



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE RUTENIO CON
LIGANTES TIPO TERPIRIDINA Y BIPRIDINA CON POSIBLE APLICACIÓN EN
QUIMIOTERAPIA FOTOACTIVADA.

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. CRISTIAN AXEL GUZMÁN CEDILLO

DIRECTOR DE PROYECTO

DR. JOSÉ NORBERTO FARFÁN GARCÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO DE 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE RUTENIO
CON LIGANTES TIPO TERPIRIDINA Y BIPYRIDINA CON POSIBLE
APLICACIÓN EN QUIMIOTERAPIA FOTOACTIVADA.

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. CRISTIAN AXEL GUZMÁN CEDILLO



CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO DE 2023

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México y la Facultad de Química por la oportunidad dada al formarme como profesionista dentro de sus aulas, por todas las prestaciones brindadas dentro de estas, los valores y conocimientos aprendidos y por permitirme conocer a personas brillantes tanto personal como profesionalmente.

A CONACYT por brindarme la beca para mis estudios de posgrado con número de becario 789031, ya que estos recursos fueron esenciales para el buen desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Norberto Farfán por la confianza dada a un joven en sus primeros semestres para adentrarse en la investigación científica, brindando constantemente un apoyo incondicional y guiándome durante todos estos años para poder superarme tanto personal como profesionalmente.

A la Dra. Rosa Santillán, a la M. en C. Ma. Eugenia Ochoa y a la M. en C. Margarita Romero por sus consejos acertados dentro de mi proyecto de investigación, tanto en técnicas espectroscópicas como en metodología sintética, de igual manera quiero agradecer a todos los miembros del laboratorio 201 del edificio B y del laboratorio 204 del edificio F de la Facultad de Química por brindarme su amistad y apoyo dentro del laboratorio, así como todas sus sugerencias brindadas durante las juntas y ensayos del grupo.

Agradezco a mis padres Laura Cedillo y Adrian Guzmán, por el gran esfuerzo realizado durante tantos años, por su gran cariño, comprensión y apoyo incondicional brindado dentro de todos los ámbitos, sin ustedes este sueño de vida no se hubiera realizado, cumpliendo nuestro sueño en común “Esto es por ustedes y para ustedes”.

De igual forma agradezco a mis hermanos, Laura Itatí Guzmán (mi gemela) y Adrian Guzmán, por su valiosa compañía, consejos, amistad y apoyo, ya que ustedes siempre me han demostrado una gran unión y he aprendido demasiado, fijándome metas inspiradas en ustedes.

A mi tío Francisco, tía Lidia y mi prima Katherine por siempre estar conmigo en todos los momentos difíciles y demostrarme que somos una familia muy unida, con la cual siempre podré contar.

A mi compañera de vida Aylin Galindo gracias por ser mi colega, confidente y amiga, ya que me demostraste que se puede trabajar en equipo y a contar con un apoyo incondicional, inspirándonos mutuamente a crecer personal y profesionalmente, y cumpliendo nuestras metas juntos.

A Leonidas Guzmán, por alegrar mis días y siempre estar conmigo, siendo un gran soporte en mi vida personal.

Al M. en C. Diego Martínez mi colega y amigo, por ser un compañero de laboratorio y de vida, con el cual he pasado varios momentos de mucha alegría y superación, guiándome e inspirándome profesionalmente y mostrándome lo que es una verdadera amistad.

Al M. en C. Luis Blancarte por ser la persona con la que he recorrido toda esta trayectoria, ya que fue el primer colega con el que entable una amistad, gracias por todos esos momentos de largas pláticas tomando café.

A la M. en C. Geraldine Castro por brindarme una linda y gran amistad, por nunca dejarme solo y siempre darme grandes consejos los cuales han cambiado mi vida radicalmente.

A Yael Juárez mi amigo, por su amistad sincera y apoyo brindado en otros lares, tu actitud siempre nos llenó de inspiración y será algo que nunca olvidare, ni dejare de agradecer.

A los compañeros del grupo del Dr. Norberto Farfán, por ser siempre un grupo unido el cual hacen un lugar de trabajo muy ameno y divertido, sintiéndome como en familia, sabiendo que sea cual sea la situación siempre tendré su apoyo y su cariño.

Finalmente quiero agradecer a todos mis profesores por darme la oportunidad de desarrollarme como persona y profesionalmente, y ser la cuna de mis ideales y mis valores como individuo, por la educación gratuita y ser el centro de mi conocimiento y mi vida adulta. Por mi raza, hablará el espíritu.

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Antecedentes	1
2.1 Quimioterapia fotoactivada	1
2.2 BODIPYs	2
2.3 Complejos de rutenio	3
3. Hipótesis.	4
4. Objetivo.	5
5. Resultados y discusión.	6
6. Conclusión.	14
7. Metodología experimental.	16
8. Referencias.	25

Introducción

Un estudio importante en la actualidad es la exploración de nitrosilos de rutenio para aplicaciones en quimioterapia fotoactivada. En dicha terapia se utiliza la liberación fotoinducida de moléculas de baja toxicidad, con el fin de que al ser irradiadas dentro de la ventana fototerapéutica (600 a 1000) nm liberen un agente terapéutico por la ruptura de un enlace químico, típicamente de coordinación.

Por lo tanto, en este trabajo se investiga la introducción de BODIPYs en complejos de rutenio, los cuales serán capaces de otorgar propiedades fotofísicas además de ser utilizados como tintores moleculares. Es decir, que al teñir las células cancerígenas los BODIPYs podrían funcionar como agentes teragnósticos. Asimismo, estos compuestos pueden ser ocupados como antenas moleculares ya que los BODIPYs tienen la propiedad de absorber dentro de la ventana fototerapéutica, dando como resultado una fotoliberación a radiaciones menos energéticas.

Antecedentes

2.1 Quimioterapia fotoactivada

La quimioterapia fotoactivada, mejor conocida como PACT por sus siglas en inglés, es un nuevo tratamiento para el cáncer donde usa moléculas poco tóxicas, que al ser irradiadas por luz liberan un producto que se vuelve tóxico el cual se encarga de destruir selectivamente a las células cancerígenas.^[1] La utilidad de complejos de Ru (II) en PACT está estrechamente relacionada con su eficiencia en la disociación, por esta razón en la actualidad se están desarrollando ligantes los cuales mejoren esta eficiencia de disociación, como ejemplo en la **Figura 1** se muestra la fotoliberación de ligantes monodentados al ser irradiados a 350 nm, donde podemos observar una amplia modulación en su rendimiento cuántico de fotoliberación.^[2]

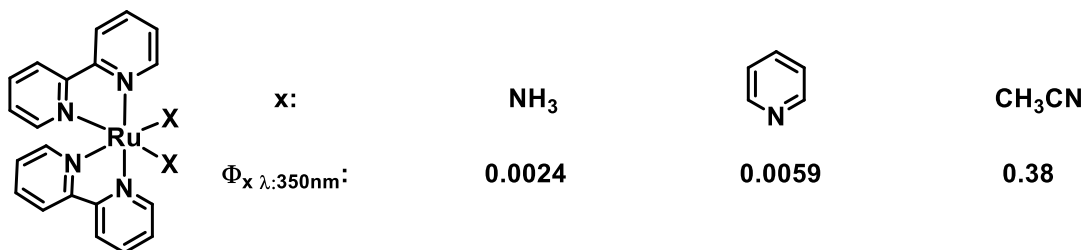
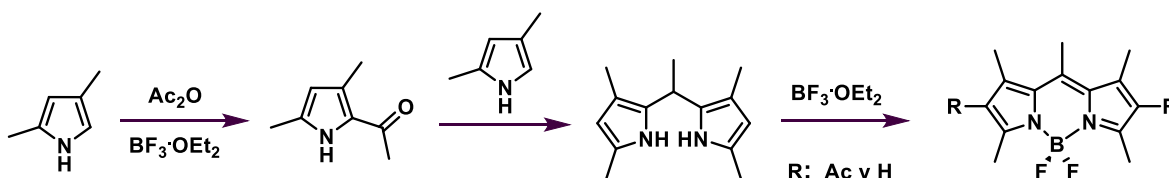


Figura 1. Modulación de eficiencia de disociación mediante la modificación de ligantes monodentados.

En comparación con los complejos de Pt (IV), los agentes PACT basados en Ru (II) tienen ventajas prometedoras, las cuales pueden ser la presencia de estructuras diversas y fáciles de modificar, sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas, además de que al ser estructuras octaédricas cuentan con una mejor actividad contra células cancerígenas resistentes al cisplatino^[3].

2.2 BODIPYs

Los derivados del 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno, comúnmente conocido como BODIPYs fueron reportados por primera vez en 1968 por Alfred E. Treibs y Franz Heinrich Kreuzer. Ellos reportaron la acetilación del 2,4-dimetilpirrol con anhídrido acético, usando al $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ como catalizador (**Esquema 1**).^[4]



Esquema 1. Síntesis de BODIPYs reportada por Treibs y Kreuzer.

Los BODIPYs son compuestos orgánicos y su estructura se da mediante la unión de tres ciclos, los cuales son dos de cinco miembros correspondientes a pirroles y otro de seis miembros el cual es formado por la unión en la posición meso y la unión entre los nitrógenos y el boro (**Figura 2**).^{[5]-[6]}

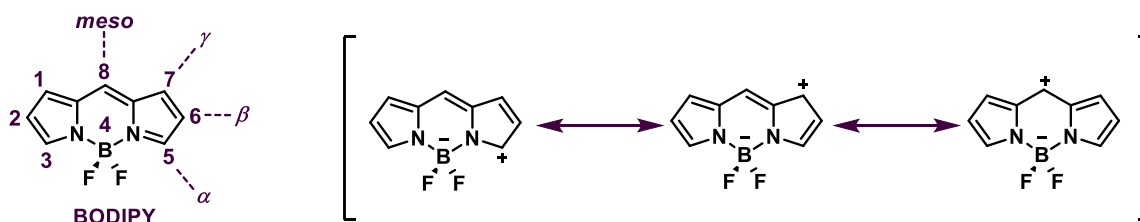


Figura 2. Numeración y Estructuras resonantes del BODIPY.

En la actualidad los derivados de BODIPYs son tintes orgánicos ampliamente usados los cuales poseen aplicaciones químicas, biológicas y fotoquímicas.^[7] Entre sus principales propiedades es la gran modulación en sus bandas de absorción y emisión, elevados coeficientes de absorción y de rendimientos cuánticos de fluorescencia, insensibilidad a variaciones en el pH, solubilidad en disolventes orgánicos, así como una gran estabilidad en condiciones fisiológicas y estabilidad térmica.^{[8]-[9]} Dentro de este trabajo el principal atractivo de los BODIPYs proviene de su versatilidad en sus propiedades espectrales mediante la sustitución en alguna de sus posiciones, ya que al modificar en posición α los compuestos podrán absorber a una mayor longitud de onda, lo cual permitirá mejorar su aplicación biológica al necesitar radiaciones menos energéticas (**Figura 3**).^{[10]-[11]-[12]}

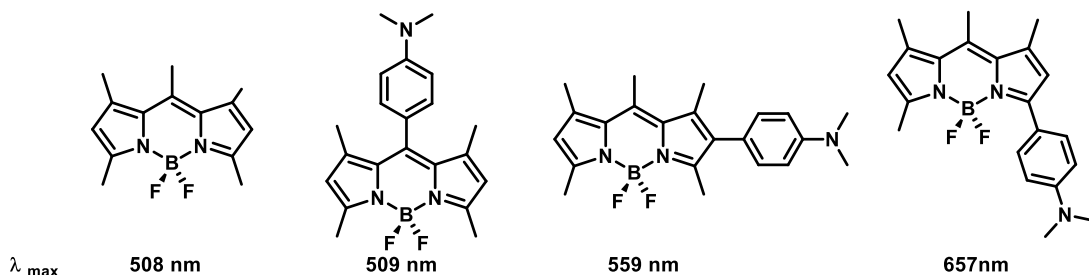


Figura 3. Modulación de λ_{\max} en BODIPYs mediante la sustitución en las posiciones α , β y meso.

