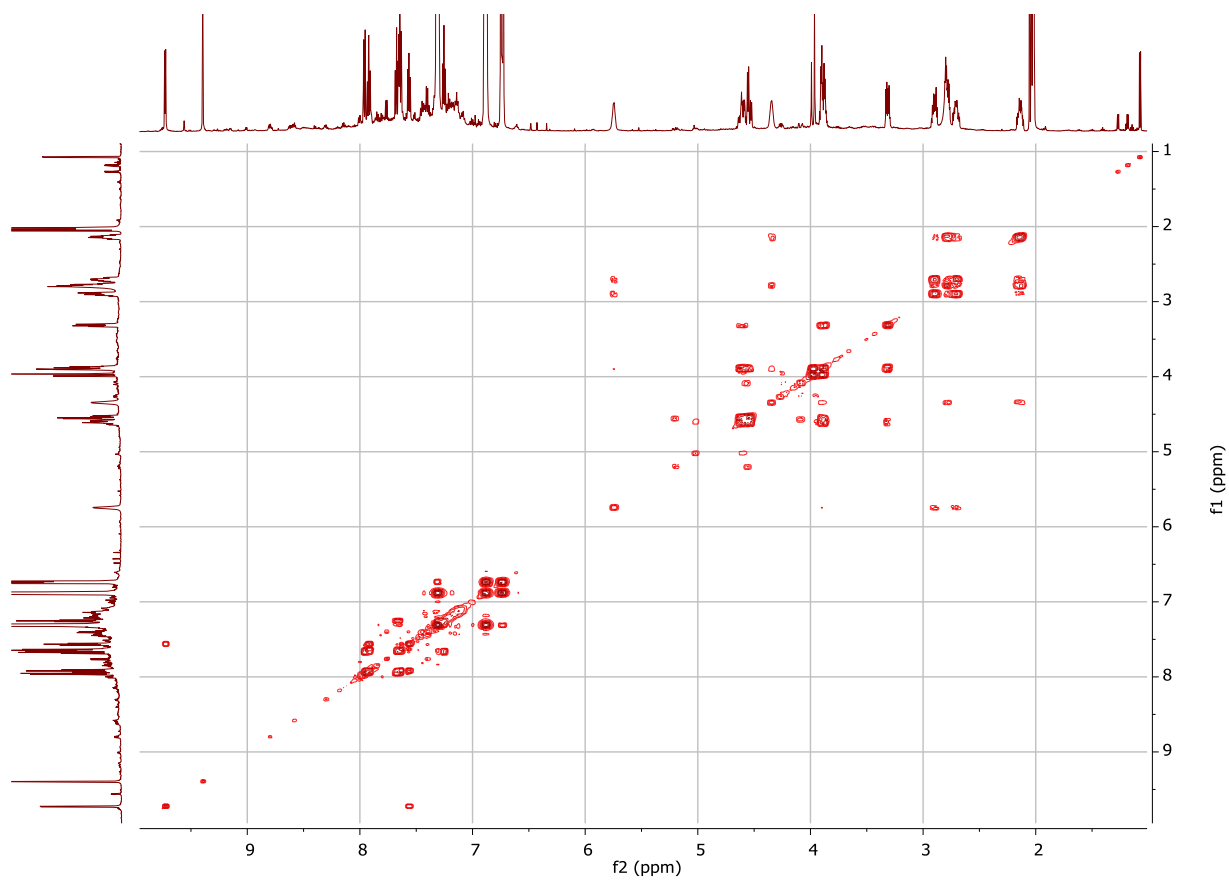
Apéndice 4. Espectro COSY del compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ (RuK) en Acetona- d_6 a 400 MHz.



