

**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE PUEBLA**



**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**“REACTIVIDAD DEL COMPUESTO  $[\text{RuCl}_2 (\eta^4\text{-1,5-C}_8\text{H}_{12})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$   
FRENTE A *N,N*-DIETILDITIOCARBAMATO Y *O*-  
ETILDITIOCARBONATO”**

**TESIS PROFESIONAL  
PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
LICENCIADO EN QUÍMICA**

**PRESENTA  
NICOLÁS SÁNCHEZ LÓPEZ**

**DIRECTOR DE TESIS DEL CENTRO DE QUÍMICA DEL ICUAP:  
DR. ARMANDO RAMÍREZ MONROY**

**ASESOR INTERNO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS:  
M.C. LIDIA MELÉNDEZ BALBUENA**

El presente trabajo de tesis de licenciatura se realizó en el Laboratorio de Química de Coordinación y Organometálica del Centro de Química del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (ICUAP) bajo la dirección del Dr. Armando Ramírez Monroy.

# Índice

## Resumen

## Objetivo

<b>Capítulo 1 Introducción</b>	1
1.1 Química de Coordinación y Química Organometálica	2
1.2 Historia de Química Organometálica	2
2.3 Hapticidad	4
2.4 Regla de los 18 electrones	7
2.5 Técnicas de manipulación	8
2.6 Métodos de caracterización de compuestos Organometálicos	8
<b>Capítulo 2 Antecedentes</b>	11
<b>Capítulo 3 Resultados y discusión</b>	21
3.1 Síntesis de los compuestos $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2]_n$ (1) y $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$ (2)	22
3.1.1 Síntesis de $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2]_n$ (1)	22
3.1.2 Síntesis de $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$ (2)	23
3.2 Reactividad de los compuestos $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(CH_3CN)_2]$ con $[Et_2NCS_2]$ y $[EtOCS_2]$	28
3.2.1 Reactividad de $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(CH_3CN)_2]$ (2) con $[Et_2NCS_2]$	28
3.2.2 Reactividad de $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(CH_3CN)_2]$ (2) con $[EtOCS_2]$	38
3.4 Caracterización de los compuestos y $[(\eta^4-1,5-COD)Ru(Et_2NCS_2)_2]$ (3) $[(\eta^4-1,5-COD)Ru(EtOCS_2)_2]$ (8)	41
3.4.1 Espectroscopia en el Infrarrojo (IR)	41
3.4.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	44
3.4.3 Difracción de Rayos X	61
<b>Capítulo 4 Parte experimental</b>	69
4.1 Reactivos	70

4.2	Equipo instrumental	70
4.3	Síntesis del compuesto $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2]_n$ (1)	71
4.4	Síntesis de compuesto $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$ (2)	72
4.5	Estudio de la reactividad de compuesto $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$ (2) frente a <i>N,N</i> -dietilditiocarbamato	73
4.5.1	Reacción de $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$ (2) con $[Et_2NCS_2Na]$ (1:2)	73
4.5.2	Reacción de $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$ (2) con $[Et_2NCS_2Na]$ (1:1)	74
4.5.3	Reacción de $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$ (2) con $[Et_2NCS_2Na]$ (2:1)	75
4.5.4.	Obtención del compuesto $[(\eta^4-1,5-COD)Ru(\mu-Cl)(Et_2NCS_2)]_2$ (6)	75
4.6	Estudio de la reactividad de compuesto $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$ (2) frente a <i>O</i> -etilditiocarbonato	76
4.6.1	Reacción de $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$ (2) con $[EtOCS_2K]$ (1:2)	76
4.6.2	Reacción de $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$ (2) con <i>O</i> -etilditiocarbonato (1:1)	78
4.6.3	Reacción de $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$ (2) con <i>O</i> -etilditiocarbonato (2:1)	78
4.7	Intentos de Reacción	79
4.7.1	Intento de reacción de $[(\eta^4-1,5-COD)Ru(Et_2NCS_2)_2]$ (4) con HCl conc	79
4.7.2	Intento de reacción de $[(\eta^4-1,5-COD)Ru(Et_2NCS_2)_2]$ (4) con Acetonitrilo	79
4.7.3	Reacción de $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$ (2) y $[Et_2NCS_2Na]$	80
	<b>Conclusiones</b>	82
	<b>Bibliografía</b>	86
	<b>Apéndice</b>	89

## Resumen

Los compuestos organometálicos de rutenio como el bis(acetonitrilo)dicloro( $\eta^4$ -1,5-COD)rutenio(II) (COD = ciclooctadieno) son materias primas atractivas y de fácil acceso para sintetizar compuestos organometálicos con el fragmento (COD)Ru. La síntesis del compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD)RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (**2**) fue realizada con éxito a partir del polímero  $[(\eta^4\text{-1,5-COD)RuCl}_2]_n$  (**1**) y se estudio su reactividad frente al ligante *N,N*-dietilditiocarbamato ( $\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}$ ) obteniendo el compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD)Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**) como producto mayoritario. Adicionalmente, fue posible comprobar que el compuesto **3** es obtenido a partir de un intermediario con un solo ligante ditiocarbamato  $[(\eta^4\text{-1,5-COD)RuCl}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)(\text{NCCH}_3)]$  (**4**). La purificación por cromatografía en columna en gel de sílice da origen al compuesto  $[(\eta^{2:3}\text{-COD)RuHCl}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)]$  (**5**) en trazas el cual durante su cristalización genera al dímero  $[(\eta^4\text{-1,5-COD)Ru}(\mu\text{-Cl})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)]_2$  (**6**). Por otro lado, el estudio de la reactividad del compuesto **2** con el ligante *O*-etil ditiocarbonato ( $\text{EtOCS}_2\text{K}$ ) da como resultado al compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD)Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$  (**8**). El estudio comparativo de reactividad demuestra que el compuesto **2** es una materia prima versátil, que conduce fácilmente a nuevos compuestos organometálicos con el fragmento CODRu en condiciones suaves de reacción.


## Objetivos

### Objetivo General

Sintetizar, aislar y caracterizar nuevos compuestos organometálicos de rutenio con ligantes *N,N*-dietilditiocarbamato y *O*-etiliditiocarbonato.

### Objetivos Particulares

- Sintetizar y purificar el compuesto bis(acetonitrilo)dicloro( $\eta^4$ -1,5-ciclooctadieno)rutenio(II).
- Llevar a cabo la reacción del compuesto bis(acetonitrilo)dicloro( $\eta^4$ -1,5-ciclooctadieno)rutenio(II) con *N,N*-dietilditiocarbamato y *O*-etiliditiocarbonato.
- Aislar y purificar los derivados metálicos obtenidos de la reacción.
- Caracterizar los compuestos organometálicos resultantes por medio de diversas técnicas analíticas y espectroscópicas.
- Llevar a cabo el análisis comparativo de la reactividad de los ligantes *N,N*-dietilditiocarbamato y *O*-etiliditiocarbonato.



**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUCCIÓN**

# Introducción

---

## Introducción

### 1.1 Química de Coordinación y Química Organometálica.<sup>[1]</sup>

Los compuestos de coordinación son moléculas que poseen un átomo metálico central unido a ligantes que lo rodean, los cuales pueden ser átomos, iones o moléculas donadoras de electrones. Estos compuestos además pueden ser neutros o iónicos estabilizados con un contra-ion vecino. Los compuestos de coordinación que en sus inicios se conocían como complejos, por la dificultad de identificar su estructura química, fueron estudiados por el químico suizo Alfred Werner en 1893, quien determinó su estructura química a partir del estudio de compuestos de cloruro de cobalto(III) y amoníaco, dando origen al estudio de la Química de Coordinación moderna y su contribución lo hizo acreedor al premio Nobel de Química en 1913.

Por otra parte, la Química Organometálica estudia compuestos que contienen átomos metálicos centrales con al menos un enlace metal-carbono. El enlace metal-carbono puede ser transitorio o permanente pero si existen durante una reacción o en un compuesto estas especies son consideradas dentro campo de la Química Organometálica.

Aunque son bien conocidas las diferencias entre los compuestos de coordinación y los compuestos organometálicos, estos también cumplen con algunas características similares como son:

- El enlace metal-ligante se suele considerar como una interacción ácido-base de Lewis ya que el átomo metálico actúa como un aceptor de pares de electrones (ácido Lewis), mientras que los ligantes actúan como donantes de pares de electrones (base de Lewis).
- Los compuestos iónicos tienen una esfera de coordinación interna donde los ligantes están directamente unidos al metal central y una esfera de coordinación externa donde otros iones se encargan de estabilizar al complejo.

### 1.2 Historia de Química Organometálica.<sup>[2]</sup>

Hoy en día se sabe que los compuestos organometálicos han sido conocidos por casi 200 años. Uno de los pioneros en esta área fue químico danés William Christopher Zeise, quien en 1827 al estudiar el compuesto tetracloroplatino(IV),  $[\text{PtCl}_4]$ , en etanol a reflujo obtuvo el compuesto tricloro(etileno)platinato(II) de potasio,  $\text{K}[\text{PtCl}_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$ , también conocido



## Introducción

---

hicieron acreedores a al premio Nobel en Química en 1973 por los resultados de sus investigaciones). Continuando con este estudio, Wilkinson obtuvo además un compuesto fluxional que posee presumiblemente un enlace metal-metal,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ , con enlaces puente CO (figura 1.3b).



Figura 1.3

Otros compuestos tipo sándwich se sintetizaron rápidamente, abriendo el camino a una Química Organometálica con este tipo de ligantes para todos los metales de transición. Actualmente, los compuestos organometálicos están involucrados en una variedad de procesos catalíticos industriales, algunos se usan para la conversión en gran escala de monóxido de carbono, hidrógeno, alquenos y otras pequeñas moléculas usadas en síntesis orgánica.

### 2.3 Hapticidad.<sup>[3]</sup>

La hapticidad se define como el número de átomos de carbono de un ligante, directamente unidos a un átomo metálico central y se indica con la letra griega eta ( $\eta$ ). Tomando como ejemplo el compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{COD})]$  (figura 1.4a), se tiene que el 1,5-ciclooctadieno (COD) es un ligante tetrahapto ( $\eta^4$ ) ya que tiene cuatro átomos de carbono del ligante directamente unidos al rutenio. Con la idea de simplificar la estructura comúnmente el enlace metal-olefina se representa con una línea que va del centro de cada doble enlace al átomo central, figura 1.4b.

## Introducción



Figura 1.4

Otro claro ejemplo que nos permite comprender este concepto es el ferroceno, el cual contiene dos ligantes ciclopentadienilos pentahapto ( $\eta^5$ ). En la figura 1.5 se muestran las estructuras resonantes del ferroceno y el correspondiente híbrido de resonancia, este último empleando dos representaciones gráficas A y B totalmente equivalentes.

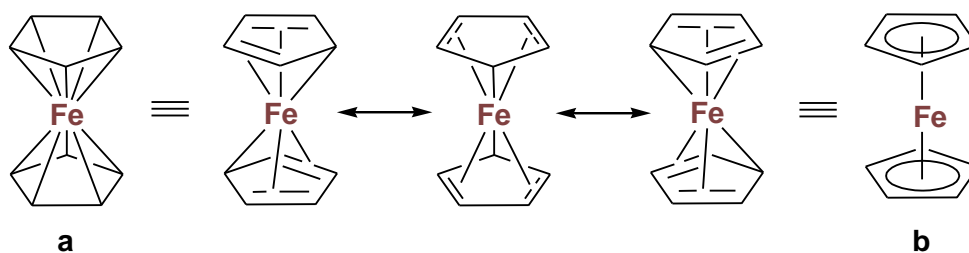


Figura 1.5

Cabe señalar que la hapticidad puede ser empleada tanto en compuestos cíclicos, como en cadenas hidrocarbonadas insaturadas como se indica en la figura 1.6.

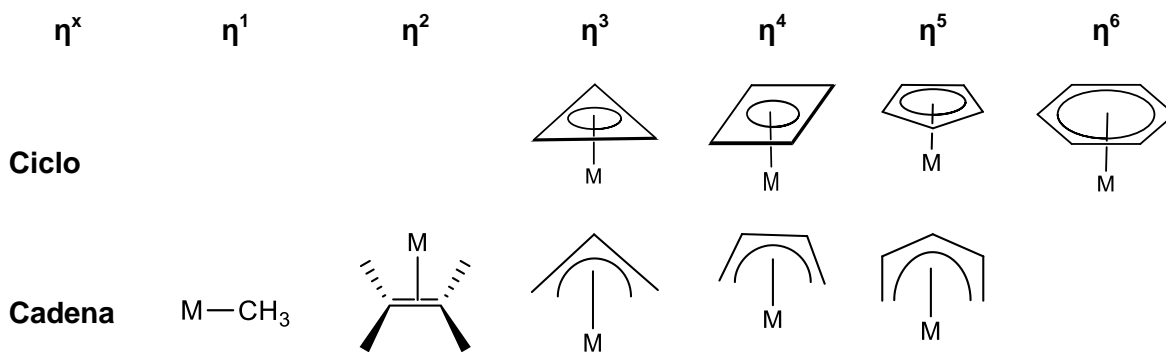


Figura 1.6

## Introducción

El principal aspecto del enlace en los complejos con olefinas está relacionado con la interacción de los orbitales  $\pi$  del hidrocarburo, despreciando de momento cualquier efecto de los electrones  $\sigma$  de la olefina. Los orbitales moleculares  $\pi$  del etileno, representados en la figura 1.7 son producto del traslape de dos orbitales p. En el estado normal de la molécula libre el orbital enlazante del etileno está ocupado por dos electrones y el antienlazante ésta vacío.

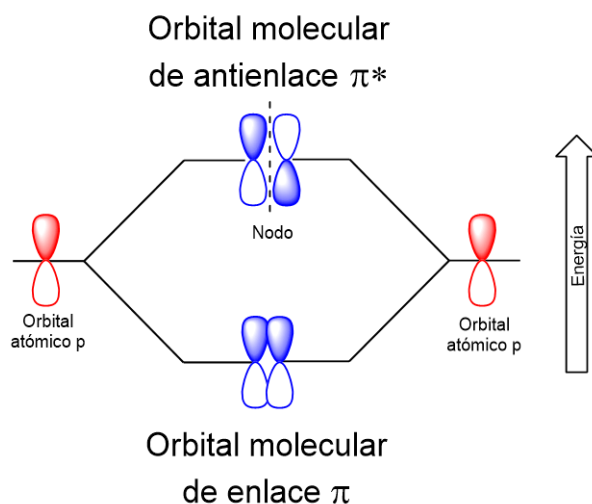


Figura 1.7

La naturaleza del enlace entre alquenos y un metal de transición puede explicarse con el modelo de Dewar-Chatt-Duncanson en el cual el orbital molecular  $\pi$  de C=C actúa como donador de electrones (Figura 1.8a), mientras que el orbital molecular  $\pi^*$  de la olefina es aceptor de electrones (figura 1.8b).

