

Abate Pedro O.<sup>1</sup>, Peyrot Analía M.<sup>1</sup>, Fagalde Fagalde<sup>1</sup>, Fontrodona Xavier<sup>2</sup>, Romero María I.<sup>2</sup>, y Katz Néstor E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INQUINOA (CONICET-UNT), Facultad de Bioqca., Qca. y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, (T4000INI) San Miguel de Tucumán, Argentina.

<sup>2</sup>Departament de Química, Facultat de Ciències, Universitat de Girona, C/M. Aurèlia Campmany, 69 E-17003 Girona, España.

E-mail: pedro.abate@fbqf.unt.edu.ar

## Introducción

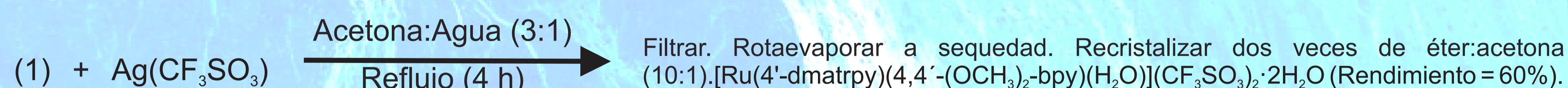
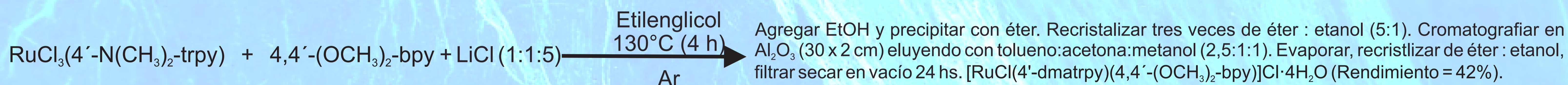
La detección de trazas de acetonitrilo en soluciones acuosas es necesaria para el control de calidad de los radiofármacos utilizados en PET (tomografía de emisión de positrones). Recientemente, hemos desarrollado con ese objetivo un método analítico cinético basado en la sustitución de agua por acetonitrilo en complejos polipiridínicos de Ru.<sup>[1]</sup> En este trabajo, se busca investigar la influencia de sustituyentes en los anillos aromáticos sobre la velocidad de dicho intercambio.

## Objetivos

Sintetizar dos nuevos complejos de fórmulas  $[\text{RuCl}(\text{4}'\text{-dmatrpy})(\text{4,4}'\text{-(OCH}_3)_2\text{-bpy)}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1) y  $[\text{Ru}(\text{4}'\text{-dmatrpy})(\text{4,4}'\text{-(OCH}_3)_2\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) (con 4'-dmatrpy = 4'-N,N-dimetilamino-2,2':6',2''-terpiridina y bpy = 2,2'-bipiridina), caracterizarlos mediante técnicas espectroscópicas, computacionales y estudiar el efecto de los sustituyentes electrodonadores en los ligandos polipiridínicos sobre la velocidad de sustitución de  $\text{H}_2\text{O}$  por  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

## Síntesis

El ligando 4'-dmatrpy y el complejo  $\text{RuCl}_3(\text{4}'\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{-trpy})$  fueron sintetizados siguiendo métodos previamente reportados en la literatura a los cuáles se les hicieron pequeñas modificaciones.<sup>2</sup>