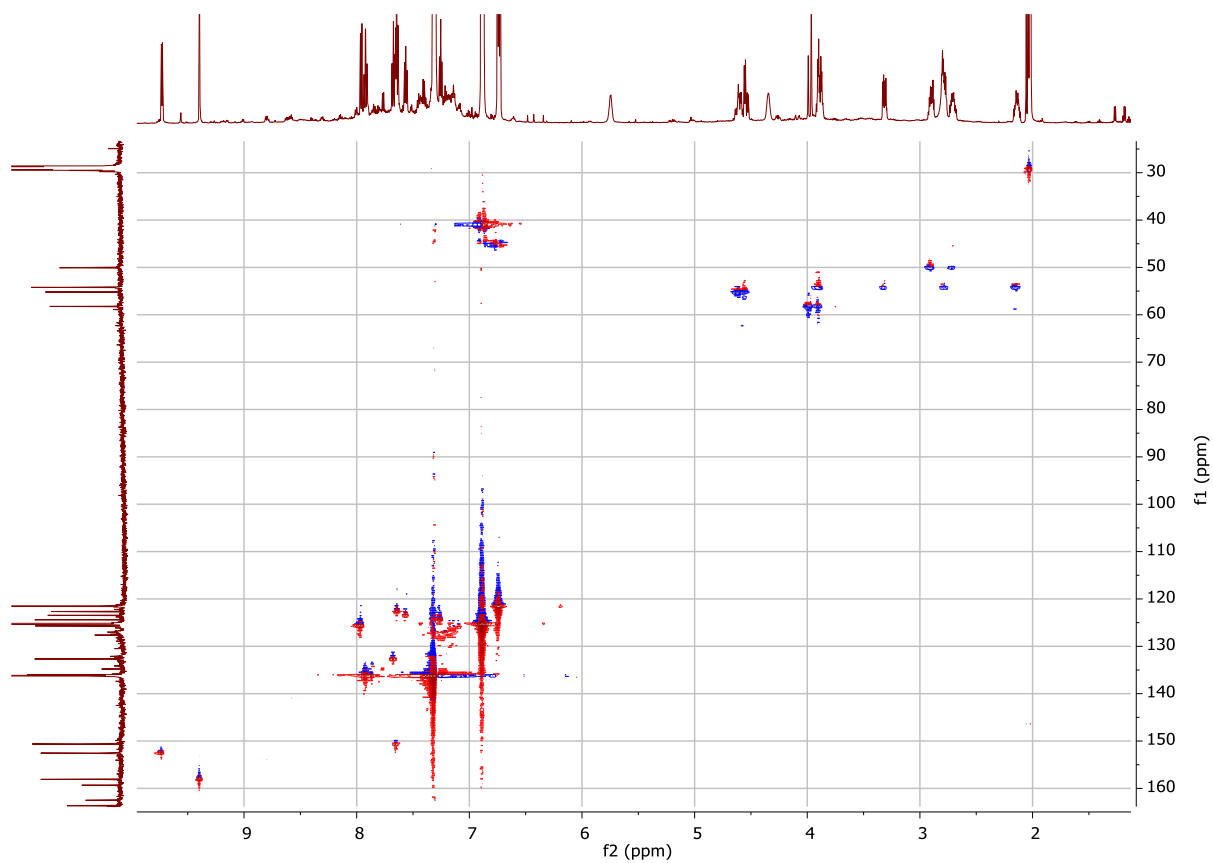
Apéndice 5. Espectro HSQC del compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ (RuK) en Acetona- d_6 a 400 MHz.