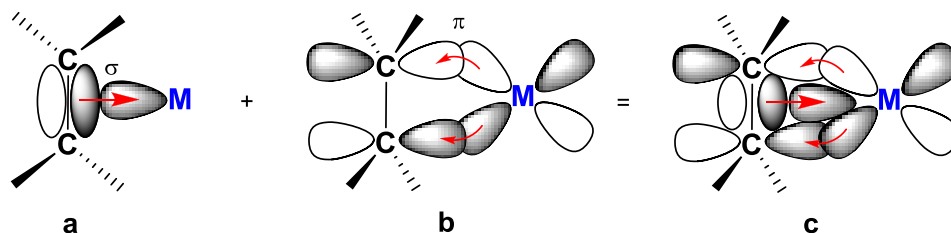


Figura 1.8 Enlace metal-olefina

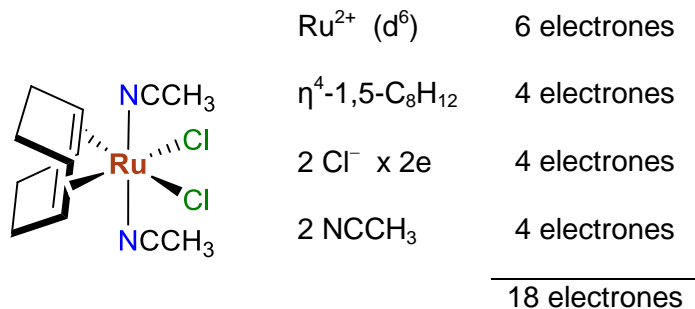
## Introducción

La retrodonación en olefinas sustituidas,  $R_2C=CR_2$ , depende del grupo R y es afectada por la presencia de grupos electroattractores sobre el alqueno que fortalecen la retrodonación del metal hacia el carbono y acortando sus enlaces.

### 2.4 Regla de los 18 electrones.<sup>[1,3a]</sup>

Una de las primeras teorías sobre el conteo de electrones en complejos de los elementos de transición se debe a Nevil Sidgwick, quien introdujo el concepto de Número Atómico Efectivo (NAE), el cual es el número que resulta de sumar los electrones del metal y los electrones aportados por los ligantes para formar un compuesto estable con una capa cerrada de electrones. De este modo los compuestos estables de la primera serie de los Metales de Transición tendrían un NAE de 36 electrones, la segunda serie 54 electrones y la tercera serie 86 electrones. Pero si consideramos únicamente los electrones de la capa de valencia tendríamos en todos los casos 18, lo que da el nombre a esta regla.

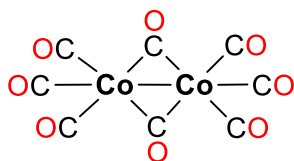
Para aplicar la regla de los 18 electrones hay que contabilizar los electrones que aporta el metal y los que aportan los ligantes. En cuanto al metal se considera primero su estado de oxidación formal, lo que determina el número de los electrones de valencia que le corresponden. Por convenio consideramos que los electrones de valencia del átomo metálico, en el estado de oxidación correspondiente, son del orbital  $d^n$ , donde n es precisamente el número de electrones que aporta el átomo metálico. Por ejemplo, el Ru(II) en el compuesto  $[RuCl_2(CH_3CN)_2(\eta^4-COD)]$  es  $d^6$  y aporta 6 electrones. Mientras que en el caso de los ligantes se consideran los pares de electrones donados por fragmentos iónicos o moléculas neutras. En el caso del COD aporta 4 electrones al metal central, dos por cada doble enlace, el  $NCCH_3$  dona dos electrones por molécula y el ion cloruro aporta dos electrones:



## Introducción

---

Ahora, si tomamos como ejemplo la especie dimérica octacarbonildicobalto,  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , podemos hacer el conteo de electrones para cada átomo metálico considerando que el enlace Co-Co aporta un electrón para cada átomo. El octacarbonildicobalto tiene ligantes CO que puentean los átomos de cobalto y ligantes CO terminales que completan su esfera de coordinación y el conteo de electrones es diferente para el mismo ligante. En el caso de los CO puente se considera que aportan un electrón para cada átomo metálico y los CO terminales aportan dos electrones por ligante. Dado que la molécula de CO es neutra es posible asignar el estado de oxidación de cero para el Cobalto, por lo tanto aporta 9 electrones.



$\text{Co}^0$  ( $d^9$ )                      9 electrones

$\text{CO}_{\text{puente}} \times 2e$                       2 electrones

$3 \text{CO}_{\text{terminal}} \times 2e$                       6 electrones

Co-Co                                      1 electrón

---

18 electrones

### 2.5 Técnicas de manipulación.

Los compuestos organometálicos suelen descomponerse en presencia de agua o al aire y ésta es la razón por la que se necesiten técnicas apropiadas durante el manejo de los mismos. Estas técnicas son: la línea doble de vacío/gas inerte, técnicas Schlenk y caja de guantes, todas estas ayudan a mantener los compuestos aislados del aire y proporcionan una capa de un gas inerte como nitrógeno o argón. La técnica de manipulación es elegida en función del proceso a realizar, así como, de la inestabilidad de las especies en estudio, tomando en cuenta además que el gas inerte a utilizar no altere la reacción que se desea llevar a cabo.

### 2.6 Métodos de caracterización de compuestos Organometálicos. <sup>[3b,4]</sup>

La caracterización de los compuestos organometálicos, se lleva a cabo principalmente por espectroscopia en el infrarrojo (IR), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), espectrometría de masas (MS), y de ser posible por difracción de rayos-X de monocristales. El análisis por espectroscopia en el infrarrojo está basado en el hecho que las moléculas

## Introducción

---

tienen frecuencias específicas de vibración interna. El espectro en el infrarrojo nos brinda una ventana electromagnética de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , de la cual podemos obtener información sobre la estructura de la molécula, en particular, su simetría y los principales grupos funcionales que se encuentran en ella. La identificación de los grupos funcionales es posible debido a que los enlaces en las moléculas absorben diferente energía generando zonas de absorción características en un espectro IR. Por otra parte, la Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), proporciona información sobre los tipos, números, conectividades y en particular la interacción de los átomos, los núcleos más comunes son:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{31}\text{P}$ . Este análisis tiene como base, que los núcleos atómicos giran en un eje, y actúan como pequeños imanes, por lo tanto pueden interactuar con un campo magnético exterior aplicado. En una molécula, los ejes de rotación de los núcleos atómicos están orientados al azar y cuando se introducen en el campo magnético adoptan una posición específica, ya sea a favor o en contra del campo magnético externo. Cuando los núcleos se relajan y regresan a su estado basal, esto se mide y se obtiene un FID (Free Induction Decay, Decaimiento de Inducción Libre) que contiene todas las señales del espectro dependientes del tiempo y que posteriormente son transformadas a un espectro que depende de la frecuencia, por medio de una transformada de Fourier. Las señales observadas en el espectro correspondiente son entonces asignadas a las resonancias de los núcleos analizados en la molécula. La Espectrometría de Masas (MS) es una técnica que permite determinar la fórmula molecular de una especie desconocida. Este análisis se realiza introduciendo una pequeña cantidad de muestra al espectrómetro de masas, donde es bombardeada por una corriente de electrones de alta energía. Cuando un electrón de alta energía golpea a una molécula extrae de ella un electrón de valencia, formando así un catión radical. El bombardeo con electrones trasfiere tal cantidad de energía en la molécula que la fragmenta y estos fragmentos pasan después por un campo magnético intenso, el cual las desvía por un tubo en función de su relación masa/carga. Los fragmentos neutros no son desviados y se pierden en las paredes del tubo, pero los fragmentos con carga positiva son separados por el espectrómetro, que los envía a un detector en el cual los registra y posteriormente son graficados como picos, en función de su intensidad y su relación masa/carga. Finalmente, la difracción de rayos X es una técnica que utiliza un haz de rayos X que atraviesa un monocristal. Al entrar en contacto con el cristal, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos en el cristal. La información que proporciona la difracción de Rayos X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios: por un lado, la geometría de las direcciones

## Introducción

---

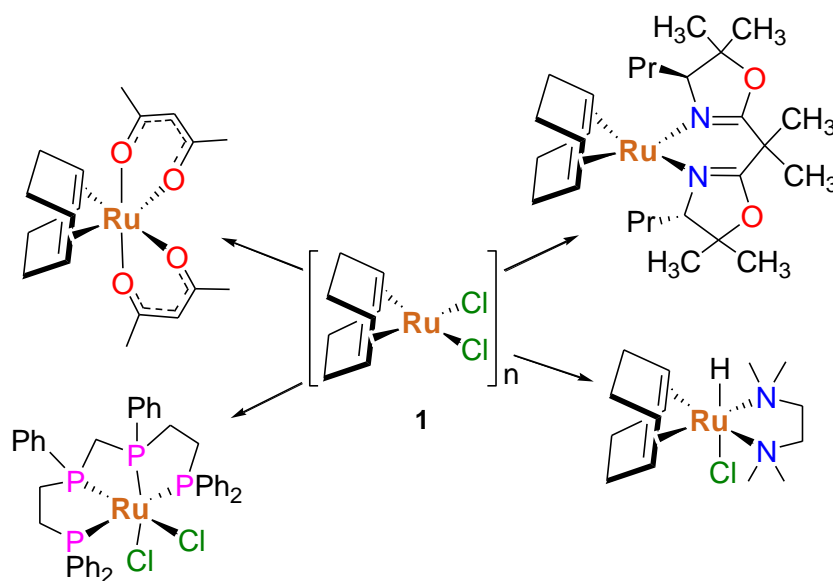
de difracción nos ofrecen información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado, la intensidad de los rayos difractados está íntimamente relacionada con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red cristalina, por lo que con esta información se obtiene una estructura tridimensional de una molécula.



**CAPÍTULO 2**  
**ANTECEDENTES**

## Antecedentes

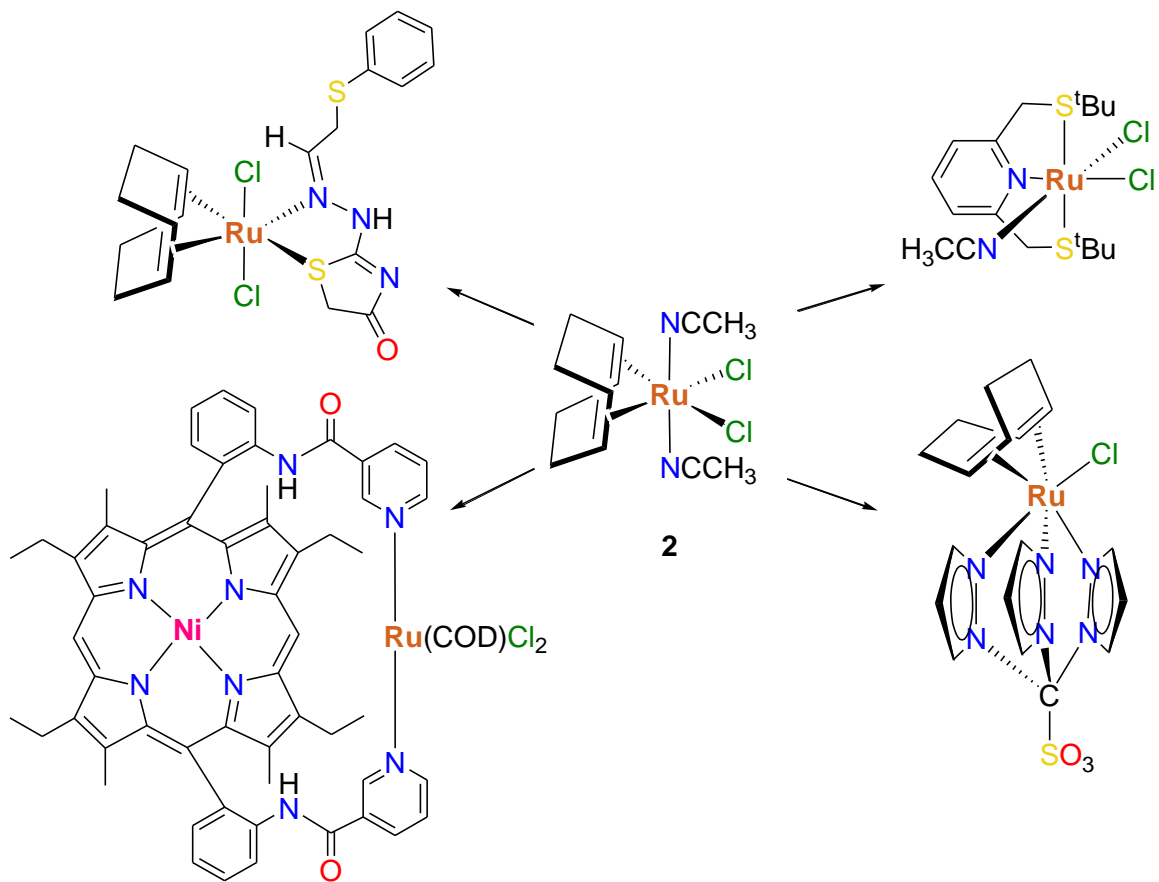
El compuesto  $[\text{RuCl}_2(\eta^4\text{-COD})]_n$  (**1**) ha sido utilizado ampliamente como una materia prima para la exploración y acceso a la química de rutenio. La facilidad para romper el enlace de los cloros puente en el oligómero de rutenio por la adición de ligandos neutros, metátesis con ligandos aniónicos o el reemplazo del 1,5-ciclooctadieno, fuertemente enlazado al átomo metálico ha conducido a la preparación de una gran variedad de compuestos con rutenio (esquema 2.1).<sup>[5]</sup>



Esquema 2.1

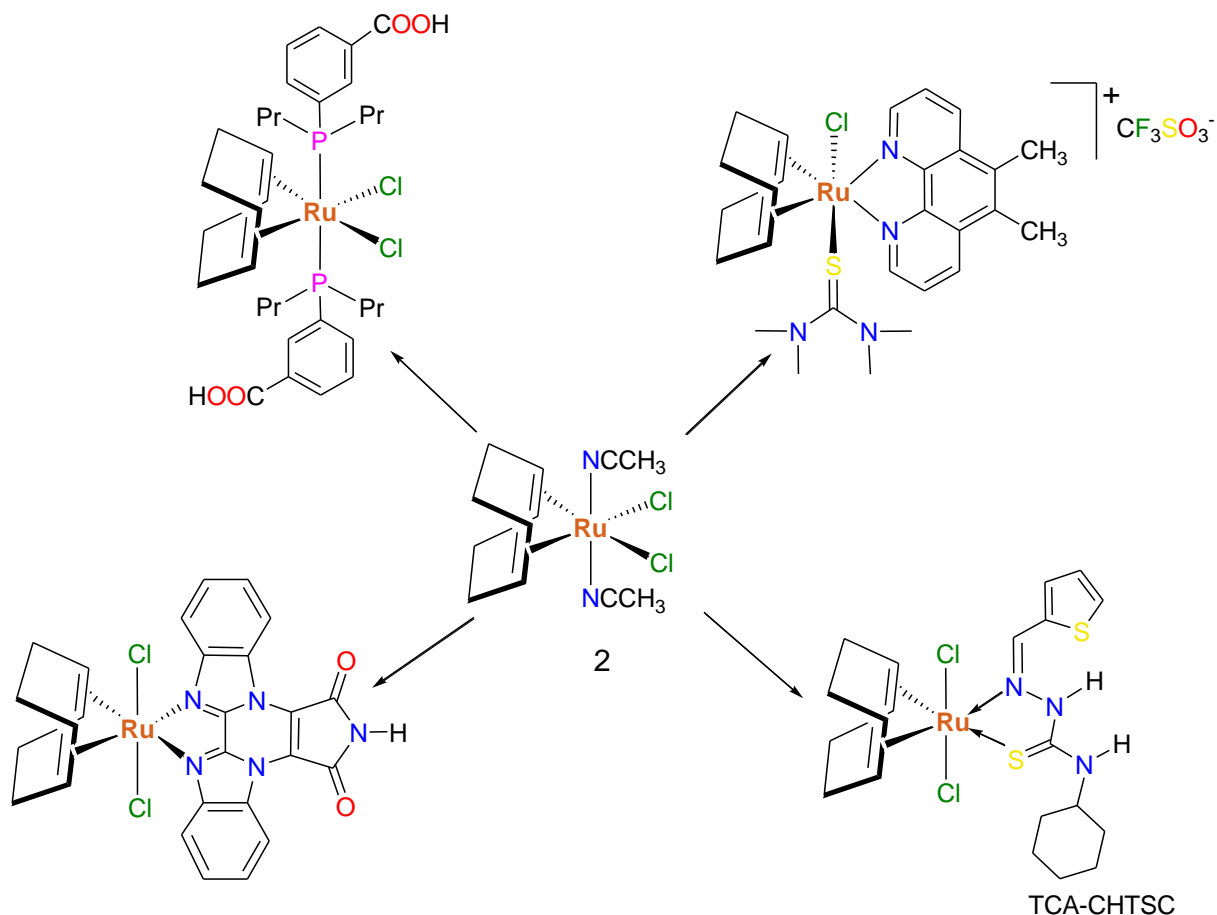
En general, la síntesis de nuevos compuestos empleando el  $[\text{RuCl}_2(\eta^4\text{-COD})]_n$  (**1**) requiere de condiciones drásticas y un largo tiempo de reacción debido a su baja solubilidad. Adicionalmente, otro problema que comúnmente se presenta en estas reacciones es la filtración que es un paso generalmente requerido para remover el polímero de rutenio que no reaccionó, dando como resultado un moderado rendimiento en los productos de interés. Lo anterior algunas veces genera dificultades durante la síntesis de nuevos compuestos y por ello se busca una metodología de síntesis empleando un compuesto más noble. En este sentido el compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (**2**) tiene un gran potencial para acceder a la química de rutenio debido a la labilidad de los ligandos acetonitrilo (esquema 2.2). Sin embargo, sólo un pequeño grupo de compuestos ha sido sintetizado a partir de este complejo de rutenio(II) mononuclear de los cuales destaca el compuesto  $[\text{TpRu}(\eta^4\text{-1,5-$

