



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Síntesis de complejos ciclometalados de rutenio con
ligantes del tipo dinitrilo**

**TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Víctor Adán Barrera Guzmán

TUTOR: Dr. Ronan Le Lagadec

ENTIDAD DE ADSCRIPCIÓN: Instituto de Química, UNAM

México D. F. Junio 2013

Jurado asignado:

Presidente Dr. Anatoly Yatsimirsky
Vocal Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval
Vocal Dr. Juventino García Alejandre
Vocal Dr. Noé Zúñiga Villarreal
Secretario Dr. David Morales Morales

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Inorgánica 2 en el Instituto de Química
U.N.A.M.

Asesor

Dr. Ronan Le Lagadec

Sustentante

Q. Víctor Adán Barrera Guzmán

A mis padres: Víctor Manuel Barrera Galán y Fabiola Guzmán Yopez

Ya que sin su apoyo durante estos años nada hubiera sido posible.

Agradecimientos.

A mis padres Fabiola y Víctor Manuel por haberme formado como persona y permitirme llegar hasta el día de hoy. A mi hermana Faby por su compañía y cariño.

Al Dr. Ronan Le Lagadec por todo su apoyo académico, paciencia, asesorías y el conocimiento aportado en la realización de esta tesis.

A los miembros del jurado por la revisión del manuscrito y los comentarios.

A mis compañeros de laboratorio, en especial al M. en C. Omar Hernández Saavedra por su apoyo académico y conocimiento aportado.

A todos los técnicos del Instituto de Química involucrados en la realización de este trabajo.

A Angélica Flores Cruz por su amor y compañía durante tantos años.

A mis amigos que han estado conmigo en las buenas y en las malas: Hugo Rico, Edgar Vargas (Chaparock), Aura Palma, Oscar González, Kenia Ríos, Mayelí Mosqueda, Ana Jiménez, Juan Nieto, Lilitiana, Xico Rivera y Raymundo Marcial.

A la UNAM por ser mi segundo hogar.

Al CONACyT por la beca otorgada para los estudios de Maestría (No. Registro 387482).

Se agradece el financiamiento para este trabajo de investigación otorgado por: DGAPA (proyecto PAPIIT IN204812) y CONACyT (Proyecto 153151).

Este trabajo fue presentado en los congresos: 30º Congreso latinoamericano de Química del 2012 de la Sociedad Química de México, modalidad cartel y QuimiUNAM 2012, modalidad cartel.

Índice

Contenido	Página
Abreviaturas	7
Resumen	9
1 Introducción	10
2 Antecedentes	11
2.1 Compuestos ciclometalados	11
2.2 Complejos con ligantes del tipo nitrilo	17
2.3 Complejos con ligantes del tipo dinitrilo	19
2.4 Aplicaciones de los complejos con nitrilos	23
3 Objetivos	25
4 Instrumentación	27
4.1 Material y técnicas utilizadas	27
4.2 Equipo	27
4.3 Disolventes y reactivos	28
5 Sección experimental	29
5.1 Síntesis de la materia prima $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$	29
5.2 Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}(\text{phpy})(\kappa^1\text{-dinitrilo})_2(\mu\text{-dinitrilo})]_2(\text{PF}_6)_2$	30
6. Resultados y discusión	37
6.1 Análisis de los compuestos 1 , 2 y 3	37
6.1.1 Espectroscopía en el infrarrojo	38
6.1.2 Resonancia magnética nuclear	39
6.1.3 Espectrometría de masas FAB^+	48
6.1.4 Conductividad eléctrica	50
6.1.5 Análisis Elemental	51

6.1.6 Estudio electroquímico	52
6.2 Análisis del compuesto [Ru(phpy)(phen)(AN) ₂](PF ₆)(4)	54
6.2.1 Espectroscopía en el infrarrojo	55
6.2.2 Resonancia magnética nuclear	56
6.2.3 Espectrometría de masas FAB ⁺	60
6.2.4 Conductividad eléctrica	61
6.2.5 Estudio electroquímico	62
6.3 Análisis del compuesto [Ru(phpy)(CO)(GL) ₃](PF ₆) (5)	64
6.3.1 Espectroscopía en el infrarrojo	64
6.3.2 Resonancia magnética nuclear	65
6.3.3 Espectrometría de masas FAB ⁺	68
7 Conclusiones	70
8 Perspectivas	71
9 Referencias	72

Abreviaturas

phpyH	2-fenilpiridina
Phen	1,10-fenantrolina
AN	Adiponitrilo (1,4-dicianobutano)
GL	Glutaronitrilo (1, 3-dicianopropano)
SC	Succinonitrilo (1,2-dicianoetano)
dmbaH	dimetilbencilamina
GO	Glucosa oxidasa
RMN ¹H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN ¹³C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
DEPT	Aumento sin distorsión por transferencia de polarización
ATRP	Polimerización radicalica por transferencia de átomos
EM	Espectroscopía de masas
FAB⁺	Rápido bombardeo atómico en forma de ión positivo
<i>m/z</i>	Cociente masa/carga

s	Señal simple en RMN
d	Señal doble en RMN
t	Señal triple en RMN
q	Señal quántuple en RMN
m	Mútiples señaes en RMN
td	Señal triple de doble en RMN
dd	Señal doble de doble en RMN
E_p	Potencial redox
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
i_{pa}	Corriente de pico anódico (oxidación)
i_{pc}	Corriente de pico catódico (reducción)
δ	Desplazamiento químico
R	Constante del gas ideal
F	Constante de Faraday

Resumen

En el presente estudio se sintetizaron y caracterizaron 5 nuevos complejos ciclometalados de rutenio(II). Tres de ellos se prepararon a partir del dímero $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$, vía activación del enlace C-H de la posición *orto* de la 2-fenilpiridina (phpyH), utilizando como disolventes el adiponitrilo (AN), el glutaronitrilo (GL) y el succinonitrilo (SC). Se efectuó la ciclometalación, teniendo como complejos resultantes los metalaciclos $[\text{Ru}(\text{phpy})(\kappa^1\text{-dinitrilo})_2(\mu\text{-dinitrilo})_2](\text{PF}_6)_2$. Posteriormente se efectuó el proceso de adición del ligante bidentado nitrogenado aromático 1,10-fenantrolina (phen) y el ligante monodentado CO sobre los rutenaciclos $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{AN})_3]_2(\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{GL})_3]_2(\text{PF}_6)_2$ respectivamente, para obtener los complejos $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{AN})_2](\text{PF}_6)$ y $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CO})(\text{GL})_3](\text{PF}_6)$.

Adicionalmente se realizó un estudio electroquímico de los metalaciclos preparados, determinando sus potenciales redox, así como la estabilidad y reversibilidad que presentaban sus formas oxidada y reducida.

En el capítulo 2 se dan algunos antecedentes sobre la síntesis de complejos ciclometalados de rutenio(II). En este mismo apartado se da información sobre algunos complejos de rutenio con nitrilos y dinitrilos como ligantes reportados con anterioridad, así como algunas de sus aplicaciones en el campo de la catálisis.

En el capítulo 3 se plantean los objetivos de este trabajo y en los capítulos 4 y 5 se menciona la instrumentación utilizada y se plantea el procedimiento experimental.

En el capítulo 6 se discute sobre la síntesis y caracterización de los complejos ciclometalados de rutenio(II) sintetizados en este trabajo, mientras que finalmente en el capítulo 7 se plantean las conclusiones y las perspectivas del trabajo.

1. Introducción

Los complejos ciclometalados de rutenio tienen aplicaciones en diversas áreas, como la catálisis homogénea y la bioelectrocatalisis [1,2]. Recientemente, se han utilizado complejos ciclometalados de rutenio en el campo de la química bioinorgánica como compuestos anticancerígenos [3], además en el área de materiales se ha documentado la presencia de estos complejos en la polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP) [4].

En nuestro grupo de trabajo se ha encontrado que los complejos ciclometalados de osmio y rutenio presentan una elevada actividad en la transferencia asistida de electrones con oxido-reductasas [5,6], como la peroxidasa de rábano, la alcohol deshidrogenasa, la glucosa oxidasa, entre otras, lo que permite el desarrollo de sensores amperométricos altamente sensibles.

La química de compuestos de rutenio con nitrilos como ligantes no es nueva. En 1999, Pfeffer y colaboradores obtuvieron una serie de complejos por medio de una activación intramolecular directa del enlace C-H en ligantes nitrogenados [7]. De igual forma en nuestro grupo de investigación se sintetizaron nuevos compuestos ciclometalados de rutenio(II) a partir de N,N-dimetilbencilaminas sustituidas, la síntesis se realizó usando dos tipos de nitrilos (acetonitrilo o pivalonitrilo) como disolventes y dímero de rutenio $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ en presencia de NaOH/KPF₆ [8]. Además es importante mencionar que en estudios previos se ha observado que algunos dinitrilos pueden formar complejos bimetálicos comportándose como ligantes bidentados o tipo puente [9,10].

El objetivo de este trabajo fue llevar a cabo la síntesis de nuevos complejos ciclometalados de rutenio(II) y estudiar su interacción y modo de coordinación con ligantes auxiliares potencialmente hemilábiles del tipo dinitrilo.

2. Antecedentes

2.1 Compuestos ciclometalados

Los complejos organometálicos son considerados como compuestos en los cuales un ión metálico está enlazado a un ligante por un enlace covalente M-C o por un enlace π con los electrones deslocalizados del ligante.

Se define como metalacicloa aquel ciclo en el cual uno de sus miembros es un metal, donde existe al menos un enlace sigma entre un átomo de carbono y el centro metálico, si además de esto existe un enlace átomo donador-metal (en general N, P, O, S), se forma un ciclo particularmente estable (Figura 1).

La reacción de ciclometalación fue descubierta en la década de 1960 [11]. Desde esa fecha ha crecido el interés por su estudio. En química organometálica es una reacción muy importante ya que en algunos casos involucra ligantes que contienen anillos aromáticos, sustituidos o no sustituidos, unidos a grupos con átomos donadores. También es conocida como reacción de *orto*-metalación [12] y posteriormente se le llamó reacción de ciclometalación, término introducido por Trofimenko [13].

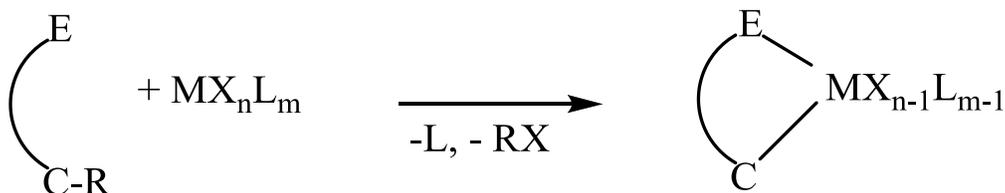


Figura 1. Reacción de ciclometalación, los átomos E, C y M forman un ciclo. E = N, O, P, S, As, Se, C = C (alquilo), C (arilo), C (alquenilo); R= H, C, O, Si.

Los metalaciclos más abundantes son aquellos que contienen nitrógeno o fósforo como átomos donadores, también existen los que contienen oxígeno o azufre o incluso existen complejos donde olefinas o ciclopentadienilos pueden ejercer la función donadora. Algunos de los iones metálicos que forman un mayor número de complejos son aquellos con una configuración d^6 (Mn(I), Fe(II), Ru(II), Os(II)) y d^8 (Co(I), Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II)). Existen diversas síntesis para obtener complejos ciclometalados, las más representativas son:

- a) Adición oxidativa: en esta síntesis el estado de oxidación del metal, el número de coordinación del metal y el número de electrones aumentan en dos unidades durante el proceso, por lo que el metal necesita tener al menos un sitio de coordinación vacante. [14].

En la adición oxidativa es común partir de un complejo de 16 electrones, llegando a uno de 18 electrones, o si se parte de este último se genera durante la reacción un sitio de coordinación vacante debido a la pérdida de un ligante. En la adición oxidativa se forma un intermediario hidruro que puede o no ser estable y que en algunos casos continua con una eliminación reductora.

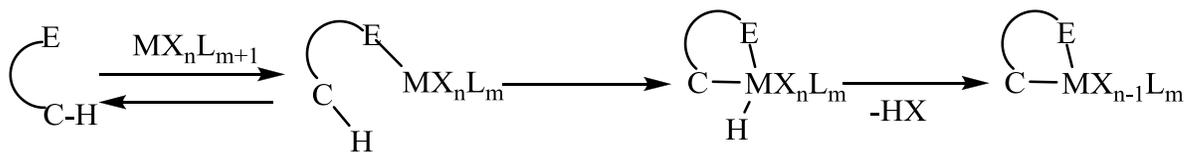


Figura 2. Mecanismo de ciclometalación por adición oxidativa.

- b) Transmetalación: consiste en la activación de un enlace RC-M', y la transferencia de su grupo alquilo a otro metal, tal como un metal de transición, usualmente $M' = Li, Mg, Sn, B, Ag, Au, Zn$ y Hg [15]. Los compuestos organomercurados son muy utilizados para llevar a cabo estas reacciones. En la figura 3 se muestra un ejemplo de transmetalación, donde

se intercambia mercurio por rutenio, formando el complejo ciclometalado $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})\text{Cl}]$ [7].

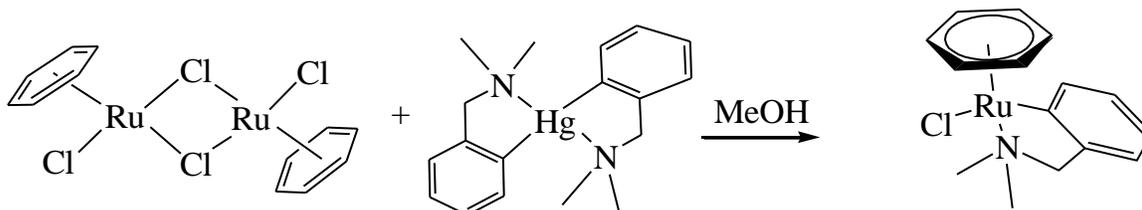


Figura 3. Ejemplo de transmetalación.

C) Activación electrofílica: Se observa generalmente en metales de transición pobres en densidad electrónica (figura 4). Un ejemplo es la activación electrofílica aromática, en donde existe la coordinación del anillo aromático hacia el metal a través de un grupo electrodonador, formando un intermediario con carga positiva dentro del anillo. Posteriormente la pérdida de un hidrógeno restablece la aromaticidad del anillo, formando así el metalaciclo [16]. Otra forma de la activación electrofílica consiste en un estado de transición a cuatro centros, donde un hidrógeno forma un enlace agóstico con el centro metálico para estabilizar el complejo. El proceso finaliza cuando se forman los enlaces metal-carbono e hidrógeno-X, donde X es un ligante auxiliar, y la ruptura simultánea de los enlaces C-H y M-X. Ambos mecanismos se presentan en la figura 4, la ruta de $a \rightarrow b$ es la usual para un mecanismo de activación electrofílica aromática. La ruta $a \rightarrow c$ es el mecanismo para la activación por estabilización del enlace agóstico.

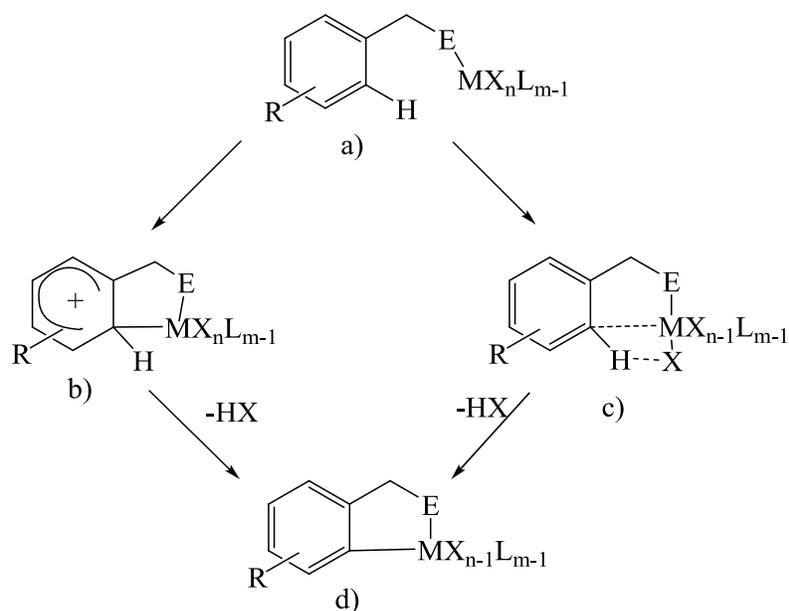


Figura 4. Mecanismo vía activación electrofílica aromática.

Existen ciertos factores que afectan directamente la formación del complejo ciclometalado, estos son: el átomo donador del ligante, la naturaleza del metal, la estructura del ligante y el impedimento estérico y efecto electrónico que podrían ejercer los sustituyentes presentes.

Para iones metálicos como $Fe(II)$, $Ru(II)$, y $Os(II)$, átomos donadores como los provenientes de aminas, fosfinas o alcóxidos (N, P, O) tienen una fuerza coordinante mayor a ligantes como los alcoholes y los tioles lo que los convierte en donadores más fuertes [17].

Al tener coordinado el ligante por el átomo donador se altera la densidad electrónica del metal de manera significativa, de esta manera la formación del enlace C-M depende de la naturaleza electrofílica del metal, de una estructura del ligante favorable para la quelación y la activación del enlace C-H, así como factores estéricos y electrónicos de los sustituyentes del ligante involucrado [16].

La síntesis de rutenociclos ha sido ampliamente estudiada. Pfeffer y su equipo de trabajo estudiaron el proceso por medio de reacciones de transmetalación y de activación electrofílica a partir del dímero de rutenio $[Ru(\eta^6-C_6H_6)Cl_2]_2$ y derivados

de zinc o mercurio de N,N-dimetilbencilaminas y otros ligandos nitrogenados como la benzoquinolina. Como resultado se obtuvieron los correspondientes rutenociclos [18,7][figura 5].

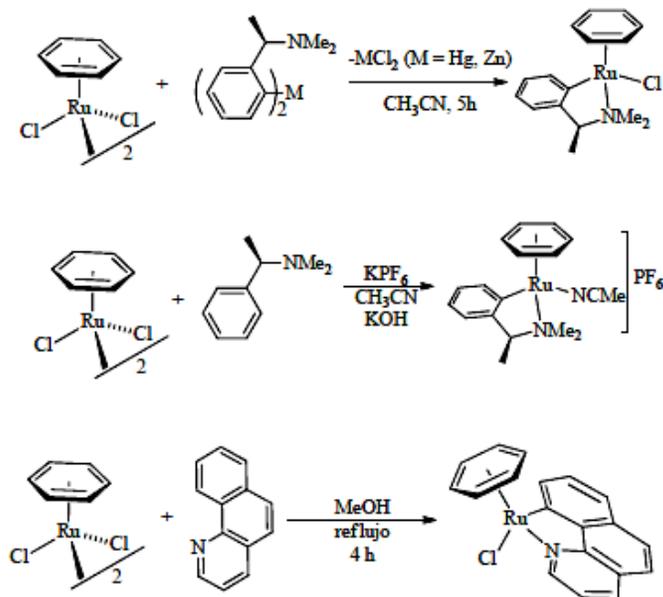


Figura 5. Formación de complejos ciclometalados de rutenio(II) a partir de transmetalación (arriba) y por activación directa (centro y abajo).

Los rutenociclos han atraído mucha atención por sus numerosas aplicaciones, en catálisis homogénea (formación de enlaces C-C, hidrogenación,...), química bioinorgánica (biosensores, agentes antitumorales) y la química de los materiales, entre otros [19]. Dentro de nuestro grupo de investigación se ha trabajado desde hace varios años en la síntesis y caracterización de complejos ciclometalados de rutenio, así como sus aplicaciones como catalizadores (principalmente en polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP)) [20].

Además, se ha demostrado que los complejos de rutenio en estados de oxidación +2 y +3 son especialmente activos para intercambiar electrones con oxidorreductasas [8, 21-24].

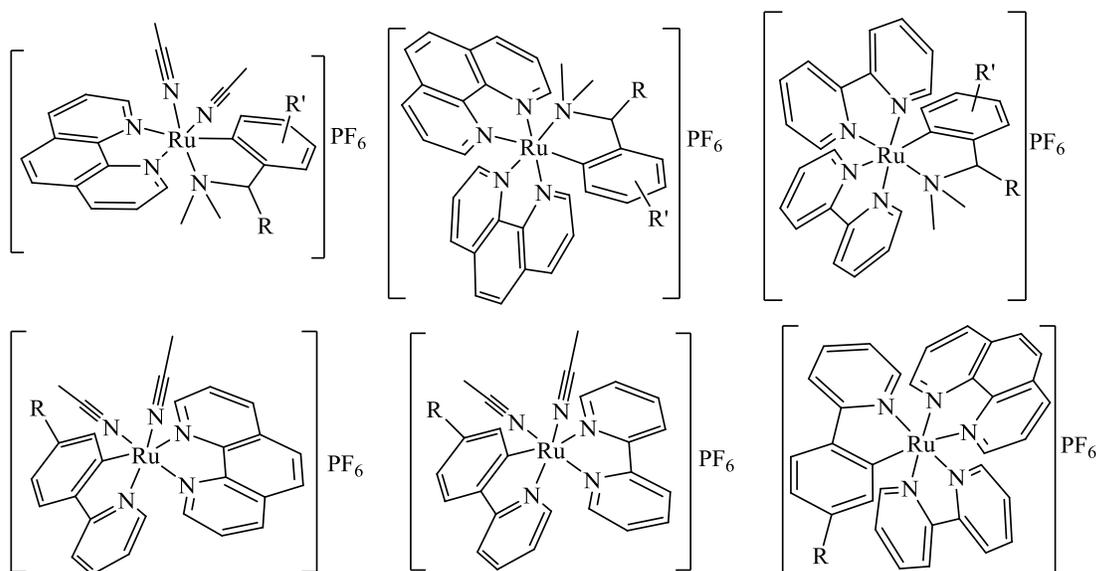


Figura 6. Algunos complejos ciclometalados de rutenio sintetizados en el laboratorio

La síntesis de estos compuestos estuvo enfocada en el desarrollo de biosensores de tipo amperométrico y se estudió el comportamiento de varias enzimas en presencia de los metalociclos como mediadores. Se evaluaron de forma sistemática las constantes de velocidad de intercambio de electrones entre los complejos y las enzimas. Para calcular dichas constantes de velocidad, se utilizaron varias técnicas, principalmente espectrofotometría Uv-Vis y voltamperometría cíclica. Así, se determinó que complejos de rutenio en estado de oxidación 2+ pueden reducir las formas oxidadas de la peroxidasa de rábano (HRP), con constantes de velocidad del orden de $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Los mismos complejos en estado de oxidación +3 pueden a su vez oxidar los sitios activos de otras enzimas con constantes de velocidad muy altas (del orden de $10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la GO por ejemplo).

2.2 Complejos con ligantes del tipo nitrilo

Desde hace algunos años se conocen los compuestos de rutenio con nitrilos como ligantes (por ejemplo el acetonitrilo), Pfeffer y colaboradores obtuvieron una serie de complejos a partir de una activación intramolecular directa del enlace C-H de ligantes nitrogenados como la 8-metilquinolina, 2-fenilpiridina y 2-bencilpiridina (figura 7), utilizando como precursor el dímero de rutenio $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ [7].