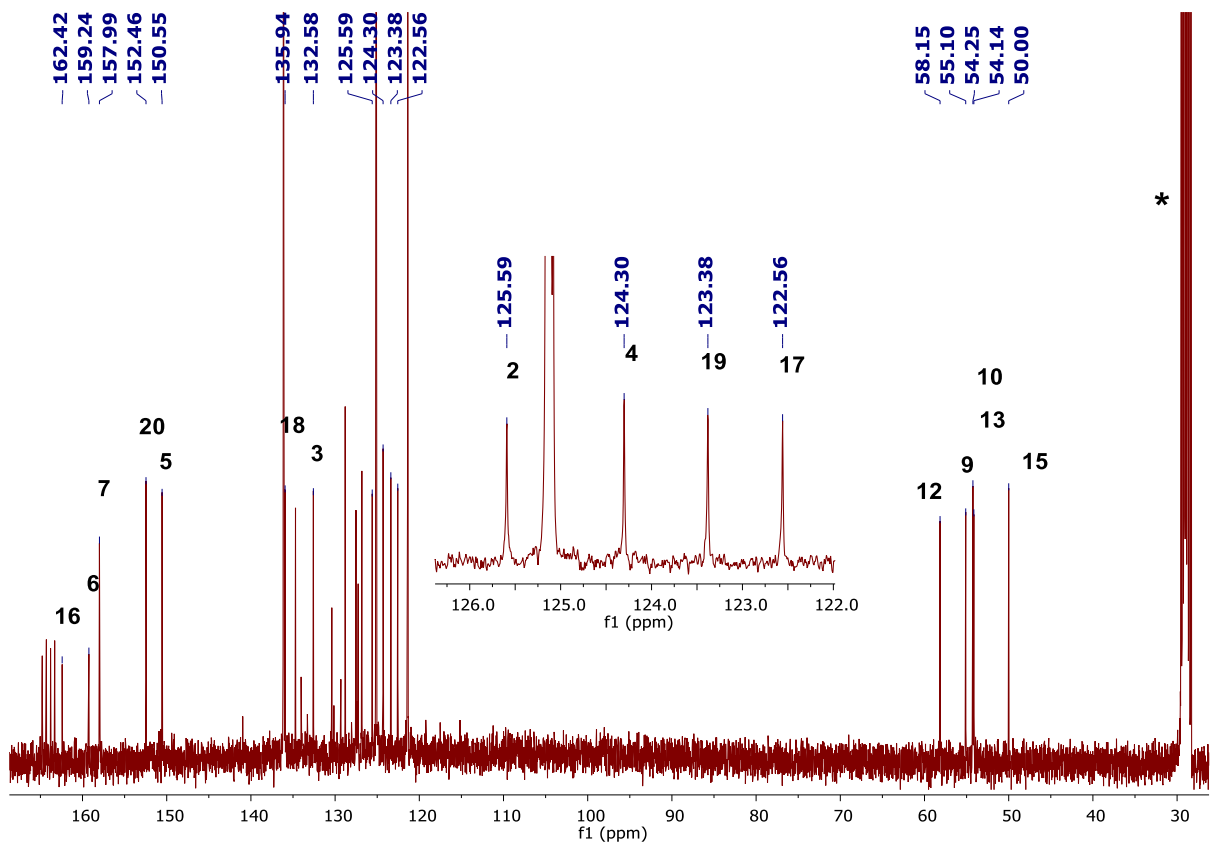
Apéndice 6. Espectro de ^{13}C -NMR del compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ (RuK) en acetona- d_6 a 100 Hz. El* corresponde a una señal del disolvente.



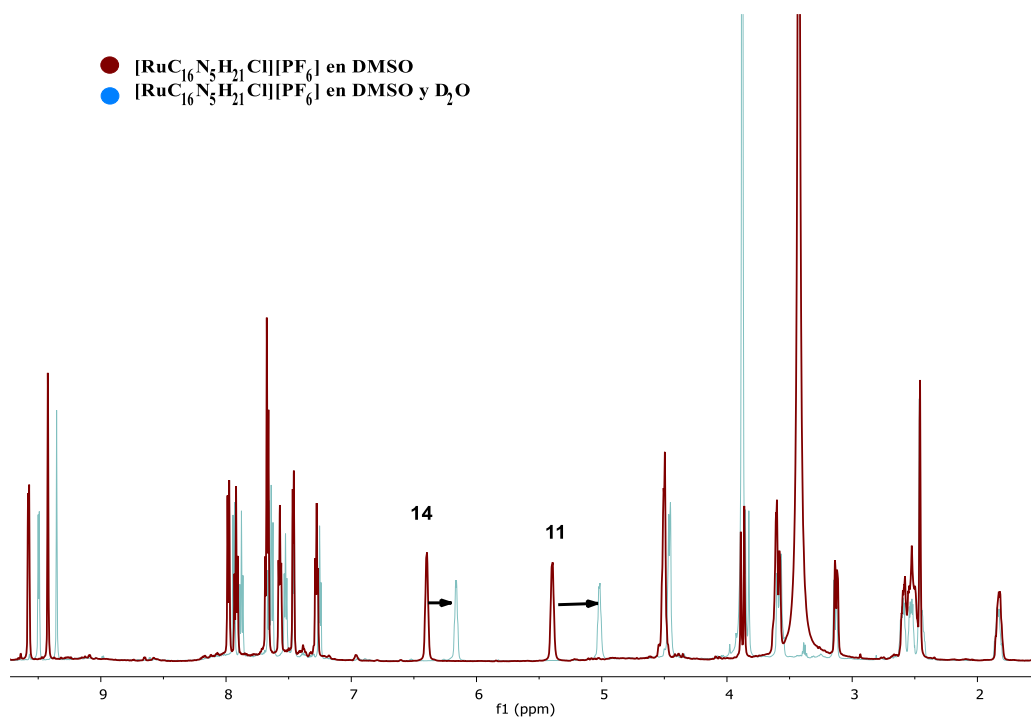
Apéndice 7. Espectro COSY del compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ (RuHOIC2) en Acetona- d_6 a 600 MHz.