COD)Cl], con el ligante hidrottris(pirazolil)borato (Tp), que es empleado para preparar una gran cantidad de otros derivados organometálicos.<sup>[6]</sup>



Esquema 2.2

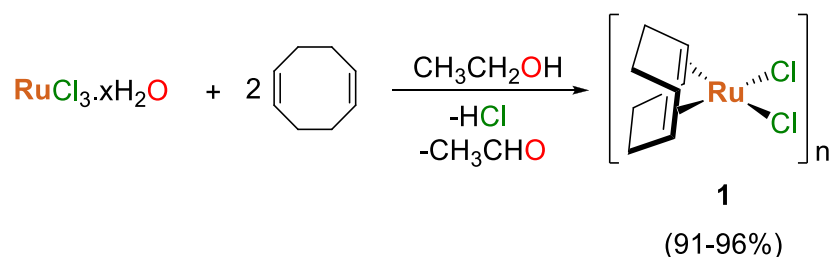
La obtención del compuesto  $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$  (**2**) en rendimientos relativamente bajos y su inestabilidad en presencia de agua durante el aislamiento, ha desalentado el uso de este compuesto en síntesis organometálica. No obstante, el compuesto **2** tiene una importante aplicación en la síntesis de compuestos de rutenio con propiedades biológicas y aplicaciones biomédicas, algunos ejemplos de estos compuestos se muestran en el esquema 2.3.<sup>[7]</sup>



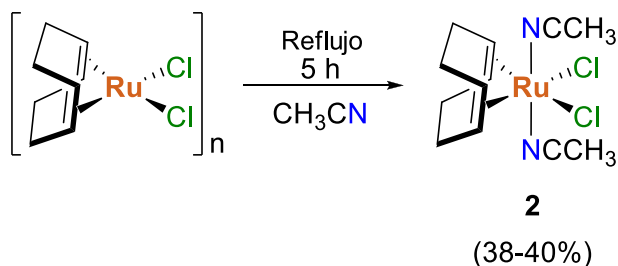
Esquema 2.3

Cabe señalar que el compuesto catiónico  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{S}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)(5,6\text{-dimetil-1,10-fenantrolina})\text{Cl}]$  realiza grandes cambios conformacionales en el ADN, con ello se puede realizar un proceso de muerte celular inducida, lo cual tendría una gran aplicación en quimioterapias para la eliminación de células dañinas por lo que este compuesto tiene un gran potencial biológico.<sup>[7b]</sup> Otro ejemplo de la actividad biológica que abre una puerta en el campo biomédico para estos compuestos, con el fragmento  $(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}$ , es su capacidad antiamebiana lo cual fue estudiada por Shailendra y colaboradores en 2001,<sup>[7d]</sup> utilizando el compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(2\text{-TCA-CHTSC})\text{Cl}_2]$  (TCA-CHTSC = tiofeno-2-carboxaldehído-ciclohexil tiosemicarbazona) (esquema 2.3) el cual resultó tener una actividad biológica comparable con el metronidazol comercial usado para este tratamiento.

Como es de esperarse el compuesto  $[\text{RuCl}_2(\eta^4\text{-COD})]_n$  (**1**) es también el precursor del compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (**2**). Para sintetizar este último se parte del tricloruro de rutenio hidratado  $[\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$  y 1,5-ciclooctadieno produciendo **1** en excelente rendimiento (esquema 2.4), posteriormente, el compuesto **2** se obtiene en un rendimiento moderado al calentar a reflujo el compuesto **1** en acetonitrilo (esquema 2.5).<sup>[8]</sup> La obtención de monocristales de **2** confirmó por difracción de rayos X que los acetonitrilos se encuentran en posición *trans*.<sup>[9]</sup>

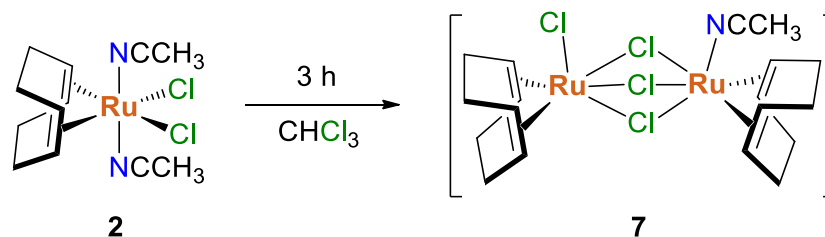


Esquema 2.4



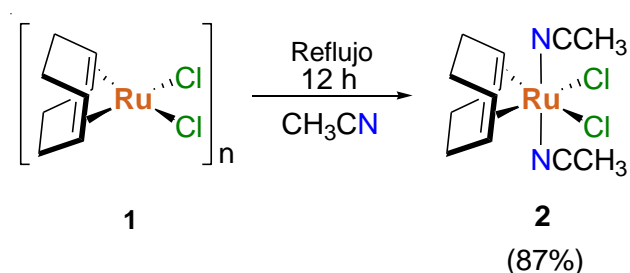
Esquema 2.5

Cabe mencionar que el compuesto **2** se transforma al compuesto dinuclear  $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-Cl})_3(\eta^4\text{-1,5-COD})_2(\text{NCCH}_3)]$  (**7**) en disolución de cloroformo a temperatura ambiente (esquema 2.6). Jesús Torrente y colaboradores realizaron un estudio cinético de esta transformación por RMN-<sup>1</sup>H en  $\text{CDCl}_3$ , concluyendo que la reacción se lleva a cabo antes de los 200 minutos.<sup>[10]</sup>



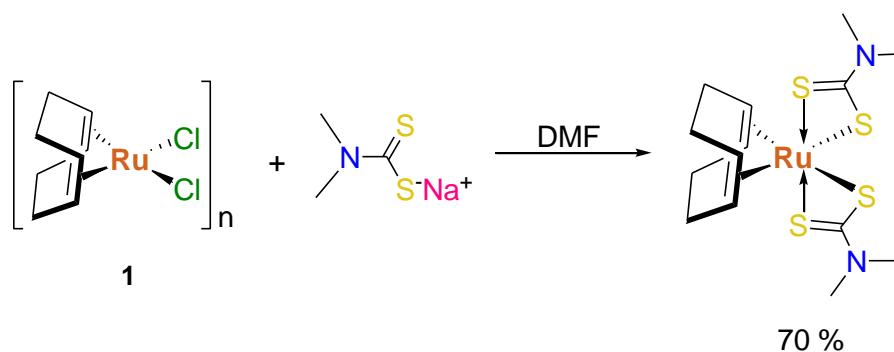
Esquema 2.6

Con el interés de mejorar el rendimiento de **2** Jesús Torrente y colaboradores reportan una síntesis alterna que consiste en hacer reaccionar el compuesto  $[\text{RuCl}_2(\eta^4\text{-COD})]_n$  (**1**) en acetonitrilo a reflujo por 12 h. Después de este tiempo el crudo de reacción de filtra y lava con MeOH/Et<sub>2</sub>O en varias ocasiones, obteniendo así un mejor rendimiento y haciendo de **2** una materia prima accesible para la síntesis de nuevos compuestos con rutenio (esquema 2.7).



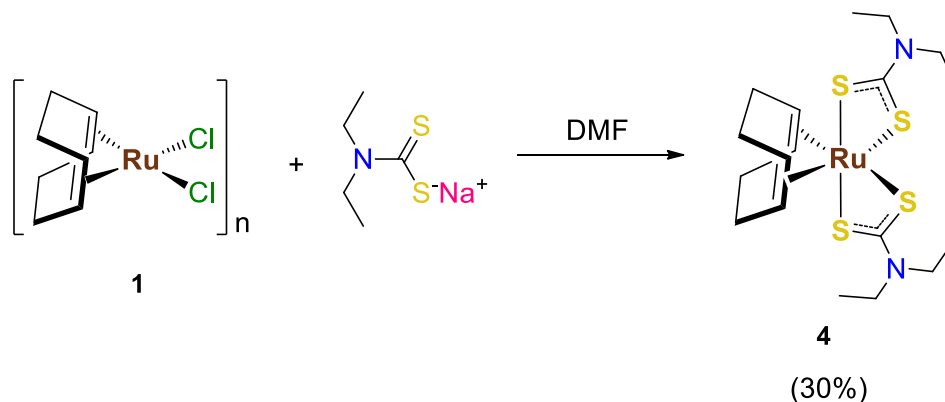
Esquema 2.7

Los primeros compuestos de rutenio conteniendo al fragmento  $(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}$  y ligantes *N,N*-dialquiltiocarbamato fueron sintetizados en 1974 por P. Powell.<sup>[11]</sup> El autor emplea el compuesto  $[\text{RuCl}_2(\eta^4\text{-COD})]_n$  (**1**) como material de partida, el cual fue agregado a una disolución caliente de dimetilditiocarbamato en dimetilformamida (DMF) obteniendo al compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_2]$  en un rendimiento del 70% (esquema 2.8).



Esquema 2.8

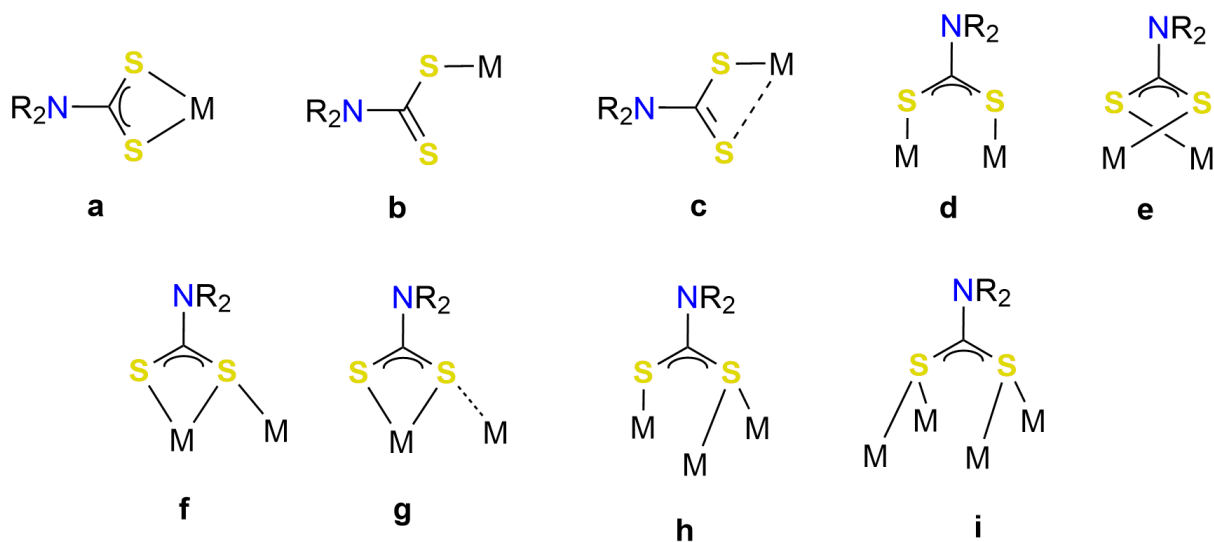
Varias décadas más tarde en 1997 Wa-Hung y colaboradores,<sup>[12]</sup> empleando la misma metodología, sintetizaron el compuesto análogo  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**4**) con el ligante *N,N*-dietilditiocarbamato, el cual fue aislado por precipitación con agua en un rendimiento moderado del 30% (esquema 2.9). Cabe señalar que este compuesto fue analizado por RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub>, pero las frecuencias de sus hidrógenos en el espectro correspondiente no fueron asignadas claramente, además, no se reporta algún otro método de caracterización para el compuesto **4** y Wa-Hung no hace hincapié sobre el compuesto en el artículo.



Esquema 2.9

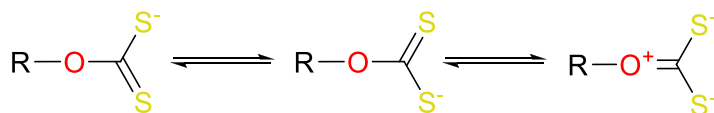
Existen otros compuestos de rutenio análogos, con uno o dos ligantes *N,N*-dietilditiocarbamato coordinados, donde las posiciones de coordinación del 1,5-ciclooctadieno son ocupadas por otros ligantes donadores de dos electrones como fosfinas, monóxido de carbono, isocianuro de *ter*-butilo y NBD (2,5-norbornadieno), entre otros (esquema 2.10).<sup>[12,13]</sup>





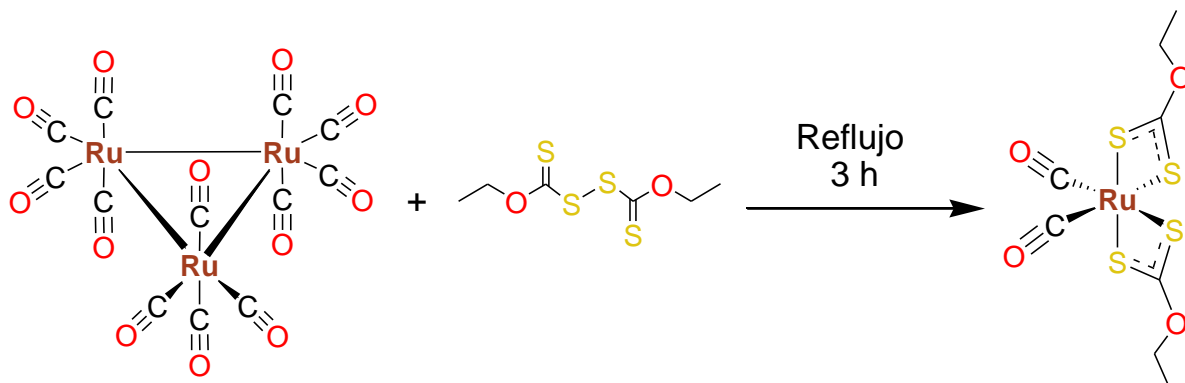
Esquema 2.12

Un ligante análogo al *N,N*-dialquilditiocarbamato es el *O*-alquilditiocarbonato, con fórmula general (ROCS<sub>2</sub><sup>-</sup>), el cual también tiene estructuras resonantes semejantes a las del ligante *N,N*-dialquilditiocarbamato, por lo que la única diferencia entre estos dos ligantes es la sustitución del átomo de N por el de O (esquema 2.13).