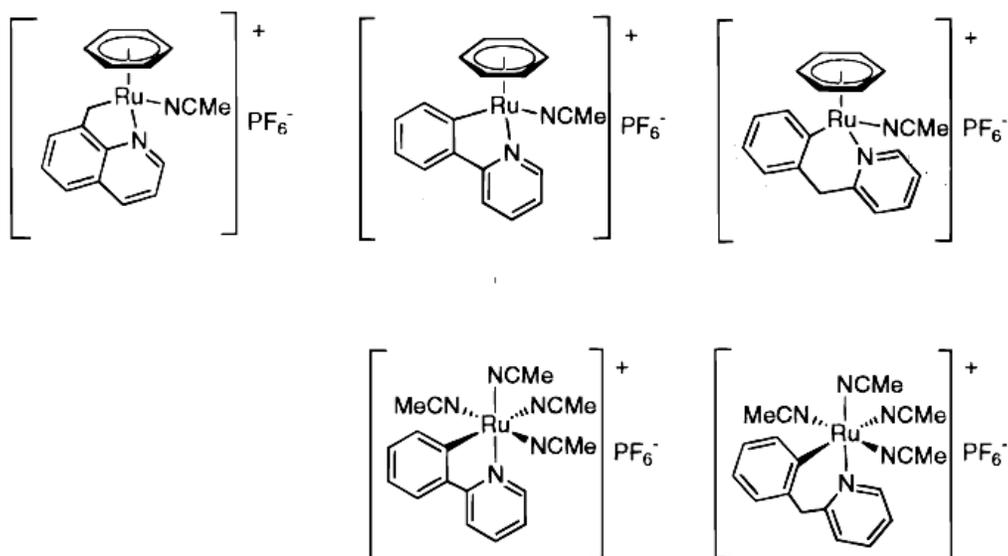


Figura 7. Familia de rutenociclos sintetizados por Pfeffer y colaboradores.

Los resultados de este trabajo son interesantes ya que permiten preparar compuestos ciclometalados de rutenio por activación directa C-H. De esta forma una unidad C-H alifática se activa y la ciclорutenación de los grupos arilo orto-sustituidos se alcanza con buenos rendimientos.

En 2004 se sintetizaron nuevos compuestos ciclometalados derivados de N,N-dimetilbencilaminas sustituidas. Los complejos fueron sintetizados a partir del dímero de rutenio en presencia de NaOH/KPF₆ utilizando acetonitrilo o pivalonitrilo

como disolventes [8]. Esto condujo a la formación de los correspondientes rutenociclos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{HR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{-o-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{RCN})]\text{PF}_6$ [R = Me o CMe₃], con rendimientos de buenos a moderados, la reacción de estos complejos con 2,2'-bipiridina (bpy) en acetonitrilo o pivalonitrilo, a temperatura ambiente favoreció la ruptura del enlace η^6 del benceno formando los complejos:

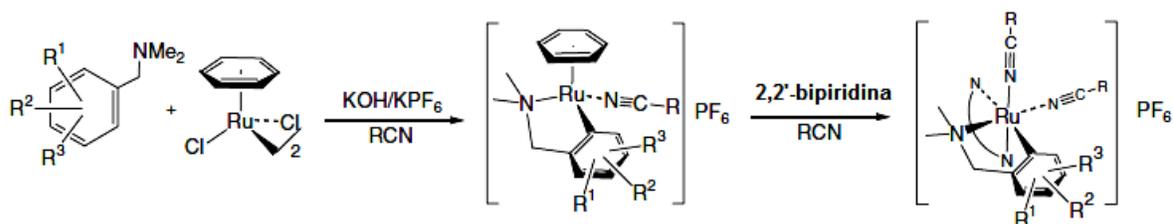
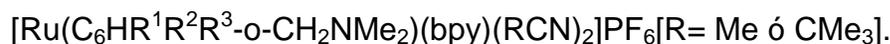


Figura 8. Ruta sintética utilizada en los compuestos con acetonitrilo y pivalonitrilo

En estos complejos los dos ligantes *cis*-nitrilo en la esfera de coordinación de los complejos, abren posibilidades para futuras modificaciones. A partir de su estudio electroquímico se determinó que estos complejos son bastante sensibles a los sustituyentes en el anillo aromático del ligante ciclometalado, variando su potencial redox en un intervalo de 400 mV. Además los potenciales bioelectroquímicos reportados para estos complejos muestran que estos son capaces de reoxidar fácilmente el sitio activo de enzimas como la glucosa deshidrogenasa (GDH) [8].

2.3 Complejos con ligantes del tipo dinitrilo

Los dinitrilos tienen varias posibilidades de enlace en los complejos metálicos, éstas incluyen la formación de un quelato (coordinación bidentada) un enlace a través de los electrones π del nitrilo o actuar como un ligante puente entre núcleos metálicos, los dinitrilos son conocidos por exhibir estos tres tipos de enlace (figura 9) [25-27]. En el caso de dinitrilos alifáticos como el adiponitrilo (1-4-dicianobutano) la quelación es inexistente, debido a los estrictos requerimientos estéricos involucrados en la flexión alrededor de la cadena de carbono con la disposición lineal de los tres átomos terminales, haciendo el par σ del nitrógeno inaccesible a la formación de un segundo enlace.

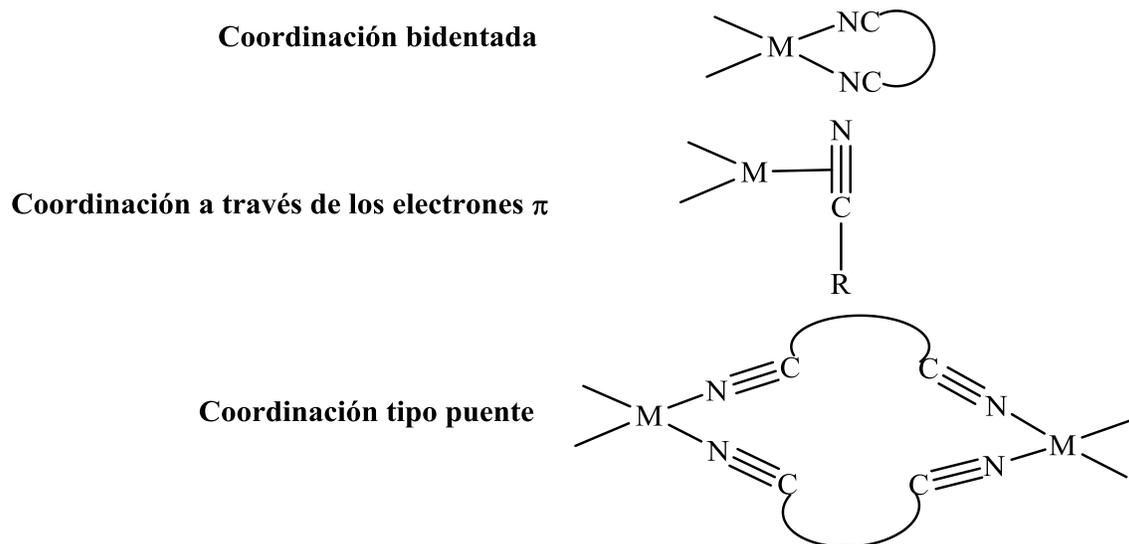


Figura 9. Posibilidades formas de coordinación de los ligantes dinitrilo

En la década de 1970 se comenzó a sintetizar complejos con dinitrilos alifáticos, ejemplo de ello son los complejos de cobalto con adiponitrilo (AN), sintetizados por Greene y colaboradores [28]. Ellos fueron capaces de sintetizar compuestos con los aniones halogenuro y perclorato. La espectroscopía infrarroja aportó evidencia de una coordinación a través del par de electrones libre del nitrógeno en el grupo nitrilo e indicó un modo de enlace puente por parte de los ligantes adiponitrilo (Figura 10).

Los espectros de infrarrojo en la región donde se observan los grupos dinitrilo (ν_{CN} se encuentra en $2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$) son muy útiles en la determinación del tipo de enlace al metal. Ha sido demostrado que los nitrilos actúan de forma similar a los acetilenos, los cuales muestran una disminución en la frecuencia de estiramiento $\text{C}\equiv\text{C}$ de $50\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ cuando la coordinación es a través del sistema π . Por ejemplo se ha mostrado que la frecuencia de estiramiento $\text{C}\equiv\text{N}$ en el succinonitrilo decrece alrededor de $185\text{-}230\text{ cm}^{-1}$ en una serie de complejos de manganeso y renio donde el enlace es a través del sistema π [26]. Por otra parte cuando los nitrilos se coordinan a través del átomo de nitrógeno se observa un incremento en la vibración $\text{C}\equiv\text{N}$ con respecto al nitrilo libre, esto es debido a un incremento en la polaridad del enlace $\text{N}\equiv\text{C}$ cuando se coordina al centro metálico: $\text{M}-\text{N}^{\delta+}\equiv\text{C}^{\delta-}-\text{R}$, fortaleciendo el carácter iónico del enlace, lo cual provoca que este se vuelva más fuerte y por ende más corto, se ha demostrado que en una amplia variedad de compuestos de este tipo existe un incremento de $30\text{-}110\text{ cm}^{-1}$ [29].

Los complejos de cobalto(II) con adiponitrilo sintetizados por Greene, mostraron un incremento en la vibración $\text{C}\equiv\text{N}$ en el intervalo de $37\text{-}57\text{ cm}^{-1}$ (la vibración $\text{C}\equiv\text{N}$ del adiponitrilo en estado líquido se encuentra en 2246 cm^{-1}). Esta evidencia indica que los complejos se encuentran enlazados a través del par libre del nitrógeno excluyendo la posibilidad de una quelación por parte del ligante. Estas evidencias, más otras importantes como el uso de la conductividad eléctrica permiten concluir que los dinitrilos están coordinados en forma de puente entre los iones cobalto. Similares enlaces en forma de puente para complejos con adiponitrilo han sido encontrados para compuestos con nitrato de cobre [25, 30].

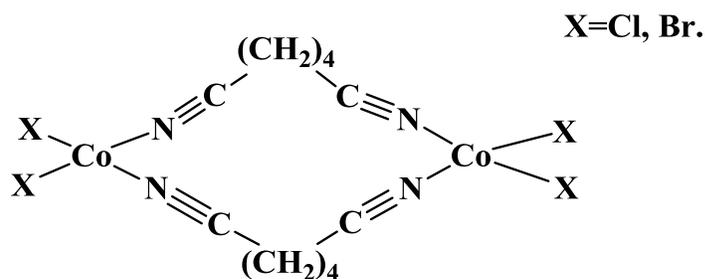


Figura 10. Estructura de algunos complejos bimetálicos de cobalto sintetizados por Greene.

Además de estos complejos de cobalto en los años setenta se sintetizaron complejos de halogenuros de niobio(V) y tantalio(V) con la serie de dinitrilos: malononitrilo, succinonitrilo, glutaronitrilo y adiponitrilo llegando a las mismas conclusiones [31, 32].

En años recientes Csók y colaboradores reportan complejos homobimetálicos y heterometálicos de rutenio y hierro, a partir de 1,3-dicianobenceno [33]. En este trabajo también se logró aislar el complejo monometálico de rutenio (figura 11A). Otro ejemplo de compuestos bimetalicos son los complejos de hierro obtenidos a partir de 1,4-dicianobenceno en 2011 (figura 11B) [34]. También es importante señalar que se han reportado ejemplos de coordinación hapto-2 hacia un átomo de rutenio del tipo $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{L}]^{2+}$ donde L es un ligante dinitrilo bidentado (figura 12) [9].

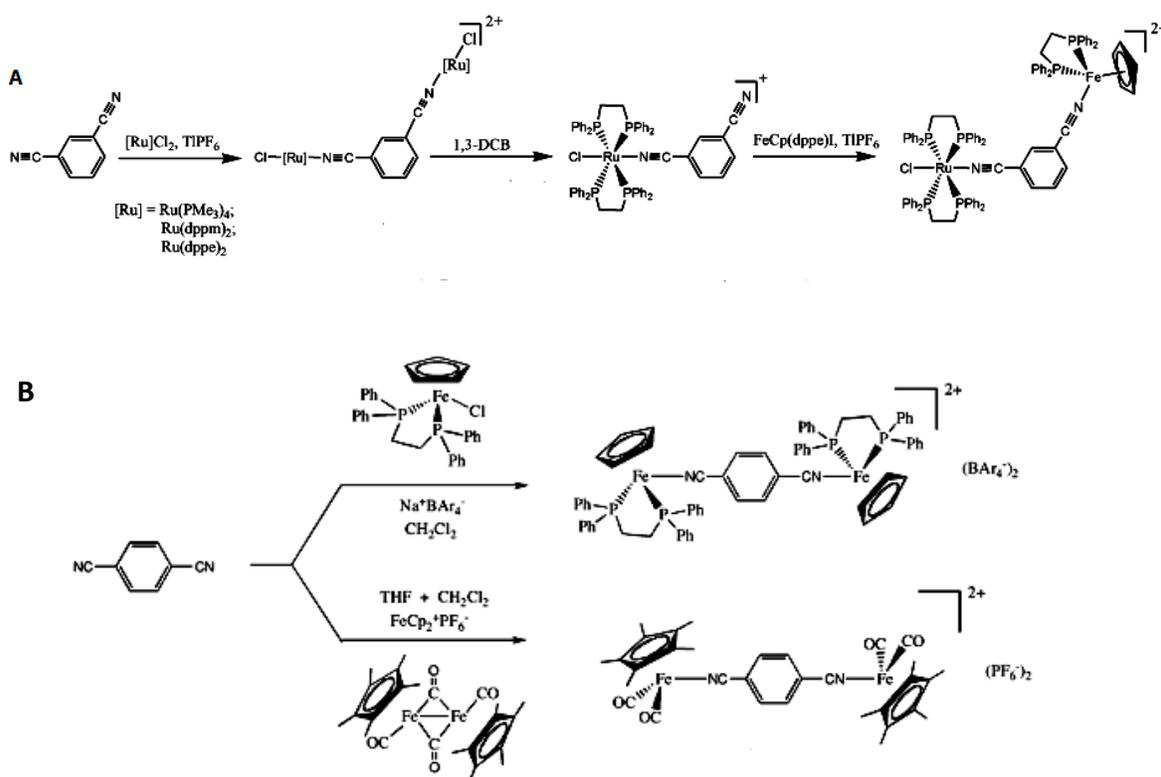


Figura 11. A. Complejos diméricos con 1,3-dicianobenceno. B. Complejos de hierro diméricos con 1,4-dicianobenceno [33.34].

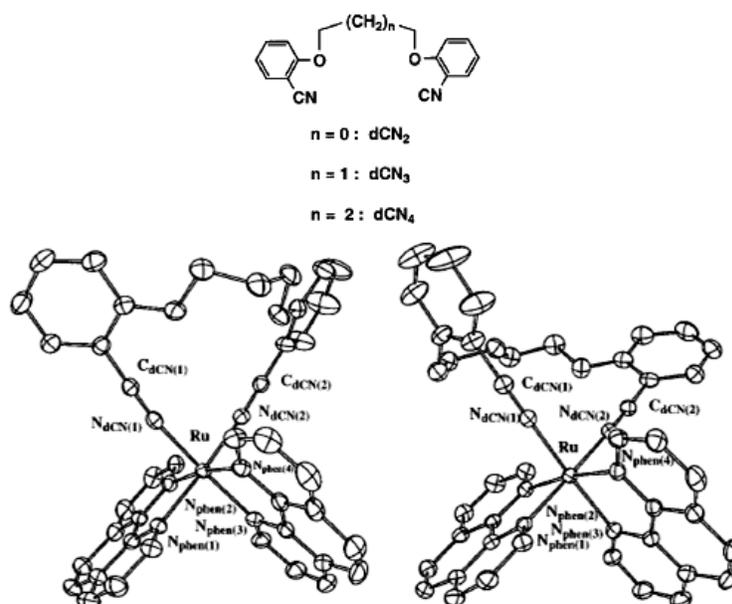


Figura 12. Figuras ORTEP de los complejos bidentados tipo $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{L}]^{2+}$, $\text{L} = \text{dCN}_3$ y dCN_4 .

Otros complejos bimetalicos de rutenio son los compuestos sintetizados por Bruce y colaboradores en 2004 [10]. Utilizaron como ligante el dinitrilo alifatico $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ (malononitrilo), partiendo de $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ y NH_4PF_6 en metanol prepararon el complejo $[\text{Ru}(\text{NCCH}_2\text{CN})(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$. La desprotonación de este producto con terbutóxido de potasio dio como resultado el compuesto neutro $[\text{Ru}(\text{NCCHCN})(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$, el cual reacciona en cantidades equimolares con $[\text{Ru}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\text{PF}_6$ en reflujo de THF para dar el compuesto binuclear $\{[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2(\mu\text{-NCCHCN})\}\text{PF}_6$ (figura 13).

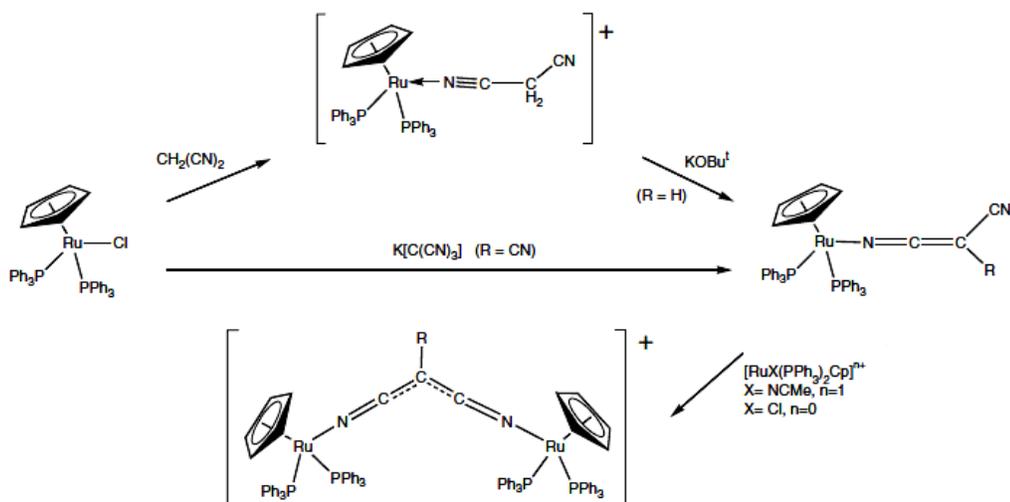


Figura 13. Complejos binucleares con el ligante malononitrilo.

2.4 Aplicaciones de los complejos con nitrilos

Se considera un ligante lábil cuando el enlace entre el ligante y el metal se puede romper fácilmente, siendo este definitivamente sustituido por otro ligante ó grupo donador. La hemilabilidad por su parte se refiere a ligantes polidentados los cuales tienen al menos dos grupos donadores con propiedades diferentes en reacciones de sustitución frente a un centro metálico (uno lábil y otro inerte). Estos ligantes forman complejos donde un grupo donador es fácilmente desplazado del centro metálico mientras que el otro permanece fuertemente enlazado (figura 14). Esto es muy importante cuando se trata de posibles aplicaciones para complejos con ligantes lábiles y hemilábiles, ya que estos incrementan la reactividad de un catalizador comparándolos con ligantes que no poseen estas características [35].

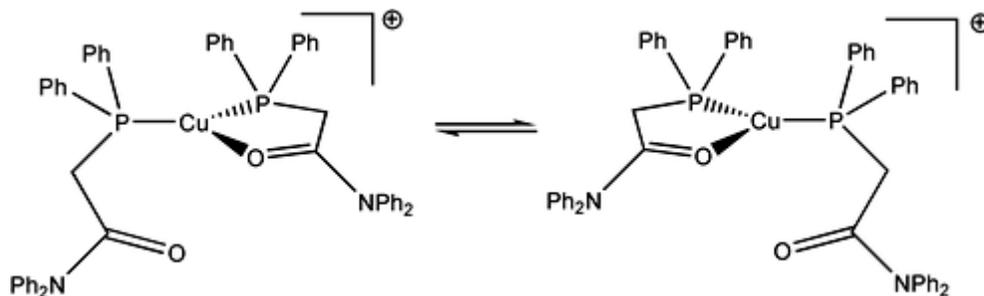


Figura 14. Ejemplo de un ligante con comportamiento hemilábil [36].

Los complejos de rutenio(II) con ligantes lábiles han sido probados como catalizadores en polimerización viviente. Un ejemplo de ello es el complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$, en el cual la presencia de ligantes acetonitrilo lábiles permitió su uso en catálisis ATRP [37], permitiendo la polimerización de diferentes monómeros como el metacrilato de metilo y el estireno.

A partir del éxito obtenido en polimerización viviente con este complejo, en 2012 se probó un sistema catalítico fotoactivado basado nuevamente en complejos ciclometalados de rutenio(II) con ligantes bidentados, los cuales como se había

visto en el trabajo anterior están fuertemente coordinados (fenilpiridina, bipyridina, fenantrolina) y utilizando una vez más ligantes acetonitrilo como ligantes lábiles (figura 15). Estos complejos se usaron en la polimerización de tres monómeros: metacrilato de metilo (MMA), estireno (St) y acrilato de n-butilo, produciendo altas conversiones bajo irradiación de luz visible. Cabe destacar que el proceso de polimerización fue fotorresponsivo ya que éste inicio bajo la irradiación e inmediatamente paró cuando la luz fue apagada (figura 15) [38].

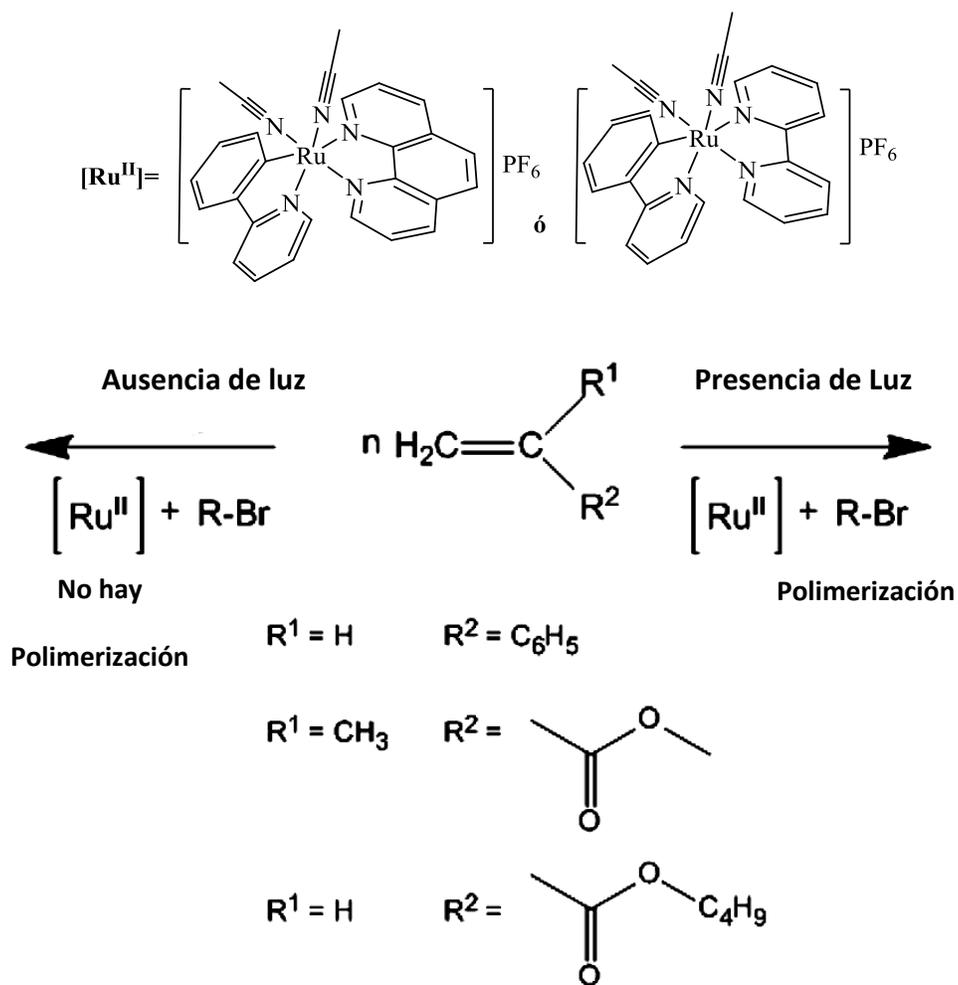


Figura 15. Complejos de rutenio utilizados en catálisis ATRP (arriba). Proceso de polimerización fotorresponsivo (abajo).