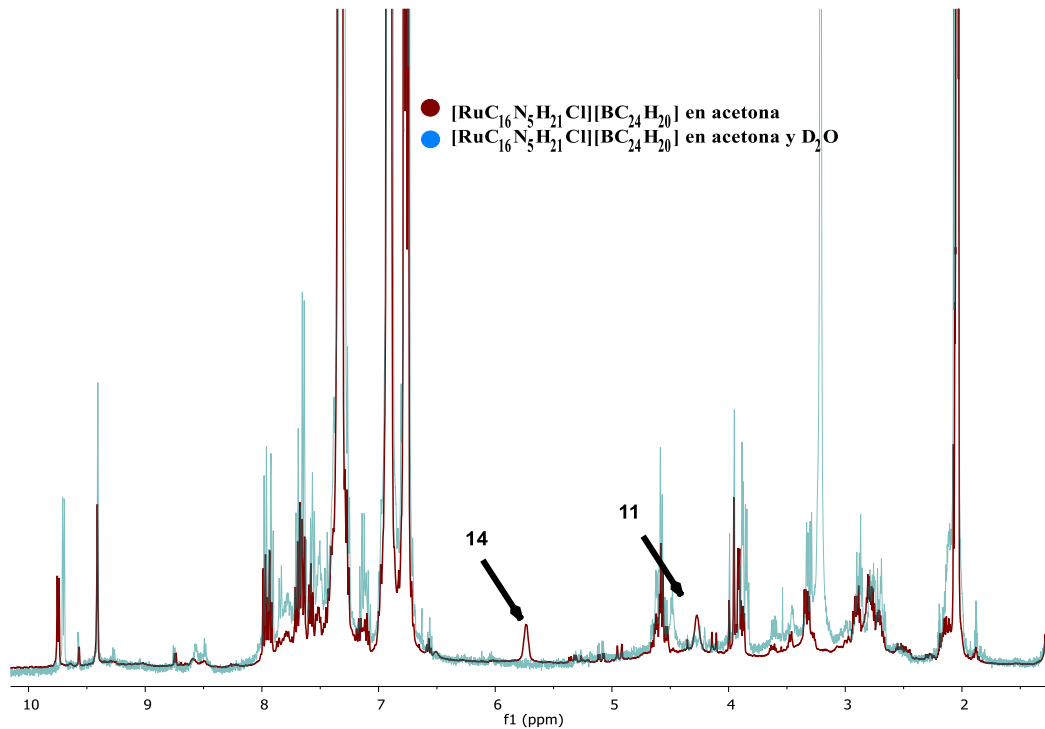
Apéndice 8. Espectro HSQC del compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ (RuHOIC2) en Acetona- d_6 a 600 MHz.