Esquema 2.13

A diferencia del ligante *N,N*-diaquilditiocarbamato, el ligante *O*-alquilditiocarbonato se ha estudiado muy poco en compuestos de rutenio y uno de estos estudios fue reportado por Anthony Deeming y colaboradores en 2006,<sup>[14]</sup> en el cual se sintetizó el compuesto *cis*-[Ru(CO)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub>] a partir del dodecarbonyltrirutenio, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> y (EtOCSS)<sub>2</sub> (esquema 2.14).



Esquema 2.14



**CAPÍTULO 3**  
**RESULTADOS Y**  
**DISCUSIÓN**

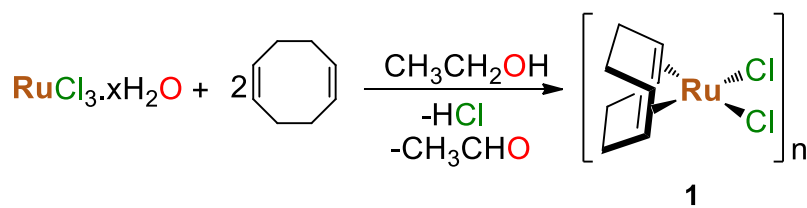
## Resultados y discusión

En este capítulo se describe la síntesis de los compuestos  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2]_n$  (**1**) y  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (**2**), su estudio de reactividad con *N,N*-dietilditiocarbamato y *O*-Etilditiocarbonato, así como, la descripción de los productos obtenidos, su caracterización en disolución y estado sólido.

### 3.1 Síntesis de los compuestos $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2]_n$ (**1**) y $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**)

#### 3.1.1 Síntesis de $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2]_n$ (**1**)

La síntesis del compuesto **1** se llevó a cabo inicialmente siguiendo la metodología reportada por Albers y colaboradores<sup>[8]</sup> sin el uso de atmósfera de  $\text{N}_2$  pero sin éxito ya que el compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2]_n$  (**1**) es inestable en disolución o si permanece húmedo, mientras que el compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (**2**) es inestable en el crudo de reacción. Esto no es reportado por Albers y colaboradores lo que creó dificultades durante la síntesis de la materia prima, por lo tanto, la síntesis de **1** se llevó a cabo bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . Para esto,

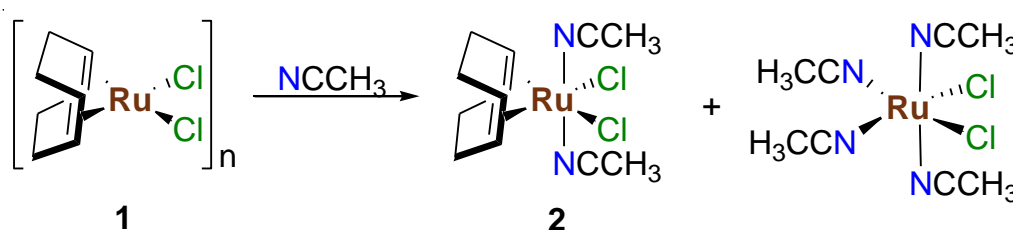


**Esquema 3.1**

en un matraz bola se solubilizó el triclororutenio hidratado en etanol (EtOH) y por último se adiciona 1,5-ciclooctadieno (COD, 1,5- $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ) (esquema 3.1). Después de 24 h de reflujo **1** precipita como un sólido café, el cual se filtró al vacío y se lava con  $\text{Et}_2\text{O}$  y, finalmente, se seca al vacío durante 24 hora. Con esta metodología el compuesto **1** se obtiene en un rendimiento del 80%, es insoluble en la mayoría de los compuestos orgánicos y presenta las características físicas previamente reportadas.

### 3.1.2 Síntesis de $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**)

El precursor del compuesto **2** es el polímero  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2]_n$  (**1**) el cual se emplea recién sintetizado y utilizando disolventes secos y desgasificados. Para la preparación **2** se colocó **1** en un matraz bola de dos bocas seguido de acetonitrilo ( $\text{NCCH}_3$ ) y 1,5-ciclooctadieno (COD) en exceso para evitar o minimizar la formación del tetraquis(acetonitrilo)diclororutenio(II),  $[\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_4]$ , que se obtiene algunas veces como subproducto (esquema 3.2). Posteriormente, la mezcla de reacción se pone a reflujo por 5 horas y después de este tiempo, se disminuyó un poco la temperatura y sin dejar enfriar la reacción se introduce un filtro de cánula para filtrar en caliente lentamente a un Schlenk que se encuentra sumergido en hielo. La disolución obtenida es de color amarillo pero si no se tiene cuidado de la entrada de aire o el paso de sólido café remante al Schlenk provoca un cambio de color a café claro y es necesario volver a filtrar la disolución. Finalmente, el compuesto **2** es obtenido en 30% de rendimiento como un sólido de color amarillo con un punto de descomposición de 110-112 °C, lo cual es ligeramente menor que el rendimiento de 38-44% reportado por Albers y colaboradores <sup>[8]</sup> para esta especie.



Esquema 3.2

El análisis por RMN-<sup>1</sup>H en  $\text{CDCl}_3$  (figura 3.1) muestra cuatro señales que pueden ser asignadas con cierta precisión a cada uno de los protones en el compuesto **2**. En 2.02 y 2.44 ppm observamos pseudo dobletes con una constante de acoplamiento de 10 Hz que corresponden a los hidrógenos de los metilenos del 1,5-ciclooctadieno. Estos hidrógenos geminales se observan como dos señales con una  $\Delta\delta = 0.42$  ppm debido a que son diastereotópicos ya que en el ciclooctadienilo coordinado un hidrógeno se encuentra hacia dentro del ciclo y el otro se encuentra hacia afuera del ciclo y no pueden ser intercambiados por ningún elemento de simetría. Respecto a su desplazamiento químico, puede inferirse que el hidrógeno que se encuentra hacia fuera del ciclo y en

dirección al triple enlace del acetonitrilo, coordinado al átomo metálico central, es protegido por la densidad electrónica circulante en el triple enlace C-N y por lo tanto es observado a frecuencias bajas que el hidrógeno endocíclico en el espectro de  $^1\text{H}$  (figura 3.2).

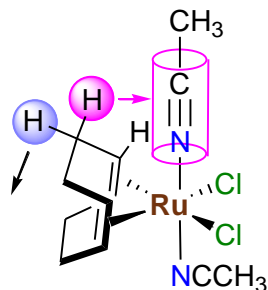


Figura 3.2

Los hidrógenos de los metilos del acetonitrilo coordinado se observan en 2.64 ppm como un singulete y es posible observar acetonitrilo libre (no coordinado) en trazas también como una señal simple en 2.00 ppm, la cual se traslapa con una de las señales de los hidrógenos metilenos del COD. Finalmente, en 4.28 ppm tenemos la señal de los hidrógenos olefínicos del 1,5-ciclooctadieno. Cabe mencionar que en 2.50 ppm se encuentra una señal simple que corresponde al compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_4]$  que está presente como una impureza, sin embargo, al realizar la integración de la señal y hacer una comparación con la integración de la señal correspondiente en el compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (**2**) se tiene menos del 1.5% de la impureza, por lo que se asumió que este producto puede emplearse con este grado de pureza para las siguientes reacciones. La caracterización del compuesto **2** también se llevó a cabo mediante la RMN APT  $^{13}\text{C}$  (Attached Proton Test  $^{13}\text{C}$ ), el cual es un experimento común para asignar con facilidad cuantos hidrógenos están unidos a un átomo de carbono y puede distinguir entre carbonos con un número par o impar de hidrógenos enlazados. De esta manera los metilos ( $\text{CH}_3$ ) y metinos ( $\text{CH}$ ) se encuentran en fase positiva en el espectro y los metilenos ( $\text{CH}_2$ ) y carbonos cuaternarios ( $\text{C}$ ) en fase negativa (figura 3.3). Por lo tanto, en el espectro APT  $^{13}\text{C}$  del compuesto **2** observamos en 5.44 ppm los carbonos de los  $\text{CH}_3$  del acetonitrilo ( $\text{NC}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) mientras que el carbono cuaternario se encuentra a frecuencias altas a 125.95 ppm ( $\text{NC}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ). Por otra parte, los carbonos olefínicos del ciclooctadieno ( $\text{CH}$ ) se encuentran en 90.08 ppm y los carbonos de los metilenos ( $\text{CH}_2$ ) claramente se observan en 29.57 ppm (figura 3.3).

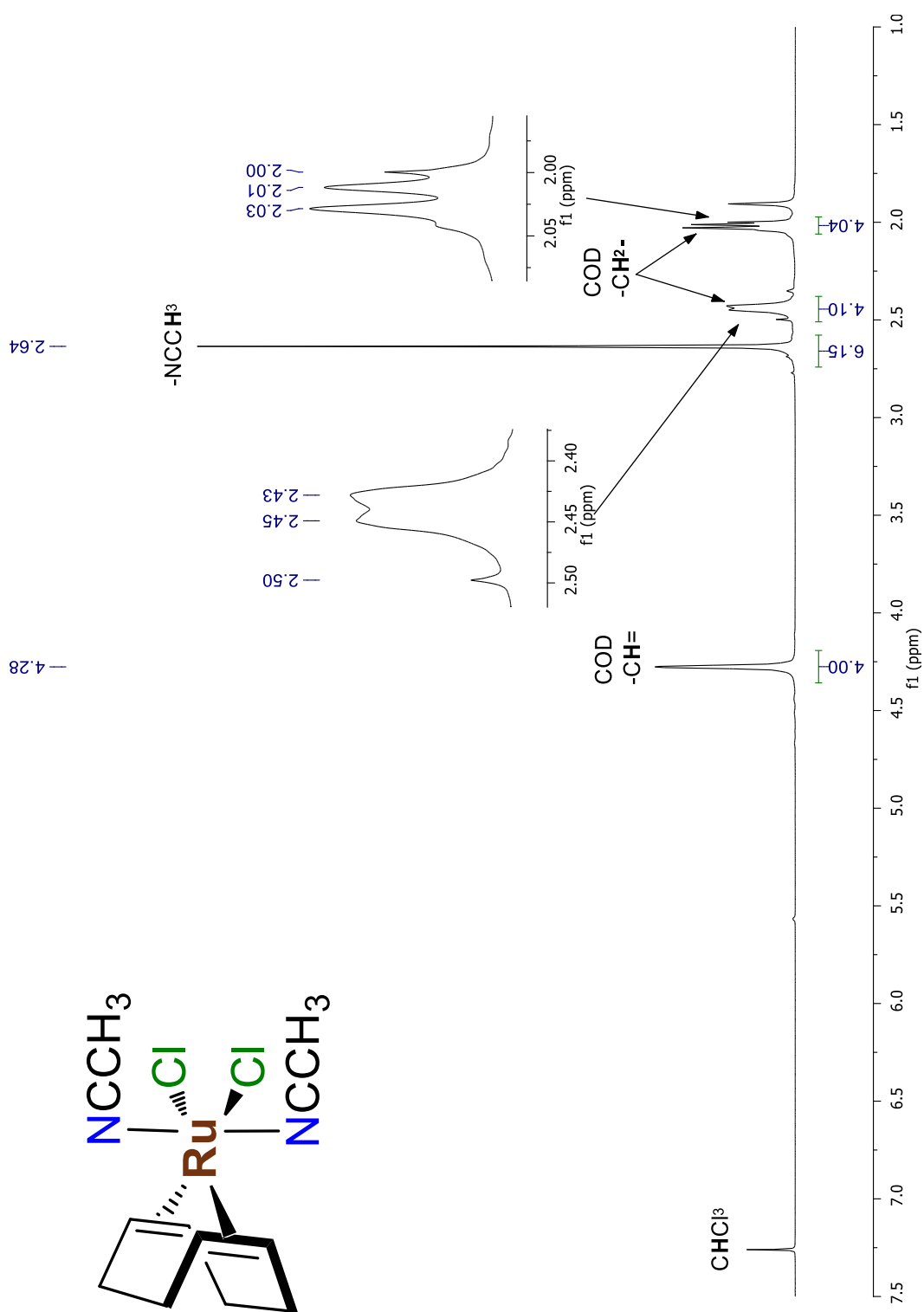


Figura 3.1 RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCCH}_3)_2]$  (**2**) en  $\text{CDCl}_3$  a 500 MHz.

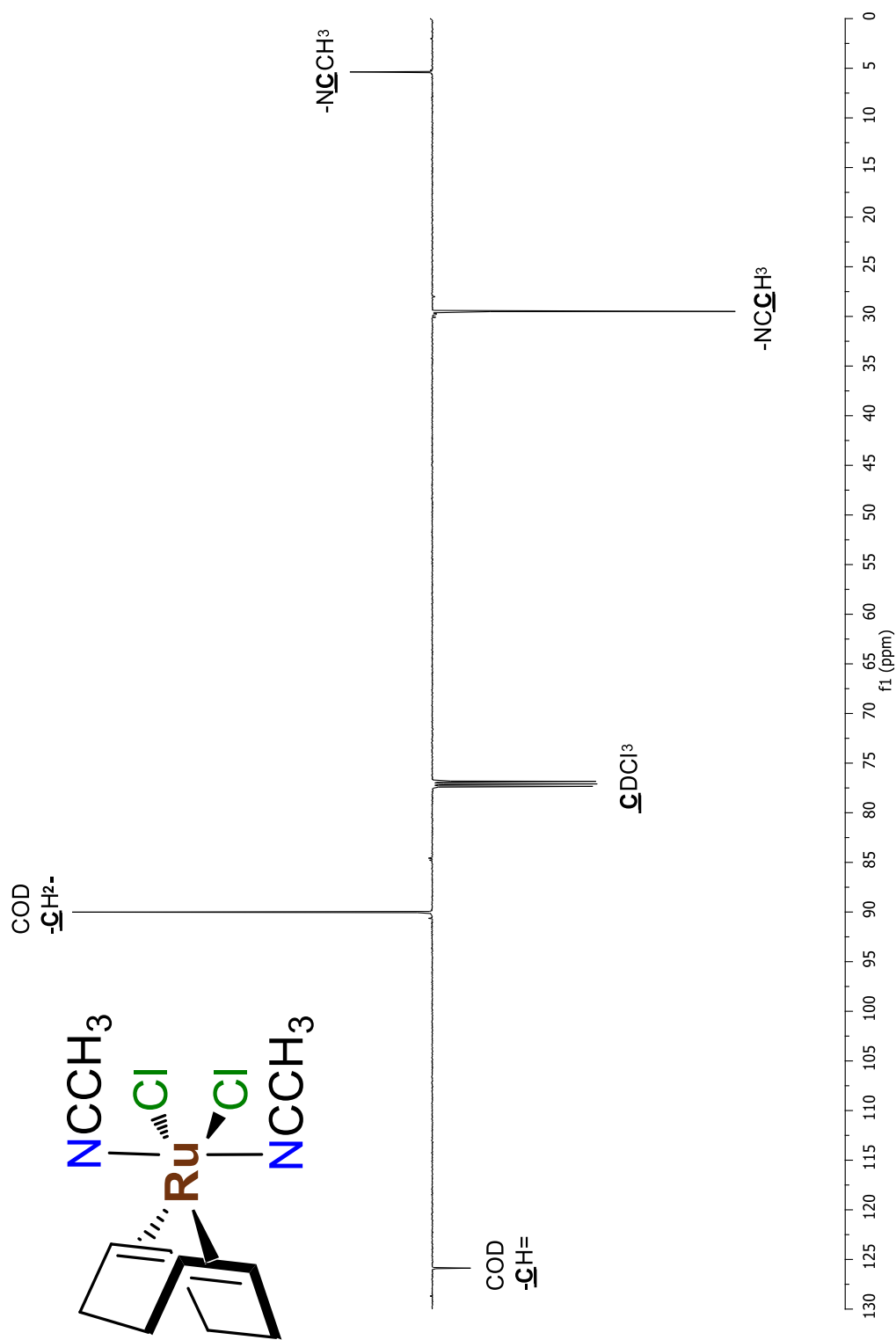
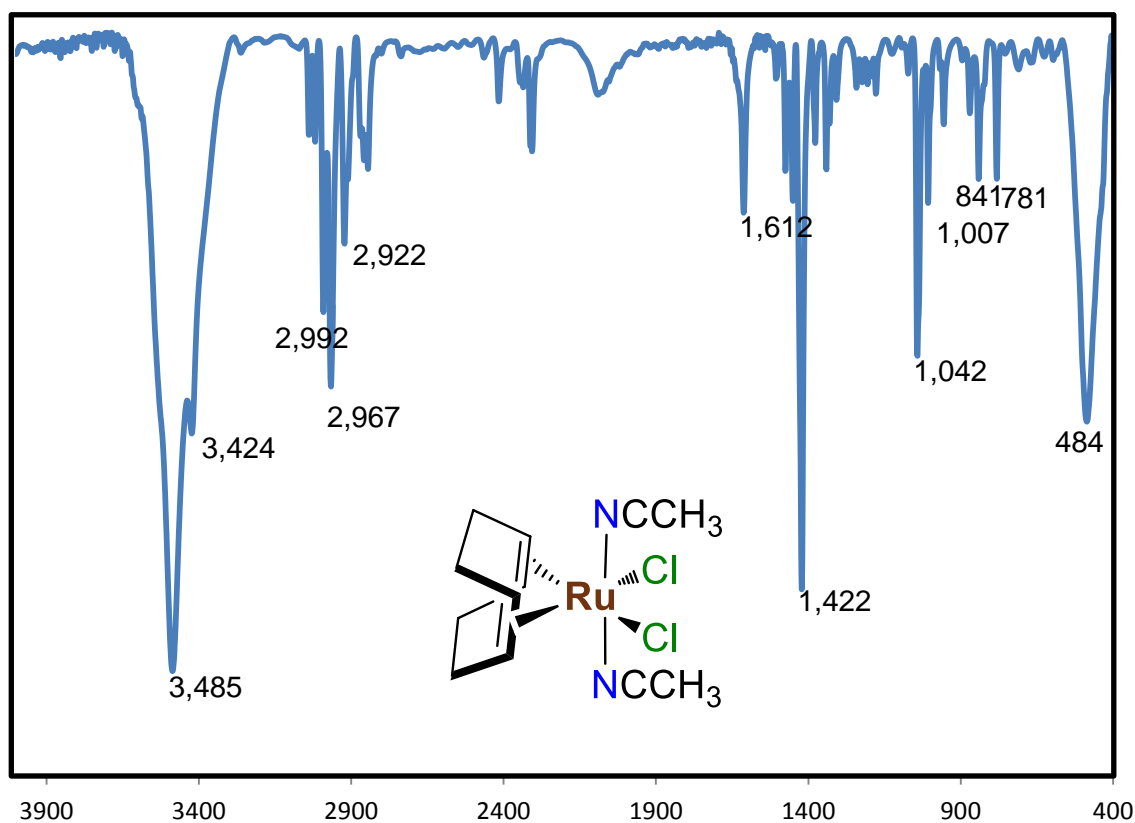