2.3 Complejos de rutenio

Los complejos de Rutenio han sido estudiados y utilizados en diversas aplicaciones catalíticas y biológicas.^[13] Al tener varios estados de oxidación posibles, los cuales pueden ser +1, +2, +3, +4 y +6, es esencial conocer en qué estado de oxidación se encuentra, ya que de esta forma se puede conocer su aplicabilidad. Por un lado, los complejos de Rutenio (II, III y IV) son estables en condiciones fisiológicas,^[14] siendo los complejos de Rutenio (II y III) los que han mostrado propiedades antitumorales y menor toxicidad clínica al compararlo con los complejos de platino utilizados actualmente.^[15] A su vez, los compuestos de Ru son utilizados en síntesis química, así como en procesos catalíticos como la metátesis de olefinas, hidrogenación, isomerización y eliminación reductiva.^{[16]-[17]}

Es importante mencionar que al conocer el estado de oxidación del rutenio se puede determinar su aplicación, es por esto que los ligandos obtenidos juegan un papel interesante tanto por la estabilización en los estados de oxidación, como por las propiedades que estos puedan brindar. Por ejemplo, los imidazoles son utilizados con complejos de rutenio ya que son donadores π y aceptores π débiles lo cual estabiliza a complejos de rutenio (III).^[18] Las terpiridinas generalmente son donadores π débil y aceptores π fuerte estabilizando complejos de rutenio (II).^[19] De igual forma se ha estudiado que los estados de oxidación de los complejos de rutenio dependen en gran medida de las condiciones de síntesis, como pueden ser el tipo de disolvente, relaciones molares, temperatura y tiempo de reacción. El disolvente juega un papel importante, por ejemplo, el uso de etanol puede inducir a los complejos a adoptar estados de oxidación más bajos, mientras que la adición de HCl induce a los complejos a adoptar estados de oxidación más altos.^{[20]-[21]}

Actualmente se estudian complejos de rutenio con ligandos tridentados como terpiridinas o bidentados como bipyridinas. Se ocupan estos ligandos porque son ligandos neutros, los cuales forman complejos cargados, además presentan una amplia estabilidad en metales con bajos estados de oxidación, son fácilmente funcionalizados y poseen una fuerte retrodonación metal-ligante ($d-\pi^*$), la cual estabiliza geometrías octaédrica.^{[22]-[23]-[24]-[25]}

Durante los últimos 5 años nuestro grupo de investigación se ha dedicado en investigar la quimioterapia fotoactivada (PACT) mediante la liberación de NO en complejos de rutenio, donde han avanzado en diferentes parámetros para poder obtener fármacos que se puedan utilizar en personas con cáncer. En la **Figura 4** se muestra el avance en los últimos años

con diversos complejos de rutenio donde el objetivo principal es medir el rendimiento cuántico de liberación de NO en radiaciones cercana a la ventana fototerapéutica (550-900 nm), en la cual podemos ver que se han obtenido compuestos computacionalmente más óptimos donde se han podido realizar los estudios fotoquímicos a radiaciones menos energéticas, pero se ha observado una disminución exponencial en su rendimiento cuántico, por lo que todavía queda mucho trabajo que realizar.^{[26]-[27]-[28]}

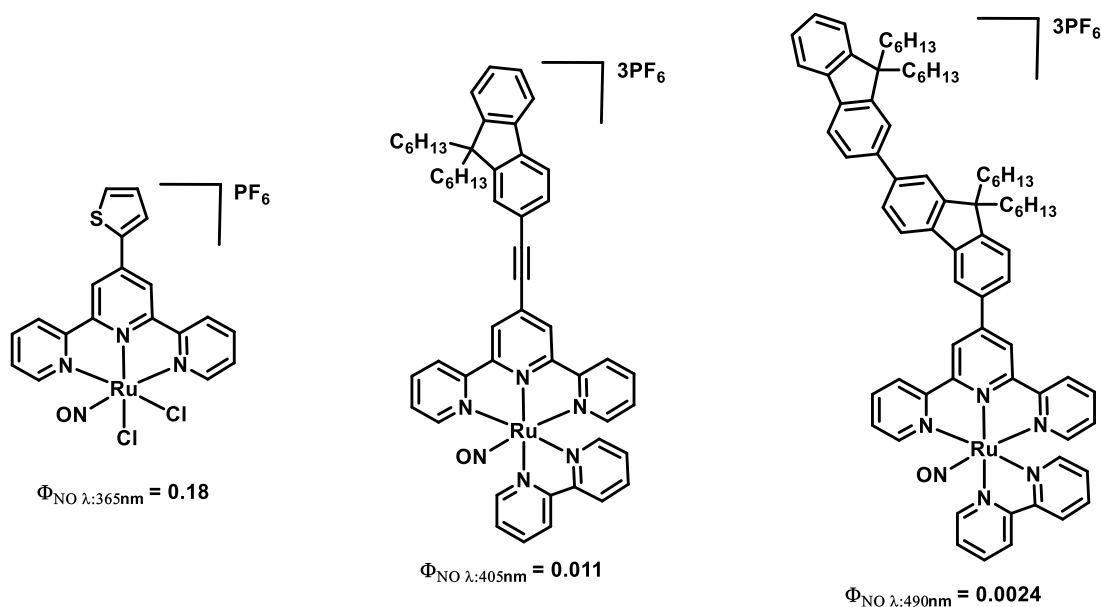


Figura 4. Rendimiento cuántico de fotoliberación de NO de complejos de rutenio.

Hipótesis.

Será posible acoplar los complejos (**Ru-1** y **Ru-3**) con el BODIPY meso sustituido (**4**) y así obtener una nueva familia de complejos BODIPY-Terpiridina-Rutenio-Bipiridina, los cuales tendrán grandes propiedades fotoquímicas y biológicas, que será de gran interés estudiarlas.

Objetivo general.

- Explorar la viabilidad sintética para obtener los Complejos de rutenio (**Ru-1**, **Ru-2**, **Ru-3** y **Ru-4**) y los complejos BODIPY-Rutenio (**Ru-5**, **Ru-6**) (**Figura 5**).

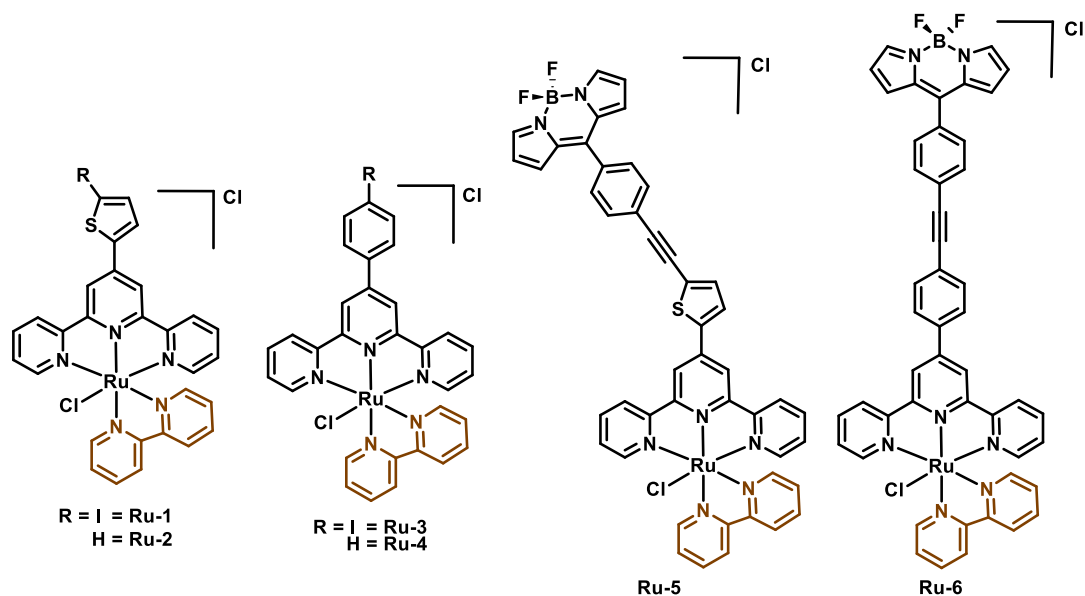


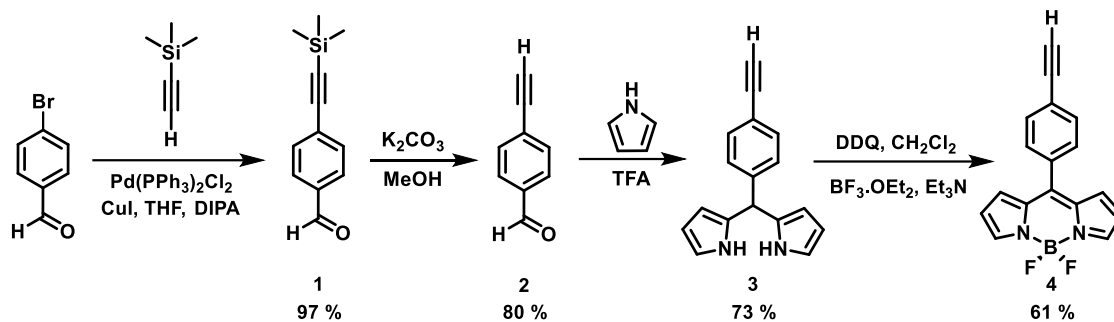
Figura 5. Moléculas objetivas para este trabajo de investigación.

Objetivos particulares.

- Sintetizar y caracterizar al BODIPY (4) el cual contiene en la posición *meso* un grupo acetilénico terminal.
- Sintetizar y caracterizar a los complejos de rutenio (**Ru-1**, **Ru-2**, **Ru-3** y **Ru-4**), de los cuales los complejos (**Ru-1** y **Ru-3**) que contienen halógeno podrán acoplarse con el BODIPY (4).
- Sintetizar y caracterizar los complejos BODIPY-terpiridina-rutenio-bipiridina (**Ru-5** y **Ru-6**) mediante el acoplamiento cruzado tipo Sonogashira entre el BODIPY (4) y los complejos Ruteno (**Ru-1** y **Ru-3**) respectivamente.

Resultados y discusión.

La síntesis del BODIPY (4) se realizó siguiendo el procedimiento reportado.^[29] Comenzando con un acoplamiento tipo Sonogashira entre el 4-bromobenzaldehído y etiniltrimetilsilano, obteniendo el alquino aromático correspondiente (1)^[30], que fue sometido a una desprotección en medio básico para dar lugar al 4-etinilbenzaldehído (2)^[31]. Posteriormente se realizó una condensación en medio ácido entre el pirrol y el 4-etinilbenzaldehído (2), dando lugar al meso-(4-etinilfenil)dipirrometano (3)^[32], el cual fue oxidado con 2-dicloro-3-4-dicianobenzoquinona (DDQ) para una posterior reacción con $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ dando lugar al meso-(4-etinilfenil) BODIPY (4)^[33] (**Esquema 2**).



Esquema 2. Síntesis del meso-(4-etinilfenil) BODIPY (4)

La **Figura 6** muestra el espectro de RMN^{-1}H asignado para el BODIPY (4) donde se aprecian las señales correspondientes a los 10 hidrógenos aromáticos entre $\delta = 7.95$ 6.56 y la señal correspondiente al hidrógeno acetilénico en $\delta = 3.26$.

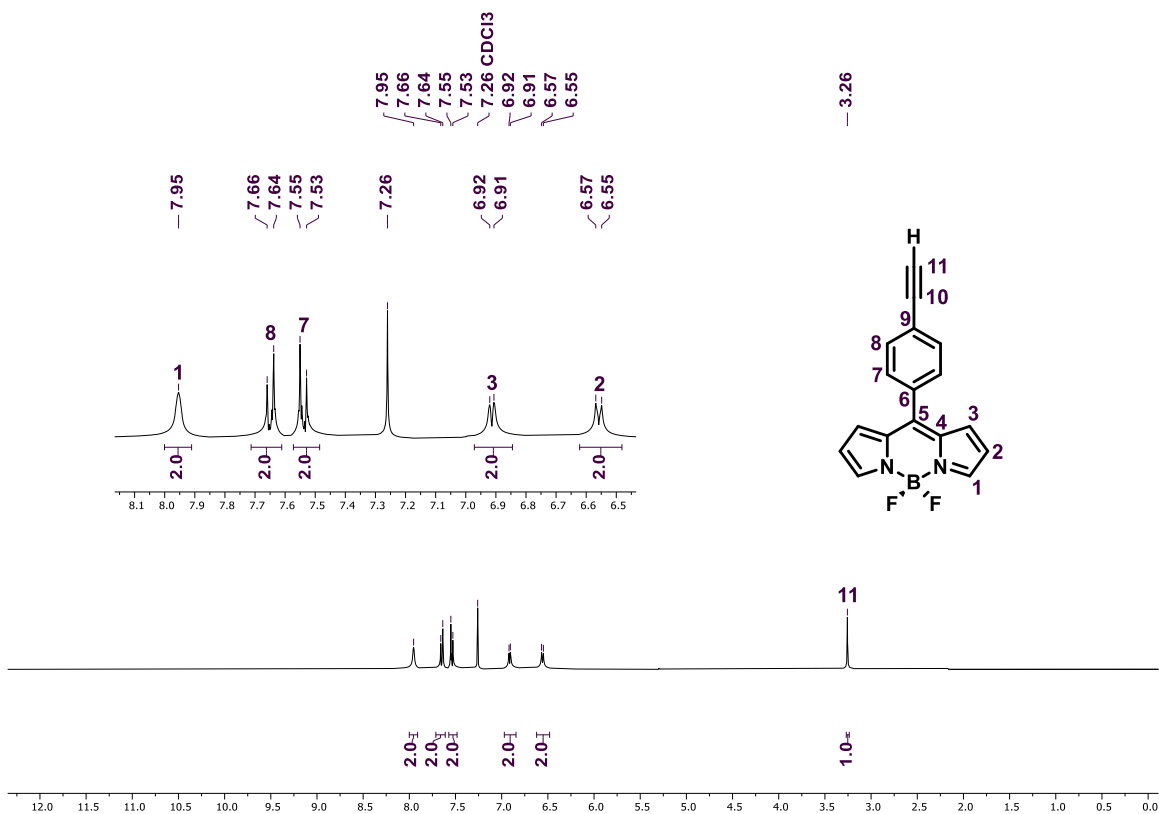


Figura 6. Espectro de RMN^{-1}H (CDCl_3 , 400 MHz) del meso-(4-etinilfenil) BODIPY (4).