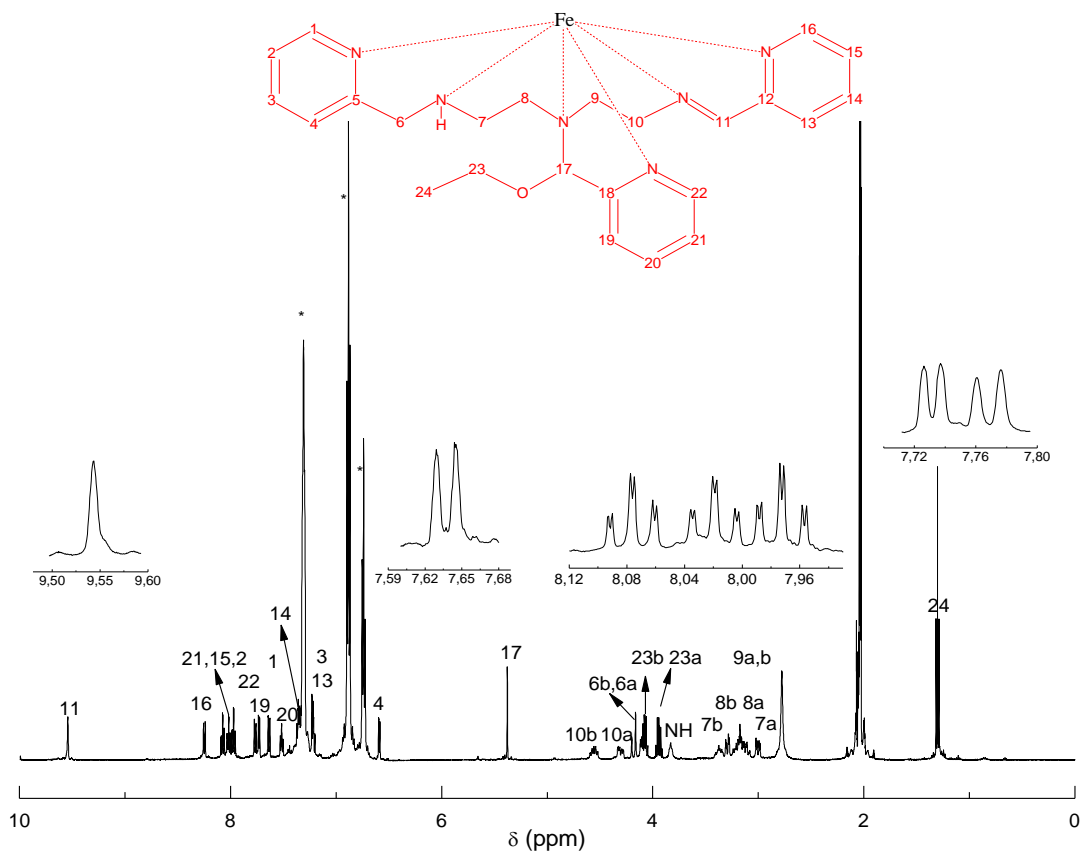
Apéndice 9. Espectro de ^{13}C -NMR del compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ (RuHOIC2) en acetona- d_6 a 150 Hz. El* corresponde a una señal del disolvente.



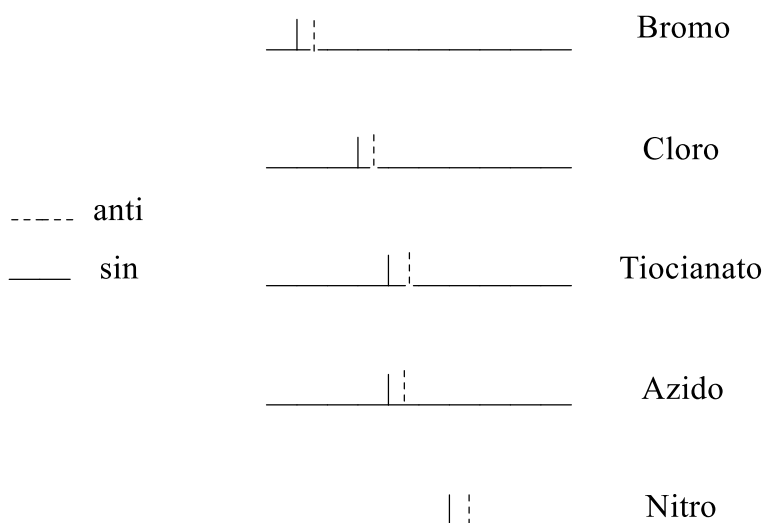
Apéndice 10. Desplazamiento de H_{14} y H_{13} en $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{PF}_6]$ al realizar intercambio con D_2O a 600 MHz.



Apéndice 11. Desaparición de las señales de H_{14} y H_{11} del compuesto $[\text{RuC}_{16}\text{N}_5\text{H}_{21}\text{Cl}][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]$ al realizar intercambio de D_2O a 400 MHz.



Apéndice 12. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de $[\text{FeL}^2][\text{BC}_{24}\text{H}_{20}]_2$ (300 MHz) en acetona- d_6 . La señal H_{11} es de la imina y la señal de los protones de piridina están a mayor campo. En complejos de rutenio, los protones de piridina están a un campo menos que el protón de imina.⁵¹



Apéndice 13. Influencia de la especie en la sexta posición, en el desplazamiento de la señal H_{20} .⁴⁶