## <sup>1</sup>H-RMN

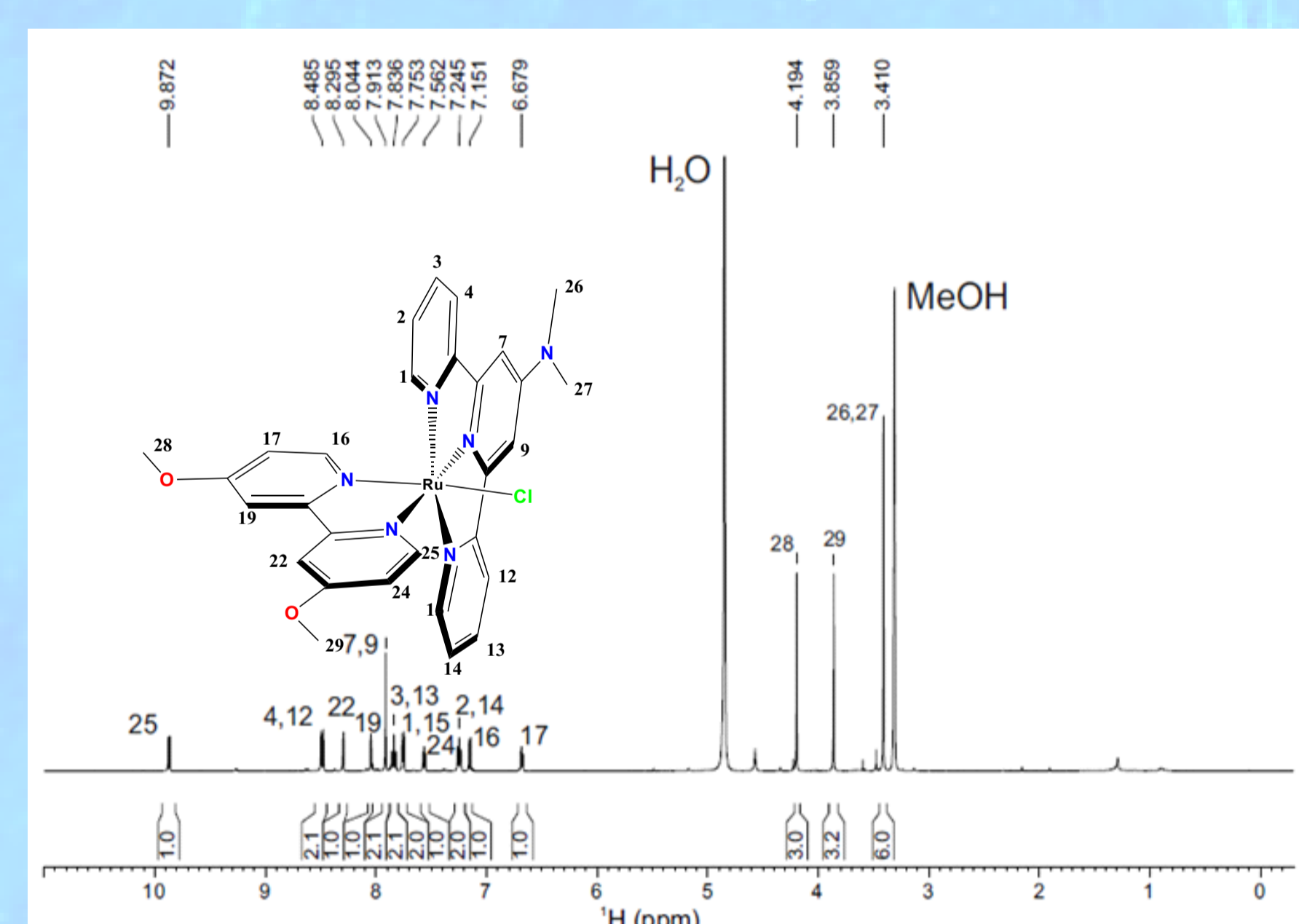


Fig. 1 - Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de (1) medido en CD<sub>3</sub>OD y sus respectivas asignaciones.