En la **Figura 7** se muestra el espectro de RMN^{-13}C asignado para el BODIPY (4), donde se aprecian las señales correspondientes a los 9 carbonos aromáticos entre $\delta = 146.32$ y 118.95, así como las señales correspondientes a los carbonos acetilénicos en $\delta = 80.04$ y 82.67.

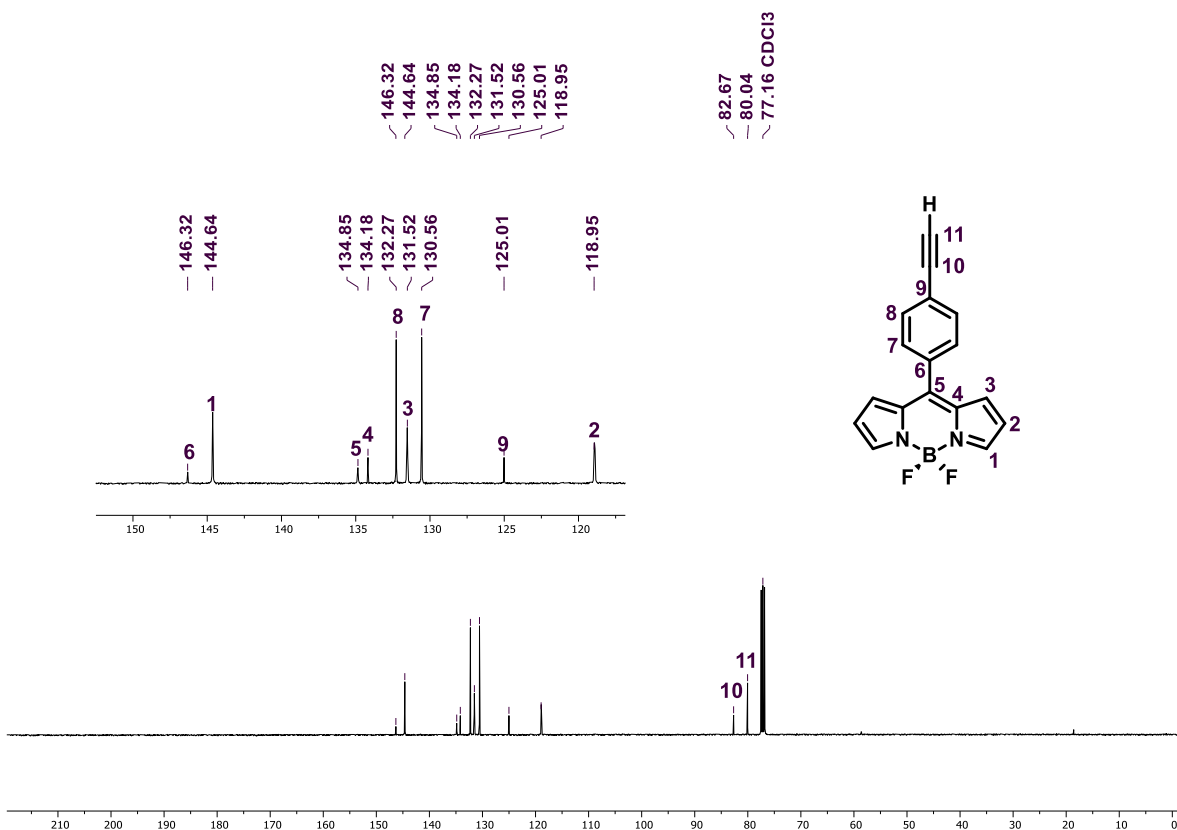


Figura 7. Espectro de RMN-¹³C (CDCl₃, 100 MHz) del meso-(4-etinilfenil) BODIPY (4).

En la figura 8 se pueden observar los espectros de RMN de ¹¹B y ¹⁹F para el BODIPY (4). En el espectro de RMN-¹¹B se observó una señal triple en $\delta = 0.27$ y en el de RMN-¹⁹F se observó una señal cuádruple en $\delta = -145.04$. La multiplicidad y la constante de acoplamiento en ambos casos es la esperada $J_{B-F} = 28.8$ Hz.

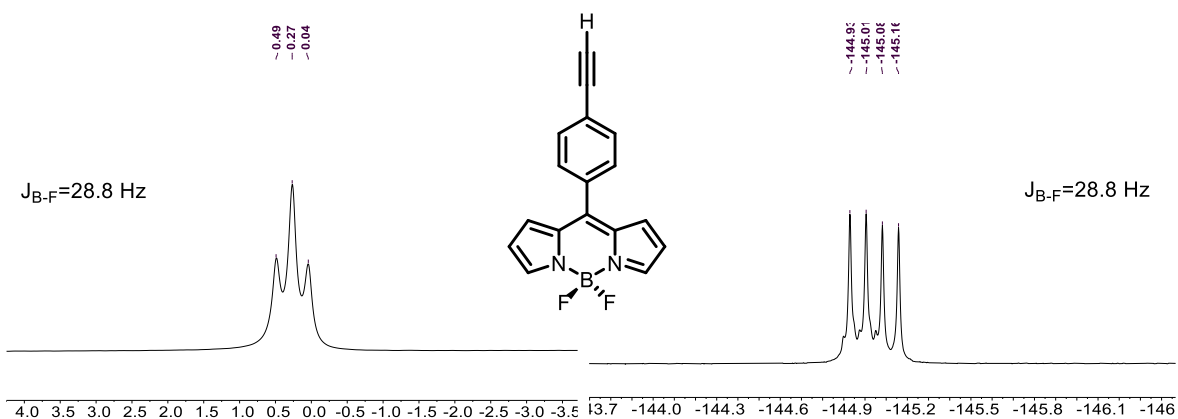
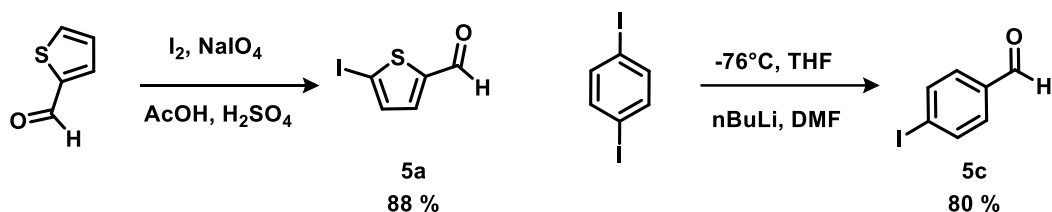


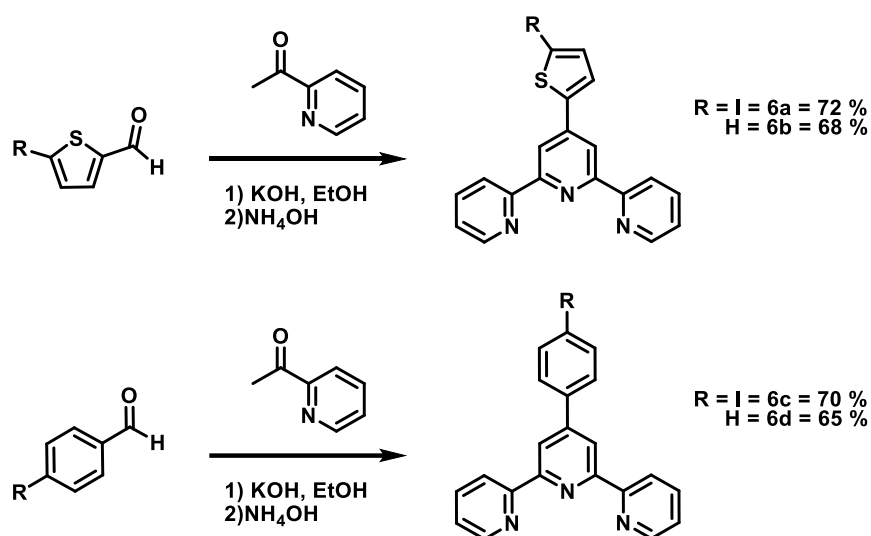
Figura 8. Espectro de RMN-¹¹B (CDCl₃, 128 MHz) y RMN-¹⁹F (CDCl₃, 376 MHz) del BODIPY (4).

Para obtener las terpiridinas yodadas (**6a** y **6c**), se inició con la yodación de 2-tiophencarboxaldehído en medio ácido^[34], así como la formilación de 1,4-diyodobenceno utilizando nBuLi y DMF^[35] para obtener los aldehídos yodados (**5a** y **5c**) con buenos rendimientos (**Esquema 3**).



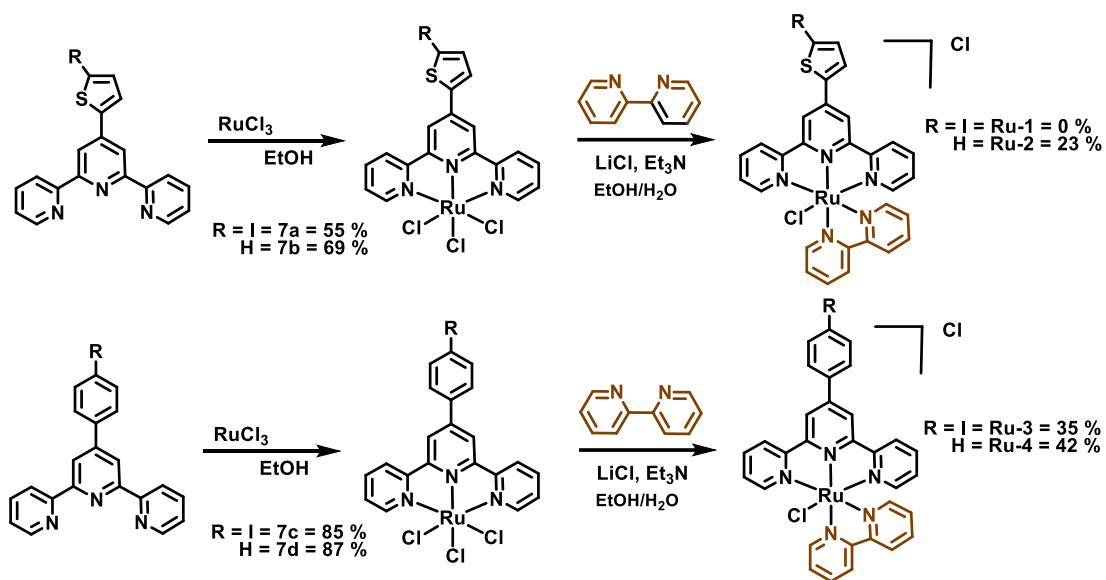
Esquema 3. Síntesis utilizada para la obtención de los aldehídos yodados (**5a** y **5c**).

Una vez obtenidos los aldehídos (**5a** y **5c**), se llevó a cabo la síntesis para la terpiridinas deseadas (**6a**, **6b**, **6c** y **6d**), mediante una reacción one-pot entre los aldehídos correspondientes, acetil piridina, hidróxido de amonio e hidróxido de potasio para rendir las 4 terpiridinas con rendimientos superiores al 65 % (**Esquema 4**).



Esquema 4. Síntesis utilizada para la obtención de las terpiridinas (**6a**, **6b**, **6c** y **6d**).

Las terpiridinas obtenidas (**6a**, **6b**, **6c** y **6d**), se hicieron reaccionar con $RuCl_3$ en etanol para obtener los complejos de coordinación (**7a**, **7b**, **7c** y **7d**) con rendimientos superiores al 65 % los cuales son similares a los reportados en la literatura.^[36] Se prosiguió con la sustitución de dos cloros por bipyridina, utilizando $LiCl$ como catalizador y Et_3N como base para poder obtener los complejos de rutenio (**Ru-1**, **Ru-2**, **Ru-3** y **Ru-4**) con rendimientos que rondan el 30 %^[37] (**Esquema 5**).