La caracterización por resonancia magnética de protón (^1H RMN) y estudios electroquímicos sugirieron un mecanismo donde se forma una especie a 18 electrones, la especie $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})(\text{MeCN})(\text{acetona})]^+$, a través de un intermediario a 16 electrones y de número de coordinación cinco $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})(\text{MeCN})]^+$ el cual se cree es un intermediario crucial del proceso general ATRP (figura 16).

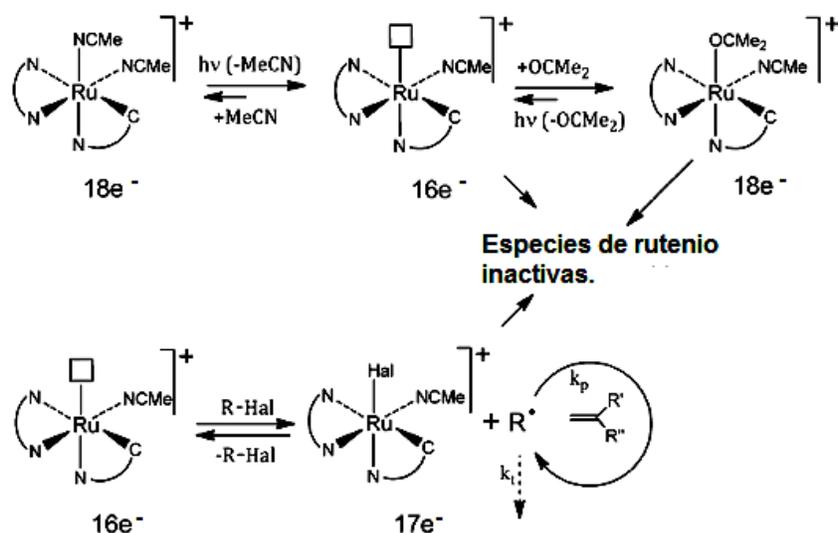


Figura 16. Mecanismo general de polimerización ATRP catalizado por complejos ciclometalados de rutenio(II) [38].

Como se ha visto en este capítulo, la síntesis de compuestos de rutenio con ligantes dinitrilo no es nueva. Sin embargo a excepción de los compuestos binucleares preparados por Bruce [10], no se han encontrado ejemplos de rutenaciclos con ligantes dinitrilo alifáticos, es por esta razón que se decidió trabajar con ellos en el presente estudio.

3. Objetivos del trabajo

Objetivo general:

Proponer y llevar a cabo rutas de síntesis para la obtención de nuevos complejos ciclometalados de rutenio (II) con ligantes dinitrilo.

Objetivos particulares:

1. Sintetizar rutenaciclos con los ligantes 1,4-dicianobutano, 1,3-dicianopropano y 1,2-dicianoetano, así como caracterizar los complejos obtenidos mediante distintas técnicas espectroscópicas
2. Estudiar la interacción de estos rutenaciclos con ligantes como la 1,10-fenantrolina y el monóxido de carbono (CO) con el fin de hallar evidencia de la posible labilidad de los dinitrilos utilizados.
3. Determinar el comportamiento electroquímico que presentan los nuevos compuestos de rutenio, obtener su correspondiente potencial redox y el grado de reversibilidad que presentan sus formas oxidada y reducida.

4. Instrumentación

4.1 Material y técnicas utilizadas

Las reacciones se realizaron bajo atmósfera inerte de nitrógeno y empleando las técnicas de Schlenk [39].

4.2 Equipo.

Para la caracterización de los productos se utilizaron diferentes técnicas espectroscópicas. La resonancia magnética nuclear (RMN) se llevó a cabo en un equipo JEOL GX 300 (300.5296 MHz para ^1H y 75.5682 MHz para ^{13}C). Las muestras fueron disueltas en CD_3CN , usando como referencia el mismo disolvente deuterado; las unidades de desplazamiento se dan en ppm y las constantes de acoplamiento (J) en Hz. La espectrometría de masas (EM) se realizó en un equipo JEOL de alta resolución modelo JMS-SX102A mediante la técnica de ionización FAB^+ (bombardeo rápido de átomo en forma de ion positivo), utilizando una matriz de alcohol *m*-nitrobencílico. La espectroscopía en el infrarrojo se llevó a cabo en un equipo BrukerAlpha-p ATR. Los estudios de conductividad se llevaron a cabo en un conductímetro HANNA 991300. Los estudios electroquímicos se realizaron en un galvanostatopotenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT12; el electrodo auxiliar fue de platino, el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl saturado y el electrodo de trabajo fue de carbón vítreo, todos los estudios anteriores se realizaron en el Instituto de Química en Ciudad Universitaria. Los análisis elementales se llevaron a cabo en un equipo Exeter Analytic INC. (EAI), modelo CE-440 Elemental analyzer en el Centro conjunto de investigación en Química sustentable en la UAEM, Toluca, Estado de México.

4.3 Disolventes y Reactivos

Disolventes

Los disolventes utilizados fueron destilados y secados con su respectivo agente secante.

Para el diclorometano se armó un sistema de destilación, se purgó el sistema por triplicado utilizando la línea doble de vacío gas inerte y con un flujo de N₂, se agregaron al matraz bola 5 g de P₂O₅, se agregó 1 L de diclorometano y se calentó a reflujo. El disolvente seco se acumuló en el recipiente conectado al refrigerante y se colectó abriendo la llave con flujo de N₂, después se almacenó en un tubo de Schlenk. Para el metanol se utilizó magnesio y un cristal de yodo para obtener el disolvente libre de humedad. Todo el procedimiento se realizó bajo atmósfera inerte [40].

El acetonitrilo HPLC, el tolueno HPLC y el dietiléter anhidro (bajo atmósfera de N₂) se compraron a AldrichChemicalCompany y se emplearon tal y como se recibieron.

Reactivos

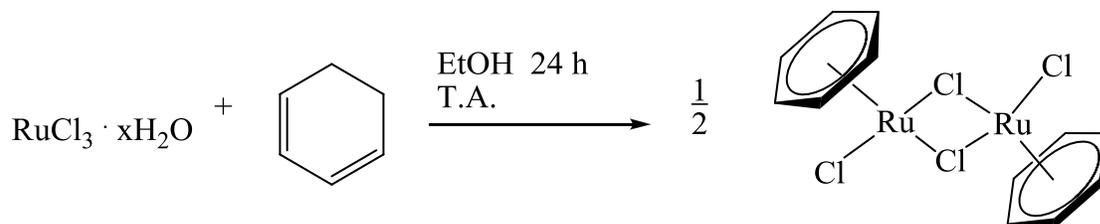
Los reactivos: 2-fenilpiridina, hexafluorofosfato de potasio, 1,3-ciclohexadieno, hidróxido de sodio, 1,4-dicianobutano, 1,3-dicianopropano y 1,2-dicianoetano fueron adquiridos en AldrichChemicalCompany.

El tricloruro de rutenio se compró a PressureChemicalCompany.

5. Sección experimental

5.1 Síntesis de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$

La síntesis del dímero $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$, fue realizada de acuerdo a lo informado en la literatura [41], partiendo de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y ciclohexadieno en medio etanólico a temperatura ambiente.

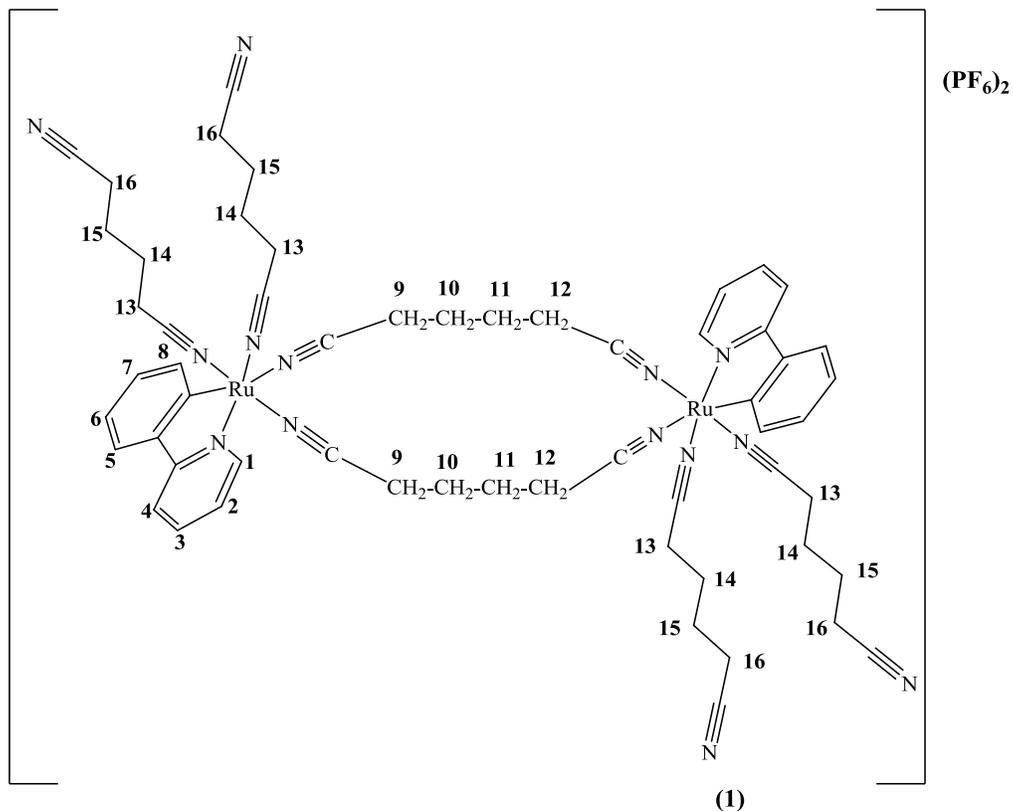
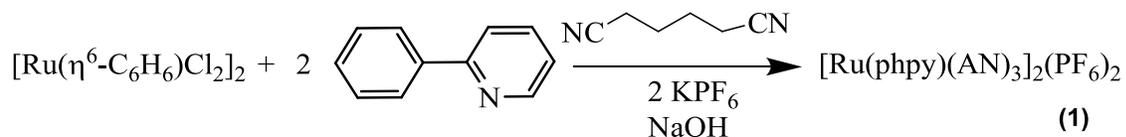


En un matraz bola se disuelven 4.69 g (19.0 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 100.0 ml de etanol absoluto, se agregan 17 ml (128.0 mmol) de 1,3-ciclohexadieno y se calienta a temperatura ambiente por 24 horas. Pasado el tiempo se enfría a temperatura ambiente. El producto comienza a sedimentarse para formar un sólido café, una vez que todo precipita, éste es filtrado y se obtiene como un sólido amorfo, el cual se lava con 40 ml de dietiléter y se seca al vacío. Se obtuvieron 4.00 g de un sólido color rojo, con un rendimiento del 77 %. La caracterización fue conforme a lo reportado[41].

5.2 Síntesis de los compuestos con dinitrilos

5.2.1 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{AN})_3]_2(\text{PF}_6)_2$ (1)

La síntesis de este complejo se realizó utilizando el adiponitrilo (AN) como disolvente:

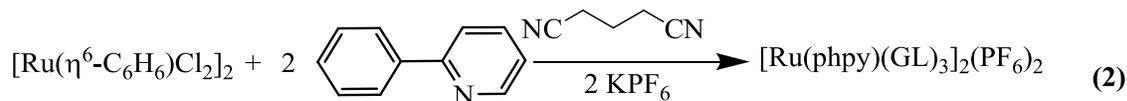


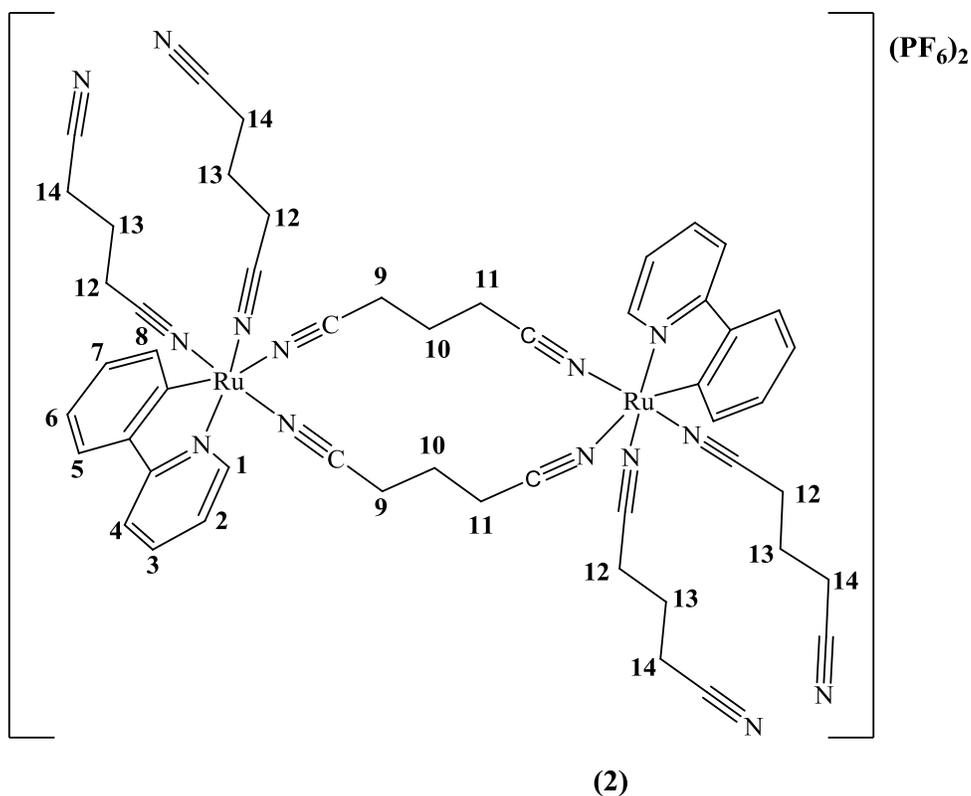
En un tubo de Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se coloca una mezcla con 0.200 g (0.392 mmol) de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$, 0.144 g (0.784 mmol) de KPF_6 , 0.031 g (0.784 mmol) de NaOH y 0.111 ml (0.784 mmol) de 2-fenilpiridina en 2 ml de adiponitrilo. Se calienta en un baño de aceite a 70°C durante 24 horas. Al finalizar

el tiempo se observa una disolución café-amarillenta. Se filtra con papel filtro para eliminar los sólidos remanentes, el filtrado posteriormente se purifica por cromatografía en columna empacada con alúmina neutra (1.5 cm de diámetro, 20 cm de altura), se extrae el exceso de dinitrilo con 40 ml de tolueno y se utiliza como eluyente una mezcla diclorometano-acetonitrilo 80-20%. Se recupera una fracción amarilla. Esta se evapora a sequedad con la bomba de vacío para obtener 0.447 g de un sólido amarillo, con un rendimiento del 78%. RMN¹H (300 MHz CD₃CN): 8.97 (d, 1H, ³J= 6.0, H1); 7.99 (d, 1H, J= 9.0, H8); 7.92 (d, 1H, J= 6.0, H4), 7.82-7.75 (d+t, 2H, H5+H3); 7.22 (t, 1H, ³J=6, H2); 7.15 (t, 1H, ³J=7.05, H7); 6.99 (t, 1H, ³J= 6.0, H6); 2.99 (t, 2H, ³J= 6.0, H9); 2.57 (t, 2H, ³J= 6.0, H12); 2.45 (t, 4H, ³J= 6.0, H13); 2.24 (t, 4H, ³J= 6.0, H16); 1.98 - 1.91 (m, 4H, H10 + H11); 1.51 - 1.41 (m, 4H, H14); 1.38-1.29 (m, 4H, H15). ¹³C RMN (300 MHz CD₃CN): 152.07 (C1); 137.60 (C8); 135.94 (C5); 127.38 (C7); 125.15 (CN); 123.13 (CN); 122.92 (C3); 120.98 (C2); 120.43 (C6); 119.59 (CN); 119.29 (CN); 117.51 (C4); 24.31 (C10); 23.99 (C11); 23.87 (C14); 23.14 (C15); 17.87 (C9); 17.29 (C13); 15.68 (C12), 15.45 (C16). I.R. (ATR) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2259 (ν CN), 827 (ν PF₆). EM [FAB⁺, m/z]: 579 [M + H]²⁺, 471 [M + H - 2AN]²⁺, 363 [M + H - 4AN]²⁺, 255 [M + H - 6AN]²⁺. AE calculado para C₅₈H₆₄N₁₄P₂F₁₂Ru₂: C 48.06, H 4.45, N 13.53. Encontrado: C 47.60, H 4.46, N 12.87. CE ($\mu\text{s}/\text{cm}$): 220.

5.2.2 Síntesis del compuesto [Ru(phpy)(GL)₃]₂(PF₆)₂(2)

La síntesis de este complejo se realizó utilizando el glutaronitrilo (GL) como disolvente:



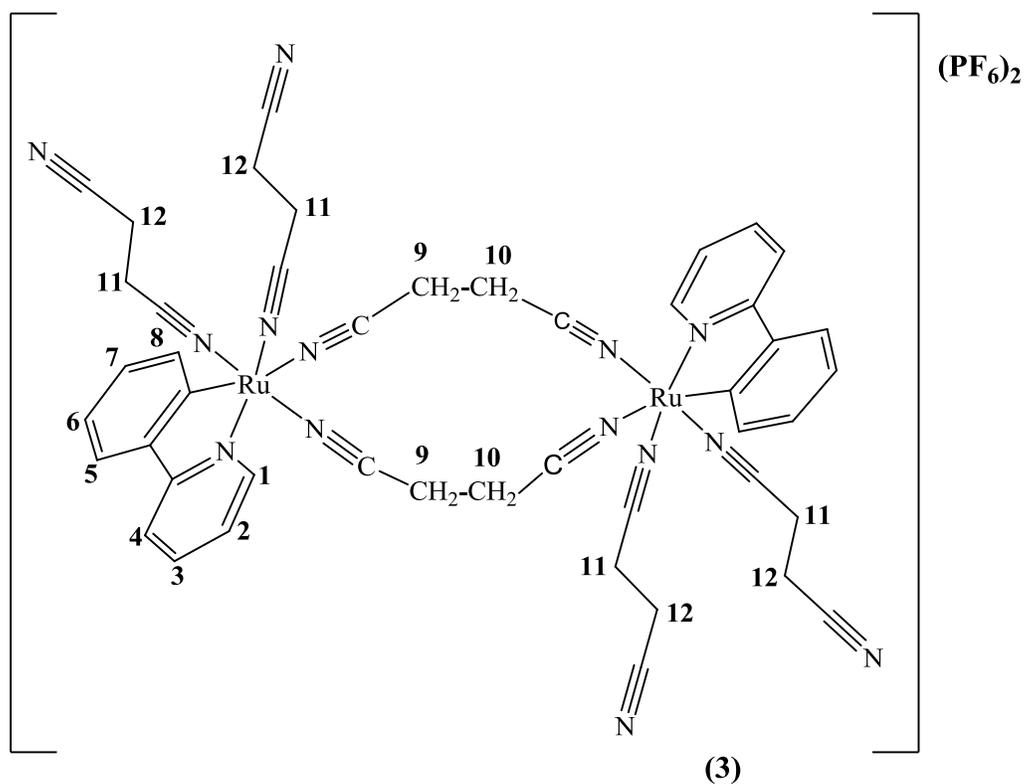
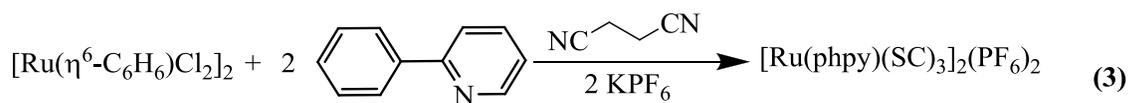


En un tubo de Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se coloca una mezcla con 0.100 g (0.192 mmol) de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$, 0.070 g (0.384 mmol) de KPF_6 , 0.015 g (0.384 mmol) de NaOH y 0.054 ml (0.384 mmol) de 2-fenilpiridina en 2 ml de glutaronitrilo. Se calienta en un baño de aceite a 70 °C durante 4 horas. Al finalizar el tiempo se observa una disolución de color violeta. Se filtra con papel filtro para eliminar los sólidos remanentes, el filtrado posteriormente se purifica por cromatografía en columna empacada con alúmina neutra (1.5 cm de diámetro, 20 cm de altura), se extrae el exceso de dinitrilo con 40 ml. de tolueno y se utiliza como eluyente la mezcla diclorometano-acetonitrilo 80-20%. Se recupera una fracción amarilla. Esta se evapora a sequedad con la bomba de vacío para obtener 0.111 g de un sólido amarillo, con un rendimiento del 42%. RMN^1H (300 MHz CD_3CN): 8.83 (d, 1H $^3J = 5.1$, H1); 7.87 (d, 1H $^3J = 6.0$, H8); 7.79 (d, 1H, $^3J = 7.8$, H4), 7.7-7.62 (m, 2H, H5+H3); 7.09 (td, 1H, $^3J = 6.0$, $^4J = 1.3$, H2); 7.02 (td, 1H, $^3J = 7.2$, $^4J = 1.2$, H7); 6.88 (td, 1H $^3J = 7.5$, $^4J = 1.2$, H6); 2.94 (t, 2H, $^3J = 7.05$, H9); 2.55 (t, 2H, $^3J = 7.05$, H11); 2.40 (t, 4H, $^3J = 6.45$, H12); 2.08-1.97 (m, 6H, H10+H14),

1,56 (q, 4H, $^3J=7.05$, H13). ^{13}C RMN (300 MHz CD_3CN): 152.99 (C1); 138.49 (C8); 136.87 (C5); 128.29 (C7); 125.09 (CN); 123.79 (C3); 123.07 (CN); 121.89 (C2); 121.44 (C6); 119.49 (CN); 119.11 (CN); 118.44 (C4); 22.25 (C10); 21.95 (C13); 18.58 (C9); 17.97 (C12); 16.47 (C11), 15.50 (C14). I.R. (ATR) ν (cm^{-1}): 2259 (ν CN), 827 (ν PF_6). EM [FAB $^+$, m/z]: 537 $[\text{M} + \text{H}]^{2+}$, 443 $[\text{M} + \text{H} - 2\text{GL}]^{2+}$, 349 $[\text{M} + \text{H} - 4\text{GL}]^{2+}$, 349 $[\text{M} + \text{H} - 6\text{GL}]^{2+}$. AE calculado para $\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{N}_{14}\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ru}_2$: C 45.75, H 3.84, N 14.36. Encontrado: C 46.67, H 4.06, N 14.11. CE ($\mu\text{s}/\text{cm}$): 225.