## Difracción de RX

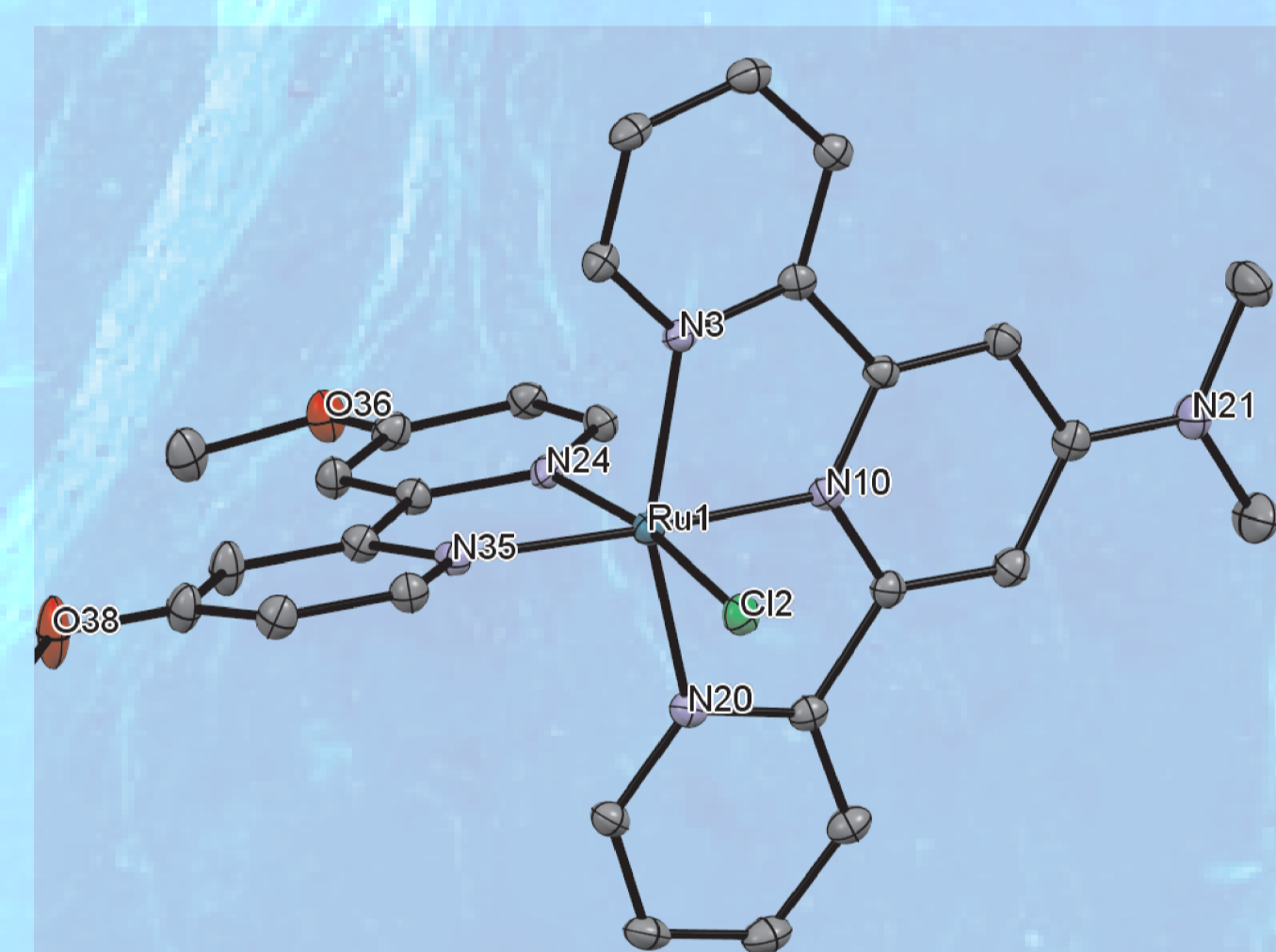


Fig. 2 - Diagrama ORTEP del catión de (1). Las moléculas del solvente y del contraión fueron omitidas para mayor claridad.