Esquema 5. Síntesis utilizada para los complejos de Rutenio (**Ru-1**, **Ru-2**, **Ru-3** y **Ru-4**).

En la **Figura 9** se puede observar los espectros de RMN-¹H asignados para los complejos de rutenio (**Ru-2**, **Ru-3** y **Ru-4**), donde se aprecian las señales correspondientes a los 22 hidrógenos aromáticos entre $\delta = 10.20$ y 7.00 .

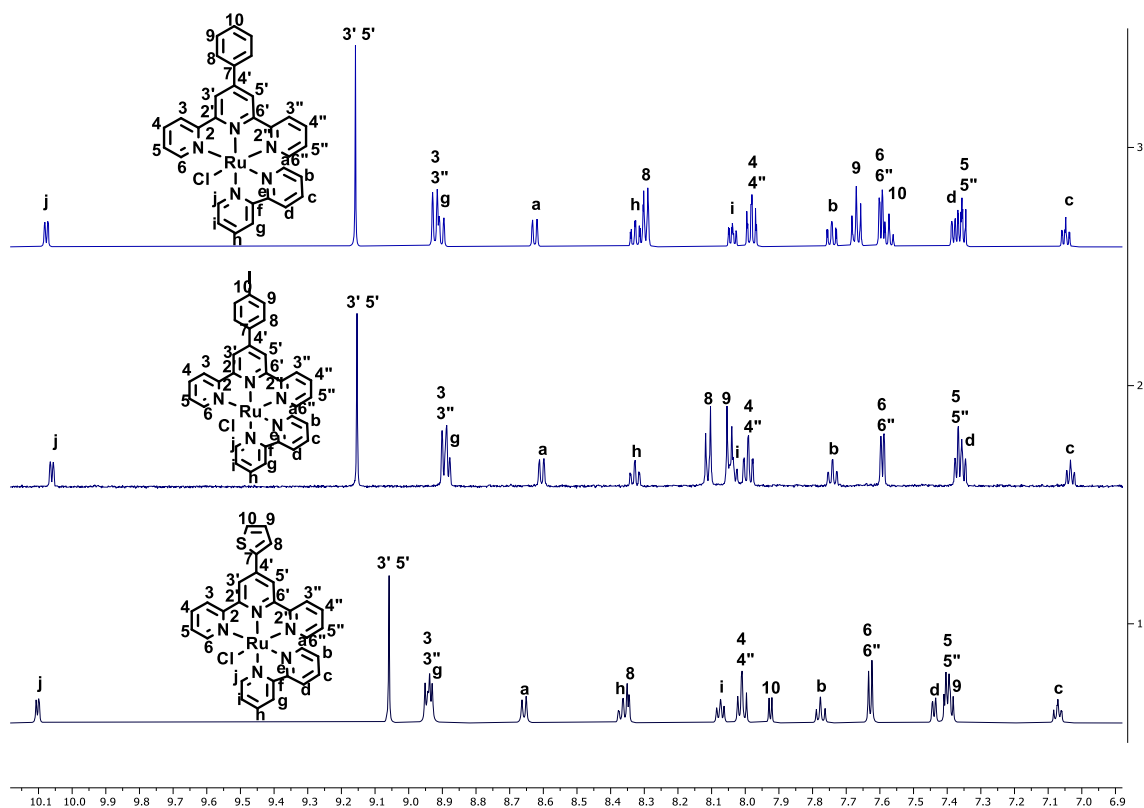


Figura 9. Espectro de RMN-¹H ((CD₃)₂SO, 600 MHz) de los complejos (**Ru-2**, **Ru-3** y **Ru-4**).

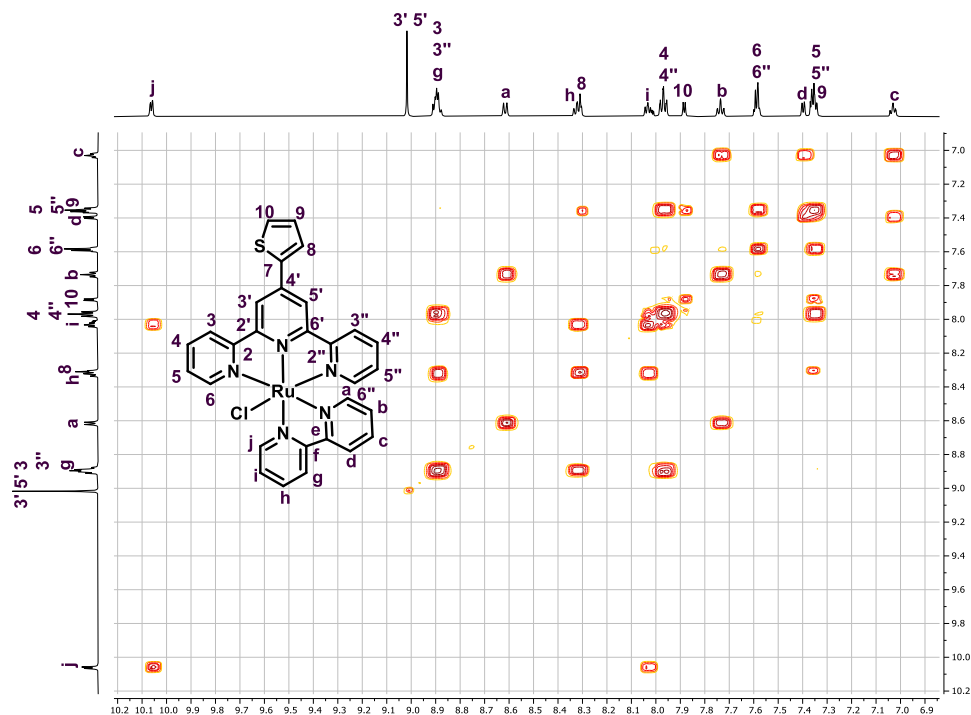


Figura 12. Espectro de 2D-RMN-COSY ((CD₃)₂SO, 600 MHz, 600 MHz) del complejo Ru-2

En la Figura 13 se pueden observar los espectros de RMN 2D HMBC para el complejo de rutenio (Ru-2), gracias al cual se logró asignar a los hidrógenos y carbonos 3, 3'' gracias a las interacciones que tiene con los hidrógenos 3', 5' que están a 3 enlaces de distancia.

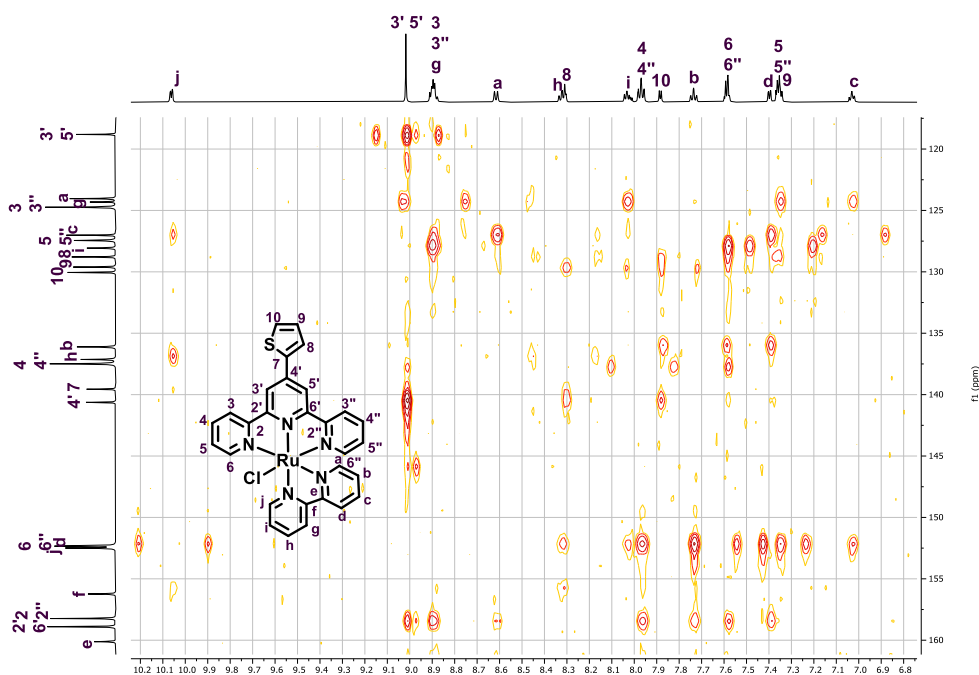
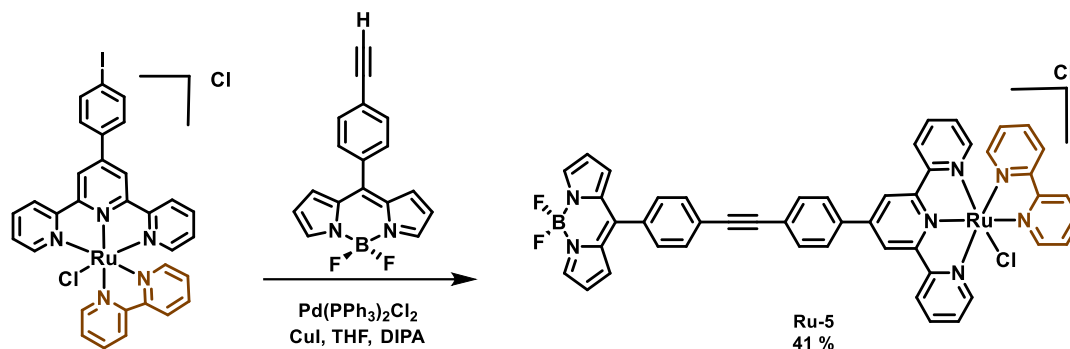


Figura 13. Espectro de 2D-RMN-HMBC ((CD₃)₂SO, 600 MHz, 150 MHz) del complejo Ru-2

Figura 15. Espectro de 2D-RMN-NOESY ((CD₃)₂SO, 600 MHz, 600 MHz) del del *complejo Ru-2*

Obtenido el BODIPY (4) y el complejo de rutenio (**Ru-3**) se acoplaron utilizando CuI y el Pd(PPh₃)₂Cl₂ como catalizadores, DIPA como base y THF como disolvente, dando lugar al complejo BODIPY-rutenio (**Ru-6**) con un rendimiento del 41 % (**Esquema 6**).



Esquema 6. Síntesis utilizada para la obtención del complejo BODIPY-rutenio (**Ru-6**)

En la **Figura 16** se puede observar el espectro de RMN-¹H asignado para el complejo BODIPY-rutenio (**Ru-6**), donde se aprecian las señales correspondientes a los 32 hidrógenos aromáticos entre $\delta = 10.27$ y 6.46.

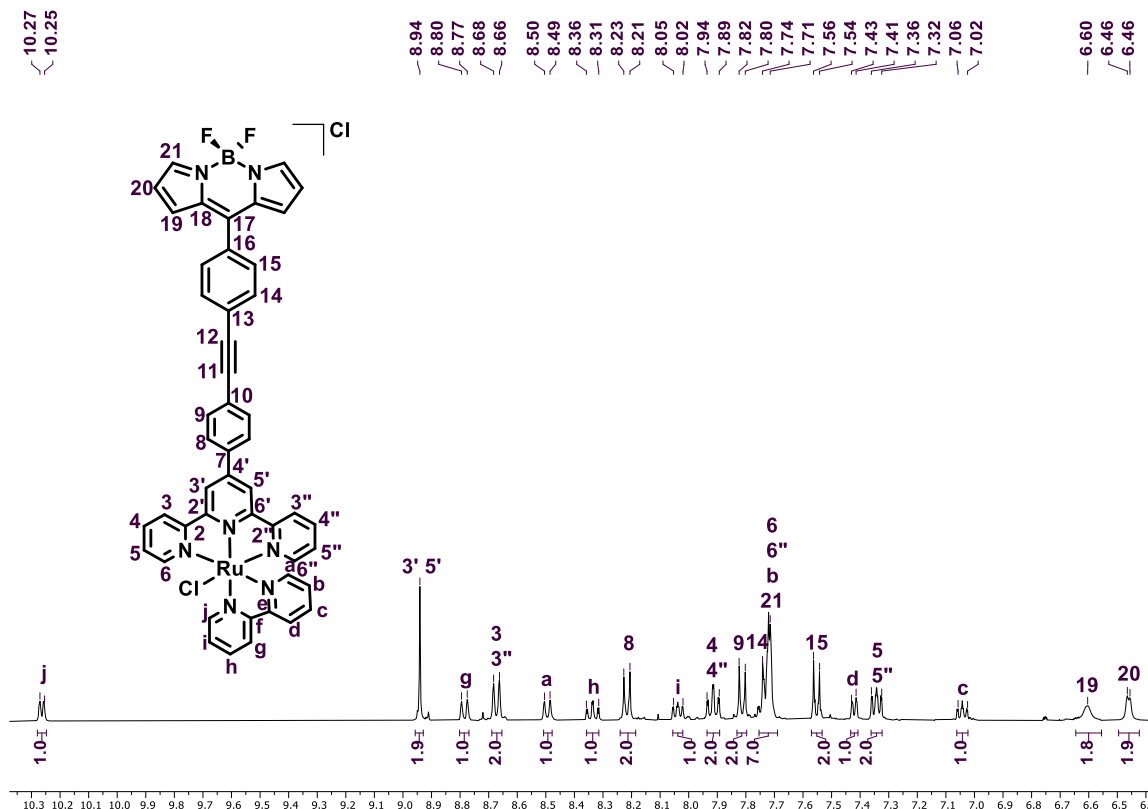


Figura 16. Espectro de RMN-¹H ((CD₃OD, 400 MHz) del complejo BODIPY-rutenio (**Ru-6**)

En la **Figura 17** se puede observar el espectro de RMN- ^{13}C asignado para el complejo BODIPY-rutenio (**Ru-6**), donde se aprecian las señales correspondientes a los 42 carbonos aromáticos entre $\delta = 160.31$ y 108.13 .