Figura 3.3 Espectro de APT  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[(\eta^4-1,5\text{-COD})\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (2) en  $\text{CDCl}_3$  a 140 MHz.

Por otra parte, en el espectro de infrarrojo del compuesto **2** (figura 3.4) es posible observar bandas de estiramiento O-H en la región de 3200- 3600  $\text{cm}^{-1}$ , pertenecientes al agua presente en la muestra y el KBr empleado para el análisis. En la región de 2800-3100  $\text{cm}^{-1}$  es posible observar bandas que pueden ser asociadas con las frecuencias de estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces C-H de los metinos, metilenos y metilos de la molécula. En 1612 y 1422  $\text{cm}^{-1}$  podemos asignar las bandas correspondientes al 1,5-ciclooctadieno y la banda de 484  $\text{cm}^{-1}$  puede ser asignada a la frecuencia de estiramiento del enlace Ru-Cl.

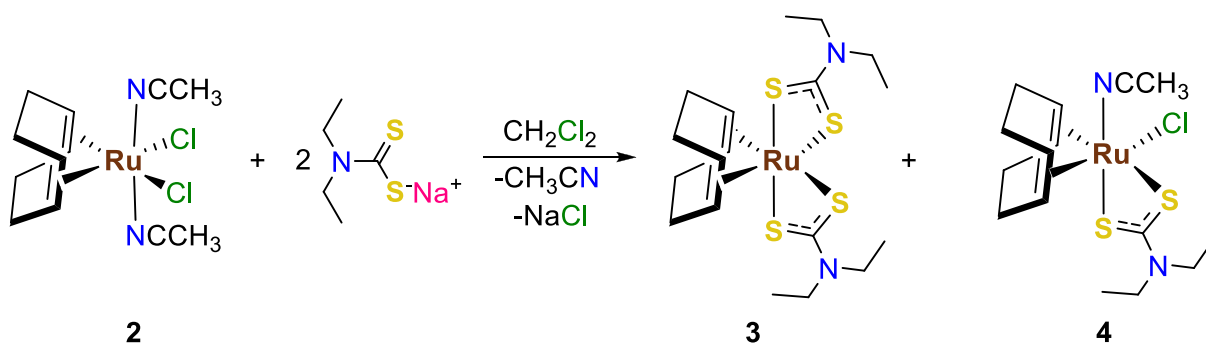


**Figura 3.4** IR del compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (**2**) en pastilla de KBr.

### 3.2 Reactividad de los compuestos $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con $[\text{Et}_2\text{NCS}_2]$ y $[\text{EtOCS}_2]$ .

#### 3.2.1 Reactividad de $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**2**) con $[\text{Et}_2\text{NCS}_2]$

La síntesis de los compuestos  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**) y  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)(\text{NCCH}_3)]$  (**4**) con ligante *N,N*-dietilditiocarbamato se llevó a cabo a temperatura ambiente empleando al compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (**2**) como materia prima (esquema 3.3). Para esto, en un Schlenk seco, se agrega el compuesto **2** y se solubiliza en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  obteniendo una disolución amarilla, por último se agregaron dos equivalentes del ligante  $[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}]$  el cual se mantuvo en suspensión. Después de 1 h de reacción la disolución cambia a un color amarillo-naranja y se mantiene el *N,N*-dietilditiocarbamato en suspensión, a las 2 h se observa un segundo cambio de color en la disolución la cual adquiere un color café y aun se observa sólido en suspensión, este color se mantiene hasta las 24 h de agitación y durante este tiempo el sólido suspendido desaparece.



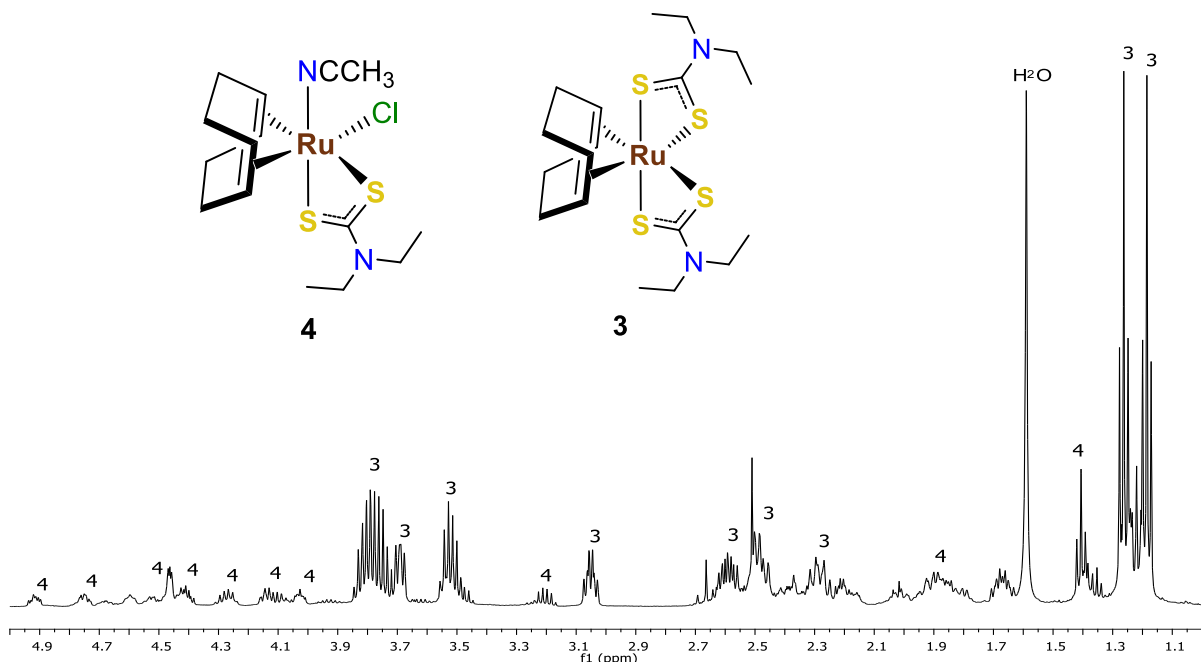
**Esquema 3.3**

El crudo de reacción fue analizado por RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  observando la formación de dos nuevos productos que corresponden a los compuestos  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**) y presumiblemente  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)(\text{NCCH}_3)]$  (**4**) en una relación aproximada 4:1 respectivamente, de acuerdo al espectro de RMN- $^1\text{H}$  del crudo de reacción (figura 3.5). El análisis de la misma mezcla de reacción mediante cromatografía en placa fina en gel de sílice, inesperadamente muestra tres manchas cuando es empleada una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y acetato de etilo ( $\text{AcOEt}$ ) en una relación

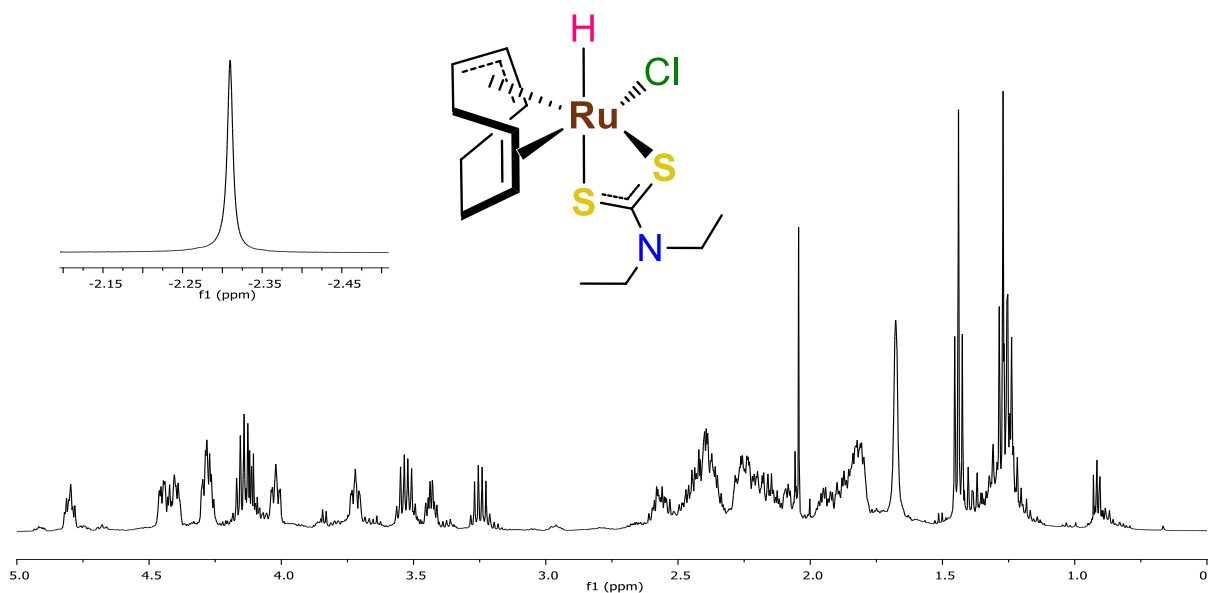
20:1 como eluyente y una más es retenida en la base de la placa. La primera mancha eluida y de mayor intensidad es de color amarillo con un  $R_f = 0.85$ , las manchas dos y tres son de color café y café-rojizo con  $R_f = 0.70$  y  $R_f = 0.18$ , respectivamente.

La separación de los productos de la reacción se realiza posteriormente mediante cromatografía en columna empleando gel de sílice como soporte. Para la cromatografía, el crudo de reacción se soporta en la mínima cantidad de gel de sílice y se eluye con la mezcla de disolventes utilizada para eluir la placa ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{AcOEt}$ , 20:1), sin embargo, sólo eluye la fracción 1 de color amarillo, así que se agrega acetato de etilo para eluir las fracciones restantes, pero de igual manera sólo se obtiene la fracción 2 café, así que se decide cambiar por un disolvente más polar y con acetona se obtiene la última fracción 3 de color café rojizo. Las tres fracciones se transfieren a matraces Schlenk y se llevan a sequedad evaporando el disolvente en la línea doble de vacío-nitrógeno. La evaporación de la fracción 1 dio lugar a un sólido de color amarillo corresponde al compuesto  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**) el cual se obtuvo en 75% de rendimiento y con un punto de fusión de 151-152 °C. Mientras que la evaporación de las fracciones 2 y 3 de color café y café-rojizo, respectivamente, se obtienen en trazas en cada caso.

El análisis por RMN- $^1\text{H}$  de la fracción 1 muestra al compuesto **3** puro y su caracterización espectroscópica, así como, la discusión de su estructura cristalina se discutirá más adelante en la sección 3.4 de la presente tesis. Por otra parte, el espectro de RMN- $^1\text{H}$  de la fracción 2 muestra la presencia de **3** en trazas y el compuesto  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{RuCl}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)(\text{NCCH}_3)]$  (**4**) como producto mayoritario en esta fracción. La propuesta de la formación de esta especie se basa en la complejidad del espectro de resonancia ya que se observa una completa asimetría del ligante 1,5-ciclooctadieno provocando que todas sus señales de hidrógeno sean diferentes (figura 3.6).



Ampliación del espectro de RMN-<sup>1</sup>H del crudo de reacción de  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  con  $[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}]$  en  $\text{CDCl}_3$  a 500 MHz.



Ampliación del espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la fracción 3 en  $\text{CDCl}_3$  a 500 MHz.