## Espectroscopía FT-IR

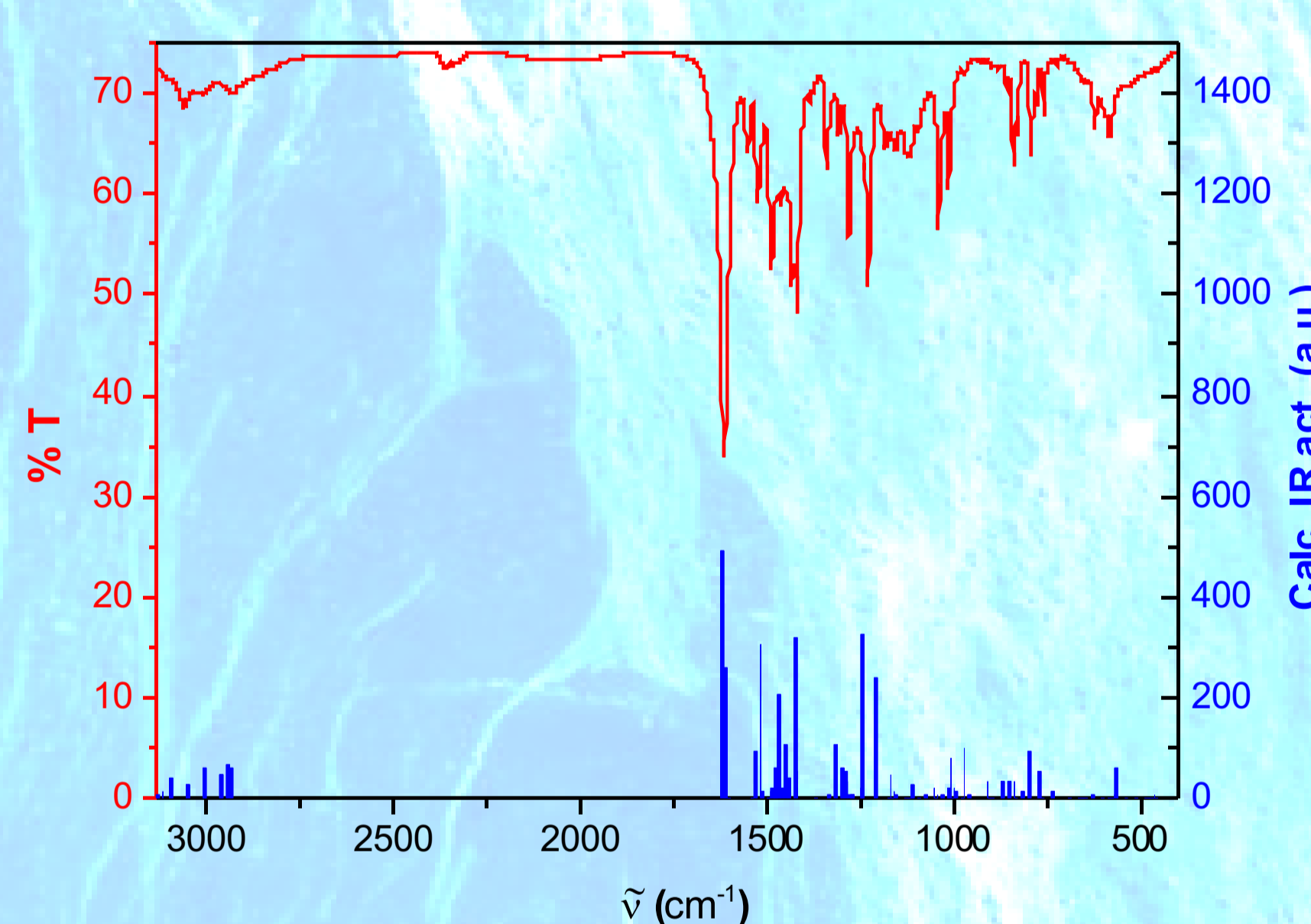


Fig. 3 - Espectro FT-IR de (1) en pastilla de KBr (trazo rojo) y espectro calculado en vacío (barras verticales azules).