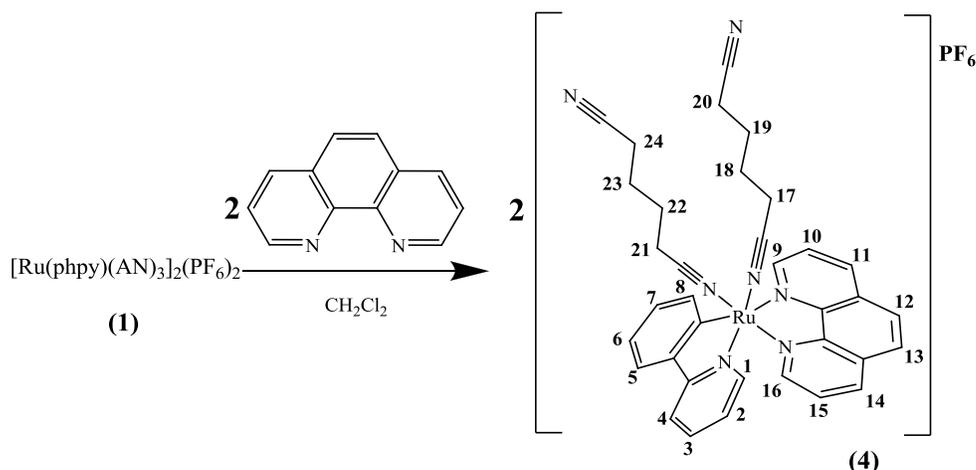
5.2.3 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{SC})_3]_2(\text{PF}_6)_2$ (3)

La síntesis de este complejo se realizó utilizando el succinonitrilo (SC) como disolvente:



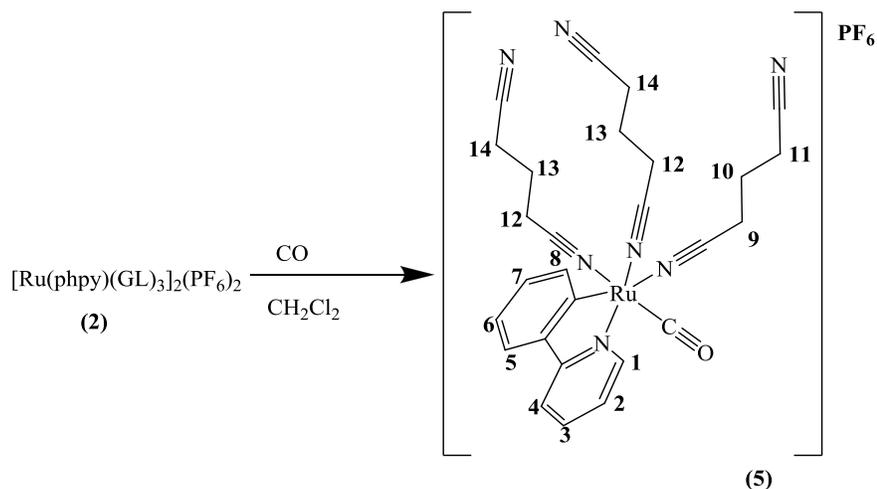
En un tubo de Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se coloca una mezcla con 0.100 g (0.192 mmol) de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$, 0.070 g (0.384 mmol) de KPF_6 , 0.015 g (0.384 mmol) de NaOH , 1.970 g (2.450 mmol) de succinonitrilo en exceso y 0.054 ml (0.384 mmol) de 2-fenilpiridina. Se calienta en un baño de aceite a 70 °C durante 18 horas, observando la fundición del succinonitrilo a los 50 °C. Al finalizar el tiempo se observa una disolución de color verde-amarillenta. Se filtra con papel filtro para eliminar el succinonitrilo remanente, posteriormente el filtrado se purifica por cromatografía en columna empacada con alúmina neutra (1.5 cm de diámetro, 20 cm de altura), se extrae el exceso de dinitrilo con 40 ml. de tolueno y se utiliza como eluyente la mezcla diclorometano-acetonitrilo 80-20%. Se recupera una fracción amarilla. Esta se evapora a sequedad con la bomba de vacío para obtener 0.139 g de un sólido amarillo, con un rendimiento del 55%. RMN^1H (300 MHz CD_3CN): 8.96 (d, 1H $^3J=5.7$, H1); 8.03 (dd, 1H $^3J=7.5$, $^4J=0.9$ H8); 7.92 (d, 1H, $^3J=7.8$, H4), 7.83-7.64 (m, 2H, H3+H5); 7.22 (td, 1H, $^3J=6.5$, $^4J=1.2$, H2); 7.13 (td, 1H, $^3J=7.2$, $^4J=1.2$, H7); 7.0 (td, 1H, $^3J=7.5$, $^4J=1.2$, H6); 3.28 (t, 2H, $^3J=6.0$, H9); 2.99 (t, 2H, $^3J=6.0$, H10); 2.8-2.75 (m, 4H, H11); 2.61-2.56 (m, 4H, H12). ^{13}C RMN (300 MHz CD_3CN): 152.03 (C1); 137.74 (C8); 136.07 (C5); 127.40 (C7); 122.88 (C3); 122.63 (CN); 121.02 (CN); 120.99 (C2); 120.55 (C6); 117.10 (C4); 16.07 (C9); 15.09 (C11); 14.53 (C10); 14.71 (C12); I.R. (ATR) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2261 (νCN), 830 (νPF_6). EM [FAB⁺, m/z]: 1280 [M+ H + 2PF₆]⁺, 1135 [M+ H + PF₆]⁺, 1055 [M+ H + PF₆- SC]⁺, 975 [M+ H + PF₆- 2SC]⁺, 495 [M+ H]²⁺, 415 [M+ H - 2SC]²⁺, 335 [M+ H - 4SC]²⁺. AE calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{N}_{14}\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ru}_2$: C 43.13, H 3.15, N 15.31. Encontrado: C 43.28, H 3.26, N 16.35. CE ($\mu\text{s/cm}$): 245.

5.2.4 Síntesis del compuesto [Ru(phpy)(phen)(AN)₂]₂(PF₆)₂(4)



En un tubo de Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se coloca una mezcla de 0.100 g (0.069 mmol) del compuesto 1 y 0.024 g (0.138 mmol) de 1-10-fenantrolina (phen), a estos se le añaden 10 ml de diclorometano como disolvente. Se calienta en un baño de aceite a 35 °C durante 18 horas. Al finalizar el tiempo se observa una disolución color morado. Se evapora la disolución obteniendo un sólido del mismo color, este se purifica por cromatografía en columna empacada con alúmina (1.5 cm de diámetro, 15 cm de altura), se utiliza como eluyente una mezcla diclorometano-acetonitrilo 80-20%. Se recupera una fracción roja. Esta se evapora a sequedad con la bomba de vacío para obtener 0.030 g de un sólido color rojo, con un rendimiento del 30%. RMN ¹H: 9.73 (d, 1H, ³J= 4.8, H16); 8.77 (d, 1H, ³J= 8.1, H1); 8.31 (d, 1H, ³J= 7.5, H8), 8.28-8.21 (m, 4H); 8.06 (d, 1H, ³J= 8.7, H12 o H13); 7.91 (t, 2H, ³J= 6.9, H15+H10); 7.53 (t, 1H, ³J= 7.65, H2); 7.46-7.33 (m, 3H); 7.15 (t, 1H, ³J= 7.35, H7); 6.65 (t, 1H, ³J= 6.45, H6); 2.72 (t, 2H, ³J= 6.75, H17); 2.51 (t, 2H, ³J= 6.75, H20); 2.31 (t, 2H, ³J= 7.05, H21); 2.20 (t, 2H, ³J= 7.05, H24); 1.70-1.60 (m, 2H, H22), 1.53-1.42 (m, 4H, H18 + H19); 1.32 - 1.22 (m, 2H, H23);.I.R. (ATR) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2248 (ν CN), 831 (ν PF₆). EM [FAB⁺, m/z]: 651 [M + H]⁺, 497 [M + H - phpy]⁺, 389 [M + H - phpy - AN]⁺, 281 [M + H - phpy - 2AN]⁺. AE calculado para C₃₅H₃₂N₇PF₆Ru: C 52.76, H 4.04, N 12.30. Encontrado: C 52.47, H 3.98, N 11.51. CE ($\mu\text{s/cm}$): 122.

5.2.5 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CO})(\text{GL})_3]_2(\text{PF}_6)_5$



En un tubo Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se coloca una mezcla de 0.1 g (0.073 mmol) del compuesto **2**, a estos se le añaden 10 ml de diclorometano como disolvente. Se burbujea CO durante 30 minutos de acuerdo a la literatura previa [42]. Al finalizar este tiempo se observa que la disolución ha perdido su coloración. Se evapora la disolución obteniendo un sólido color blanco, este se purifica por cromatografía en columna empacada con alúmina (1.5 cm de diámetro, 15 cm de altura), se utiliza como eluyente una mezcla diclorometano-acetonitrilo 80-20%. Se recupera una fracción incolora. Esta se evapora a sequedad con la bomba de vacío para obtener 0.025 g de un sólido color blanco, con un rendimiento del 24%.

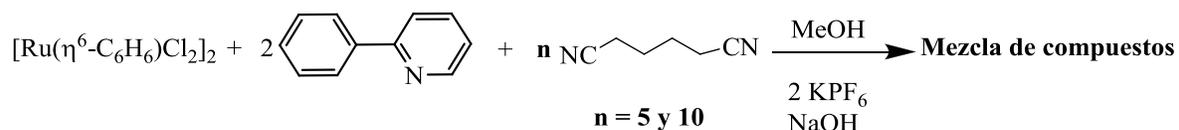
RMN ^1H : 8.91 (d, 1H, $^3J = 5.4$, H1); 8.1 (d, 1H, $^3J = 7.2$, H8); 8.05 (d, 1H, $^3J = 8.1$, H4), 7.93 (t, 2H, $^3J = 7.3$, H5+H3); 7.41 (t, 1H, $^3J = 7.2$, H2); 7.29 (t, 1H, $^3J = 7.2$, H7); 7.23 (t, 1H, $^3J = 6.6$, H6); 3.08 (t, 2H, $^3J = 7.05$, H9); 2.65 (t, 2H, $^3J = 6.9$, H11); 2.57 (t, 4H, $^3J = 6.75$, H12); 2.24-2.14 (m, 2H, H10), 2.09 (t, 4H, $^3J = 7.2$, H14) 1.70 (q, 4H, $^3J = 6.9$, H13). I.R. (ATR) ν (cm^{-1}): 2287 (ν CN), 2250 (ν CN), 1985 (ν CO), 830 (ν PF_6).

EM [FAB $^+$, m/z]: 565 [M + H] $^+$, 537 [M + H - CO] $^+$, 443 [M + H - CO - GL] $^+$, 349 [M + H - CO - 2GL] $^+$, 255 [M + H - CO - 3GL] $^+$.

6. Resultados y discusión

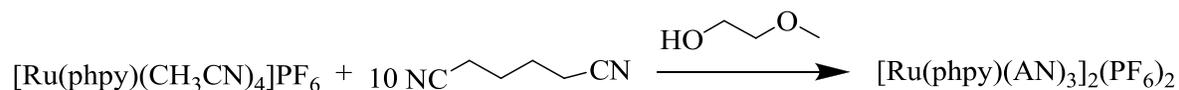
6.1 Análisis de los compuestos 1, 2 y 3:

El trabajo realizado para obtener estos compuestos siguió distintas rutas de síntesis. Como primeras pruebas se hicieron reacciones utilizando el adiponitrilo en condiciones estequiométricas, se calentó a reflujo de metanol, en agitación constante por 24 horas.

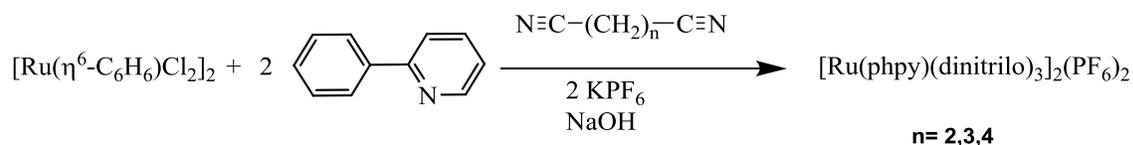


Se obtuvo una mezcla de compuestos, los cuales no se pudieron separar mediante procesos de purificación (columnas cromatográficas, recristalizaciones, etc.), por lo que se decidió intentar con otro tipo de síntesis.

Otra forma para obtener los complejos fue realizar una síntesis en dos pasos, como primer paso se obtuvo el complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$, ya reportado por Pfeffer en 1999 [7]. Una vez sintetizado este complejo se hizo reaccionar con el dinitrilo, utilizando como disolvente el 2-metoxietanol, la idea era sustituir los ligandos lábiles acetonitrilo por moléculas de dinitrilo.



La purificación de este complejo fue por columna empacada con alúmina, usando una mezcla $\text{CH}_3\text{CN-CH}_2\text{Cl}_2$ 80-20%. La espectroscopía por resonancia magnética nuclear mostró un compuesto con algunas impurezas, por lo que se decidió continuar con otra ruta de síntesis. Por último se realizó la vía descrita en la parte experimental de este trabajo, es decir usando el dinitrilo como disolvente.



los ligantes adiponitrilo (AN) y glutaronitrilo (GI), así como el bajo punto de fusión del succinonitrilo (50-55 °C) facilitó su uso como disolventes, estos se mezclaron con el dímero $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$, con la 2-fenilpiridina, y el KPF_6 en condiciones estequiométricas, logrando sintetizar los complejos bimetálicos reportados en este trabajo, además al ser este una ruta de un solo paso se decidió optar por este método para obtener los rutenacilos.

De esta forma se logra la ciclometalación de la 2-fenilpiridina por medio de una activación directa del enlace C-H, además se coordinan 3 unidades de dinitrilo a cada unidad de rutenio formando compuestos bimetálicos similares a los sintetizados por Greene y Bruce [33, 10].

La caracterización de los complejos bimetálicos del tipo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\kappa^1\text{-dinitrilo})_2(\mu\text{-dinitrilo})]_2(\text{PF}_6)_2$ se llevó a cabo por las técnicas RMN ^1H , RMN ^{13}C , IR, espectrometría de masas, análisis elemental, conductividad eléctrica y voltamperometría cíclica. Cabe destacar que se realizaron varios intentos de cristalización de los complejos por diversas técnicas, pero no fue posible la obtención de un monocristal adecuado para la difracción de rayos X.

6.1.1 Espectroscopía en el infrarrojo

La figura 17 muestra un ejemplo de los espectros obtenidos por esta técnica (compuesto **1**), en todos los casos se observa una banda ancha de mediana intensidad en 2260, 2259 y 2261 cm^{-1} para los complejos de adiponitrilo, glutaronitrilo y succinonitrilo respectivamente, la cual corresponde a la tensión simétrica del triple enlace $\text{C}\equiv\text{N}$. Como ya se mencionó en los antecedentes un incremento en el número de onda de la vibración $\text{C}\equiv\text{N}$ con respecto a los nitrilos libres [2246 cm^{-1} , 2248 cm^{-1} y 2253 cm^{-1} en orden respectivo para el adiponitrilo (líquido), glutaronitrilo (líquido) y succinonitrilo (sólido)], indica un fortalecimiento

del enlace $C\equiv N$, lo cual a su vez indica la coordinación a través del par libre del nitrógeno, excluyendo la posibilidad de quelación. Por otra parte debe existir una diferencia entre la vibración de los nitrilos libres y los coordinados, pero esta al ser mínima no se llega a observar en espectro de IR, por lo cual se tiene una sola banda. También se observa una banda intensa en 829 cm^{-1} la cual corresponde al estiramiento de enlace P-F del anión hexafluorofosfato, lo cual indica la presencia de un compuesto iónico. En la región de 3000 cm^{-1} se observan señales correspondientes a los anillos aromáticos.

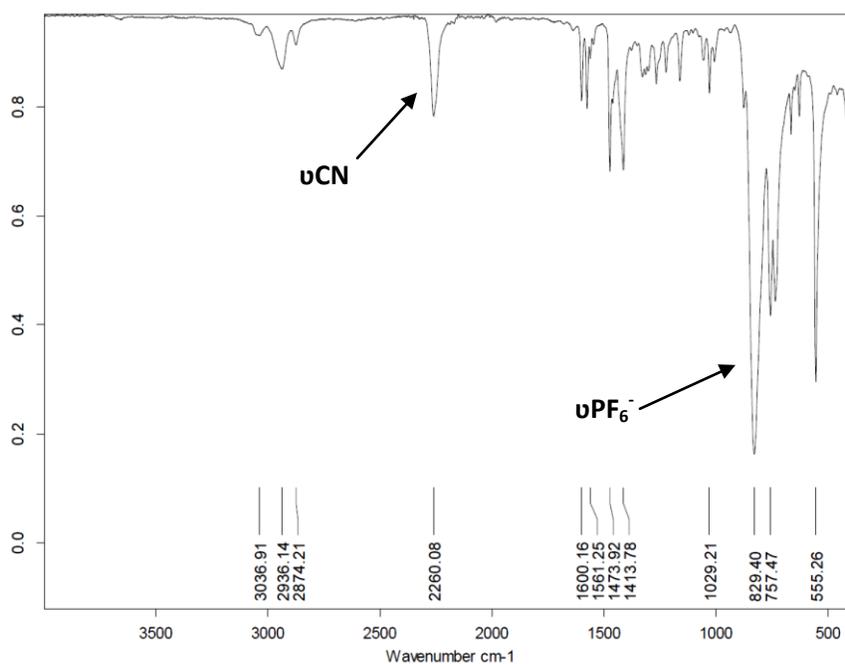


Figura 17. Espectro IR del compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{AN})_3]_2(\text{PF}_6)_2$.

6.1.2 Resonancia Magnética Nuclear

Para los rutenacilos se observan señales correspondientes a los protones aromáticos y a protones pertenecientes a los metilenos de los ligantes dinitrilo. A continuación se exhibe la estructura molecular de los metalacilos sintetizados (Figura 18 y 22), enumerando los átomos de carbono que tienen hidrógenos, con la finalidad de relacionar sus respectivos desplazamientos químicos y la multiplicidad que presentan algunas de sus señales con la estructura molecular del compuesto planteado. (Tablas 1 y 3)

Compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{AN})_3]_2(\text{PF}_6)_2$ (**1**)

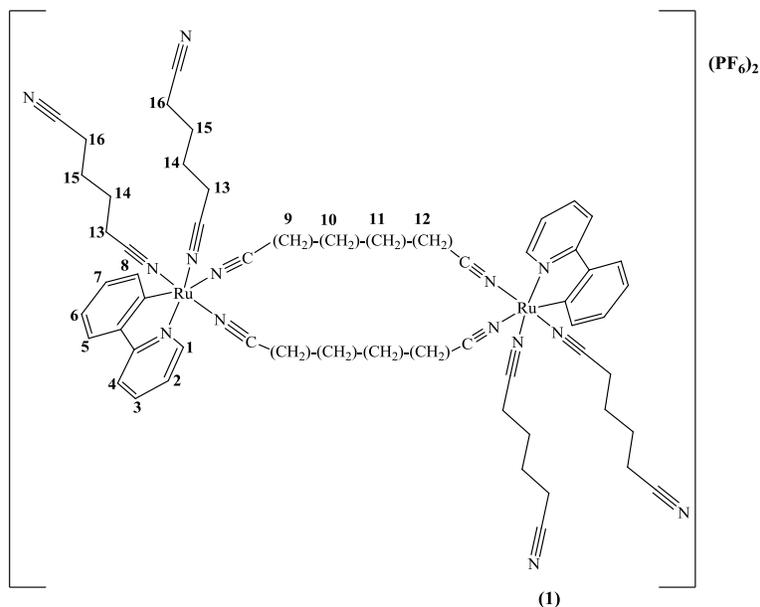


Figura 18. Estructura molecular del compuesto 1 (sólo se asigna la mitad de la molécula).

Tabla 1. Señales de RMN¹Hseleccionadas del compuesto 1.

H1	H8	H9	H10 y H11	H12	H13	H14	H15	H16
8.97 (d) (1H)	7.99 (d) (1H)	2.99 (t) (2H)	1.98-1.91 (m) (4H)	2.57 (t) (2H)	2.45 (t) (4H)	1.51-1.41 (m) (4H)	1.38-1.29 (m) (4H)	2.24 (t) (4H)

Los protones aromáticos fueron asignados de acuerdo al estudio previo de compuestos como el $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ [7]. Se observa en la tabla 1 que el protón H1 para el metalacilo es el más desplazado hacia campo bajo, debido a que el enlace N-Ru desprotege al protón *orto* a este enlace. Bajo el mismo criterio el protón H8 se encuentra a 7.99 ppm debido al efecto de desprotección que genera el enlace C-Ru. Además, es posible relacionar en la estructura molecular propuesta, las señales correspondientes a los protones de los ligantes dinitrilo. Cabe destacar que debido a la simetría de la molécula se observan las señales de protón correspondientes únicamente a tres ligantes adiponitrilo, los protones H9-H12 pertenecen al ligante que está en forma de puente dentro de la molécula, esto se sabe debido a la integración de las señales (figura 19), la cual da un total de ocho hidrógenos, es decir un solo ligante. Por otro lado los protones H13-H16

corresponden a los ligantes adiponitrilo coordinados en forma monodentada, su integración (figura 19), corresponde a 16 hidrógenos lo cual significa la presencia de dos ligantes adiponitrilo. En total la integración en la región alifática del compuesto corresponde a los 24 hidrógenos presentes en tres ligantes adiponitrilo por cada unidad de rutenio.