**Figura 3.5**

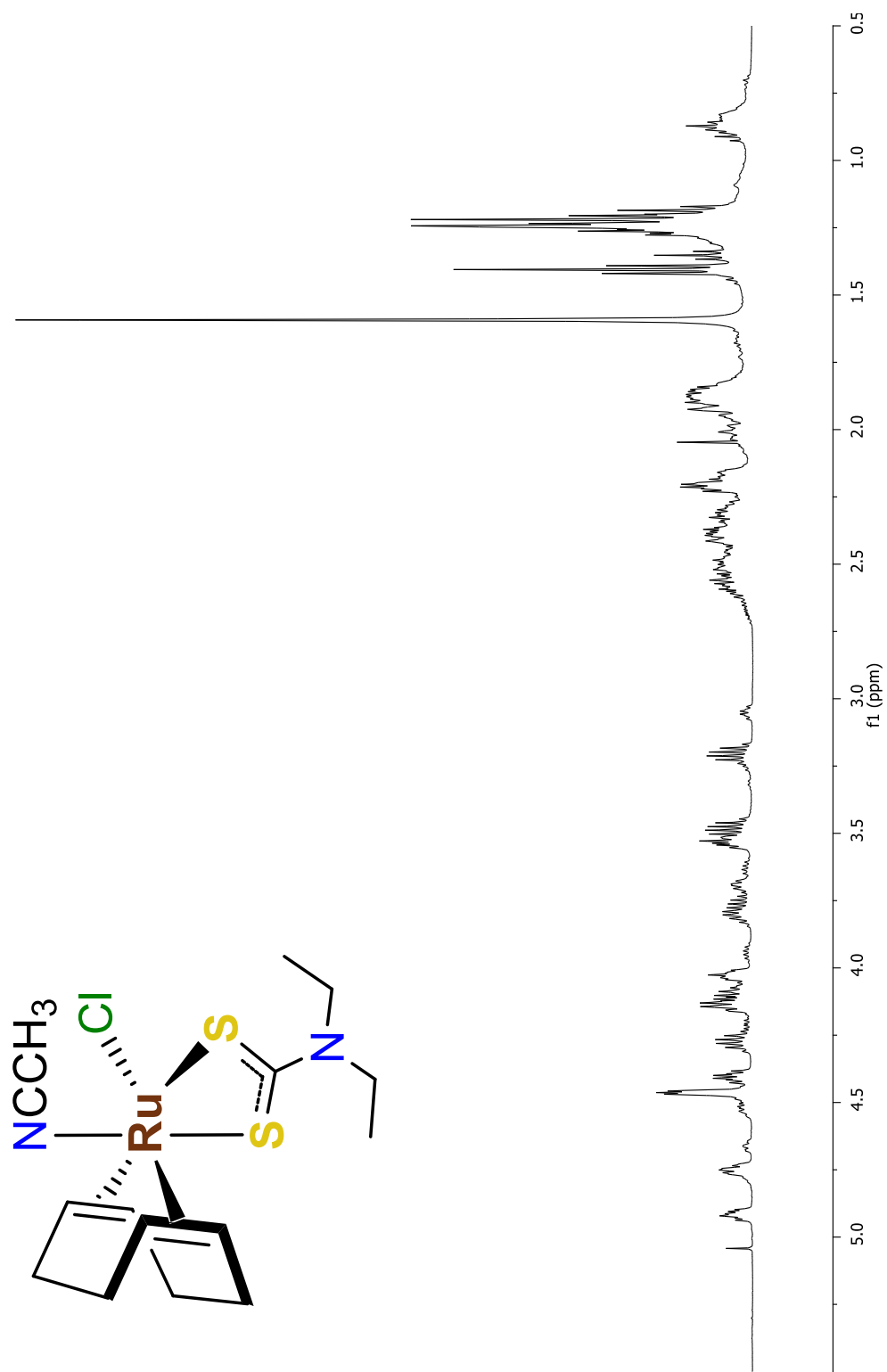


Figura 3.6 Ampliación de RMN- $^1\text{H}$  de la fracción 2 en  $\text{CDCl}_3$  a 500 MHz.

Por otra parte, al analizar el espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la fracción **3** se concluye que se trata de una nueva especie **5** la cual presenta en el espectro una señal simple en - 2.31 ppm que se puede atribuir a la presencia de un hidruro metálico. Las señales en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H asociadas al compuesto **5** no fueron observadas en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H del crudo de reacción por lo que se infiere que este compuesto pudo haberse formado durante la cromatografía en columna a partir de **3** ó **4** (figura 3.7). Este resultado es muy interesante ya que la aparición de esta nueva especie después de la cromatografía implica la activación de un enlace C-H. Dado que en el espectro de la fracción **3** tienen señales en la región de 3.0 a 5.0 ppm que pueden ser asociadas al COD y señales tripletes en 1.44 y 1.27 ppm del ligante *N,N*-dietilditiocarbamato este compuesto podría formularse como  $[(\eta^{2,3}\text{-COD})\text{RuHCl}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)]$  (**5**) (figura 3.7).

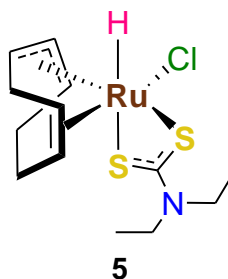
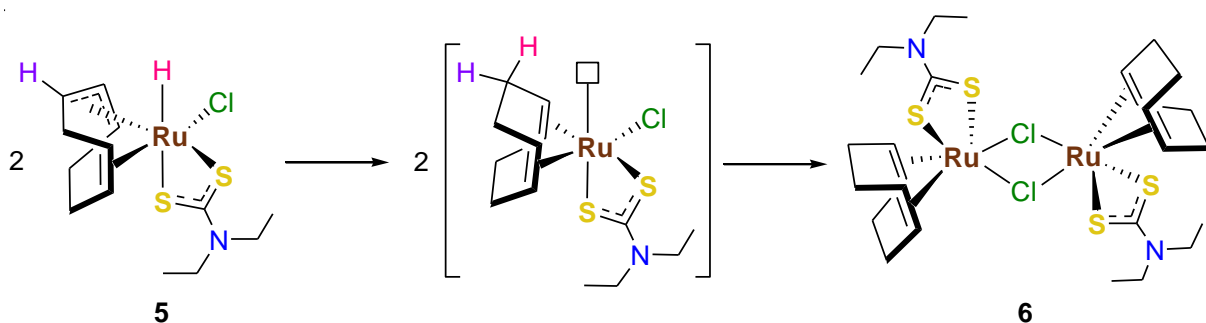


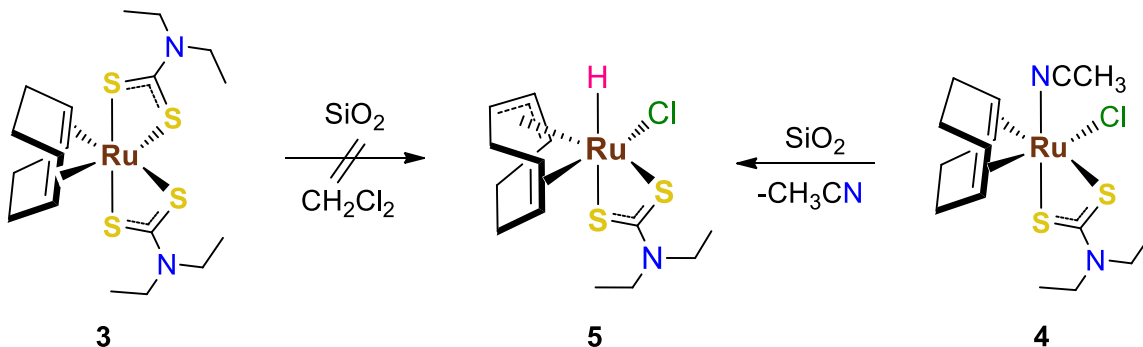
Figura 3.7

Después de haber obtenido el espectro de RMN-<sup>1</sup>H la fracción **3** la muestra se recupera y se deja evaporar lentamente a temperatura ambiente y al aire. Después de una semana se observó la formación de un cristal de color café el cual fue difractado encontrando una especie dimérica, con fórmula  $[(\eta^{4-1,5}\text{-COD})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)]_2$  (**6**) (esquema 3.4). La obtención de **6** a partir de **5** presente en la fracción **3** implica nuevamente un rearrreglo estructural donde el hidruro metálico en **5** se inserta en el fragmento alílico del ciclooctadieno generando un intermediario coordinadamente insaturado que se dimeriza para producir a **6** (esquema 3.4). Adicionalmente, la obtención de **6** demuestra indirectamente que la formulación de **5** como una especie hidruro es correcta.



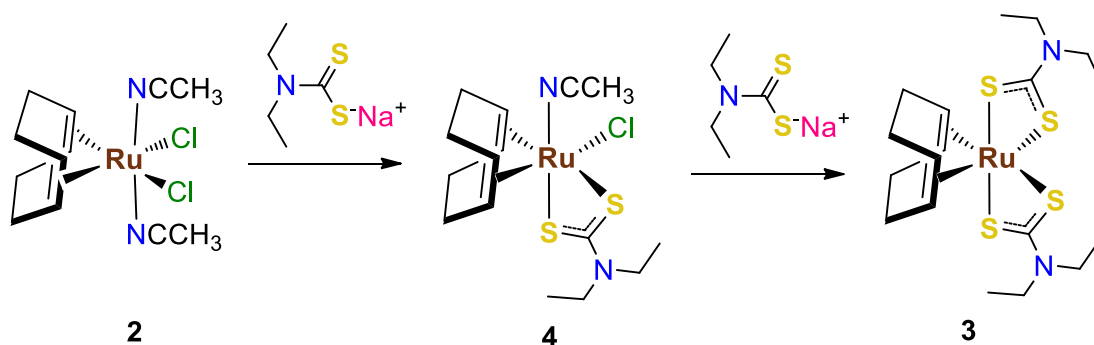
Esquema 3.4

Con la intención de descartar que el compuesto  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**) fuera el precursor de **5**, una vez purificado, se puso **3** en agitación en presencia de gel de sílice en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente por una noche. Después de este tiempo se analizó la mezcla mediante cromatografía en capa fina en gel de sílice comparando con **4** como referencia y utilizando 20:1  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /acetato de etilo como eluyente, sin embargo, no se observa la formación de **5**. Posteriormente, la mezcla de reacción se puso a reflujo por una noche con el interés de tener condiciones más severas con las que se pueda activar el enlace C-H el COD pero al realizar una placa en gel de sílice utilizando 20:1  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /acetato de etilo como eluyente no se observó algún cambio por lo que a la mezcla de reacción se le evapora el disolvente y se recupera **3**. Este resultado sugiere que el precursor de **5** es el compuesto **4** el cual al perder el ligante acetonitrilo durante el proceso de purificación provoca la activación de un enlace C-H en el ciclooctadieno (esquema 3.5).



Esquema 3.5

Después de haber realizado el análisis de cada una de las fracciones obtenidas en la reacción anterior, se llevó a cabo el seguimiento de otra reacción en placa de gel de sílice, en las mismas condiciones y empleando la misma estequiometría, para conocer el tiempo exacto donde se encuentre la mayor cantidad del  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}(\text{NCCH}_3)(\text{Et}_2\text{NCS}_2)]$  (**5**). La cromatografía en capa fina se realizó cada 30 min empleado  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /acetato de etilo (20:1) como eluyente. En la primera placa se observa sólo la aparición de una mancha café muy tenue ( $R_f = 0.70$ ), a los 60 min se tiene una mayor cantidad de café, pero se encuentra una nueva mancha de color amarillo ( $R_f = 0.85$ ), después de 90 min se pueden observar tres fracciones en la placa, la amarilla, café y café rojiza ( $R_f = 0.85$ ,  $R_f = 0.70$ ,  $R_f = 0.18$  respectivamente) en una proporción semejante de acuerdo a la intensidad de las manchas en el soporte, a los 120 min se tienen las tres manchas pero con mayor cantidad de amarillo y continuando con el seguimiento hasta 240 min se encuentra sólo el aumento de intensidad del compuesto amarillo y las fracciones café y café rojiza permanecen con la misma intensidad. Al conseguir estos resultados se deja que la reacción que siga hasta alcanzar las 24 h y se lleva a cabo la purificación por la misma metodología anteriormente descrita. Con esto se puede concluir que durante la reacción se obtiene inicialmente el compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}(\text{NCCH}_3)(\text{Et}_2\text{NCS}_2)]$  (**4**) pero inmediatamente reacciona con más ligante y se produce el  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**), sin embargo, nunca se tiene al compuesto **4** en cantidad suficiente para aislarlo mientras que **5**, como se mencionó anteriormente, es generado a partir de **4** (esquema 3.6).



Esquema 3.6

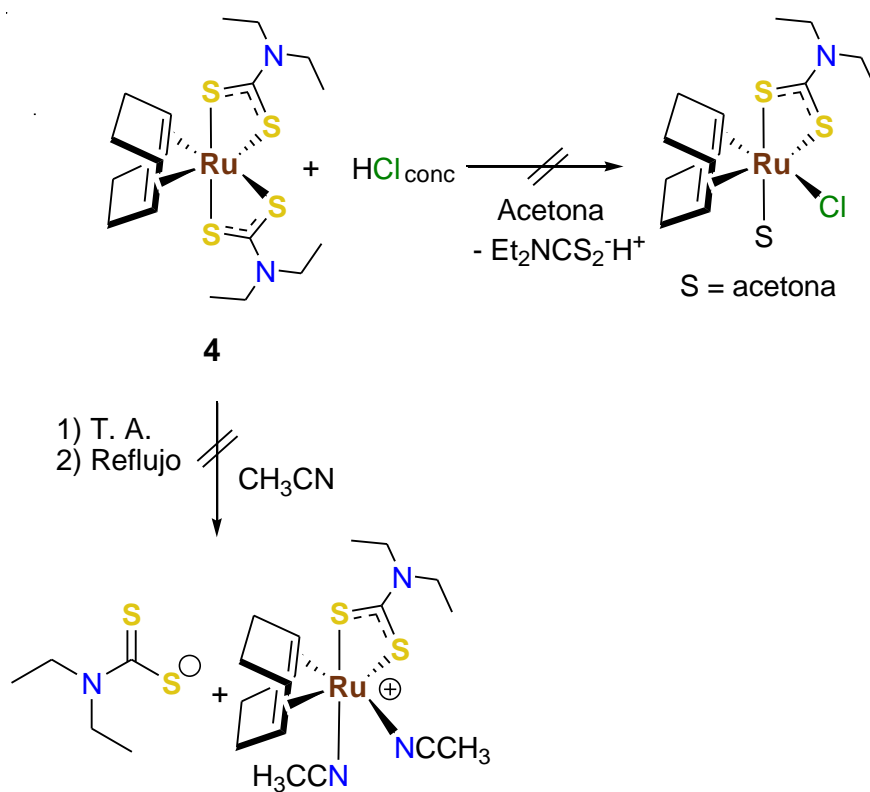
Con la finalidad de aislar el compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}(\text{NCCH}_3)(\text{Et})_2\text{NCS}_2]$  (**4**), se cambia la estequiometría y se lleva a cabo la reacción con una estequiometría 1:1 de  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]/[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}]$ , utilizando el mismo disolvente y metodología de síntesis antes descrita. La purificación se realizó en columna cromatografía de gel de sílice, utilizando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , acetato y acetona para obtener las fracciones amarilla, café y café rojiza, respectivamente. Después de la evaporación y secado el disolvente, se obtiene un rendimiento de 27% para el compuesto **3** pero los compuestos **4** y **5** se obtienen nuevamente en trazas.

Continuando con la búsqueda del compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}(\text{NCCH}_3)(\text{Et})_2\text{NCS}_2]$  (**4**) se emplea ahora una estequiometría 2:1  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]/[(\text{Et})_2\text{NCS}_2\text{Na}]$ , esto con la finalidad de tener en la mezcla de reacción una mayor concentración del compuesto organometálico de rutenio y favorecer la síntesis de **4**. Se llevó a cabo la reacción con el mismo disolvente, tiempo de reacción y con la misma metodología de purificación en columna de gel de sílice obteniendo nuevamente las fracciones amarilla, café y café rojiza, respectivamente. Se evaporaron los disolventes y se recupera **3** con un rendimiento de 18% y los compuestos café (**4**) y café rojizo (**5**) se obtuvieron en trazas.