## Espectroscopía UV-Vis

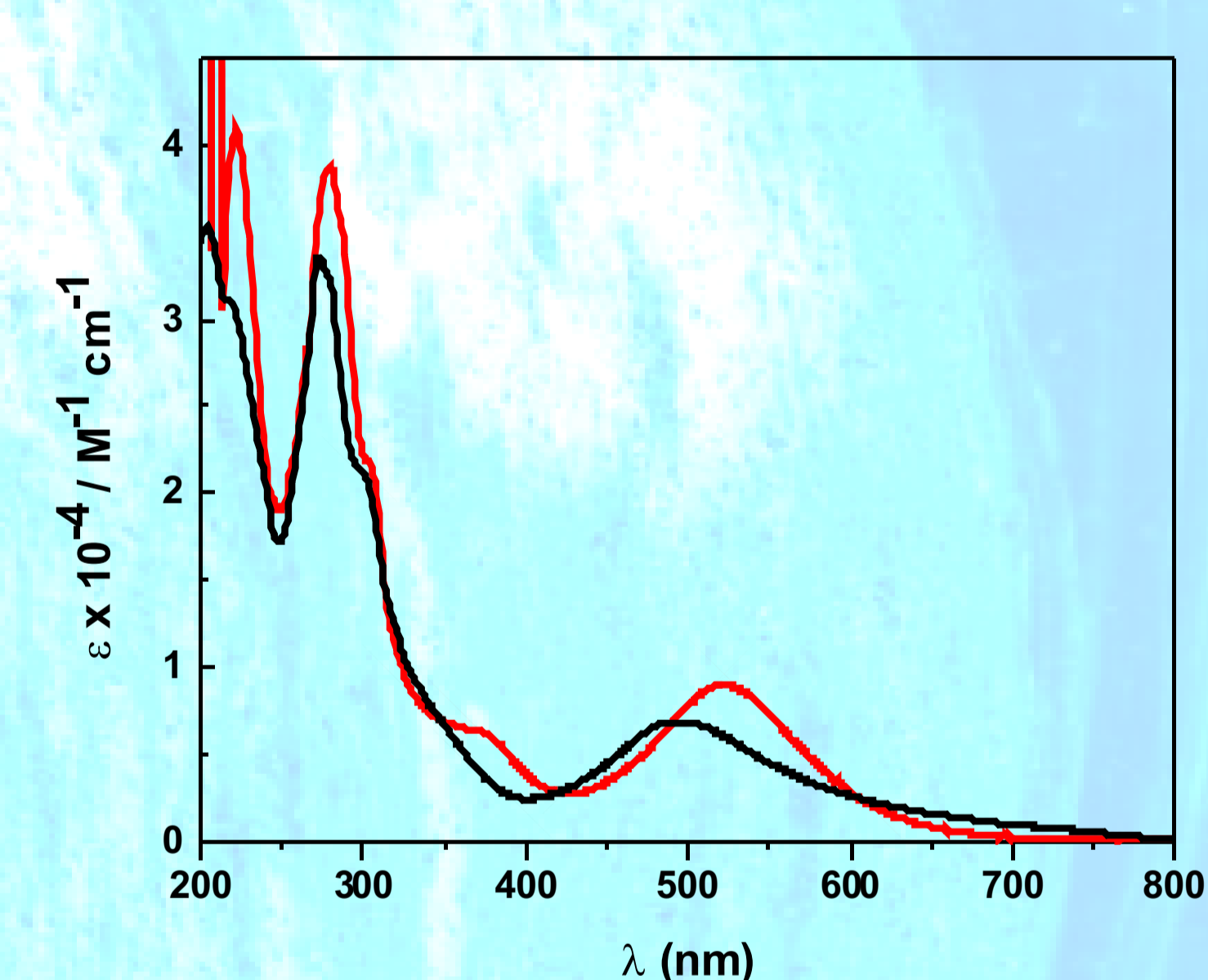


Fig. 4 - Espectro UV-Vis de (1) (trazo rojo) y (2) (trazo negro) en agua a temperatura ambiente.