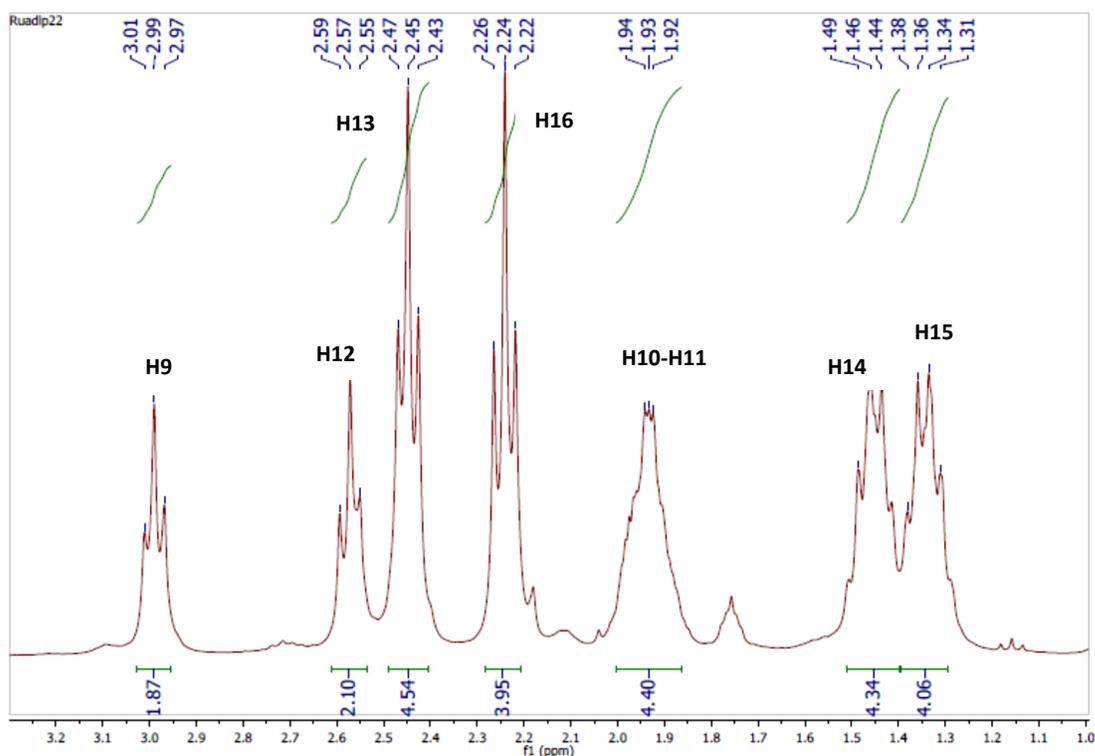


Figura 19. Espectro de RMN ^1H (región alifática) del compuesto 1

La utilización conjunta de espectros de RMN de ^{13}C y DEPT es útil para confirmar la presencia de carbonos cuaternarios, los cuales se propone corresponden a los ligantes adiponitrilo coordinados al centro metálico, ya que estos no aparecen en un espectro tipo DEPT (figura 20), además que en el espectro de ^{13}C del ligante libre solo se aprecia una señal a campo bajo en 119 ppm. En el espectro de ^{13}C del complejo **1** se tienen cuatro señales de carbonos cuaternarios, en las cuales claramente se observa una mayor intensidad en dos de ellas (estas corresponden a dos átomos de carbono), mientras que las señales de menor intensidad corresponden a un solo átomo de carbono (Tabla 2). Esto da como resultado seis

carbonos cuaternarios tipo ciano, los cuales de acuerdo a la propuesta hecha en RMN ^1H corresponderían a tres ligantes adiponitrilo (por unidad de rutenio), congruente con la estructura molecular propuesta.

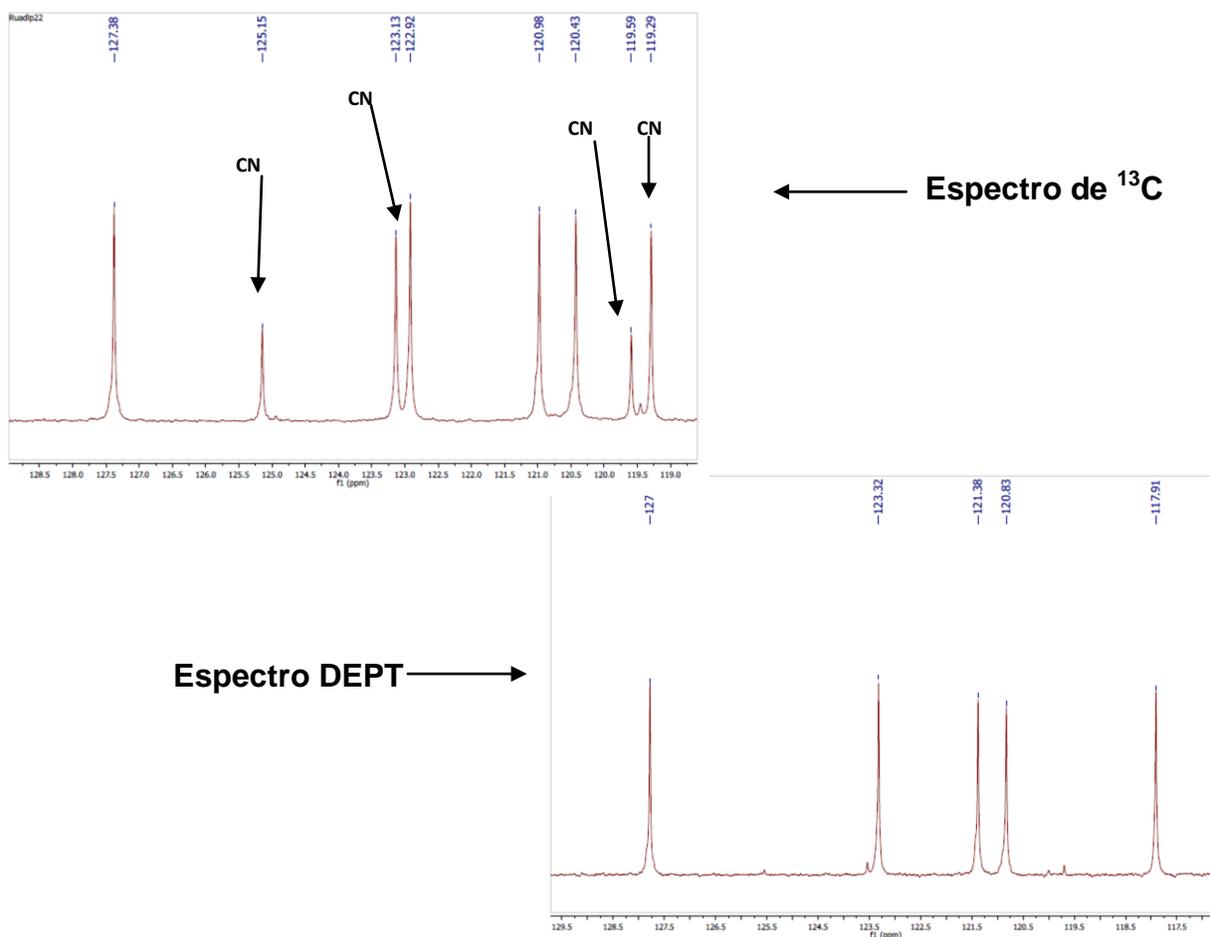


Figura 20. Región aromática de los espectros de RMN de ^{13}C y DEPT del compuesto 1 (las señales no asignadas corresponden a carbonos aromáticos)

Tabla 2. Señales de carbono cuaternario tipo ciano de RMN ^{13}C del compuesto 1.

δ (ppm)	No. de C
125.15	1
123.13	2
119.59	1
119.29	2

Aunado al análisis anterior se realizó un estudio de espectroscopía bidimensional, donde se observa la conectividad entre los protones y carbonos del compuesto **1**. En la región aromática se observa correlación entre las señales del espectro de protón y las señales del espectro DEPT, dando un total de ocho señales correspondientes al ligante 2-fenilpiridilo (phpy). En la región alifática se observa una congruencia con la estructura molecular propuesta, ya que las señales del espectro de protón correspondientes al ligante tipo puente H9-H12 presentan conectividad con señales de carbono de baja intensidad (un solo átomo de carbono), mientras que las señales de protón H13-H16 (ligantes monodentados) presentan conectividad con señales de carbono de mayor intensidad (dos átomos de carbono). De esta forma existe coherencia con los estudios anteriores, observando tres ligantes dinitrilo por unidad de rutenio, de acuerdo a la simetría del compuesto.

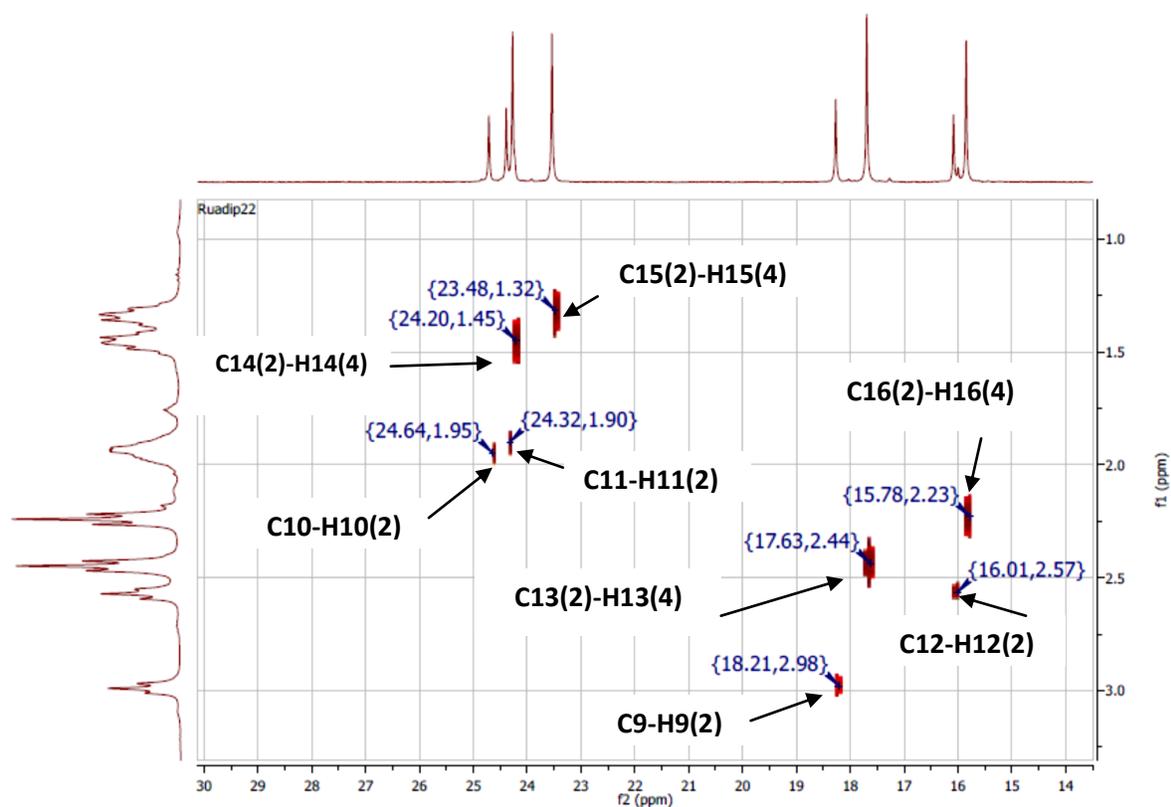


Figura 21. Espectro bidimensional (región alifática) DEPT-¹H del compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{AN})_3]_2(\text{PF}_6)_2$.

Compuestos $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{GL})_3]_2(\text{PF}_6)_2$ (**2**) y $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{SC})_3]_2(\text{PF}_6)_2$ (**3**)

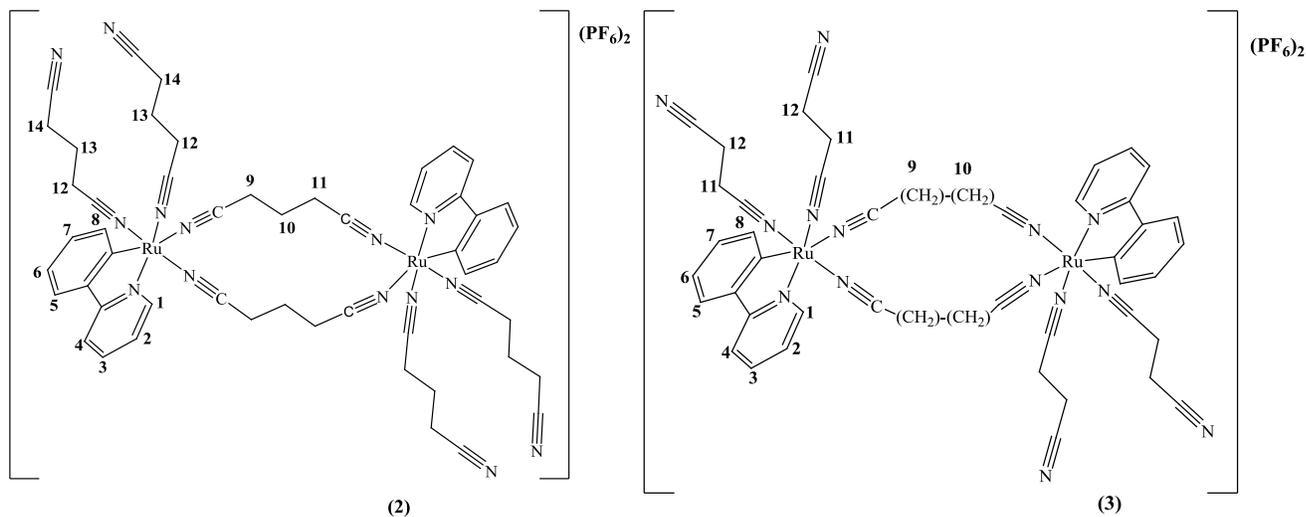


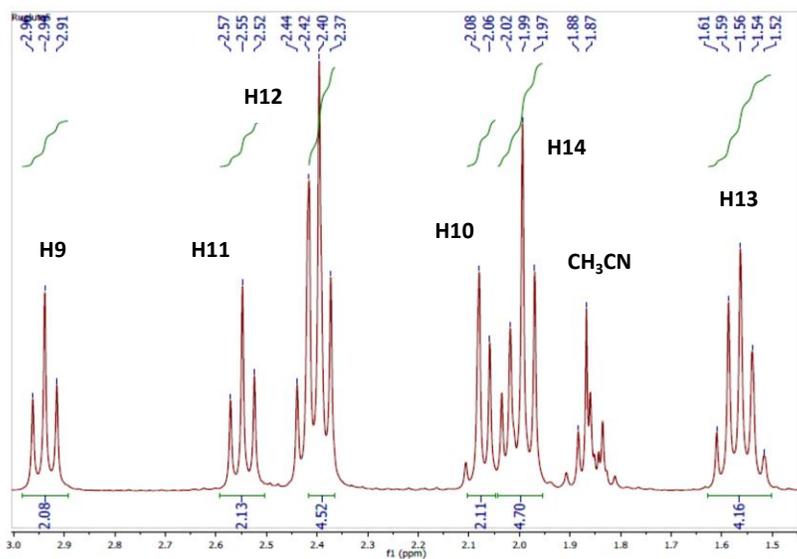
Figura 22. Estructura molecular de los compuestos **2** y **3** (solo se asigna la mitad de la molécula).

Tabla 3. Señales de RMN¹H más sobresalientes de los compuestos **2** y **3**.

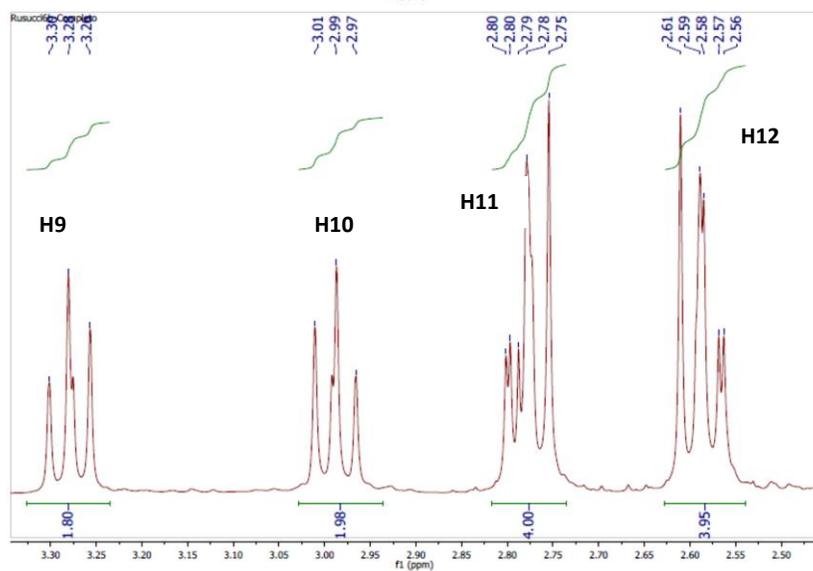
Compuesto	H1	H8	H9	H11	H12	H10 y H14	H13
2	8.83 (d) (1H)	7.87 (d) (1H)	2.94 (t) (2H)	2.55 (t) (2H)	2.40 (t) (4H)	2.08-1.97 (m) (6H)	1.56 (q) (4H)
3	8.96 (d) (1H)	8.02 (dd) (1H)	3.28 (t) (2H)	H10 2.99 (t) (2H)	H11 2.8-2.75 (m) (4H)	H12 2.61-2.56 (m) (4H)	

Al igual que en el complejo anterior, en los compuestos **2** y **3**, los protones H1 y H8 son los más desplazados hacia campo bajo, debido a los enlaces N-Ru y C-Ru y la desprotección *orto* a estos enlaces. De la misma forma que en el complejo **1**, la simetría de las moléculas permite observar sólo señales de protón correspondientes a tres ligantes dinitrilo. Los protones H9-H11 (H9 y H10 en el complejo **3**) pertenecen a los ligantes que están en forma de puente dentro de la molécula, notorio nuevamente por la integración de las señales (figura 23), la cual nos da un total de 6 y 4 hidrógenos para los compuestos **2** y **3** respectivamente, es decir un solo ligante. Por otro lado los protones H12-H14 (**2**) y H11-H12 (**3**) corresponden a los ligantes dinitrilo coordinados en forma monodentada, su integración (figura 21) corresponde a 12 y 8 hidrógenos (compuestos **2** y

3 respectivamente), lo cual significa la presencia de dos ligantes dinitrilo. En total la integración en la región alifática corresponde a los 18 y 12 hidrógenos (complejos 2 y 3 respectivamente) propios de tres ligantes dinitrilo por cada unidad de rutenio.



Compuesto 2



Compuesto 3

Figura 23. Espectro de RMN ¹H (región alifática) de los compuestos 2 y 3.

En la RMN de ^{13}C nuevamente es posible proponer la presencia de carbonos cuaternarios correspondientes a los dinitrilos coordinados al centro metálico (figura 24), pues estas señales no aparecen en su respectivo espectro DEPT, además de que en los espectros de ^{13}C de los ligantes libres solo se aprecia una señal a campo bajo en 118 ppm (glutaronitrilo) y 117 ppm (succinonitrilo). Para el complejo **2** se observan cuatro señales de carbonos cuaternarios, correspondientes a seis carbonos tipo ciano pertenecientes a tres ligantes glutaronitrilo (por unidad de rutenio) (tabla 4), mientras que en el complejo **3** solo se observan dos señales con una intensidad 2:4, (tabla 4).

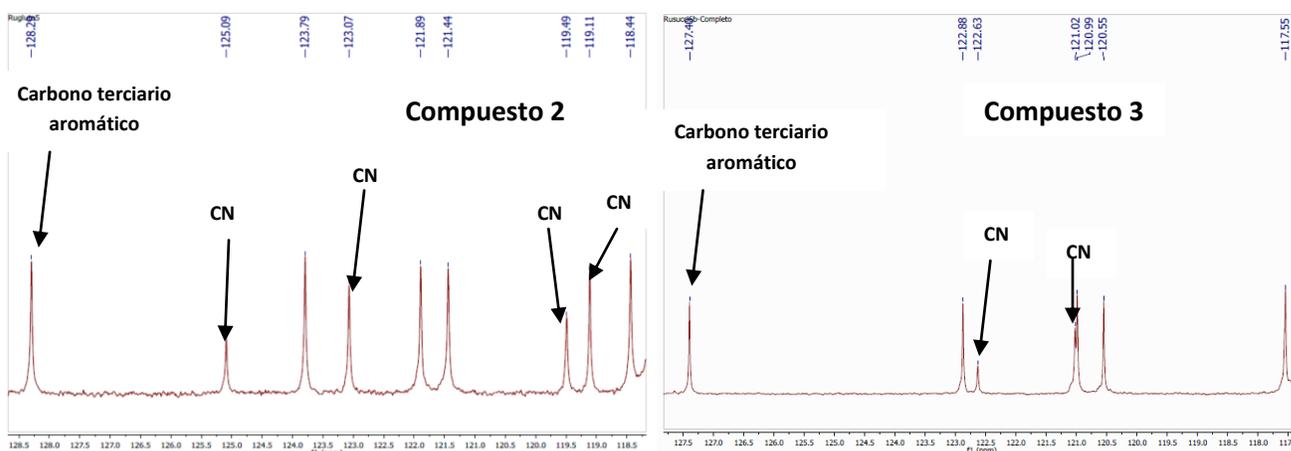


Figura 24. Espectros de ^{13}C donde se muestra la presencia de los carbonos cuaternarios tipo ciano para los complejos **2 y **3** (las señales no asignadas corresponden a carbonos aromáticos)**

Tabla 4. Señales de carbono cuaternario tipo ciano de RMN ^{13}C de los compuestos **2 y **3**.**

Compuesto 2		Compuesto 3	
δ (ppm)	No. de C	δ (ppm)	No. de C
125.09	1	122.63	2
123.07	2	121.02	4
119.49	1		
119.11	2		

Al igual que en el compuesto **1** se realizó un análisis de espectroscopía bidimensional, donde se observa la conectividad entre los protones y carbonos de

los complejos **2** y **3**. En la región alifática se observa una congruencia con las estructuras moleculares propuestas ya que las señales del espectro de protón correspondientes a los ligantes tipo puente H9, H10 y H11 (H9 y H10 para el complejo **3**) presentan conectividad con señales de carbono de baja intensidad (un solo átomo de carbono), mientras que las señales de protón H12, H13 y H14 (H11 y H12 para el complejo **3**), las cuales pertenecen a los ligantes dinitrilo monodentados presentan conectividad con señales de carbono de alta intensidad (dos átomos de carbono). Así se tiene una congruencia con la estructura molecular propuesta de tres ligantes dinitrilo para cada unidad de rutenio.