Para intentar la caracterización de los compuestos **4** y **5** se llevaron a cabo tres reacciones con estequiometría 1:2  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}((\text{Et})_2\text{NCS}_2)_2]/[(\text{Et})_2\text{NCS}_2]$ , utilizando la metodología de síntesis y purificación establecidas. Una vez que se obtuvieron las fracciones 2 y 3 esperadas de las tres reacciones se juntaron y se analizaron independientemente por cromatografía en placa fina de gel de sílice, empleando acetona como eluyente. Se encontró que sólo una mancha eluye, dejando en la base presumiblemente producto de descomposición. Posteriormente, las fracciones 2 y 3 se cromatografiaron en una pipeta Pasteur empacada con gel de sílice obteniendo el resultado predicho en la placa. Una vez recuperadas las fracciones correspondientes se evaporó el disolvente obteniendo sólidos de color café los cuales fueron analizados por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  encontrando que en realidad se trata de una mezcla de por lo menos 3 o 4 compuestos en cada caso indicando posible descomposición (ver apéndice 1, 2, 3, 4). Los compuestos ya no fueron purificados por la cantidad que se tiene de la muestra.

Dado que la obtención de  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)(\text{NCCH}_3)]$  (**4**) en una cantidad suficiente que permita su estudio de reactividad y se compruebe, sin lugar a dudas, la obtención de **5** y **6** no ha sido posible, se puso en contacto al compuesto  $[(\eta^4\text{-$

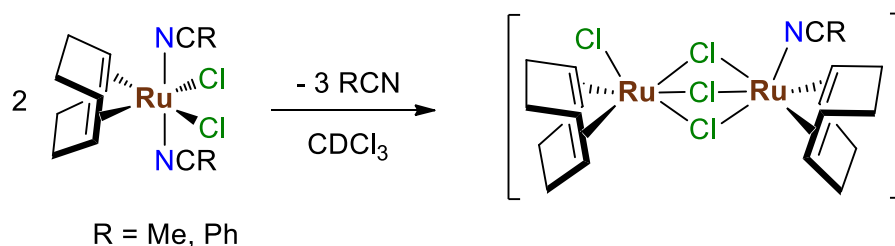
1,5-COD)Ru(Et<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**3**) con HCl concentrado en acetona por 3 días, pero no se obtuvo evidencia de reacción (esquema 3.7). Al mismo tiempo, en otro intento de reacción, se disolvió el compuesto **3** en acetonitrilo con la intención de substituir al ditiocarbamato o en su caso al ciclooctadieno por ligantes acetonitrilo pero tampoco se observó algún cambio en la reacción, incluso a reflujo por 12 h.



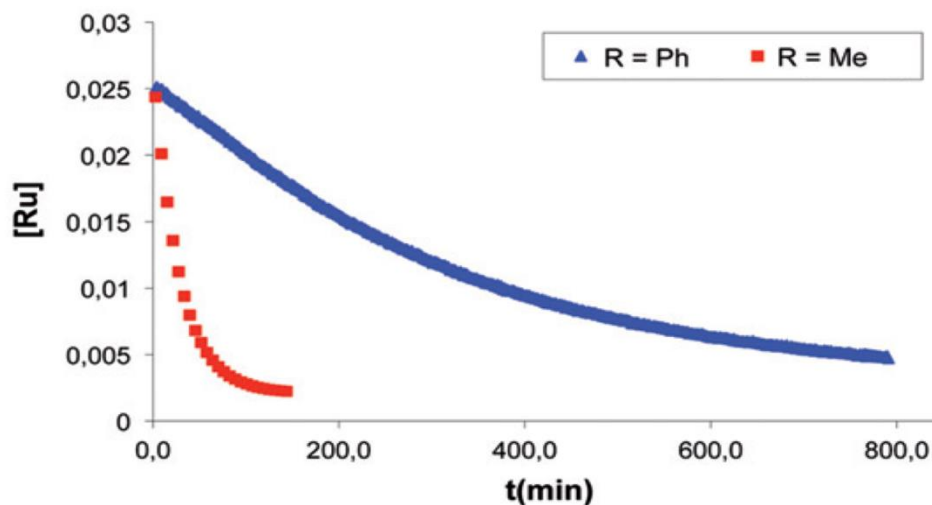
**Esquema 3.7**

Adicionalmente, se intentó sintetizar al compuesto  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**6**) a partir del compuesto  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (**2**) ya que es conocido que esta especie, y su análogo con el ligante benzonitrilo (PhCN), en disolución de cloroformo sufren una dimerización espontánea a temperatura ambiente y podría esperarse que este compuesto dimérico sea un precursor adecuado para la obtención de **6** (esquema 3.8). Pérez-Torrente y colaboradores realizaron un estudio cinético por RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> para conocer más de esta conversión.<sup>[10]</sup> La desaparición (o transformación) de **2** y de su análogo con PhCN durante el experimento fue monitoreada por la integración de las resonancias de los hidrógenos olefínicos =CH y comparadas con las

correspondientes señales del anillo (PhOMe), empleado como estándar interno. Los datos fueron obtenidos a 304.15 K (31 °C) y fueron graficados en función del tiempo demostrando que la dimerización de **2** es prácticamente total después de 180 min (3 horas) y además es mucho más rápida para el compuesto **2** que para su análogo con el ligante benzonitrilo que toma más de 800 min (13.5 horas) (figura 3.8).

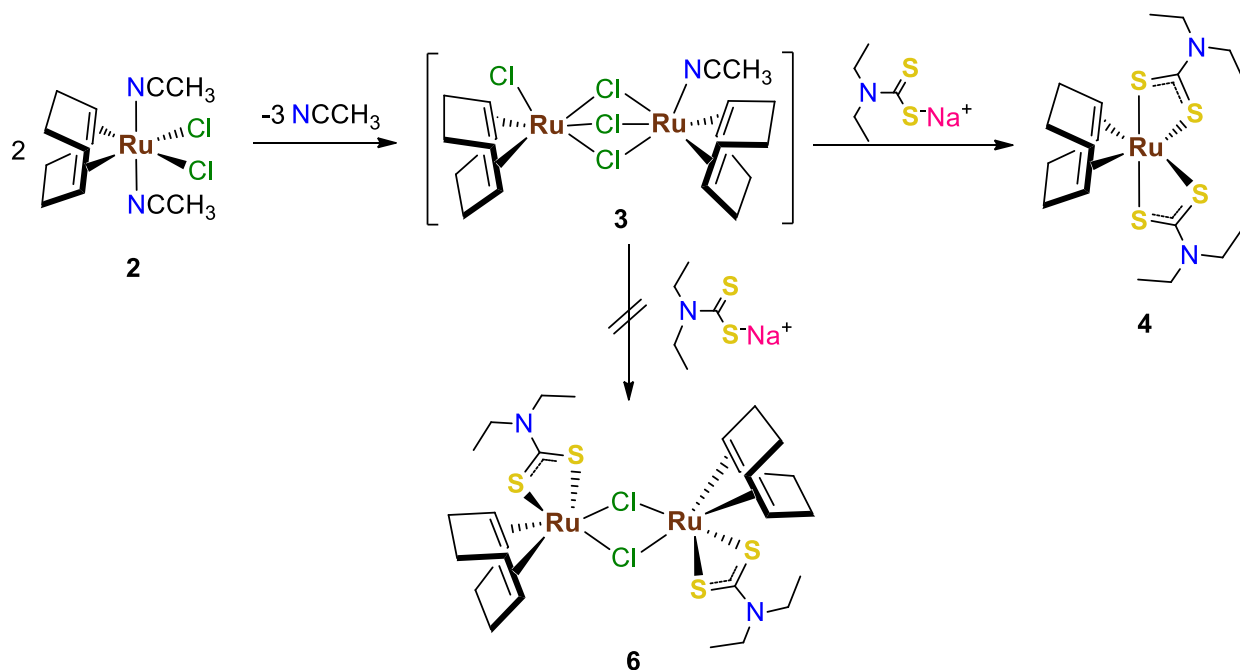


Esquema 3.8

Figura 3.8 (modificada de la referencia <sup>[10]</sup>)

Con base en esta información, se coloca en un matraz Schlenk el compuesto **2** y se disuelve en  $\text{CHCl}_3$  produciendo una disolución de color amarillo. La disolución se deja en agitación y a temperatura ambiente por 240 min (4 horas) para asegurar una completa transformación de **2** a la especie dinuclear  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})_2\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-Cl})_3(\text{NCCH}_3)]$  (**7**) y posteriormente se adicionó un equivalente del ligante  $[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}]$ , el cual permanece en suspensión. La mezcla de reacción se deja en agitación por 21 h más a temperatura ambiente, sin embargo, al analizar el crudo de la reacción mediante cromatografía en

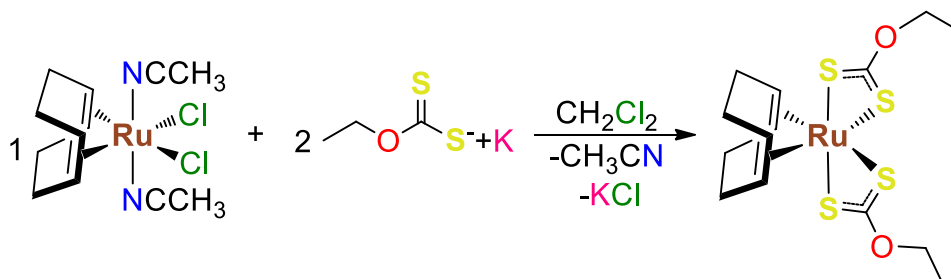
placa fina de gel de sílice se observó nuevamente la aparición de las 3 manchas que corresponden a los compuestos **3**, **4** y **5**. La purificación de la mezcla, empleando la metodología antes descrita, condujo a la obtención de **3** en 24 % de rendimiento y sólo trazas de **4** y **5**. Con esto se puede concluir que los enlaces de los cloros puentes en **7** son muy débiles impidiendo la formación de **6** y en su lugar produciendo el compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**) como producto mayoritario (esquema 3.9)



Esquema 3.9

### 3.2.2 Reactividad de $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**2**) con $[\text{EtOCS}_2]$

La síntesis del compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$  (**8**) con ligante O-etilditioarbonato se llevó a cabo a temperatura ambiente empleando al compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (**2**) como materia prima (esquema 3.6). Para esto, en un Schlenk seco, se agrega el compuesto **2** y se solubiliza en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  obteniendo una disolución amarilla, después se agregaron dos equivalentes del ligante  $[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{K}]$  el cual se mantuvo en suspensión durante el inicio de la reacción y fue consumiéndose hasta obtener una disolución de color café después 12 horas.



Esquema 3.10

La separación de los productos de la reacción se realiza por cromatografía en columna empleando gel de sílice como soporte. Para la cromatografía, el crudo de reacción se soporta en la mínima cantidad de gel de sílice y se eluye con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , para obtener la fracción amarilla, posteriormente se cambia el disolvente a acetona para obtener una segunda fracción de color café. Las dos fracciones se transfieren a matraces Schlenk y se llevan a sequedad evaporando el disolvente en la línea doble de vacío-nitrógeno. La evaporación de la fracción 1 dio lugar a un residuo aceitoso color amarillo y al colocar en  $\text{N}_2$  líquido se obtiene un sólido de color amarillo corresponde al compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$  (**8**) el cual se obtuvo en 82% de rendimiento y con un punto de fusión de 138-140 °C. Mientras que la evaporación de la segunda fracción deja un residuo café en trazas. El análisis por RMN- $^1\text{H}$  de la fracción 1 muestra al compuesto **8** puro y su caracterización espectroscópica, así como, la discusión de su estructura cristalina se discutirá más adelante en la sección 3.4 de la presente tesis.

Por analogía con la reacción anterior entre **2** y el NNdietilditiocarbamato, se piensa que el residuo café contiene al compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}(\text{NCCH}_3)\text{EtOCS}_2]$  (**9**), por lo tanto, se cambia la estequiometría de la reacción para intentar favorecer la formación de este compuesto. Primero se realiza la reacción con una estequiometría 1:1 de los compuestos  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  /  $[\text{EtOCS}_2\text{K}]$ , utilizando el mismo disolvente y metodología de síntesis antes descrita. La purificación del crudo de reacción se realizó en cromatografía en columna de gel de sílice, utilizando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y acetona para obtener las fracciones amarilla y café, respectivamente. Después de la evaporación y secado del disolventes se obtiene un rendimiento de 41% para el compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$  (**8**), y el compuesto café se obtiene en trazas.

Persistiendo con la búsqueda del compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}(\text{NCCH}_3)\text{EtOCS}_2]$  (**9**) se decide cambiar la estequiometría a 1:2 de  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  /

[EtOCS<sub>2</sub>K], con la finalidad de tener en el crudo de reacción una mayor concentración del compuesto de rutenio y una cantidad menor de ligante, para favorecer así la síntesis del compuesto de rutenio con un sólo ligante ditiocarbonato. La reacción se llevó a cabo con el mismo disolvente, tiempo de reacción y la purificación se llevó a cabo utilizando columna de cromatografía de gel de sílice, empleando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y acetona para obtener las fracciones amarilla y café respectivamente. Al final la purificación se evaporaron los disolventes y se lleva a sequedad en la línea doble de vacío-nitrógeno para obtener un rendimiento de 19% de [(η<sup>4</sup>-1,5-COD)Ru(EtOCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**8**) y la fracción café nuevamente es obtenida en trazas.

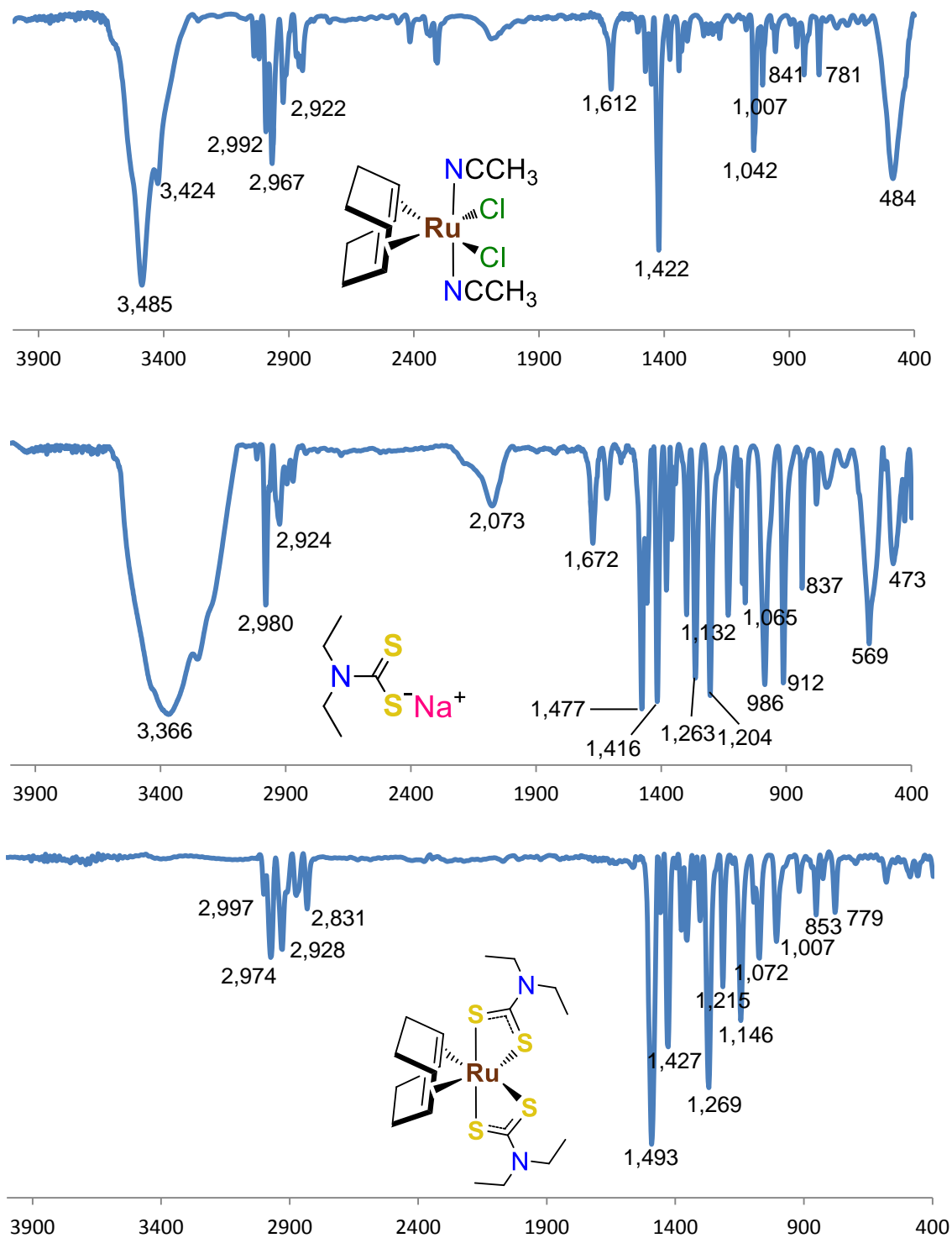
Después de los intentos realizados para tratar de obtener un mayor rendimiento del compuesto [(η<sup>4</sup>-1,5-COD)RuCl(NCCH<sub>3</sub>)EtOCS<sub>2</sub>] (**9**) y no tener resultados satisfactorios, se realizan tres reacciones con estequiometría 2:1 de [(η<sup>4</sup>-1,5-COD)RuCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] / [EtOCS<sub>2</sub>Na] con la metodología ya mencionada y así obtener una mayor cantidad de la fracción de color café para llevar a cabo la caracterización. Después de llevar a cabo las reacciones mencionadas, se juntan las fracciones y se realiza un placa en gel de sílice con acetona como eluyente, la cual muestra una fracción eluida y otra retenida en la base de la placa, por esta razón se realiza una columna en pipeta Pasteur de 4 cm de alto, empleando gel de sílice como soporte y acetona como eluyente, obteniendo una banda de color café, que no fue cuantificada debido a la pequeña cantidad en la que es obtenida. Sin embargo, se realiza la espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C la cual muestra una mezcla de al menos 3 o 4 compuestos (ver apéndice 5, 6) aunque, como ya se mencionó, en la placa de sílice sólo se observa una fracción y ya no se hicieron más intentos de purificación.