## Cálculos DFT

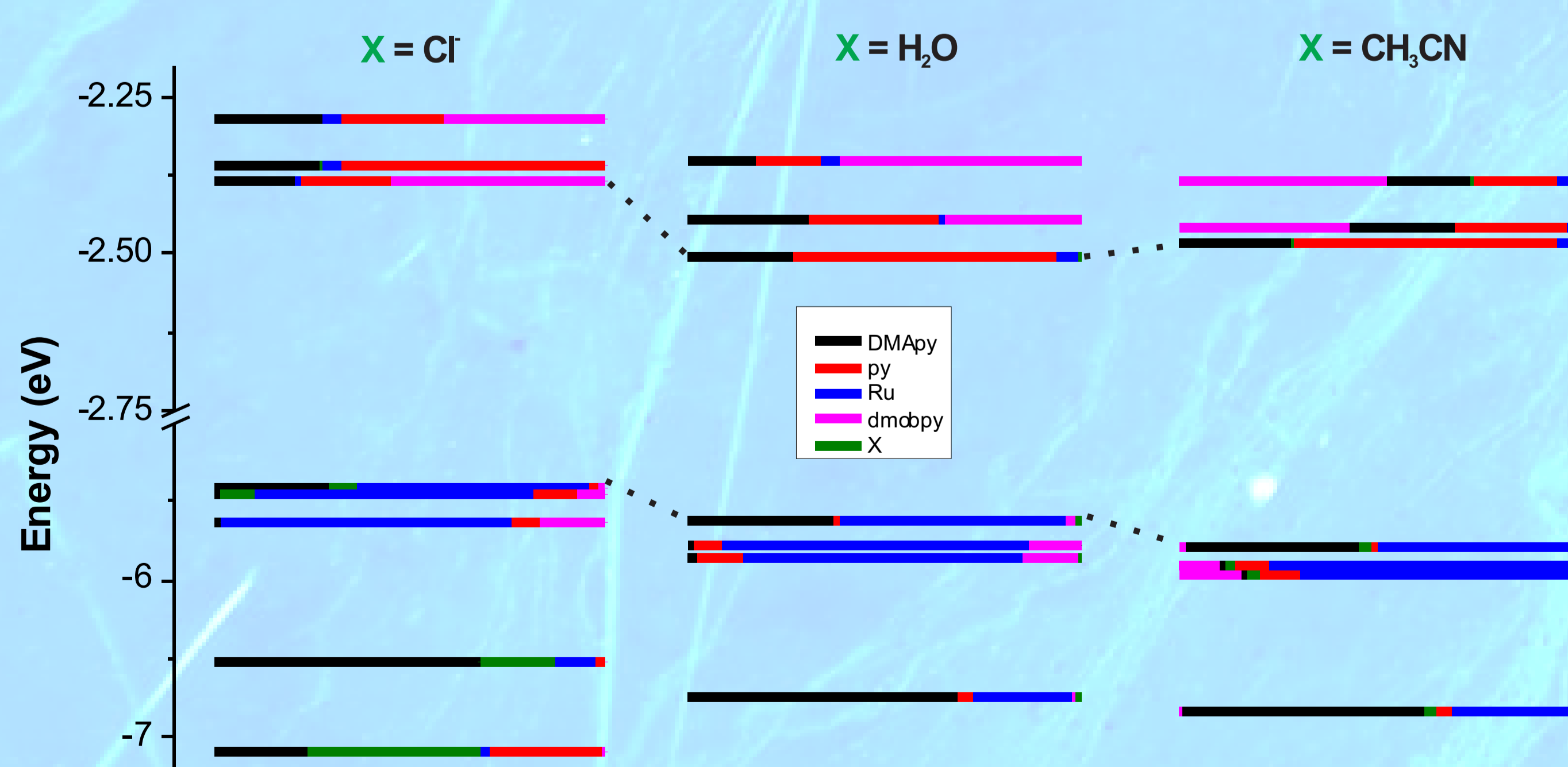


Fig. 5 - Efecto del cambio del sustituyente axial sobre la energía de los orbitales moleculares de complejos de fórmula  $[\text{Ru}(\text{4}'\text{-dmatrpy})(\text{4,4}'\text{-(OCH}_3)_2\text{-bpy})(\text{X})]^{n+}$ .