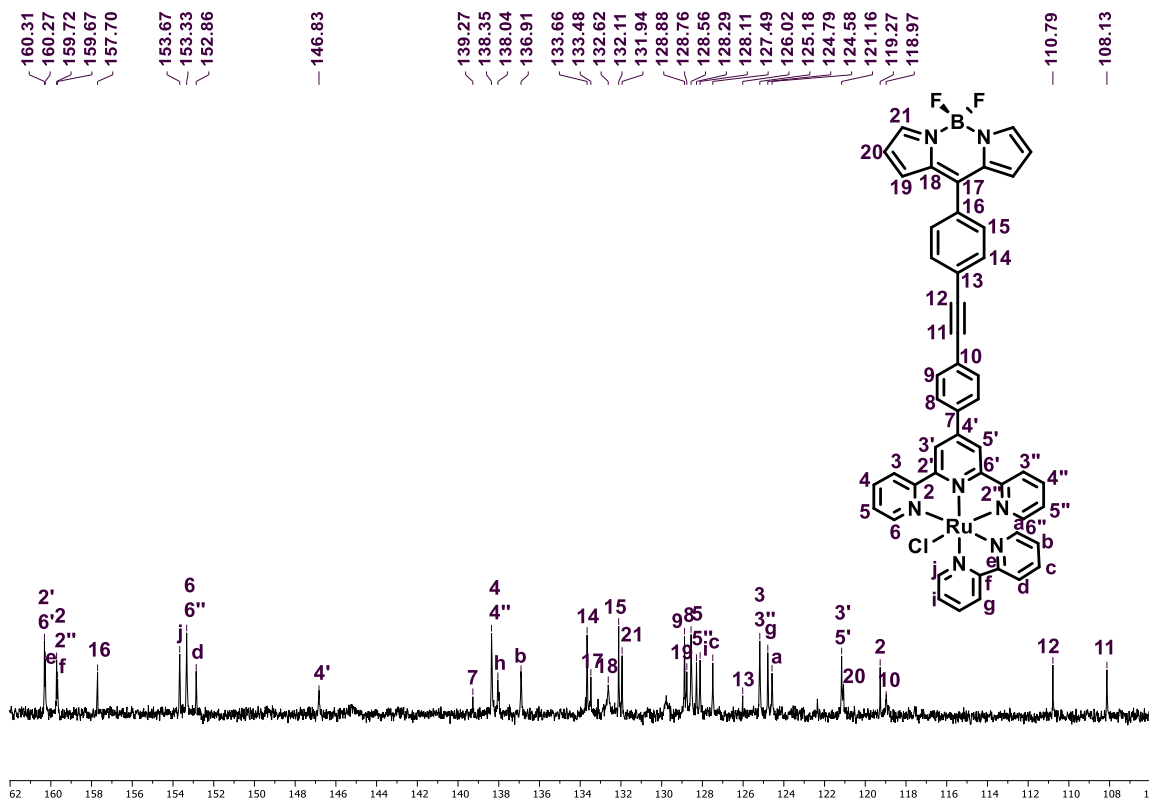


Figura 17. Espectro de RMN- ^{13}C (CD_3OD , 100 MHz) del complejo BODIPY-rutenio (**Ru-6**).

En la **Figura 18** se pueden observar los espectros de RMN de ^{11}B y ^{19}F para el complejo BODIPY-rutenio (**Ru-6**). En el espectro de RMN- ^{11}B se observó una señal triple en $\delta = -0.68$ y en el de RMN- ^{19}F se observó una señal cuádruple en $\delta = -144.86$. La multiplicidad tanto de ^{11}B y ^{19}F corresponde al acoplamiento B-F, en la cual se obtiene una constante de acoplamiento $J_{\text{B-F}} = 28.7$ Hz.

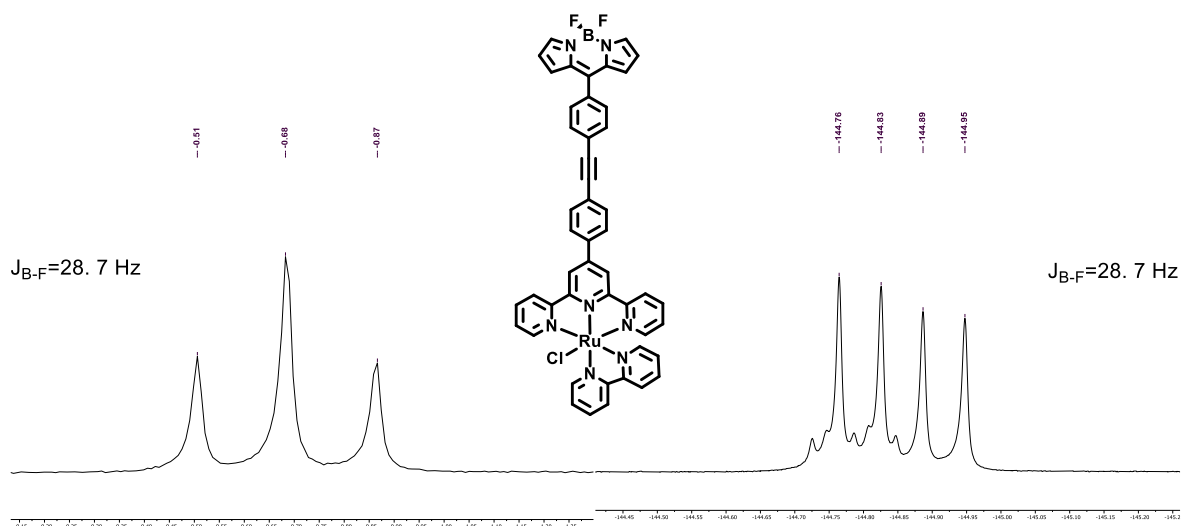
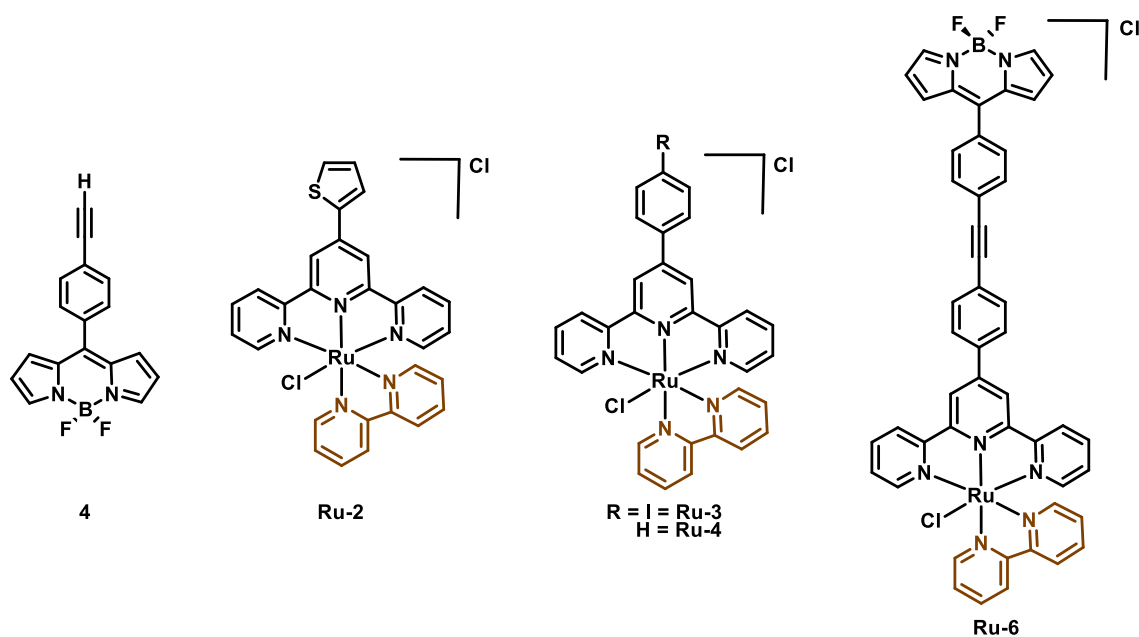


Figura 18. Espectro de RMN- ^{11}B y RMN- ^{19}F (CD_3OD , 100 MHz) del complejo BODIPY-rutenio (**Ru-6**).

Conclusión

- ✓ Se sintetizó y caracterizó el BODIPY (**4**), tres complejos de Rutenio con bipyridina (**Ru-2**, **Ru-3** y **Ru-4**) y el complejo BODIPY-rutenio-bipyridina (**Ru-6**).



La identidad de todos los compuestos fue corroborada mediante la determinación del punto de fusión, RMN en disolución monodimensionales (^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F) y bidimensionales (COSY, HSQC, HMBC, NOESY) y espectrometría de masas de alta resolución.

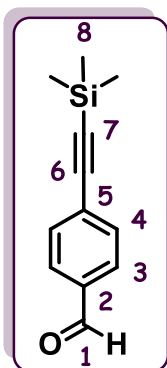
Metodología experimental.

Consideraciones generales.

Todos los reactivos fueron comprados de proveedores comerciales y usados como fueron recibidos. Los disolventes que se emplearon durante la parte experimental fueron grado químicamente puro, y se destilaron antes de su uso. Las reacciones se siguieron mediante cromatografía en capa fina (CCF) en placas ALUGRAM SIL G/UV254 de MACHEREY-NAGEL; una vez eluidas, las placas fueron reveladas por exposición a una lámpara UV. Los experimentos de RMN fueron realizados en espectrómetros Bruker ARX 300, Bruker BioSpin GmbH 400, Varían MR-400 y ECZ-500R; los experimentos fueron realizados en cloroformo deuterado (CDCl_3) y. Los desplazamientos químicos son relativos a las señales del disolvente, fijadas en $\delta = 7.26$ ppm para $\text{RMN-}^1\text{H}$, y $\delta = 77.00$ ppm para $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ respectivamente.

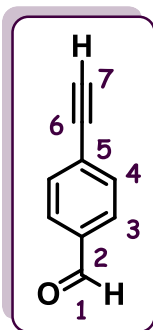
Procedimiento experimental.

4-[(trimetilsilil)etinil]-benzaldehído (1)



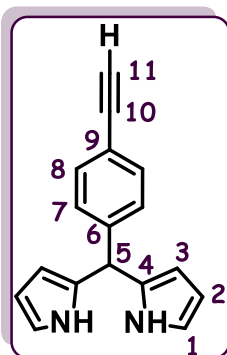
A un matraz bola de 125 mL con una disolución de 4-bromobenzaldehído (2.01 g, 10.86 mmol), CuI (0.21 g, 10% mol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.38 g, 5% mol) en THF (60 mL) bajo agitación mecánica debido a una barra magnética, se agregó gota a gota etiniltrimetilsilano (3.1 mL, 21.4 mmol) y DIPA (2.5 mL, 17.71 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 3 h con agitación magnética en atmósfera de nitrógeno, posteriormente se evaporó el disolvente a presión reducida y el sólido se redisolvió en CH_2Cl_2 (80 mL), se lavó con NH_4Cl (2 x 30 mL), H_2O (2 x 30 mL) y NaCl (2 x 30 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con Na_2SO_4 y se evaporaron a presión reducida. El producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre sílica gel empleando una mezcla hexano/acetato de etilo 98/2 como eluyente, para rendir 2.12 g (10.49 mmol, 97%) de **1** como un sólido blanco. **Punto de Fusión:** (70-71) °C. **RMN- ^1H** (CDCl_3 , 500 MHz) δ 9.97 (s, 1H, H^1), 7.79 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H^3), 7.58 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H^4), 0.25 (s, 9H, H^8). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3 , 125 MHz) δ 191.52 (C^1), 135.66 (C^2), 132.58 (C^3), 129.53 (C^4), 129.42 (C^5), 103.93 (C^6), 99.11 (C^7), -0.11 (C^8).