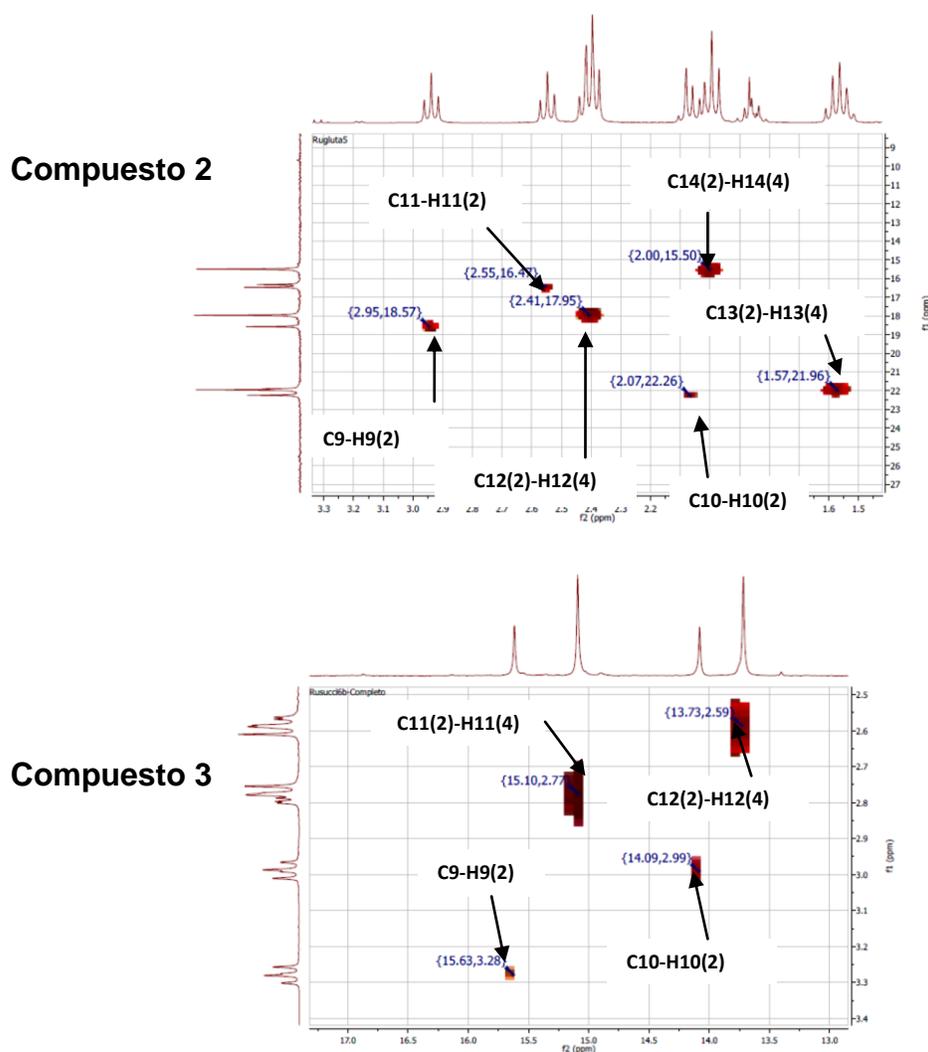


Figura 25. Espectro bidimensional (parte alifática) DEPT-¹H de los compuestos **2** y **3**

6.1.3 Espectrometría de masas FAB⁺

Para los compuestos dinucleares **1**, **2** y **3** se lograron observar diversos fragmentos, propuestos como $[\text{Ru}_2(\text{phpy})_2(\text{dinitrilo})_6]^{2+}$ (A), $[\text{Ru}_2(\text{phpy})_2(\text{dinitrilo})_4]^{2+}$ (B), $[\text{Ru}_2(\text{phpy})_2(\text{dinitrilo})_2]^{2+}$ (C) y $[\text{Ru}_2(\text{phpy})_2]^{2+}$ (D), en todos estos casos al tratarse de complejos doblemente cargados se propone que la relación m/z es numéricamente igual a la mitad de la masa molecular del ión (tabla 5) [43].

Tabla 5. Fragmentación en espectrometría de masas FAB⁺ de los complejos **1-3**.

Compuesto	Fragmento A m/z	Fragmento B m/z	Fragmento C m/z	Fragmento D m/z
1	579	471	363	255
2	537	443	349	255
3	495	415	335	255

En el compuesto **3** además de dichos fragmentos se logró localizar el ión molecular $[\text{Ru}_2(\text{phpy})_2(\text{SC})_6]^+(\text{PF}_6)_2$, concordando con la estructura molecular propuesta para el metalaciclo. Además se observan otros fragmentos que guardan una relación con el ion molecular, ya que se tiene una pérdida de 145 unidades la cual corresponde a un anión PF_6^- (fragmento A'), posteriormente se tienen dos pérdidas de 80 unidades, las cuales corresponderían a dos pérdidas de ligantes succinonitrilo ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$) dando como resultado los fragmentos B' y C'. Los fragmentos A, B y C corresponden a las fragmentaciones descritas anteriormente. De acuerdo con lo mencionado se plantea una propuesta de patrón de fragmentación para el compuesto **3**(Figura 26).

Tabla 6. Fragmentación en espectrometría de masas FAB⁺ del complejo **3**

Compuesto	Ión	Fragmento	Fragmento	Fragmento	Fragmento	Fragmento	Fragmento
3	molecular	A'	B'	C'	A	B	C

| m/z |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1280 | 1135 | 1055 | 975 | 495 | 415 | 335 | |

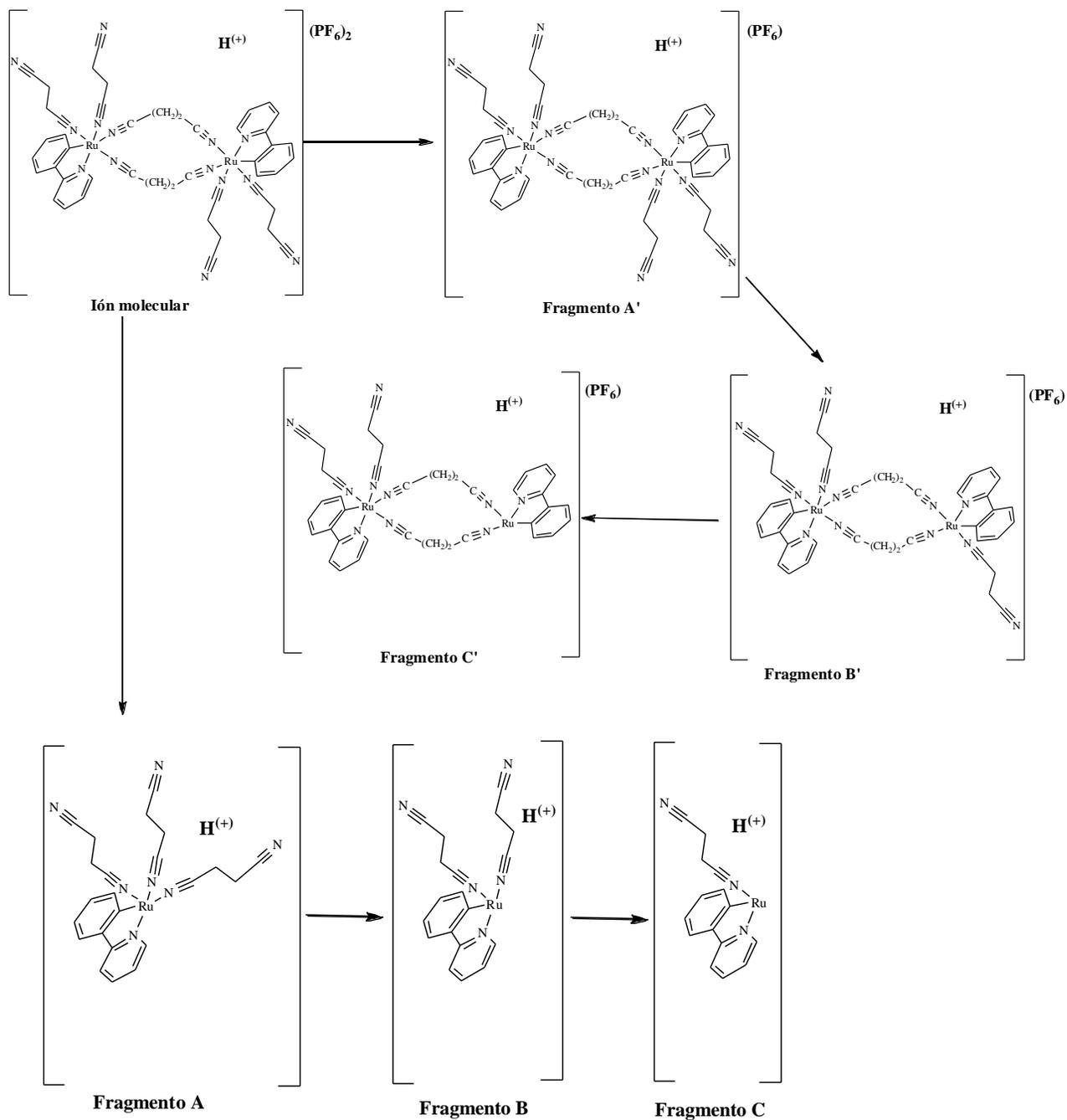


Figura 26. Propuesta para el patrón de fragmentación del complejo ciclometalado $[\text{Ru}_2(\text{phpy})_2(\text{SC})_6](\text{PF}_6)_2$.

6.1.4 Conductividad eléctrica

La conductividad en disoluciones está relacionada con la presencia de sales cuya disociación genera iones positivos y negativos, capaces de transportar la energía eléctrica si se somete el líquido a un campo eléctrico. Estos conductores iónicos se denominan electrolitos. En esta técnica se siguió el método tradicional, es decir se prepararon disoluciones 10^{-3} M en el disolvente donde exista una alta solubilidad de los complejos (acetonitrilo) y se realizaron las mediciones correspondientes. Cabe destacar que simultáneamente se hicieron estudios de los compuestos **1**, **2** y **3** al obtener la resonancia magnética nuclear de protón (en acetonitrilo), a las 0 y a las 24 horas, observando que no existe un cambio en la multiplicidad e intensidad de las señales, lo cual confirma que no existe una sustitución de los ligantes dinitrilo por acetonitrilos del medio.

En el caso de los complejos **1**, **2** y **3** se encontraron valores en el intervalo de 220-300 $\mu\text{s}/\text{cm}$ lo cual indica la presencia de electrolitos del tipo 2:1 [44], es decir tres electrolitos, lo cual es acorde con la fórmula propuesta para los complejos ya que se tiene la presencia de un catión (compuesto dimérico) y dos aniones (PF_6^-),

Tabla 7. Conductividad eléctrica de los complejos bimetálicos del tipo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\kappa^1\text{-dinitrilo})_2(\mu\text{-dinitrilo})_2](\text{PF}_6)_2$.

Complejo	Conductividad eléctrica ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Tipo de electrolito
$[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{AN})_3]_2(\text{PF}_6)_2$	220	2:1
$[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{GL})_3]_2(\text{PF}_6)_2$	225	2:1
$[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{SC})_3]_2(\text{PF}_6)_2$	245	2:1

6.1.5 Análisis Elemental

El resumen de los análisis elementales de los rutenociclos **1-3** se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 8. Análisis elemental de los rutenociclos bimetálicos del tipo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\kappa^1\text{-dinitrilo})_2(\mu\text{-dinitrilo})_2](\text{PF}_6)_2$.

Compuesto	%C	%H	%N
	Calc/Exp	Calc/Exp	Calc/Exp
$[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{AN})_3]_2(\text{PF}_6)_2$	48.08/47.60	4.45/4.46	13.53/12.87
$[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{GL})_3]_2(\text{PF}_6)_2$	45.75/46.67	3.84/4.06	14.36/14.11
$[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{SC})_3]_2(\text{PF}_6)_2$	43.13/43.28	3.15/3.26	15.31/16.35

Como puede observarse en algunos casos existe una diferencia no despreciable entre el porcentaje calculado y el porcentaje experimental, especialmente en el caso del nitrógeno. Esto puede deberse a que a pesar de haber purificado los productos obtenidos a través de varias columnas cromatográficas, estos conserven moléculas de disolvente solvatadas a su esfera de coordinación, ya que los tres complejos son altamente solubles en su respectivo dinitrilo (**1**-adiponitrilo, **2**-glutaronitrilo y **3**-succinonitrilo). También existe la posibilidad de solvatación de moléculas de acetonitrilo, el cual se usa como eluyente en la purificación de los rutenociclos.

6.1.6 Estudio electroquímico

Se decidió estudiar los procesos de oxidación de los complejos ciclometalados de rutenio(II) debido a la importancia que pueden llegar a presentar las especies $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ en el papel de mediadores en la transferencia de electrones con enzimas redox como la glucosa oxidasa. En la figura 27 se muestra la voltamperometría cíclica en un intervalo de -2.5 a 2.5 V, donde se observa una onda reversible.

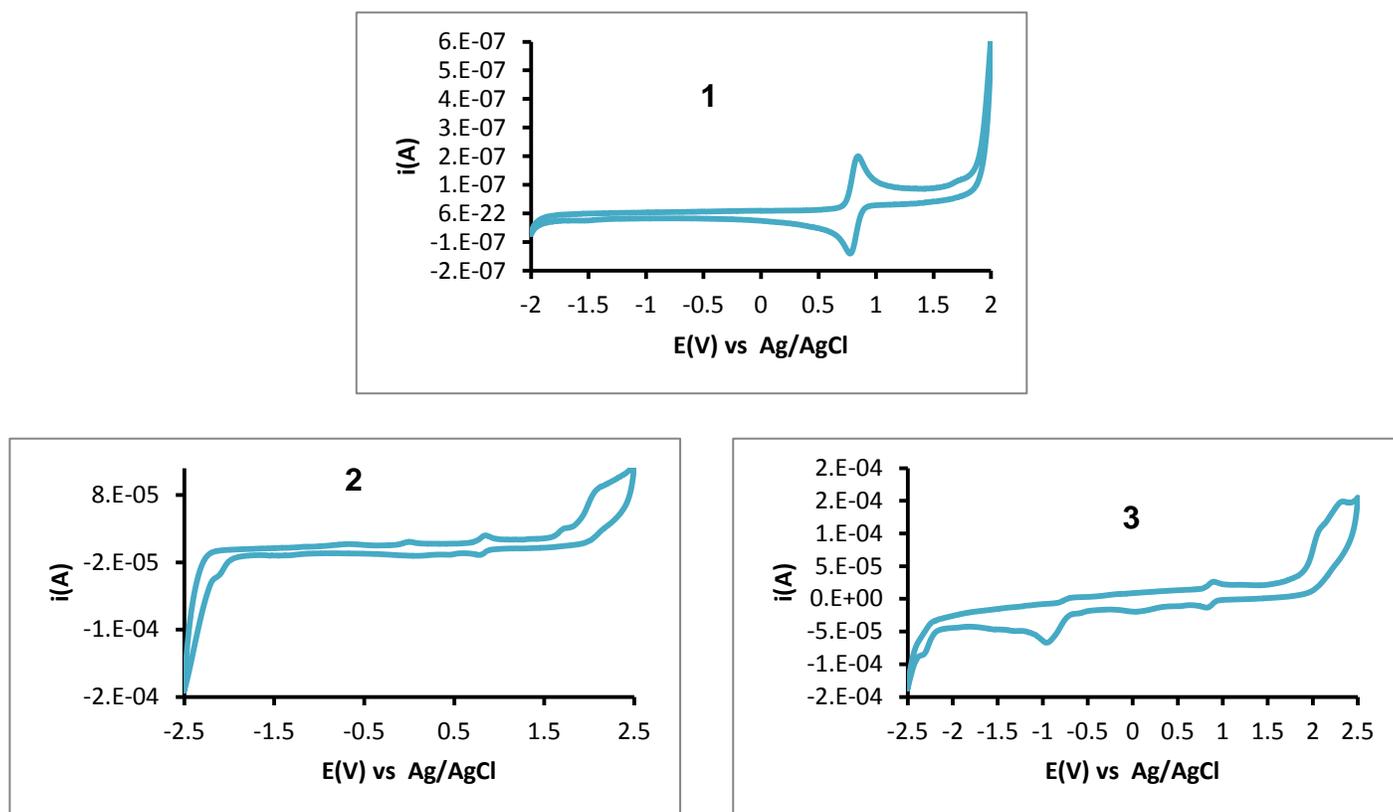


Figura 27. Voltamperometría cíclica de los compuestos 1, 2 y 3, la velocidad de barrido fue de 100 mv/s en acetonitrilo y el potencial redox está referido al potencial de Ag/AgCl. $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$. Electrolito soporte $\text{N}(\text{Bu})_4\text{PF}_6$ 0.1 M.

En la figura 28 se observa la ventana de 0.5 a 1.0 V, donde puede apreciarse la reversibilidad electroquímica de los complejos 1, 2 y 3.

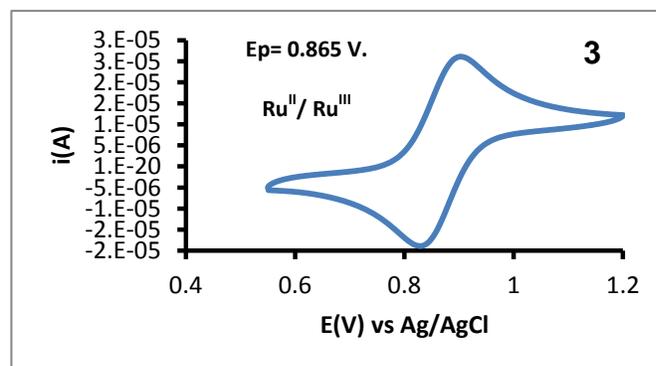
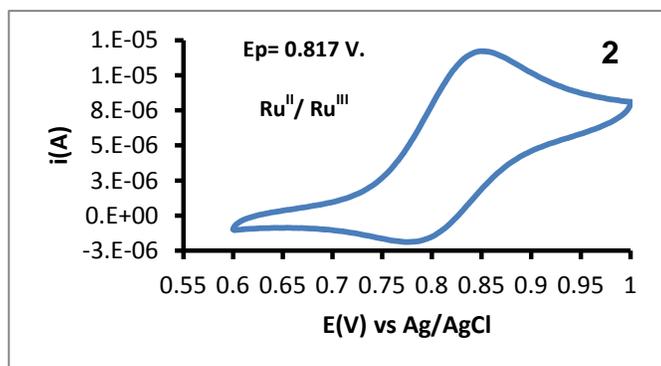
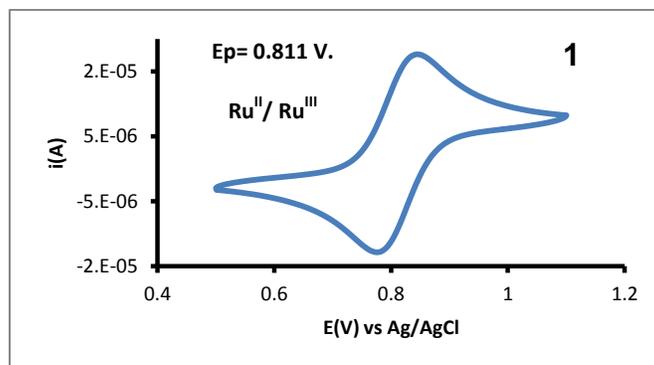


Figura 28. Voltamperograma de los complejos 1, 2 y 3. Se observan los potenciales correspondientes a las especies $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$.

Se ajustó la ventana de potencial con el fin de determinar por voltamperometría cíclica el potencial redox del complejo organometálico. El potencial redox de los complejos se obtiene con la siguiente ecuación:

$$E_p = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}$$

Donde E_{pc} y E_{pa} son los potenciales de pico catódico y anódico respectivamente. Se toman los valores en donde los valores de las corrientes catódica y anódica son máximos.

Por otro lado para comprobar el comportamiento reversible de estos complejos entre las especies $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ se tiene cumplir con las siguientes ecuaciones [45]:

$$a) \quad |E_{pa} - E_{pc}| = \Delta E_p = 2.303 \frac{RT}{F} = 0.059$$

Donde R es la constante para un gas ideal, T es la temperatura y F es la constante de Faraday.

$$b) \quad \frac{i_{pc}}{i_{pa}} = 1$$

Donde i_{pc} es la corriente de pico catódico (reducción) e i_{pa} es la corriente de pico anódico (oxidación). En la siguiente tabla se muestran los resultados de estos parámetros para los complejos **1**, **2** y **3**. Para los complejos **1** y **3** se tienen valores aceptables para asumir un comportamiento reversible, pues ΔE_p está en el intervalo de 0.060 a 0.065 V y los valores de i_{pc}/i_{pa} son cercanos a la unidad [45]. Sin embargo el complejo **2** se encuentra fuera de los intervalos deseados para este comportamiento, por lo que puede decirse que tiene un comportamiento cuasireversible.

Tabla 9. Valores de i_{pc}/i_{pa} y $E_{pa}-E_{pc}$ para los complejos **1**, **2** y **3**.

Compuesto	i_{pc}/i_{pa}	$E_{pa}-E_{pc}$
1	0.93	0.062
2	1.5	0.054
3	1.05	0.064

6.2 Análisis del compuesto $[Ru(phpy)(phen)(AN)_2](PF_6)$ (**4**)

Después de haber obtenido el compuesto **1** con el ligante adiponitrilo (AN), se decidió comprobar la labilidad de los dinitrilos, haciendo reaccionar este compuesto con un ligante altamente coordinante como es la 1,10- fenantrolina. De esta forma se logró desplazar un ligante adiponitrilo lábil y lograr la adición de

dicho compuesto orgánico, así se fragmenta la estructura dinuclear liberando un ligante adiponitrilo por cada unidad de rutenio formando un monómero compuesto por el ligante 2-fenilpiridinato, 1,10-fenantrolina y dos unidades de adiponitrilo. La caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{AN})_2](\text{PF}_6)$ se llevó a cabo por las técnicas RMN ^1H , RMN ^{13}C , IR, espectrometría de masas, análisis elemental, conductividad eléctrica y voltamperometría cíclica.

6.2.1 Espectroscopía de infrarrojo

Para este complejo se observa una sola banda de mediana intensidad en 2248 cm^{-1} , la cual corresponde a la vibración del triple enlace $\text{C}\equiv\text{N}$, al igual que en los complejos dinucleares la presencia de una sola banda indica la similitud entre las vibraciones del nitrilo libre y el coordinado. Es de observar que a diferencia de los complejos anteriores la frecuencia de tensión $\text{C}\equiv\text{N}$ es muy cercana al valor para el dinitrilo libre (2246 cm^{-1} para el adiponitrilo), esto puede deberse a la inducción electrónica del ligante 1,10-fenantrolina, lo cual debilita el enlace $\text{N}\equiv\text{C}$ desplazándolo a menor energía. De nueva cuenta se observa una banda intensa en 831 cm^{-1} la cual corresponde al estiramiento de enlace P-F del anión hexafluorofosfato, lo cual indica la presencia de un compuesto iónico. En la región de 3000 cm^{-1} se observan señales correspondientes a los anillos aromáticos.

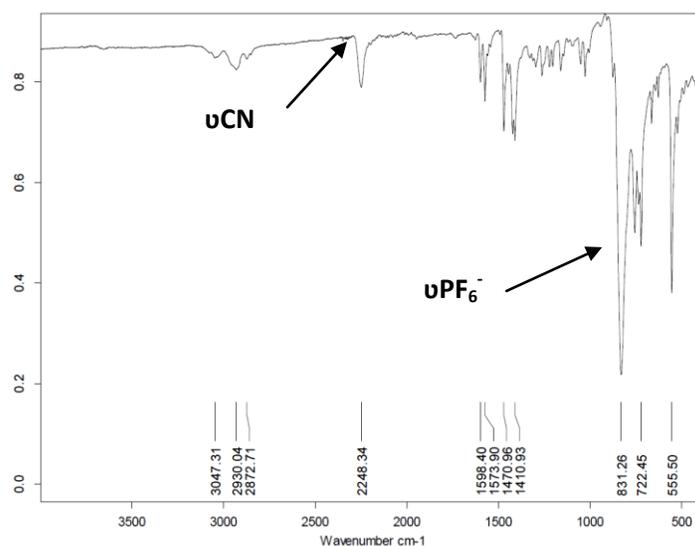


Figura 29. Espectro IR del complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{AN})_2](\text{PF}_6)$.