## Cinética de sustitución de $\text{H}_2\text{O}$ por $\text{CH}_3\text{CN}$

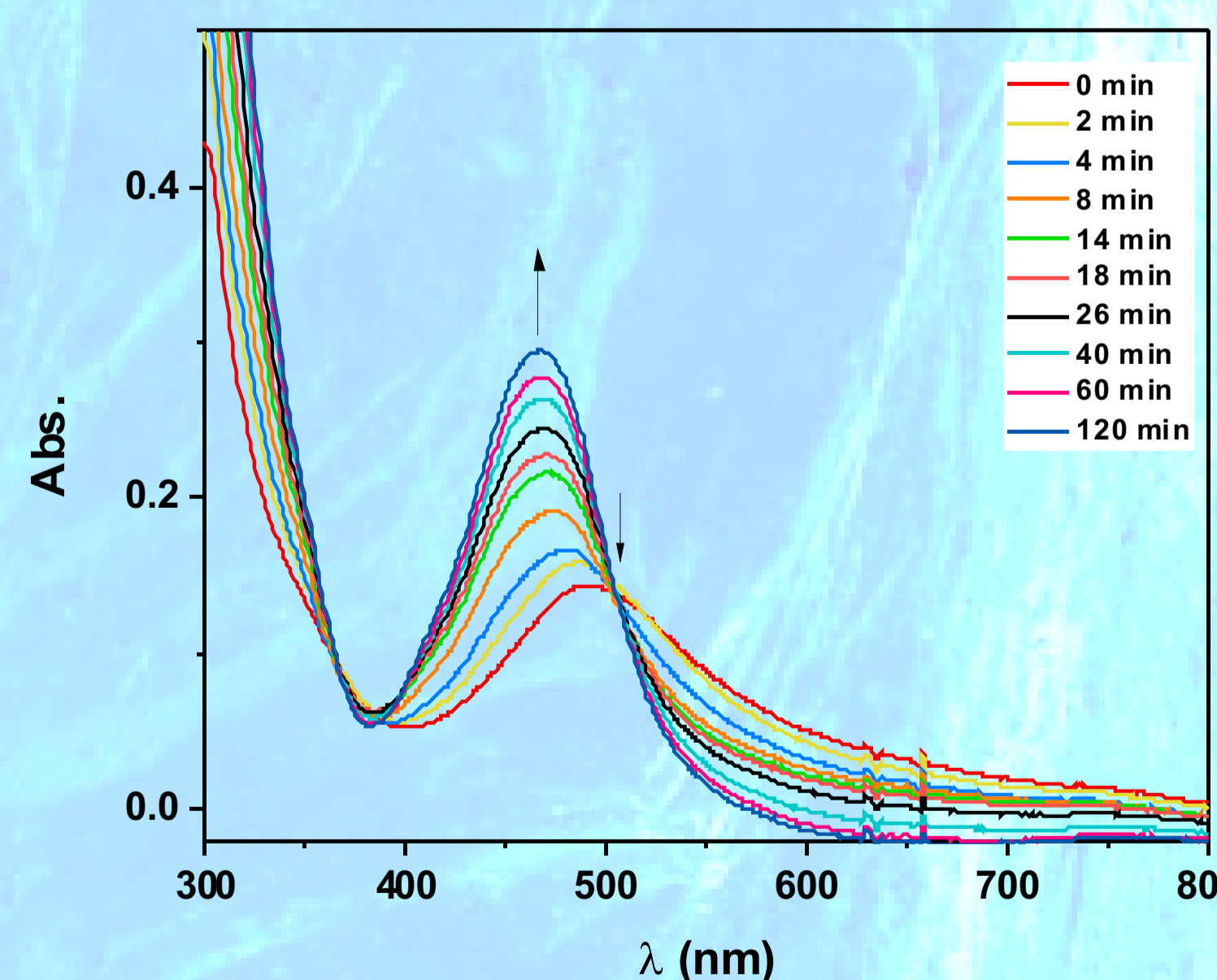


Fig. 6 - Espectros UV-Vis en función del tiempo para el complejo (2) ( $C = 7,8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{CN}] = 0,74 \text{ M}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ).