4-etinilbenzaldehído (2)



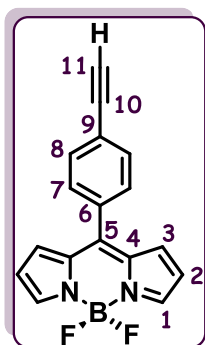
Un matraz bola de 50 mL con una disolución de 4-[(trimetilsilil)etinil]-benzaldehído (1) (1.85 g, 9.14 mmol) y K_2CO_3 (0.26 g, 1.88 mmol) en metanol (20 mL) bajo agitación mecánica durante 3 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió sobre agua en hielo (100 mL), se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 20 mL), se secó con Na_2SO_4 y el sólido resultante se recrystalizó con hexano. El producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre sílica gel empleando una mezcla hexano/acetato de etilo 9/1 como eluyente, para rendir 0.952 g (7.32 mmol, 80%) de **2** como sólido beige claro. **Punto de Fusión:** (86-88) °C. **RMN- 1H** ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 10.01 (s, 1H, H¹), 7.83 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H³), 7.63 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H⁴), 3.29 (s, 1H, H⁷). **RMN- ^{13}C** ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 191.50 (C¹), 136.07 (C²), 132.83 (C⁴), 129.63 (C³), 128.42 (C⁵), 82.75 (C⁶), 81.20 (C⁷).

meso-(4-etinilfenil)dipirrometano (3)



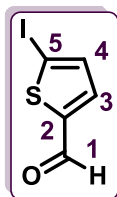
A un matraz bola de 100 mL con una disolución de 4-etinilbenzaldehído (2) (0.94 g, 7.26 mmol) en pirrol (30 mL) bajo agitación mecánica, se añadió gota a gota TFA (0.09 mL) y se mantuvo a temperatura ambiente durante 30 min. La mezcla de reacción se vertió sobre agua en hielo (150 mL), se extrajo con CH_2Cl_2 (2 x 75 mL), se secó con Na_2SO_4 y el sólido resultante se co-evaporó con metanol/hexano a 70°C con presión reducida para remover el pirrol residual. El producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre sílica gel empleando una mezcla hexano/acetato de etilo 9/1 como eluyente, para rendir 1.30 g (5.29 mmol, 73%) de **3** como un sólido amarillo pálido. **Punto de Fusión:** (105-106) °C. **RMN- 1H** ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 7.86 (s, 2H, NH), 7.42 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H⁸), 7.14 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, H⁷), 6.66 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H, H¹), 6.14 (d, $J = 3.5$ Hz, 2H, H²), 5.87 (m, 2H, H³), 5.42 (s, 1H, H⁵), 3.04 (s, 1H, H¹¹). **RMN- ^{13}C** ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 143.07 (C⁶), 132.50 (C⁸), 131.99 (C⁴), 128.52 (C⁷), 120.85 (C⁹), 117.59 (C¹), 108.66 (C²), 107.57 (C³), 83.56 (C¹⁰), 77.38 (C¹¹), 43.94 (C⁵).

meso-(4-etinilfenil) BODIPY (**4**)



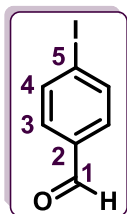
Un matraz bola de 125 mL con una disolución de *meso*-(4-etinilfenil)dipirrometano (**3**) (1.03 g, 4.19mmol), DDQ (1.05 g, 4.61 mmol) en CH₂Cl₂ (50 mL) bajo agitación mecánica, la mezcla se puso bajo atmósfera de nitrógeno, se enfrió a 0°C y se adicionó gota a gota Et₃N (1.3 mL), BF₃·OEt₂ (5.7 mL, 46 mmol) y se calentó a reflujo durante 2 horas. La mezcla se vertió sobre agua en hielo (100 mL), se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 50 mL), se lavó con agua (3 x 75 mL), se secó con Na₂SO₄ y se evaporó a sequedad a presión reducida. El producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre sílica gel empleando una mezcla hexano/acetato de etilo 8/2 como eluyente, para rendir 0.82 g (2.81 mmol, 61 %) de **4** como un sólido rojo. **Punto de Fusión:** (172-173) °C. **UV-VIS** (CHCl₃) λ_{max}: 527nm. **RMN-¹H** (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.95 (s, 2H, H¹), 7.65 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H⁷), 7.54 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H⁸), 6.91 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, H³), 6.56 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H²), 3.26 (s, 1H, H¹¹). **RMN-¹³C** (CDCl₃, 100 MHz) δ 146.32 (C⁶), 144.64 (C¹), 134.85 (C⁵), 134.18 (C⁴), 132.27 (C⁸), 131.52 (C³), 130.56 (C⁷), 125.01 (C⁹), 118.95 (C²), 82.67 (C¹⁰), 80.04 (C¹¹). **RMN-¹¹B** (CDCl₃, 128 MHz) δ 0.27 (t, *J* = 28.8 Hz). **RMN-¹⁹F** (CDCl₃, 376 MHz) δ -145.04 (q, *J* = 28.8 Hz).

5-iodo, 2-tiophencarboxaldehído (**5a**)



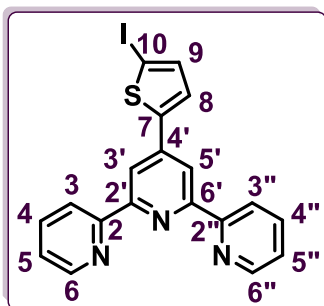
En un matraz bola de dos bocas de 250 mL con una disolución de KIO₄ (4.92 g, 21.6 mmol), H₂SO₄ (4.92 g, 21.6 mmol) y 2-tiophencarboxaldehído (6.0 g, 54.00 mmol) en metanol (80 mL) bajo agitación mecánica, se agregó gota a gota una disolución de yodo (8.16 g, 50 mmol), la mezcla de reacción se colocó a reflujo y se dejó reaccionar durante 4 horas. Posteriormente se vertió sobre agua en hielo, se extrajo la fase orgánica con Acetato de etilo (3 x 30mL), se lavó con una solución saturada de Na₂S₂O₃, se secó con Na₂SO₄, se lavó con hexano y evaporó a presión reducida. Para rendir 11.31 g (47.52 mmol, 88%) de **5a** como un sólido amarillo cristalino. **Punto de Fusión:** (46-47) °C. **RMN-¹H** (500 MHz, CDCl₃): δ 9.77 (s, 1H, H¹), 7.39 (s, 2H, H-3, H⁴). **RMN-¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ 181.28 (C¹), 149.72 (C²), 138.39 (C³), 137.16 (C⁴), 87.97 (C⁵).

4-iodobenzaldehído (**5c**)



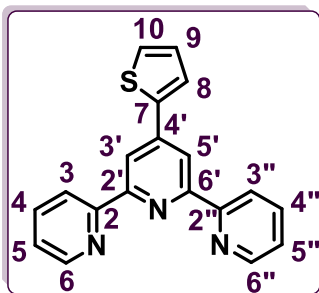
En un matraz bola seco de 250 mL con una disolución de 1,4-diyodobenceno (10 g, 30.32 mmol) en THF seco (160 mL) bajo agitación mecánica, la mezcla de reacción se coloca bajo atmósfera de nitrógeno y se enfría a -78°C con una mezcla de hielo seco-acetona. Enfrizada la mezcla se adicionó nBuLi (12.72 mL, 31.80 mmol, 1.05 eq.) manteniéndose a una temperatura de -78°C durante 40 min, posteriormente se adiciono DMF (11.72 mL) dejándose reaccionar durante 2 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió sobre agua en hielo (150 mL), se extrajo la fase orgánica con acetato de etilo (3 x 20 mL), se secó con Na_2SO_4 y se evaporó a presión reducida. El producto se purificó mediante cromatografía en columna empleando una mezcla hexano/acetato de etilo 99/1, para rendir 5.63 g (24.26 mmol, 80%) de **5c** como un sólido amarillo pálido. **Punto de Fusión:** ($78-79$) $^{\circ}\text{C}$. **RMN- ^1H** (500 MHz, CDCl_3): δ 9.91 (s, 1H, H¹), 7.85 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H⁴), 7.54 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H³). **RMN- ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3): δ 191.44 (C¹), 138.38 (C⁴), 135.52 (C²), 130.82 (C³), 102.92 (C⁵).

4'-(5-iodotiofen-2-il)-2,2':6',2''-terpiridina (**6a**)



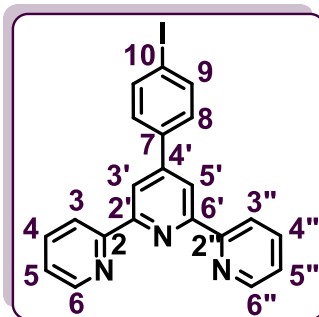
En un matraz bola de 125 mL con una disolución de 5-iodo,2-tiophencarboxaldehído (**5a**) (4.0 g, 16.8 mmol) en etanol (68 mL) bajo agitación mecánica, se añadió gota a gota 2-acetilpiridina (3.77 mL, 33.6 mmol) y KOH (1.88 g, 33.6 mmol) en etanol (34 mL). La mezcla de reacción reacciono durante una hora a temperatura ambiente, posteriormente se adiciono NH_4OH (33.6 mL) y la mezcla de reacción se dejó durante 12 horas a temperatura ambiente. El producto de reacción se filtró y se lavo con agua fría (2 x 30 mL) y etanol frío (2 x 30 mL). Rindiendo 5.34 g (12.10 mmol, 72%) de **6a** como un sólido amarillo pálido. **Punto de Fusión:** ($148-149$) $^{\circ}\text{C}$. **RMN- ^1H** (500 MHz, CDCl_3): δ 8.72 (ddd, $J = 4.8, 1.8, 0.9$ Hz, 2H, H^{6,6''}), 8.61 (dt, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 2H, H^{3,3''}), 8.58 (s, 2H, H^{3',5'}), 7.88 (dt, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 2H, H^{4,4''}), 7.52 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H, H⁸), 7.36 (ddd, $J = 7.5, 4.8, 1.2$ Hz, 2H, H^{5,5'}), 7.12 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H, H⁹). **RMN- ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3): δ 156.20 (C^{2',6'}), 155.80 (C^{2,2''}), 149.03 (C⁴), 143.98 (C^{6,6''}), 138.4 (C⁹), 136.84 (C⁷), 131.25 (C^{4,4''}), 129.19 (C⁸), 124.17 (C^{5,5''}), 121.69 (C^{3,3''}), 118.80 (C^{3',5'}), 97.52 (C¹⁰).

4'-(tiofen-2-il)-2,2':6',2''-terpiridina (6b)



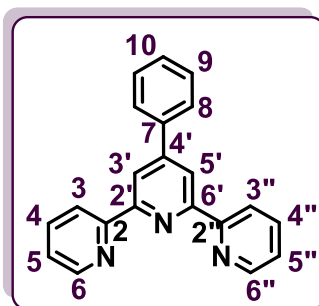
Sintetizado de manera análoga al compuesto (6a), pero a partir del 2-tiophencarboxaldehído (5b) (3.8 g, 33.88 mmol). Obteniendo 7.27 g (23.04 mmol, 68%) de 6b como un sólido verde pálido. **Punto de Fusión:** (191-192) °C. **RMN-¹H** (500 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.79 (s, 2H, H^{3',5'}), 8.75 (ddd, *J*=4.8, 1.8, 1.0 Hz, 2H, H^{6,6''}), 8.72 (dt, *J*=7.9, 1.1 Hz, 2H, H^{3,3''}), 8.01 (dt, *J*=7.7, 1.8 Hz, 2H, H^{4,4''}), 7.93 (dd, *J*=3.7, 1.1 Hz, 2H, H¹⁰), 7.72 (dd, *J*=5.1, 1.1 Hz, 2H, H⁸), 7.49 (ddd, *J*=7.5, 4.7, 1.2 Hz, 2H, H^{5,5''}), 7.29 (dd, *J*=5.0, 3.7 Hz, 2H, H⁹). **RMN-¹³C** (125 MHz, (CD₃)₂CO): δ 157.24 (C^{2',6'}), 156.39 (C^{2,2''}), 150.21 (C^{6,6''}), 144.14 (C^{4'}), 142.35 (C⁷), 137.95 (C^{4,4''}), 129.74 (C¹⁰), 128.63 (C⁹), 127.05 (C⁸), 125.20 (C^{5,5''}), 121.81 (C^{3,3''}), 117.30 (C^{3',5'}).