6.2.2 Resonancia magnética nuclear

Cabe destacar que el compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{AN})_2](\text{PF}_6)$ es muy similar al complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)$, cuya síntesis ya ha sido reportada [24]. Se comparó la región aromática de ambos compuestos, observando una congruencia en el desplazamiento e integración de las señales, llegando a la conclusión que ambos presentan los ligantes 2-fenilpiridilo y 1,10-fenantrolina coordinados de la misma forma, lo cual nos da idea de la estereoquímica del compuesto, ya que el complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)$ presenta un arreglo octaédrico donde uno de los acetonitrilos se encuentra en posición *trans* al nitrógeno del 2, fenilpiridilo y el otro está *trans* a uno de los nitrógenos de la 1,10-fenantrolina.

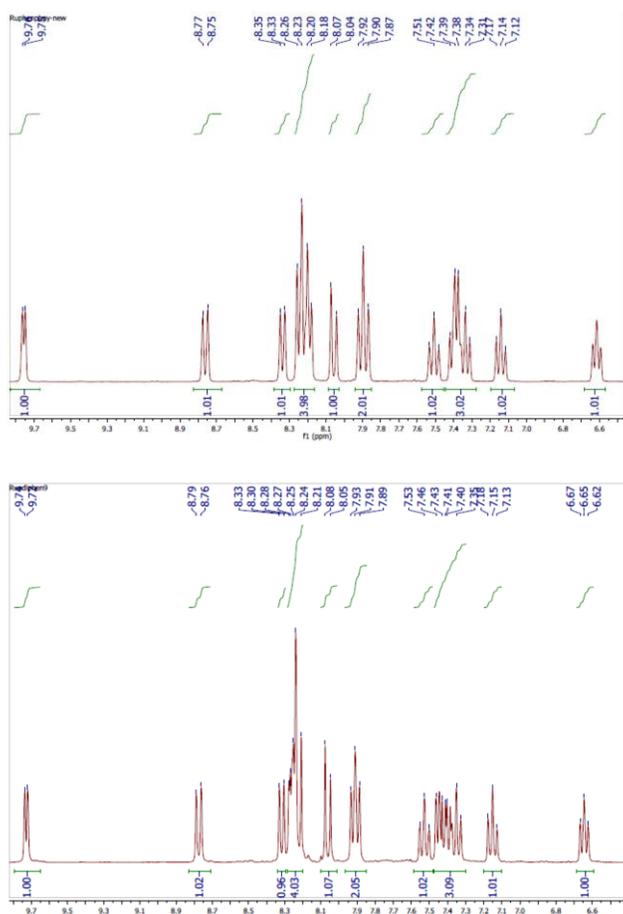


Figura 30. Similitud en la zona aromática de los complejos $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)$ (arriba) y $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{AN})_2](\text{PF}_6)$ (abajo)

Para este rutenaciclo se observan señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos y a los hidrógenos pertenecientes a los metilenos de los ligantes dinitrilo. A continuación se exhibe la estructura molecular de este complejo (Figura 31), enumerando los átomos de carbono que tienen hidrógenos, con la finalidad de relacionar sus respectivos desplazamientos químicos y la multiplicidad que presentan algunas de sus señales en la estructura molecular del compuesto planteado (Tabla 10).

Compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{AN})_2](\text{PF}_6)$ (**4**)

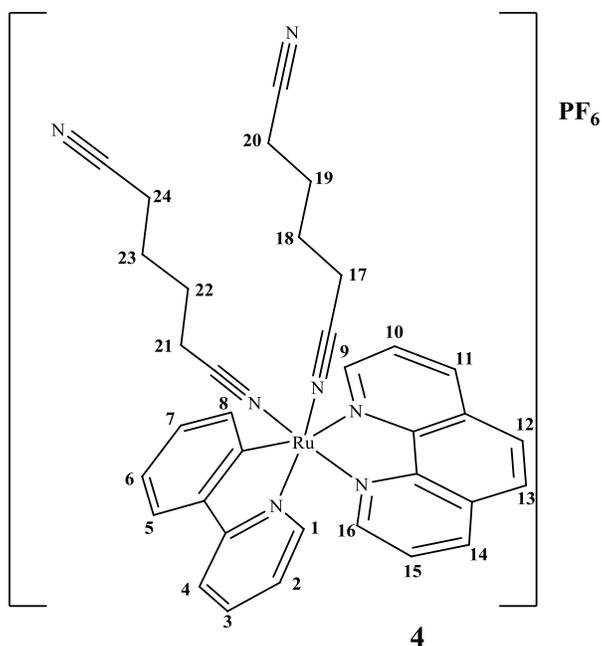


Figura 31. Estructura molecular del compuesto **4**

Tabla 10. Señales de RMN¹H más sobresalientes del compuesto **4**.

H16	H1	H9	H17	H18- H19	H20	H21	H22	H23	H24
9.73 (d) (1H)	8.77 (d)(1H)	2.99 (t)(1H)	2.72 (t)(2H)	1.53- 1.42 (m) (4H)	2.51 (t)(2H)	2.31 (t)(2H)	1.65 (q)(2H)	1.27(q)(2H)	2.20 (t) (2H)

En este complejo el protón H16 es la señal más desplazada hacia campo bajo, debido a que el enlace N-Ru (de la 1,10-fenantrolina) provoca la desprotección al

protón *orto* a este enlace. Las señales de los protones H17, H20, H21 y H24 pertenecen a los metilenos vecinos a los grupos ciano de los ligantes adiponitrilo, por lo cual todos ellos presentan multiplicidad triple y son también los protones más desplazados hacia campo bajo (figura 32). Por otro lado, los hidrógenos H18 y H19 se encuentran como multiplete (figura 32) ya que sus señales son muy similares en su desplazamiento químico, por últimos los hidrógenos H22 y H23 se encuentran en forma de señal quintuple a 1.65 y 1.27 ppm respectivamente. La integración en la zona aromática se identifica con los 16 hidrógenos del ligante 2-fenilpiridilo y el ligante 1,10-fenantrolina, mientras que los 16 hidrógenos de la zona alifática corresponden a dos ligantes adiponitrilo coordinados al átomo de rutenio.

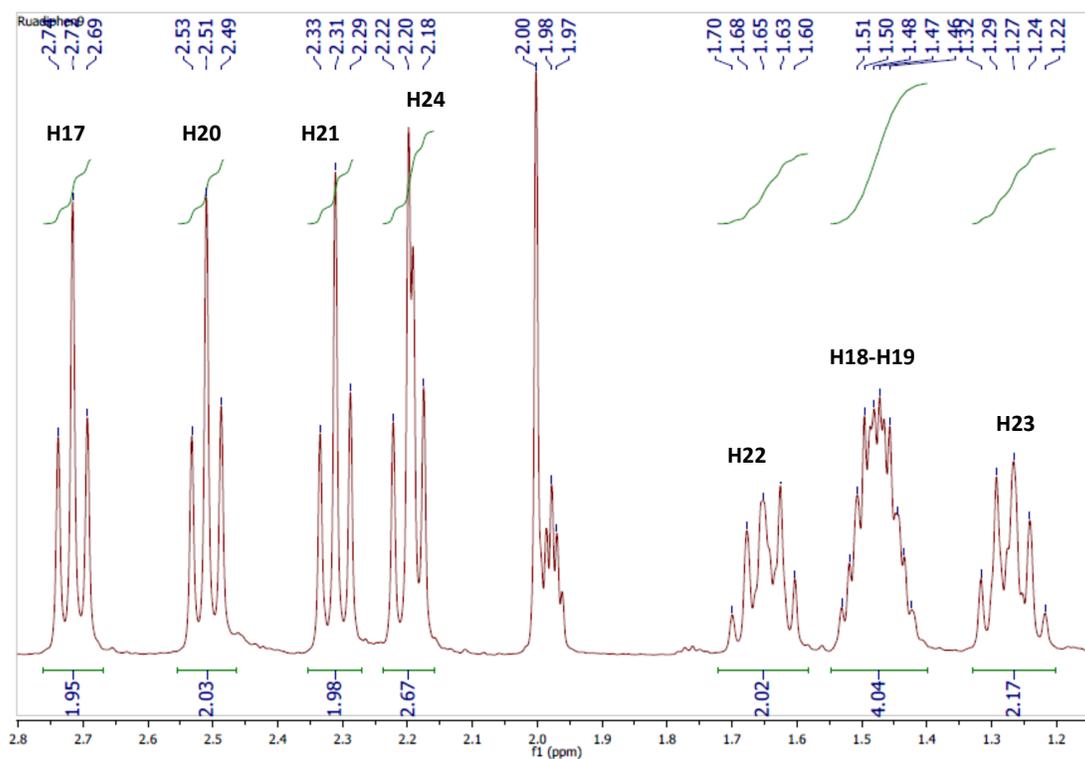


Figura 32. Espectro de RMN ¹H del compuesto 4

En RMN de ^{13}C nuevamente es posible relacionar la presencia de carbonos cuaternarios con los ligantes adiponitrilo coordinados al centro metálico, para este complejo se observan cuatro señales de baja intensidad (tabla 11), comparadas con las señales de carbonos terciarios aromáticos (figura 33). Esto corresponde a los cuatro carbonos cuaternarios tipo ciano, los cuales pertenecen a los dos ligantes adiponitrilo coordinados al centro metálico, congruente con la estructura molecular propuesta.

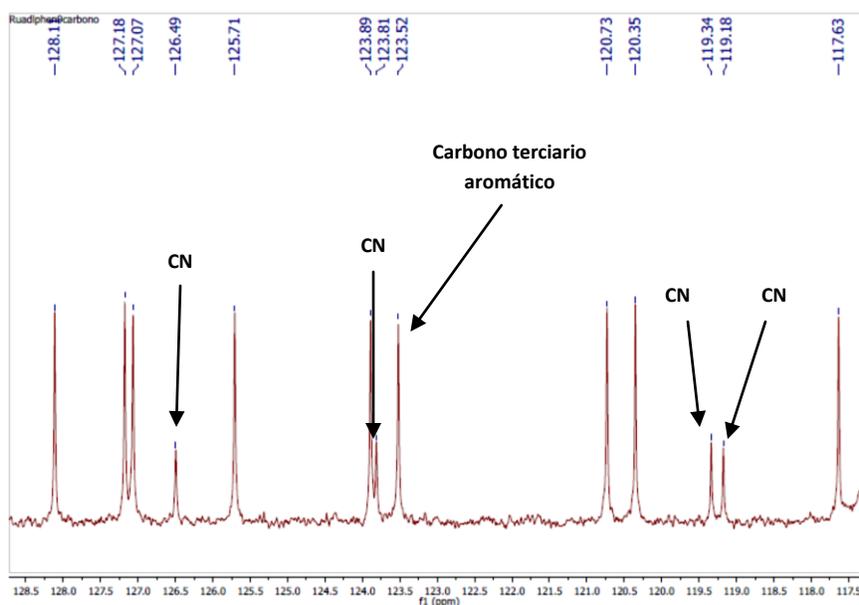


Figura 33. Espectro de RMN de ^{13}C donde se muestra la presencia de los carbonos cuaternarios tipo ciano del complejo 4 (los carbonos no asignados corresponden a carbonos aromáticos).

Tabla 11. Señales de carbono cuaternario tipo ciano en RMN de ^{13}C del compuesto 4.

δ (ppm)	No. de C
126.49	1
123.81	1
119.34	1
119.18	1

El número total de señales de carbono en RMN ^{13}C es de 35, lo cual corresponde a la fórmula propuesta para el complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{AN})_2](\text{PF}_6)$ ($\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{PF}_6\text{Ru}$). Además de los carbonos cuaternarios tipo ciano (4 señales), se observa la presencia de carbonos cuaternarios aromáticos (7 señales correspondientes a los carbonos cuaternarios de los ligantes 2-fenilpiridilo y 1,10-fenantrolina), 16 carbonos terciarios aromáticos y 8 carbonos alifáticos.

6.2.3 Espectrometría de masas FAB⁺

Para este complejo se observa que el ión molecular corresponde a la parte catiónica del complejo, corroborando así la estructura molecular propuesta para el rutenacilo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{AN})_2]^+$.

En la siguiente tabla se muestran los fragmentos encontrados para el compuesto **4**, los cuales guardan relación con el ión molecular del fragmento catiónico, ya que existen dos pérdidas correspondientes a los ligantes adiponitrilo. De esta forma se obtienen los fragmentos A y B, también se observa la pérdida del ligante 2-fenilpiridina para dar el fragmento C. En todas las señales está presente la isotopía del rutenio. El pico base de la espectrometría de masas corresponde a la matriz de dicha técnica. De acuerdo a lo mencionado anteriormente se plantea una propuesta de fragmentación para el compuesto **4** (figura 34)

Tabla 12. Ión molecular y fragmentos observados para el complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{AN})_2](\text{PF}_6)$

$[\text{Ru}]^+$	Fragmento A	Fragmento B	Fragmento C
<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>
651	543	435	281

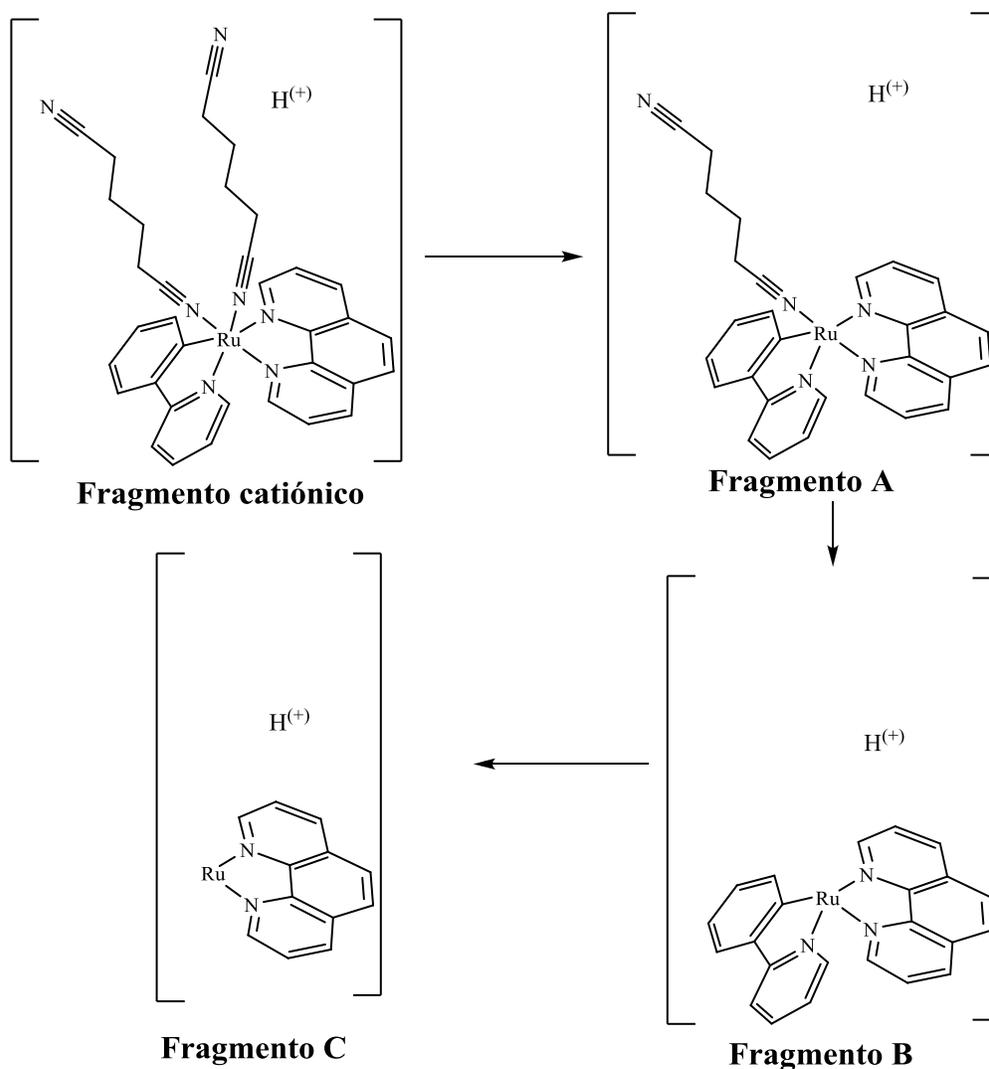


Figura 34. Propuesta para el patrón de fragmentación del complejo ciclometalado $[Ru(phpy)(phen)(AN)_2](PF_6)$.

6.2.4 Conductividad eléctrica

Se preparó una solución 10^{-3} M en acetonitrilo y se realizaron las mediciones correspondientes. Se encontró que la conductividad eléctrica de este compuesto en acetonitrilo fue de $122 \mu S/cm$, lo cual se encuentra en el intervalo de $120-160 \mu S/cm$ lo que indica la presencia de electrolitos del tipo 1:1 [44], es decir dos electrolitos, lo cual es acorde con la fórmula propuesta para este complejo ya que

se tiene la presencia de un catión (rutenaciclo) y un anión (PF_6^-), ayudando así a la identificación del complejo.

6.2.5 Estudio electroquímico

En la figura 35 se muestran los resultados de voltamperometría cíclica en un intervalo de -2.0 a 2.0 V, en donde se observan claramente dos ondas reversibles.

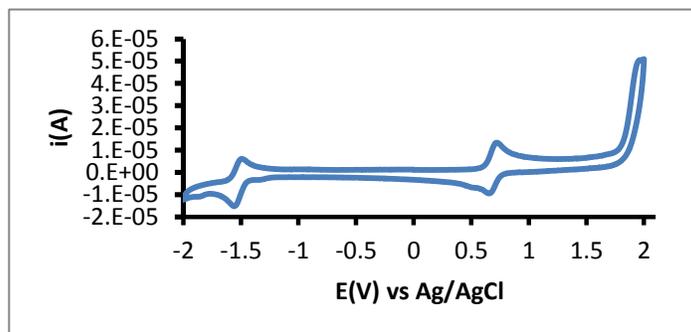


Figura 35. Voltamperometría cíclica del compuesto 4, la velocidad de barrido fue de 100 mv/s en acetonitrilo y el potencial redox está referido al potencial de Ag/AgCl. $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$. electrolito soporte $\text{N}(\text{Bu})_4\text{PF}_6$ 0.1 M.

Al ajustar el experimento en el intervalo de potencial donde aparecen las ondas reversibles de -1.8 a -1.2 V y de 0.4 a 1.0 V, se obtienen las figuras 36 y 37 donde es posible apreciar los siguientes potenciales:

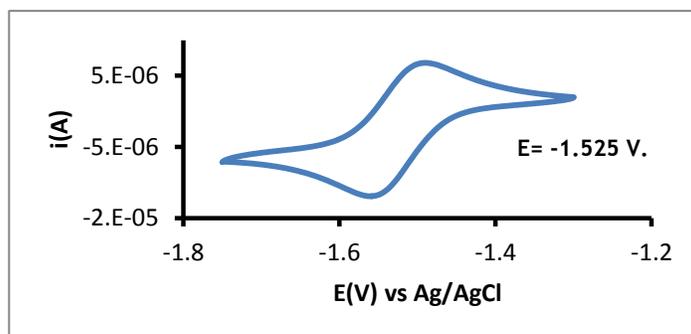


Figura 36. Voltamperograma de la onda reversible en el intervalo de -1.8 a -1.2 V.

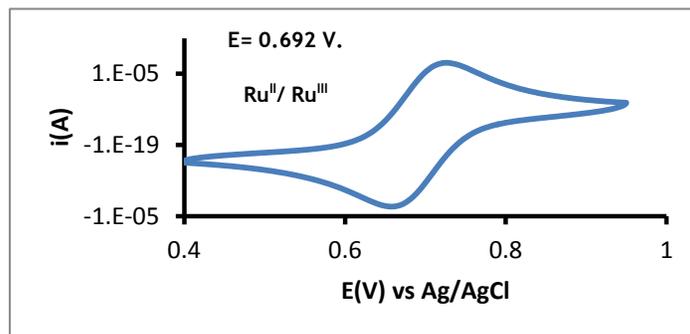


Figura 37. Voltamperograma donde se observa el potencial correspondiente a las especies



De las figuras anteriores puede observarse que a diferencia de los complejos analizados con anterioridad, el compuesto **4** presenta dos zonas de reversibilidad electroquímica, una en el intervalo de -1.8 a -1.2 V (figura 36) la cual puede deberse a los pares $\text{Ru}^{\text{0}}/\text{Ru}^{\text{I}}$ o $\text{Ru}^{\text{I}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ y otra en el intervalo de 0.4 a 1.0 V (figura 37) debido al par $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$. Es importante mencionar que la diferencia de 0.119 V. entre el potencial del compuesto **1** (0.811 V) y el **4** (0.692 V para el segundo intervalo), se debe a que este último sistema es más susceptible a la oxidación debido a la presencia de un ligante rico en electrones como es la 1,10-fenantrolina. Los valores asociados con la reversibilidad de este complejo son mostrados en la tabla 13.

Tabla 13. Valores de corriente y de potencial de pico anódico y catódico del compuesto **4**.

Primer onda reversible (-1.8 a -1.2 V)				Segunda onda reversible (0.4 a 1.0 V)			
i_{pc}	$1.238 \times 10^{-5} \text{ A}$	E_{pc}	-1.553 V	i_{pc}	$1.412 \times 10^{-5} \text{ A}$	E_{pc}	0.721 V
i_{pa}	$1.246 \times 10^{-5} \text{ A}$	E_{pa}	-1.497 V	i_{pa}	$1.611 \times 10^{-5} \text{ A}$	E_{pa}	0.663 V
$i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}}$	1	$ E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} $	0.056 V	$i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}}$	1.14	$ E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} $	0.058 V

6.3 Análisis del compuesto 5 [Ru(phpy)(CO)(GL)₃](PF₆)

Como segunda síntesis para comprobar la labilidad de los dinitrilos, se hizo reaccionar el compuesto **2** con un ligante monodentado y altamente coordinante como es el monóxido de carbono (CO). Nuevamente se logró fragmentar la estructura dinuclear del complejo y coordinar el CO, formando un compuesto de rutenio integrado por el ligante 2-fenilpiridinato, un ligante CO y tres unidades de dinitrilo. La caracterización del complejo [Ru(phpy)(CO)(GL)₃](PF₆) se llevó a cabo por las técnicas RMN ¹H, RMN ¹³C, IR y espectrometría de masas.

6.3.1 Espectroscopía de infrarrojo

Para este complejo se observan dos bandas de mediana intensidad en 2287 y 2250 cm⁻¹, (νC≡N), a diferencia de los complejos anteriores donde solo se observaba una banda (que bien pueden albergar un número mayor de señales debido a su anchura). La presencia de dos bandas puede significar dos tipos diferentes de ligantes dinitrilo, siendo probable que algún ligante glutaronitrilo presente una influencia *cis* o *trans* debido al CO. Además la presencia de una banda intensa en 1985 cm⁻¹ se debe a la elongación C≡O, prueba de la coordinación de este ligante. De nueva cuenta se observa una banda intensa en 830 cm⁻¹ la cual corresponde al estiramiento de enlace P-F del anión hexafluorofosfato, indicando la presencia de un compuesto iónico.