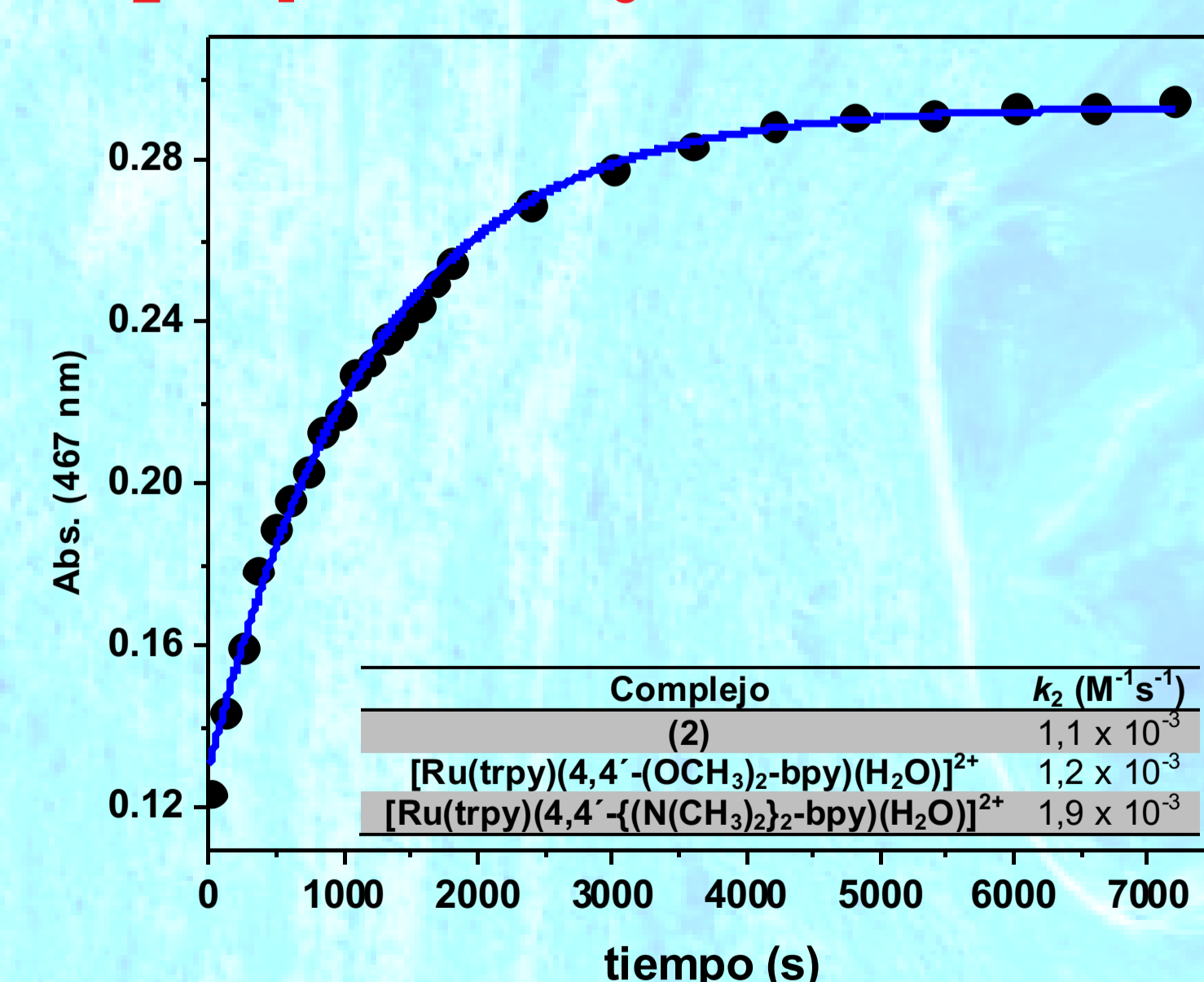


Fig. 7 - Absorbancia a 467 nm en función del tiempo para el complejo (2) ( $C = 7,8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{CN}] = 0,74 \text{ M}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ) y su ajuste según una cinética exponencial de pseudo-primero orden. Inserto: Tabla comparativa de constantes de velocidad de segundo orden.

## Conclusiones

La estructura del catión de (1), determinada por difracción de Rayos-X y mostrada en la Fig. 2, evidencia longitudes de enlace Ru-N mayores que las de los complejos precursores. Las propiedades electrodonadoras de los sustituyentes en los anillos trpy y bpy en ambos complejos permiten aplicarlos en la detección de acetonitrilo, como se muestra en la Fig. 6 para el complejo (2), aunque el efecto sobre la constante de velocidad atribuible al sustituyente en el ligando bpy es mayor que el atribuible al sustituyente en el ligando trpy, como se muestra en la Tabla inserta en la Fig. 7, debido a la posición trans- del ligando bpy respecto al agua coordinada.