4'-(4-yodofenil)-2,2':6',2''-terpiridina (6c)



Sintetizado de manera análoga al compuesto (6a), pero a partir del 4-iodobenzaldehído (5c) (3.0 g, 12.93 mmol). Obteniendo 3.94 g (9.05 mmol, 70%) de 6c como un sólido blanco. **Punto de Fusión:** (161-162) °C. **RMN-¹H** (500 MHz, CDCl₃): δ 8.73 (ddd, *J*=4.8, 1.8, 0.9 Hz, 2H, H^{6,6''}), 8.71 (s, 2H, H^{3',5'}), 8.67 (d, *J*=7.9 Hz, 2H, H^{3,3''}), 7.89 (dt, *J*=7.9, 1.8 Hz, 2H, H^{4,4''}), 7.83 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, H⁸), 7.64 (d, *J*=8.5 Hz, 2H, H⁹), 7.37 (ddd, *J*=7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H, H^{5,5''}). **RMN-¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ 155.88 (C^{2',6'}), 155.84 (C^{2,2''}), 149.33 (C^{4'}), 148.98 (C^{6,6''}), 138.23 (C⁹), 137.91 (C⁷), 137.40 (C^{4,4''}), 129.19 (C⁸), 124.17 (C^{5,5''}), 121.69 (C^{3,3''}), 118.80 (C^{3',5'}), 95.53 (C¹⁰).

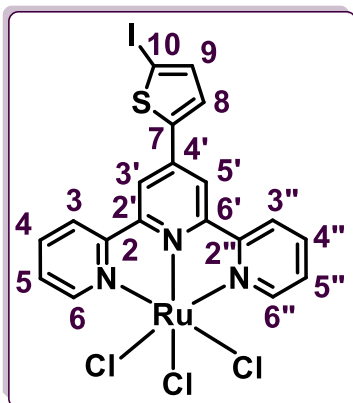
4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina (6d)



Sintetizado de manera análoga al compuesto (6a), pero a partir del benzaldehído (5d) (2.0 g, 18.85 mmol). Obteniendo 3.79 g (12.25 mmol, 65%) de 6d como un sólido rosa pálido. **Punto de Fusión:** (207-208) °C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.77 (s, 2H, H^{3',5'}), 8.75 (ddd, *J*=4.9, 1.7, 0.8 Hz, 2H, H^{6,6''}), 8.69 (dt, *J*=7.9, 1.9 Hz, 2H, H^{3,3''}), 7.93 (d, *J*=7.6 Hz, 2H, H⁸), 7.88 (dt, *J*=7.8,

1.8 Hz, 2H, H^{4,4''}), 7.53 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, H⁹), 7.47 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H¹⁰), 7.35 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.1 Hz, 2H, H^{5,5''}). **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ 156.16 (C^{2', 6'}), 155.83 (C^{2, 2''}), 150.40 (C^{4'}), 149.07 (C^{6, 6''}), 138.47 (C⁷), 137.08 (C^{4, 4''}), 129.13 (C¹⁰), 129.01 (C⁹), 127.42 (C⁸), 123.94 (C^{5, 5''}), 121.50 (C^{3, 3''}), 119.06 (C^{3', 5'}).

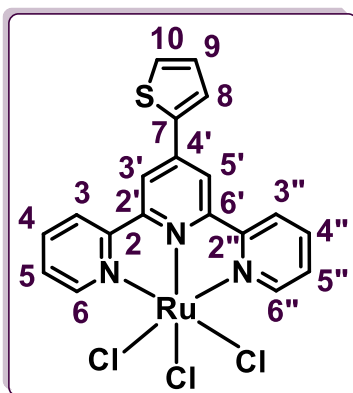
Ru(4'-(5-yodotiofen-2-il)-2,2':6',2''-terpiridina)Cl₃ (**7a**)



Un matraz bola de 250 mL con una disolución de 4'-(5-yodotiofen-2-il)-2,2':6',2''-terpiridina (**6a**) (1.0 g, 2.27 mmol), RuCl₃·xH₂O (0.5736 g) en etanol (123 mL) bajo agitación mecánica, la mezcla de reacción se deja ruflujar a 80 °C durante tres horas. El producto de reacción se evaporó a presión reducida hasta quedar un 10% del volumen inicial, se filtró y se lavo con agua fría (2 x 30 mL) y etanol frío (4 x 30 mL). El sólido se redissuelve en etanol (12 mL), se refluja durante 30 minutos y se lava con etanol frío (4 x 30 mL). Obteniendo 0.81 g (1.25 mmol, 55%) de **7a** como un sólido blanco. **Punto de Fusión**: >300 °C. **FTIR-ATR** (ν, cm⁻¹): 3473, 3228, 3091, 3064, 2989, 2368, 1681, 1598, 1533, 1486, 1426, 1388, 1282, 1244, 1166, 1066, 1003, 966, 889, 820, 782, 754, 695, 557, 507, 464, 453, 441, 422, 412.

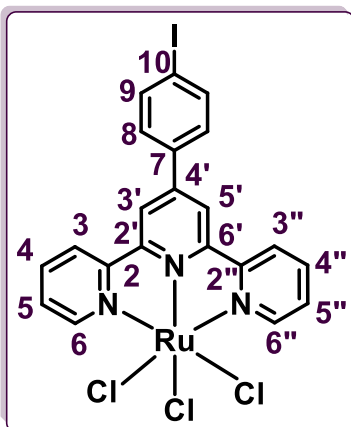
Obteniendo 0.81 g (1.25 mmol, 55%) de **7a** como un sólido blanco. **Punto de Fusión**: >300 °C. **FTIR-ATR** (ν, cm⁻¹): 3473, 3228, 3091, 3064, 2989, 2368, 1681, 1598, 1533, 1486, 1426, 1388, 1282, 1244, 1166, 1066, 1003, 966, 889, 820, 782, 754, 695, 557, 507, 464, 453, 441, 422, 412.

Ru(4'-(tiofen-2-il)-2,2':6',2''-terpiridina)Cl₃ (**7b**)



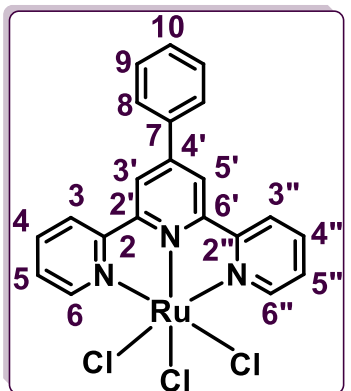
Sintetizado de manera análoga al compuesto (**7a**), pero a partir del 4'-(tiofen-2-il)-2,2':6',2''-terpiridina (**6b**) (2.00 g, 6.34 mmol). Obteniendo 2.30 g (4.40 mmol, 69%) de **7b** como un sólido café oscuro. **Punto de Fusión**: >300 °C. **FTIR-ATR** (ν, cm⁻¹): 3459, 3199, 3070, 3060, 3040, 1799, 1595, 1533, 1468, 1421, 1395, 1329, 1299, 1241, 1158, 1051, 1038, 1014, 991, 885, 861, 848, 783, 754, 721, 650, 630, 573, 561, 495, 468, 437.

$Ru(4'-(4\text{-yodofenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})Cl_3$ (**7c**)



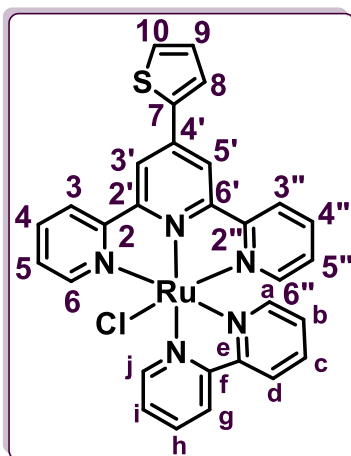
Sintetizado de manera análoga al compuesto (**7a**), pero a partir del *4'-(4-yodofenil)-2,2':6',2''-terpiridina* (**6c**) (2.00 g, 4.60 mmol). Obteniendo 2.50 g (3.89 mmol, 85%) de **7c** como un sólido verde oscuro. **Punto de Fusión:** >300 °C. **FTIR-ATR** (ν , cm^{-1}): 3449, 3219, 3060, 1597, 1532, 1485, 1470, 1425, 1404, 1387, 1282, 1243, 1165, 1123, 1089, 1066, 1058, 1003, 889, 819, 780, 753, 693, 651, 636, 617, 554, 499, 481, 437.

$Ru(4'\text{-fenil}-2,2':6',2''\text{-terpiridina})Cl_3$ (**7d**)



Sintetizado de manera análoga al compuesto (**7a**), pero a partir del *4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina* (**6d**) (0.8 g, 2.59 mmol). Obteniendo 1.16 g (2.25 mmol, 87%) de **7d** como un sólido morado oscuro. **Punto de Fusión:** >300 °C. **FTIR-ATR** (ν , cm^{-1}): 3459, 3202, 3152, 3055, 1968, 1688, 1596, 1533, 1470, 1411, 1289, 1242, 1159, 1097, 1039, 1014, 889, 839, 786, 763, 727, 688, 654, 639, 498, 468, 439.

$[RuCl(bpy)(4'-(\text{tiofen-2-il})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})]Cl$ (**Ru-2**)

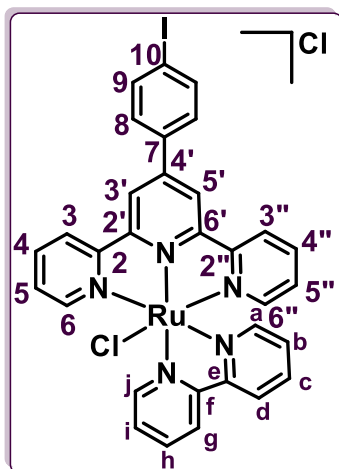


A un matraz bola de 250 mL con una disolución de $Ru(4'-(\text{tiofen-2-il})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})Cl_3$ (**7b**) (0.8 g, 1.53 mmol), LiCl (0.40 g), 2,2-bipiridina (0.25 g), Et_3N (1.20 m.) en una mezcla etanol/agua (77/23) bajo agitación mecánica, la mezcla de reacción se deja bajo reflujo a 80 °C durante cuatro horas. El producto se evaporó a presión reducida hasta quedar un 10% del volumen inicial, se filtró y se lavo con agua fría (2 x 30 mL) y etanol frío (4 x 30 mL). El sólido se soporta en silica gel y es purificado mediante cromatografía en columna. Obteniendo 0.214 g (0.35 mmol, 23%) de **Ru-2** como un sólido morado oscuro.

Punto de Fusión: >300 °C. **RMN- 1H** (600 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 10.11 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H, Hⁱ), 9.06 (s, 2H, H^{3',5'}), 8.94 (dd, $J = 13.3, 7.4$ Hz, 3H, H^{3,3''} y H⁹), 8.66 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, H^a), 8.37 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H, H^h), 8.35 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H, H⁸), 8.07 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, Hⁱ), 8.01 (t,

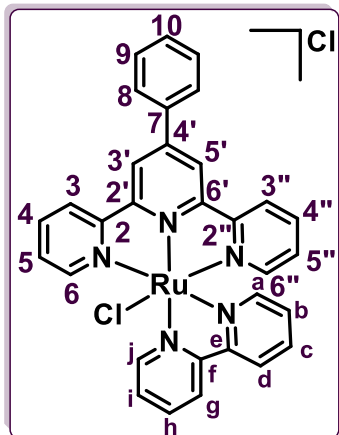
$J = 7.8$ Hz, 2H, $H^{4,4''}$), 7.93 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, H^{10}), 7.78 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, H^b), 7.63 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, $H^{6,6''}$), 7.44 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, H^d), 7.39 (m, 3H, $H^{5,5''}$ y H^9), 7.07 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, H^c), **RMN- ^{13}C** (150 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 160.12 (C^e), 159.58 ($C^{2',6'}$), 158.23 ($C^{2'',6''}$), 156.23 (C^f), 152.49 (C^j), 152.35 ($C^{6,6''}$), 152.30 (C^d), 140.63 (C^4), 139.56 (C^7), 137.49 ($C^{4,4''}$), 137.13 (C^h), 136.11 (C^b), 130.05 (C^{10}), 129.61 (C^9), 128.79 (C^8), 128.07 (C^i), 127.45 ($C^{5,5''}$), 127.02 (C^c), 124.79 ($C^{3,3''}$), 124.32 (C^g), 124.04 (C^a), 118.81 ($C^{3',5'}$).