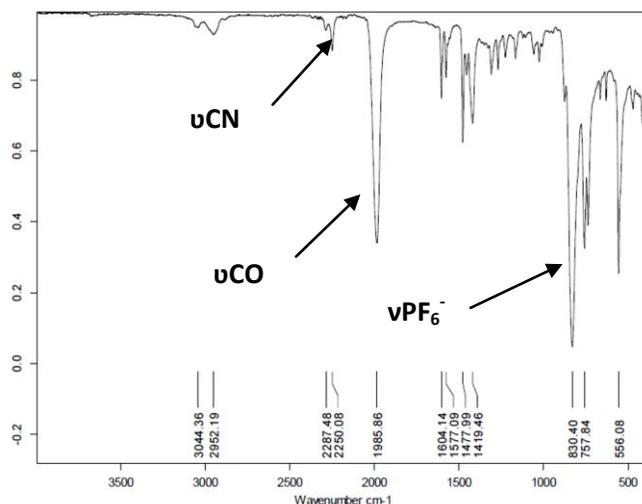


Figura 38. Espectro IR del complejo [Ru(phpy)(phen)(AN)₂](PF₆).

6.3.2 Resonancia magnética nuclear

Para este rutenacilo nuevamente se observan señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos y a los hidrógenos pertenecientes a los metilenos de los ligantes dinitrilo. A continuación se exhibe la estructura molecular de este complejo (figura 39), enumerando los átomos de carbono que tienen hidrógenos, con la finalidad de relacionar sus respectivos desplazamientos químicos y la multiplicidad que presentan algunas de sus señales en la estructura molecular del compuesto planteado. (Tabla 14)

Compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CO})(\text{GL})_3](\text{PF}_6)$ (**5**)

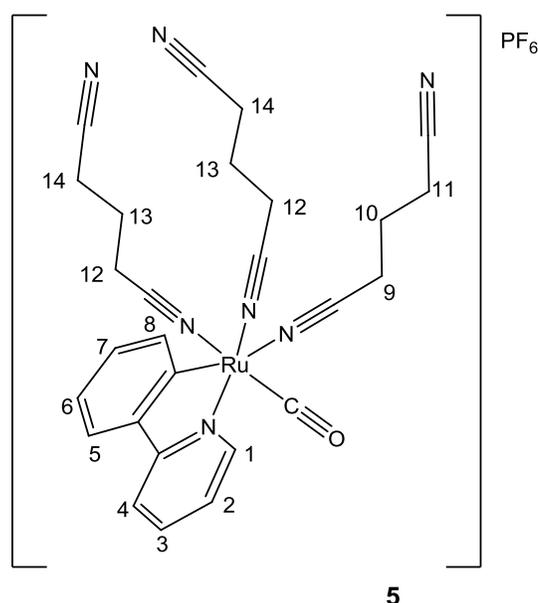


Figura 39. Estructura molecular del compuesto **5**

Tabla 14. Señales de RMN¹H más sobresalientes del compuesto **5**.

H1	H8	H9	H11	H12	H10	H14	H13
8.91 (d) (1H)	8.10 (d) (1H)	3.08 (t) (2H)	2.65 (t) (2H)	2.57 (t) (2H)	2.19 (q) (2H)	2.09 (t) (2H)	1.70 (q) (2H)

En este complejo al igual que en los compuestos **1**, **2** y **3** los protones H1 y H8 tienen las señales más desplazadas hacia campo bajo, debido a la desprotección que ejercen los enlaces N-Ru y C-Ru. Las señales de los protones

H9 y H11 (triples), es probable que pertenezcan a los metilenos vecinos a los grupos ciano del ligante glutaronitrilo en posición *trans* al carbono del 2-fenilpiridinato, de ahí su desplazamiento a campo bajo (figura 40), los protones H12 y H14 corresponden a los metilenos (vecinos a grupos ciano) de los otros ligantes glutaronitrilo, se encuentran como señales triples que integran para 4 hidrógenos cada una, los hidrógenos H10 se encuentran a 2.19 ppm como una señal quíntuple (figura 40) parcialmente empalmada con los protones H14, por últimos los hidrógenos H13 se encuentran en forma de señal quíntuple a 1.70 ppm. La integración en la zona aromática se identifica con los ocho hidrógenos del ligante 2-fenilpiridilo, mientras que los 18 hidrógenos de la zona alifática corresponden a tres ligantes glutaronitrilo coordinados al átomo de rutenio.

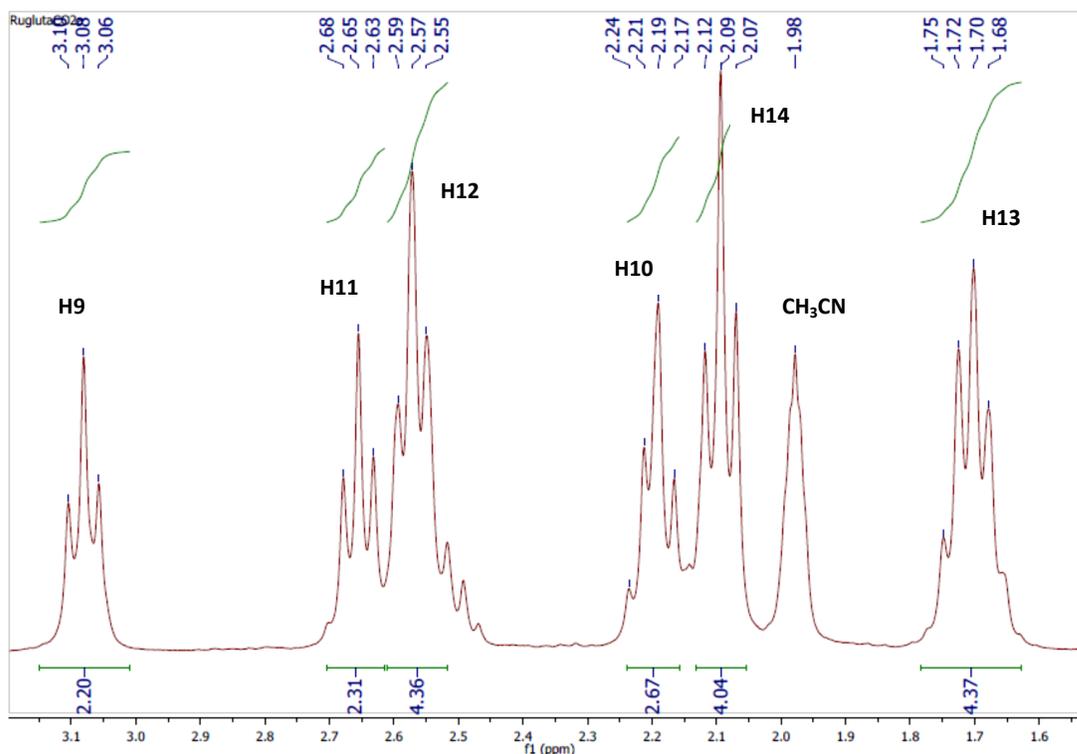


Figura 40. Espectro RMN ¹H (región alifática) del compuesto 5

En RMN de ¹³C se puede relacionar la presencia de carbonos cuaternarios con los ligantes glutaronitrilo coordinados al centro metálico, para este complejo se observan tres señales de baja intensidad (tabla 15), comparadas con las señales

de carbonos terciarios (figura 41). Esto corresponde a los seis carbonos cuaternarios tipo ciano, los cuales pertenecen a los tres ligantes glutaronitrilo coordinados al rutenio, congruente con la estructura molecular propuesta.

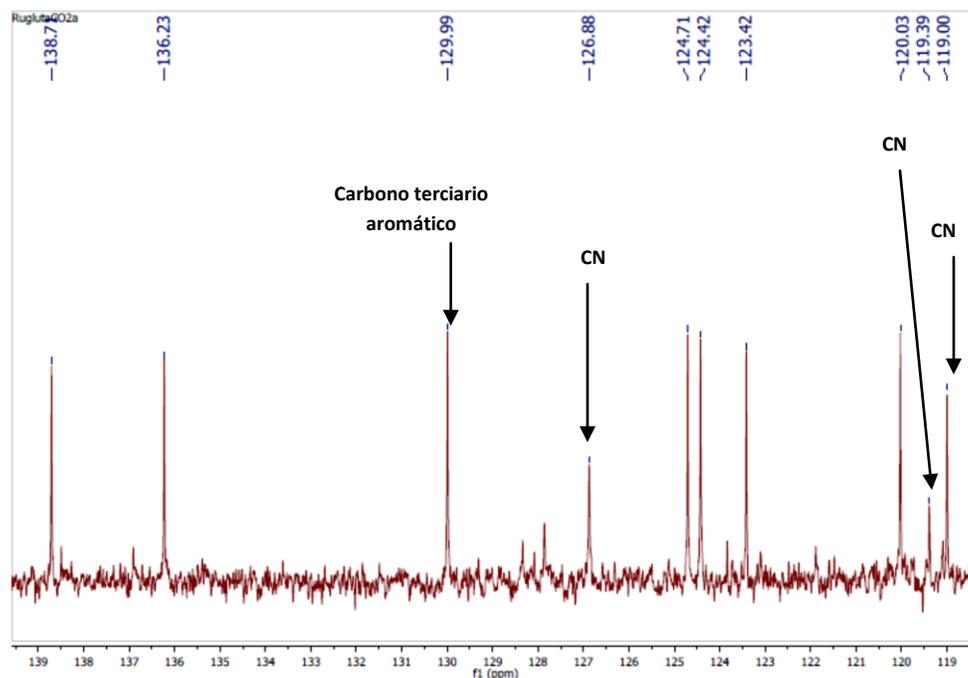


Figura 41. Espectro de ^{13}C donde se muestra la presencia de los carbonos cuaternarios tipo ciano del complejo 5 (las señales no asignadas corresponden a carbonos terciarios aromáticos).

Tabla 15. Señales de carbono cuaternario tipo ciano de RMN ^{13}C del compuesto **5**.

δ (ppm)
126.88
119.39
119.0

Además de los carbonos cuaternarios tipo ciano (3 señales) se observa la presencia de carbonos cuaternarios aromáticos (3 señales correspondientes a los carbonos cuaternarios del ligante 2-fenilpiridilo) y la señal correspondiente al ligante CO (193.54 ppm).

6.3.3 Espectrometría de masas FAB⁺

Para este complejo el ion molecular está de acuerdo con el peso molecular de la parte catiónica del rutenaciclo, corroborando así la estructura molecular propuesta: $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CO})(\text{GL})_3]^+$.

En la siguiente tabla se muestran los fragmentos encontrados para el compuesto **5**, nuevamente se guarda una relación con el ión molecular del fragmento catiónico, ya que existe una primer pérdida de 28 unidades correspondiente al CO, de esta forma se obtiene el fragmento A. También se observan tres pérdidas de 94 unidades, lo cual indica la pérdida de tres unidades de glutaronitrilo, teniendo como resultado los fragmentos B, C y D. En todas las señales está presente la isotopía del rutenio. El pico base de la espectrometría de masas corresponde al ligante 2-fenilpiridina. De acuerdo con lo mencionado anteriormente se plantea una propuesta de patrón de fragmentación para el compuesto **5** (Figura 42).

Tabla 16. Ión molecular y fragmentos observados para el complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{AN})_2](\text{PF}_6)$

$[\text{Ru}]^+$	Fragmento A	Fragmento B	Fragmento C	Fragmento D
<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>
565	537	443	349	255

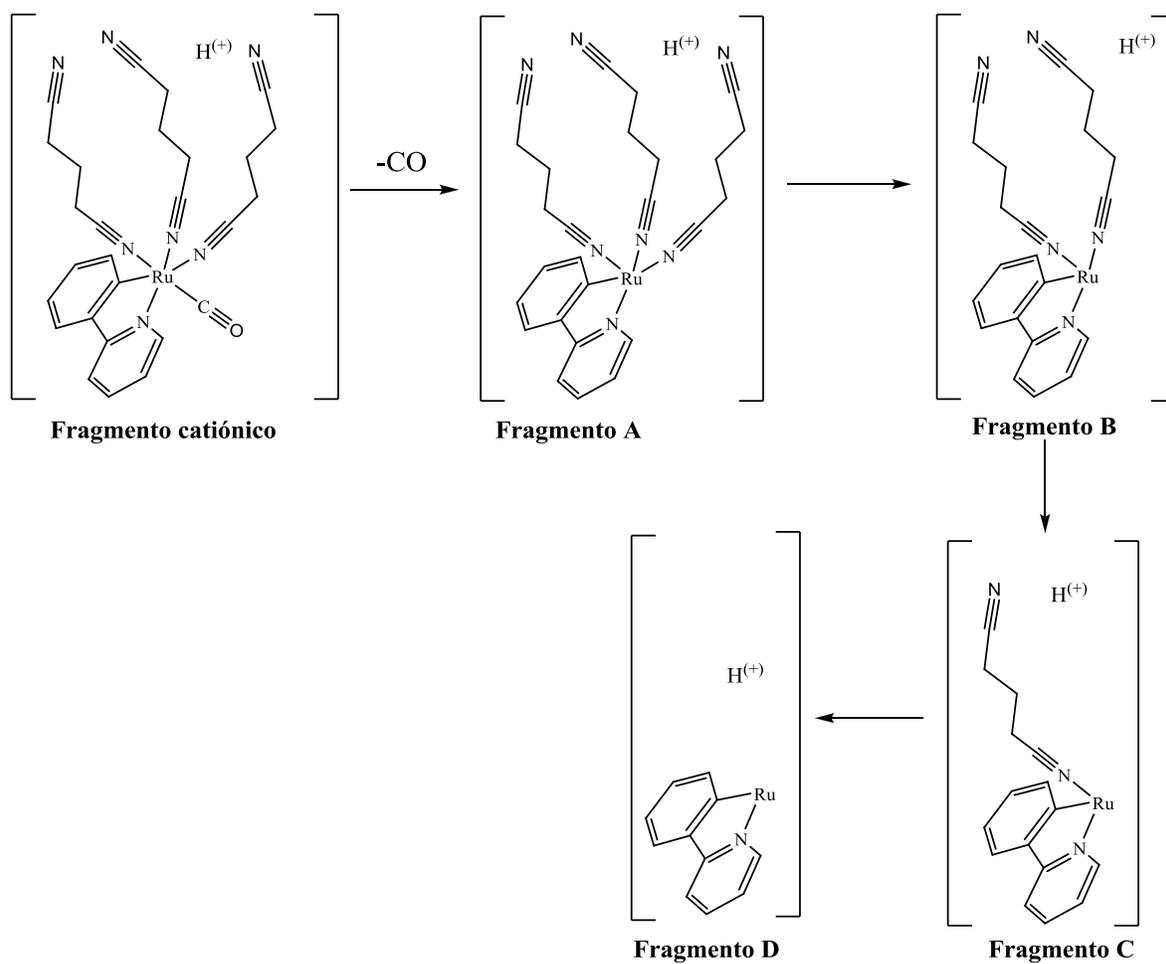


Figura 42. Propuesta para el patrón de fragmentación del complejo ciclometalado $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CO})(\text{GL})_3](\text{PF}_6)$.

7. Conclusiones

1. Se sintetizaron y caracterizaron nuevos compuestos ciclometalados de rutenio(II) de fórmula general $[\text{Ru}(\text{phpy})(\kappa^1\text{-dinitrilo})_2(\mu\text{-dinitrilo})]_2(\text{PF}_6)_2$, utilizando los ligantes adiponitrilo, glutaronitrilo y succinonitrilo como disolventes. En todos los casos se confirmó una estructura bimetalica donde cada unidad de rutenio está enlazada a tres ligantes dinitrilo, dos de estos ligantes se coordinan en forma monodentada, mientras que el otro se coordina en forma de puente.
2. Se observó que la adición del ligante bidentado 1,10-fenantrolina y el ligante monodentado CO a los rutenociclos $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{AN})_3]_2(\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{GL})_3]_2(\text{PF}_6)_2$ respectivamente, provoca una ruptura de la estructura bimetalica, lo cual proporciona evidencia de la labilidad de los ligantes dinitrilo utilizados en este trabajo. En la síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{AN})_2](\text{PF}_6)$ se libera una molécula de dinitrilo por cada unidad de rutenio, mientras que en el caso del compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CO})(\text{GL})_3](\text{PF}_6)$ se mantiene el mismo número de ligantes dinitrilo por átomo de rutenio, esto es consecuencia del tipo de ligante utilizado (bidentado o monodentado).
3. Los complejos dinucleares $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{dinitrilo})_3]_2(\text{PF}_6)_2$ así como el complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{AN})_2](\text{PF}_6)$ tuvieron un comportamiento electroquímico reversible entre las especies $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$. El compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{AN})_2](\text{PF}_6)$ presentó además una segunda zona reversible en el intervalo de -1.8 a -1.2 V.

8. Perspectivas

1. Al comprobar mediante este estudio la labilidad de los ligantes dinitrilo utilizados en este trabajo, se planea estudiar su capacidad catalítica en procesos ATRP y catálisis homogénea.
2. Se realizarán más estudios (nuevas formas de síntesis y cristalización) para la obtención de cristales de los complejos reportados en este trabajo.
3. Debido a que estos compuestos demostraron tener un potencial redox reversible se piensa medir su actividad como mediadores en la transferencia asistida electrónica con enzimas como la glucosa oxidasa.

9. Referencias

- [1] Ryabova, E.S.; Csöregi, E.; Ryabov, A.D. *J. Mol. Catal.* **2000**, *11*, 139-145.
- [2] Ryabova, E.S.; Goral, V.N.; Csöregi, E.; Mattiasson, B.; Ryabov, A.D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 804-807.
- [3] Leyva, L.; Sirlin, C.; Rubio, L.; Franco, C.; Le Lagadec, R.; Spencer, J.; Bischoff, P.; Gaiddon, C.; Loeffler, J.P.; Pfeffer, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3055-3066.
- [4] Ouchi, M.; Terashima, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963–5050.
- [5] Cerón-Camacho, R.; Morales-Morales, D.; Hernández, S.; Le Lagadec, R.; Ryabov, A.D. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4988-4995.
- [6] Ryabov, A.D.; Soukharev, V.S.; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6598-6600.
- [7] Fernandez, S.; Pfeffer, M.; Ritleng, V.; Sirlin, C. *Organometallics* **1999**, *18*, 2390.
- [8] Le Lagadec, R.; Rubio, L.; Alexandrova, L.; Toscano, R.; Ivanova, E. V.; Meškys, R.; Laurinavičius, V.; Pfeffer, M.; Ryabov, A. D. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 4820-4832.

- [9] Baranoff E.; Collin A.P.; Furusho J.; Furusho Y.; Laemmel A.C.; Sauvage J.P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1215-1222.
- [10] Bruce M.I.; Buntike M.A.; Costuas K.; Ellis B.G.; Halet J.F.; Low P.J.; Skelton B.W.; White A.H. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *89*, 3308–3326.
- [11] a) Kleimann, J.P.; Dubeck, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544-1545. (b), Cope, A. C. ;Siekman, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3272-3273.
- [12] Cope, A. C.; Friedrich, E. C. *J. Am, Chem. Soc.* **1968**, *90*, 909-913.
- [13] Trofimenko, S. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1215-1221.
- [14] Crabtree, R.H.; Fajarnes, E. V. P. *Química organometálica de los elementos de transición*, Universidad Jaume I, Castellón de la Plana, España. **1997**, *82*, 109-112.
- [15] Canziani, F.; Chini, P.; Longoni, G. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 413-425.
- [16] Albrecht, M.; Van Koten G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781.
- [17] Pearson, R. G.; *Chemical Hardness*; Wiley-VCH: Weinheim, Alemania, **1997**.
- [18] Abbenius, H. C. L.; Pfeffer, M.; Sutter, J. P.; de Cian, A.; Fischer, J.; Li Ji, H.; Nelson, J. H. *Organometallics*. **1993**, *12*, 4464-4468.
- [19] Djukic, J. P.; Sortais, J. P.; Barloy, L.; Pfeffer, M. *Eur. J. Inor. Chem.* **2009**, 817-853.
- [20] Aguilar-Lugo C.; Le Lagadec R.; Ryabov, A.D.; Valverde G. C.; Lopez Morales S.; A.D.; Alexandrova, L. *J. Pol. Science: Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3814–3828.
- [21] Le Lagadec, R.; Alexandrova, L.; Estevez, H.; Pfeffer, M.; Laurinavièius, V.; Razumiene, J.; Ryabov, A. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2735-2738.

- [22] Ryabov, A.D.; Sukharev, V. S.; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6529-6532.
- [23] Ryabov, A. D.; Le Lagadec, R.; Estevez, H.; Toscano, R. A.; Hernandez, S.; Alexandrova, L.; Kurova, V. S.; Fisher, A.; Sirlin, C.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1626-1634.
- [24] Ryabov, A. D.; Kurova, V. S.; Ivanova, E. V.; Le Lagadec, R.; Alexandrova, L. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 1132-1139.
- [25] Kubota, M.; Johnston D. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 769-775.
- [26] Farona, M. F.; Kraus, K. F. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1700-1710.
- [27] Barnhart, D. M.; Caughland, C.N.; Mazhar-ul-Haque. *Inorg Chem.* **1969**, *8*, 2768-2779.
- [28] Greene D. L.; Sears, P.G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 1471-1480.
- [29] Walton R. A. Q. *Rev. chem.. Soc.* **1965**, *19*, 126-143.
- [30] Kubota, M.; Johnston D. L.; Matsubara, I. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 386-395.
- [31] Gill, M. S.; Ahuja H. S.; Rao, G. S.; *Inorg. Chim. Acta.* **1973**, *7*, 359-364
- [32] Gill, M. S.; Ahuja H. S.; Rao, G. S.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 3731-3737
- [33] Csók, Z.; Gandum, C.; Rissanen K.; Tuzi, A.; Rodrigues J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5263-5271.

- [34] Bonniard, L.; Kahial, S.; Diallo, A. K.; Orbelas, C.; Roisnei, T.; Manca, G.; Rodrigues J.; Ruiz, J.; Astruc, D.; Saillard, J. Y.; *J. Inorg. Chem.***2011**, *50*, 114-124.
- [35] Bader, A.; Lindner, E. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27–110.
- [36] Kühn, O. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 592-607.
- [37] Diaz, F.; Le Lagadec, R.; Ryabov, A.D.; Alexandrova, L. *J. Pol. Science: Part A: Polym. Chem.***2008**, *46*, 4193-4204.
- [38] Vargas N.; Espinosa N.; Lopez S.; A. D. Ryabov.; Le Lagadec, R.; Alexandrova L. *Macromolecules.* **2012**, *45*, 8135-8146
- [39] D. F. Shriver, M. A. Dredzon, *The manipulation of air sensitive compounds*, John Wiley & Sons, Nueva York, E. U. A. **1986**.
- [40] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of laboratory chemicals*, 5ª edición, Pergamon Press, Londres, Inglaterra. **2003**.
- [41] Bennett, A. M.; Huang, T. N.; Matheson, T. W.; Smith, A. K. *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74-78.
- [42] Saavedra-Díaz, O.; Cerón-Camacho, R.; Hernandez, S.; Ryabov, A. D.; Le Lagadec, R. *Eur. J. Inorg. Chem.***2008**, 4866-4869.
- [43] Henderson W, McIndoe J. *Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra, **2005**, 65-67.
- [44] Angelici R. J.; *Synthesis and technique in inorganic Chemistry*, 2ª edición, University Science Books, Mill Valley, California, E. U. A. **1986**, 213.

[45] Kuniyisa Y.; *Electrooxidation in Organic Chemistry*, Universidad de Osaka, Krieger Publishing Company, Florida, E. U. A. **1993**.