[RuCl(bpy)(4'-(4-yodofenil)-2,2':6',2''-terpiridina)]Cl (Ru-3)



Sintetizado de manera análoga al complejo de Rutenio (**Ru-2**), pero a partir $Ru(4'-(4-yodofenil)-2,2':6',2''-terpiridina)Cl_3$ (**7c**) (0.6 g, 0.93 mmol). Obteniendo 0.238 g (0.3255 mmol, 35%) de **Ru-3** como un sólido morado. **Punto de Fusión:** >300 °C. **RMN- 1H** (600 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 10.11 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, H^i), 9.19 (s, 2H, $H^{3',5'}$), 8.94 (dd, $J = 14.0, 7.1$ Hz, 3H, $H^{3,3''}$ y H^9), 8.65 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H^a), 8.37 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, H^h), 8.15 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, H^8), 8.09 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, H^9), 8.07 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, H^i), 8.03 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, $H^{4,4''}$), 7.78 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, H^b), 7.63 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, $H^{6,6''}$), 7.41 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H, $H^{5,5''}$), 7.39 (t, $J = 6.8$, 1H, y H^d), 7.07 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H, H^c). **RMN- ^{13}C** (150 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 158.52 ($C^{2',6'}$), 158.24 (C^e), 157.87 ($C^{2'',6''}$), 155.63 (C^f), 151.93 (C^j), 151.78 ($C^{6,6''}$), 151.68 (C^d), 143.87 (C^4), 138.03 (C^9), 136.95 ($C^{4,4''}$), 136.63 (C^h), 135.83 (C^7), 135.58 (C^b), 129.49 (C^8), 127.48 ($C^{5,5''}$), 126.91 (C^i), 126.46 (C^c), 124.12 ($C^{3,3''}$), 123.77 (C^g), 123.51 (C^a), 119.66 ($C^{3',5'}$), 97.08 (C^{10}).

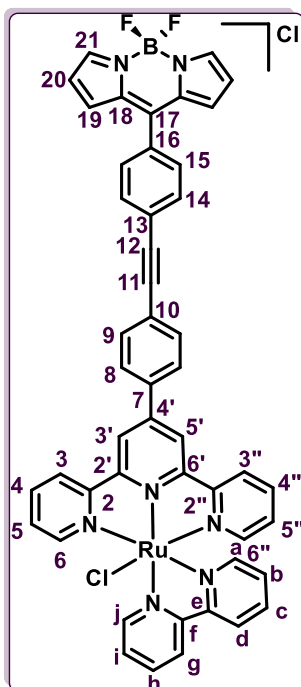
[RuCl(bpy)(4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina)]Cl (Ru-4)



Sintetizado de manera análoga al complejo de Rutenio (**Ru-2**), pero a partir $Ru(4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina)Cl_3$ (**7d**) (0.5 g, 0.97 mmol). Obteniendo 0.245 g (0.41 mmol, 42%) de **Ru-4** como un sólido morado. **Punto de Fusión:** >300 °C. **RMN- 1H** (600 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 10.12 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H^i), 9.20 (s, 2H, $H^{3',5'}$), 8.96 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, $H^{3,3''}$), 8.94 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, H^9), 8.66 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H, H^a), 8.37 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, H^h), 8.34 (d, $J = 10.1$ Hz, 2H, H^8), 8.08 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H^i), 8.02 (t, $J = 8.5$ Hz, 2H, $H^{4,4''}$), 7.78 (t, $J = 5.2$ Hz, 1H, H^b), 7.71 (t, J

= 7.8 Hz, 2H, H⁹), 7.64 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, H^{6,6''}), 7.61 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, H¹⁰), 7.42 (d, $J = 7.3$ Hz, H^d), 7.40 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, H^{5,5''}), 7.09 (d, $J = 7.3$ Hz, H^c). **RMN-¹³C** (150 MHz, (CD₃)₂SO): δ 158.59 (C^{2',6'}), 158.31 (C^e), 157.79 (C^{2,2''}), 155.68 (Cⁱ), 151.97 (C^j), 151.80 (C^{6,6''}), 151.67 (C^d), 145.19 (C^{4'}), 136.97 (C^{4,4''}), 136.58 (C^h), 136.42 (C⁷), 135.55 (C^b), 129.91 (C¹⁰), 129.27 (C⁹), 127.60 (C⁸), 127.45 (C^{5,5''}), 126.90 (Cⁱ), 126.47 (C^c), 124.11 (C^{3,3''}), 123.77 (C⁹), 123.51 (C^a), 120.02 (C^{3',5'}).

[RuCl(bpy)(8-(4-((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)fenil)etnil)fenil)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]Cl (Ru-6)



En un matraz bola de 25 mL con una disolución del *BODIPY* (**4**) (0.1000 g, 0.34 mmol), CuI (0.0065 g, 0.034 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.0120 g, 0.017 mmol), *[RuCl(bpy)(4'-(4-yodofenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] Cl* (**Ru-3**) (0.25 g, 0.34 mmol en THF (10 mL) bajo agitación mecánica en atmosfera de nitrógeno, se agregó se agregó gota a gota DIPA (0.1 mL, 0.68 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 3h, posteriormente se evaporó el disolvente a presión reducida y el sólido resultante se redisolvió en CH₂Cl₂ (80 mL), se lavó con NH₄Cl_(sat) (2 x 30 mL), agua (2 x 30 mL) y NaCl_(sat) (2 x 30 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con Na₂SO₄ y se evaporaron a presión reducida. El producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre sílica gel empleando una mezcla

Diclorometano/Metanol 95/5 como eluyente para obtener 0.1244 g (0.14 mmol, 41%) de **Ru-6** como un producto de color morado. **Punto de Fusión:** >300 °C. **RMN-¹H** (400 MHz, CD₃OD): δ 10.26 (d, $J = 6.5$ Hz, 1H, Hⁱ), 8.94 (s, 2H, H^{3',5'}), 8.79 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H⁹), 8.67 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H^{3,3''}), 8.49 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H^a), 8.34 (dt, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1H, H^h), 8.22 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H⁸), 8.08 (dt, $J = 13.2, 1.3$ Hz, 1H, Hⁱ), 7.91 (dt, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 2H, H^{4,4''}), 7.81 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H⁹), 7.73 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, H¹⁴), 7.71 (m, 5H, H^{6,6''}, H²¹ y H^b), 7.55 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H¹⁵), 7.42 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H, H^d), 7.34 (dt, $J = 7.3, 1.2$ Hz, 2H, H^{5,5''}), 7.04 (dt, $J = 7.3, 1.4$ Hz, 1H, H^c), 6.60 (m, 2H, H¹⁹), 6.46 (d, $J = 3.7$ Hz, 2H, H²⁰). **RMN-¹³C** (100 MHz, CD₃OD): δ 160.31 (C^{2',6'}), 160.27 (C^e), 159.72 (C^{2,2''}), 159.67 (Cⁱ), 157.70 (C¹⁶), 153.67 (C^j), 153.33 (C^{6,6''}), 152.86 (C^d), 146.83 (C²¹), 139.27 (C^{4'}), 138.35 (C^{4,4''}), 138.04 (C⁷), 136.91 (C^h), 133.66 (C¹⁴), 133.48 (C¹⁷), 132.62 (C¹⁸), 132.11 (C¹⁵), 131.94 (C^b), 128.88 (C⁹), 128.76 (C¹⁹), 128.56 (C⁸), 128.29 (C^{5,5''}), 128.11 (Cⁱ), 127.49 (C^c), 126.02 (C¹³), 125.18

(C³, 3''), 124.79 (C⁹), 124.58 (C^a), 121.16 (C^{3'}, 5'), 121.05 (C²⁰), 119.27 (C²), 118.97 (C¹⁰), 110.79 (C¹²), 108.13 (C¹¹). **RMN-¹¹B** (CD₃OD, 128 MHz) δ -0.68 (t, J = 28.7 Hz). **RMN-¹⁹F** (CD₃OD, 376 MHz) δ -144.86 (q, J = 28.7 Hz).

Referencias

- [1] Y. Chen, L. Bai, P. Zhang, H. Zhao, Q. Zhou, *mol.* **2021**, 26.
- [2] T. N. Singh, C. Turro, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7260-7262.
- [3] C. X. Zhang, S. J. Lippard, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2003**, 7, 481-489.
- [4] A. Treibs, F.-H. Kreuzer, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 718, 208-223.
- [5] K. Tram, H. Yan, H. A. Jenkins, S. Vassiliev, D. Bruce, *Dyes Pigm.* **2009**, 82, 392-395.
- [6] M. Farinone, K. Urbańska, M. Pawlicki, *Molecules* **2020**, 25, 4523.
- [7] W. Zhang, A. Ahmed, H. Cong, S. Wang, Y. Shen, B. Yu, *Dyes Pigm.* **2021**, 185, 108937.
- [8] K. Zlatić, H. B. E. Ayouchia, H. Anane, B. Mihaljević, N. Basarić, T. Rohand, *JPPA* **2020**, 388, 112206.
- [9] H. Lu, Z. Shen, *Front. Chem.* **2020**, 8.
- [10] A. Y. Shagurin, A. E. Pogonin, M. A. Ivanova, D. A. Postnikova, Y. S. Marfin, *Comput. Theor. Chem.* **2022**, 1212, 113719.
- [11] B. C. Popere, A. M. Della Pelle, A. Poe, G. Balaji, S. Thayumanavan, *Chem.* **2012**, 3, 3093-3102.
- [12] A. V. Nevidimov, *Russ. J. Phys. Chem.* **2020**, 94, 951-955.
- [13] K. S. Anil, K. D. Deepak, M. Koushlesh, P. M. Saraswati, Y. Rajni, K. Pankaj, in *Noble and Precious Metals* (Eds.: S. Mohindar Singh, D. B. Alan), IntechOpen, Rijeka, **2018**, p. Ch. 17.
- [14] O. Ablialimov, M. Kędziorek, M. Malińska, K. Woźniak, K. Grela, *Organometallics* **2014**, 33, 2160-2171.
- [15] M. J. Clarke, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 236, 209-233.
- [16] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18-29.
- [17] R. C. van der Drift, E. Bouwman, E. Drent, H. Kooijman, A. L. Spek, A. B. van Oort, W. P. Mul, *Organometallics* **2002**, 21, 3401-3407.
- [18] P. Gütllich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 419-427.
- [19] W. R. Browne, R. Hage, J. G. Vos, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1653-1668.
- [20] N. C. Pramanik, S. Bhattacharya, *Polyhedron* **1997**, 16, 1755-1761.
- [21] A. V. Bashilova, A. A. Fedorova, V. K. Runov, *Zhurnal Analiticheskoy Khimii* **2000**, 55, 1250-1255.
- [22] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3553-3590.
- [23] H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 373-399.

- [24] K. Lashgari, M. Kritikos, R. Norrestam, T. Norrby, *C Struct. Chem.* **1999**, *55*, 64-67.
- [25] H. Guo, L. Zhu, C. Dang, J. Zhao, B. Dick, *PCCP* **2018**, *20*, 17504-17516.
- [26] P. Labra-Vázquez, M. Bocé, M. Tassé, S. Mallet-Ladeira, P. G. Lacroix, N. Farfán, I. Malfant, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 3138-3154.
- [27] V. Bukhanko, A. F. León-Rojas, P. G. Lacroix, M. Tassé, G. Ramos-Ortiz, R. M. Barba-Barba, N. Farfán, R. Santillan, I. Malfant, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 1670-1684.
- [28] Y. Juárez-Martínez, P. Labra-Vázquez, A. Enríquez-Cabrera, A. F. León-Rojas, D. Martínez-Bourget, P. G. Lacroix, M. Tassé, S. Mallet-Ladeira, N. Farfán, R. Santillan, G. Ramos-Ortiz, J.-P. Malval, I. Malfant, *Eur. J. Chem.* **2022**, *28*, e202201692.
- [29] P. Labra-Vázquez, R. Flores-Cruz, A. Galindo-Hernández, J. Cabrera-González, C. Guzmán-Cedillo, A. Jiménez-Sánchez, P. G. Lacroix, R. Santillan, N. Farfán, R. Núñez, *Eur. J. Chem.* **2020**, *26*, 16530-16540.
- [30] S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8551-8553.
- [31] W. Wu, L. Liu, X. Cui, C. Zhang, J. Zhao, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 14374-14379.
- [32] D. T. Gryko, D. Gryko, C.-H. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3780-3789.
- [33] R. G. Clarke, M. J. Hall, in *Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 128* (Eds.: E. F. V. Scriven, C. A. Ramsden), Academic Press, **2019**, pp. 181-261.
- [34] N. Keller, D. Bessinger, S. Reuter, M. Calik, L. Ascherl, F. C. Hanusch, F. Auras, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8194-8199.
- [35] T. Kinsinger, U. Kazmaier, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7726-7730.
- [36] Z. Deng, L. Yu, W. Cao, W. Zheng, T. Chen, *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 2637-2640.
- [37] T. A. Matias, A. P. Mangoni, S. H. Toma, F. N. Rein, R. C. Rocha, H. E. Toma, K. Araki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 5547-5556.



Dr. José Norberto Farfán García

Tutor



Q. Cristian Axel Guzmán Cedillo

Alumno