### 3.4 Caracterización de los compuestos y $[(\eta^4-1,5-COD)Ru(Et_2NCS_2)_2]$ (**3**) $[(\eta^4-1,5-COD)Ru(EtOCS_2)_2]$ (**8**).

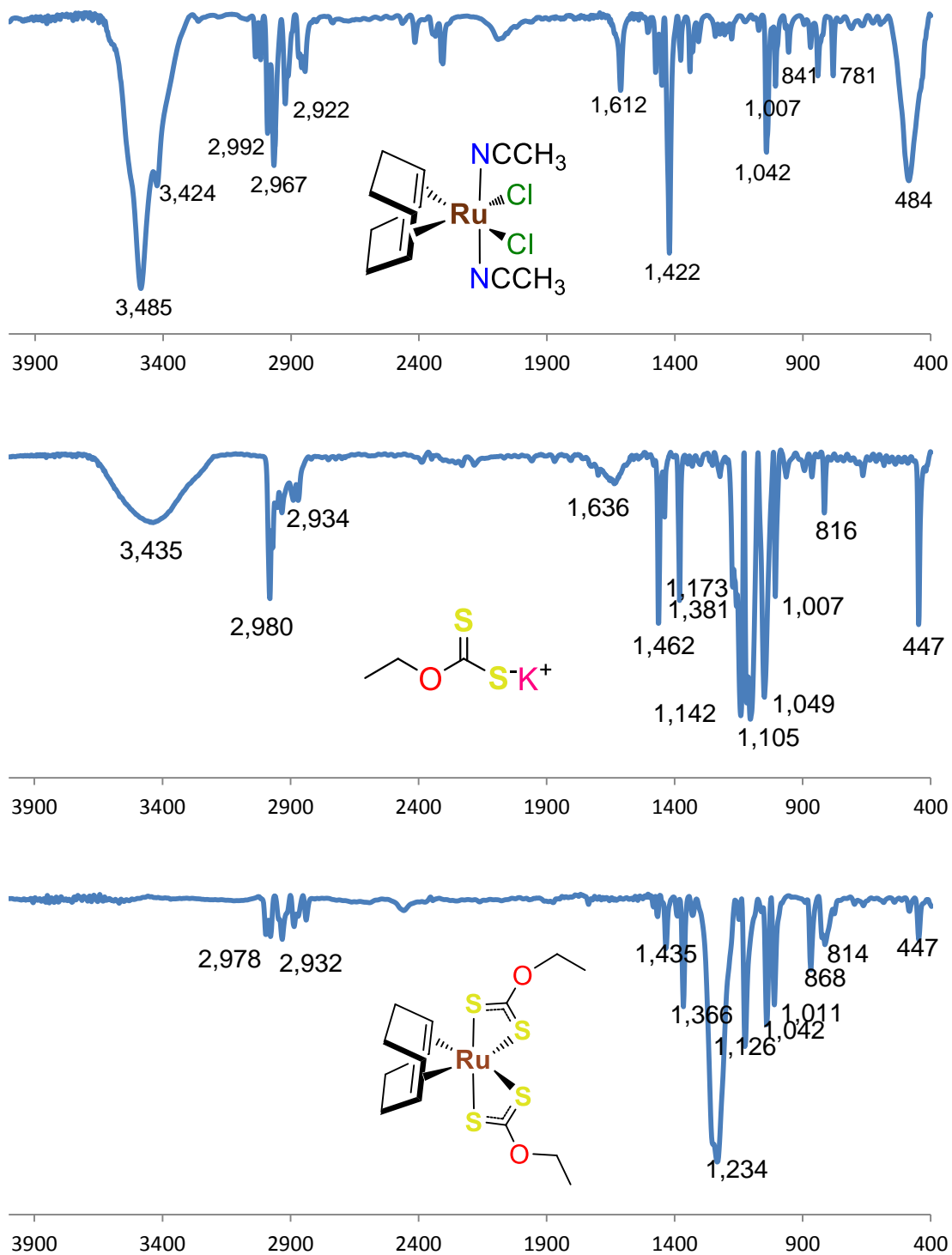
#### 3.4.1 Espectroscopia en el Infrarrojo (IR).

El compuesto  $[(\eta^4-1,5-COD)Ru(Et_2NCS_2)_2]$  (**3**) se estudió por espectroscopia en el IR en pastilla de KBr. En la figura 3.9 se muestra una comparación del espectro en el IR de **3** con las materias primas  $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$  (**2**) y el ligante  $[Et_2NCS_2Na]$ . Como puede apreciarse, es evidente la formación del compuesto **3** ya que sus bandas, principalmente en la región de las huellas digitales presenta un patrón completamente diferente al observado en la misma zona en ambas materias primas. En especial llama la atención la desaparición de la banda en  $484\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de **3**, la cual fue asociada con el estiramiento del enlace Ru-Cl en el compuesto **2**, demostrando así que los cloruros ya no están presentes en el producto final. De igual manera se observa que las bandas que podrían ser asociadas a la frecuencia de estiramiento del enlace  $N\equiv C$  en el acetonitrilo, alrededor de  $2300\text{ cm}^{-1}$ , tampoco están presentes en el espectro en el IR de **3**. Sin embargo, la aparición de la señal intensa en  $1493\text{ cm}^{-1}$  que es característica para el enlace  $C=N$  y las bandas cerca de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuyen al estiramiento C-S, confirman la formación del compuesto **3**.<sup>[16]</sup>

De la misma manera se realizó el espectro de IR del compuesto  $[(\eta^4-1,5-COD)Ru(EtOCS_2)_2]$  (**8**) (figura 3.10), en pastilla de KBr y al comparar su espectro con las materias primas **2** y el ligante  $[Et_2OCS_2K]$  se confirma la aparición del nuevo compuesto **8**. Como ocurrió para el compuesto **3**, la desaparición de la banda en  $484\text{ cm}^{-1}$  del enlace Ru-Cl, así como, la presencia de bandas asociadas con el ditiocarbonato en  $1366$  y  $1234\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de **8**, indican la formación de esta nueva especie.



**Figura 3.9** IR del compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**) en pastilla de KBr.



**Figura 3.10** IR del compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$  (**8**) en pastilla de KBr.

### 3.4.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La caracterización de los compuestos **3** y **8** fue realizada en  $\text{CDCl}_3$  a 500 MHz. Los espectros en ambos casos muestran sólo la mitad de las señales de resonancia esperadas debido a la presencia de un eje  $\text{C}_2$  en la molécula que hace que la mitad de los hidrógenos sean químicamente equivalentes por rotación. Adicionalmente, los hidrógenos metilénicos ( $\text{CH}_2$ ) del 1,5-ciclooctadieno son diastereotópicos y presentan señales diferentes, para los hidrógenos exo- y endo-cíclicos.

El compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**) tiene un eje de simetría  $\text{C}_2$ , si se gira la molécula en sentido de las manecillas del reloj  $180^\circ$  en su mismo eje, se observa la misma estructura (figura 3.11), la especie en tercera dimensión elucida el orden de los átomos y las igualdades entre ellos. Se enumeran los átomos de carbono teniendo en cuenta que se tiene el eje de simetría, a esto se le atribuye que se encuentren átomos de carbono equivalentes como son: 1 con 5, 2 con 6, 3 con 7, 4 con 8, 9 con 14, 10 con 15, 11 con 16, 12 con 17 y 13 con 18. La numeración asignada se utilizará en RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y se tomarán los números de menor valor para los carbonos equivalentes.

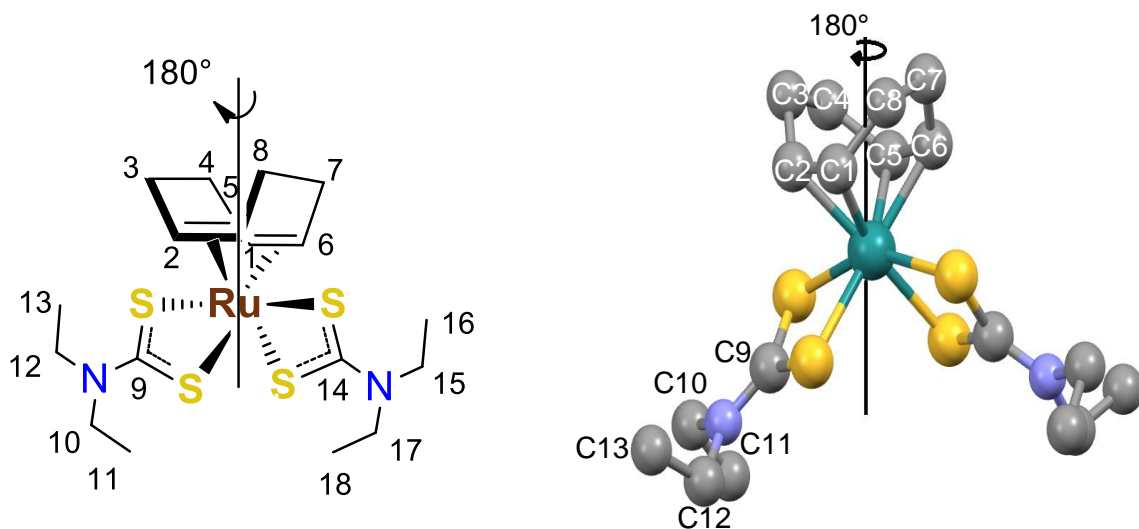


Figura 3.11

El análisis de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**) (figura 3.12 y 3.13), muestra claramente señales triples para los protones de los grupos  $\text{CH}_3$  en 1.19 y 1.27 ppm y cada una integrando para 3 hidrógenos. Esto se debe al isómeros de

resonancia del ligante (como se muestra en la esquema 2,11), donde se tiene un doble enlace C=N, esta genera que los etilenos sustituyentes al nitrógeno sean diferentes, por esta razón encontramos dos señales del CH<sub>3</sub>. Y de la misma manera se observan las dos señales de CH<sub>2</sub> traslapadas en el multiplete de 3.78 ppm. Al realizar un experimento a temperatura variable (figura 3.14) en RMN-<sup>1</sup>H, se confirma que el aumento de la temperatura hace que las dos señales de CH<sub>3</sub> coalescan al llegar a 65 °C. Por otra parte, los multipletes asignados a los CH<sub>2</sub> también se ensanchan al aumentar la temperatura, sin embargo, no se alcanza la temperatura de coalescencia. Como ya se mencionó, los hidrógenos del CH<sub>2</sub> del COD, son diastereotópicos, esto se debe a que un hidrógeno está orientado hacia el interior del ciclo y el otro hidrógeno hacia el exterior del ciclo del ligante ciclooctadienilo (figura 3.15).

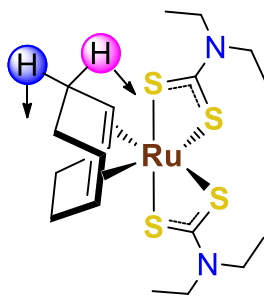


Figura 3.15

De esta manera es posible distinguir los cuatro hidrógenos diferentes en el COD como sigue: El H<sub>8a</sub> se encuentra en 1.68 ppm con una señal múltiple al igual que, el H<sub>8b</sub> que se encuentra en 2.29 ppm; en 2.48 ppm se encuentra una señal múltiple que corresponde a H<sub>7a</sub> y el H<sub>7b</sub> se encuentra en 2.60 ppm, todas estas señales integrando para un hidrógeno, respectivamente. Por otra parte, los protones olefínicos del COD se encuentran en 3.06 ppm para el H<sub>1</sub> y en 3.53 ppm para el H<sub>2</sub> en ambos casos multipletes e integran para un hidrógeno.

En el espectro de RMN-<sup>13</sup>C se observan claramente nueve señales que corresponden a cada uno de los carbonos esperados (figura 3.16). Los CH<sub>3</sub> del ligante ditiocarbamato (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) se encuentra en 12.52 y 12.64 ppm, el mientras que las señales de los CH<sub>2</sub> del ligante se encuentra en 42.83 y 42.54 ppm. Los carbonos de los CH<sub>2</sub> del COD se encuentran en 27.47 y 35.31 ppm y las dos señales CH olefínicos del COD se

encuentran en 81.13 y 85.75 ppm. Por otra parte, el carbono cuaternario del ligante ditiocarbamato ( $S_2CNET_2$ ) al estar entre dos átomos de azufre y el átomo de nitrógeno es desprotegido y aparece desplazado a frecuencias altas en 208.94 ppm. Para la asignación inequívoca de los protones y carbonos del compuesto **3** que aquí se describen se emplearon otros experimentos en dos dimensiones como el espectro HMQC (Heteronuclear Simple Quantum Correlation) (figura 3.17) que nos permite correlacionar los espectros de RMN de  $^1H$  y de  $^{13}C$  para determinar la unión directa entre un carbono y uno o más hidrógenos del compuesto **3**. Como puede apreciarse en la figura 3.18, el espectro demuestra la correcta asignación de los carbonos e hidrógenos y es claro también que los hidrógenos diastereotópicos están unidos al mismo carbono, como el caso del  $C_8$  que correlaciona con los hidrógenos  $H_{8a}$  y  $H_{8b}$ , por otro lado, la ampliación de este espectro en la región de 1 a 1.5 ppm nos permite establecer la correlación de los carbonos  $C_{13}$  y  $C_{11}$  con sus respectivos hidrógenos  $H_{13}$  y  $H_{11}$ , a pesar de que las señales de los carbonos están muy juntas (figura 3.17). Estudiando más a profundidad el compuesto **3** se realiza el espectro de COSY (COrrrelation SpectroscopY) (figura 3.19), el cual muestra la correlación que tienen los hidrógenos a dos y tres enlaces. El espectro correspondiente confirma que los hidrógenos diastereotópicos correlacionan entre ellos, así como, con sus hidrógenos.

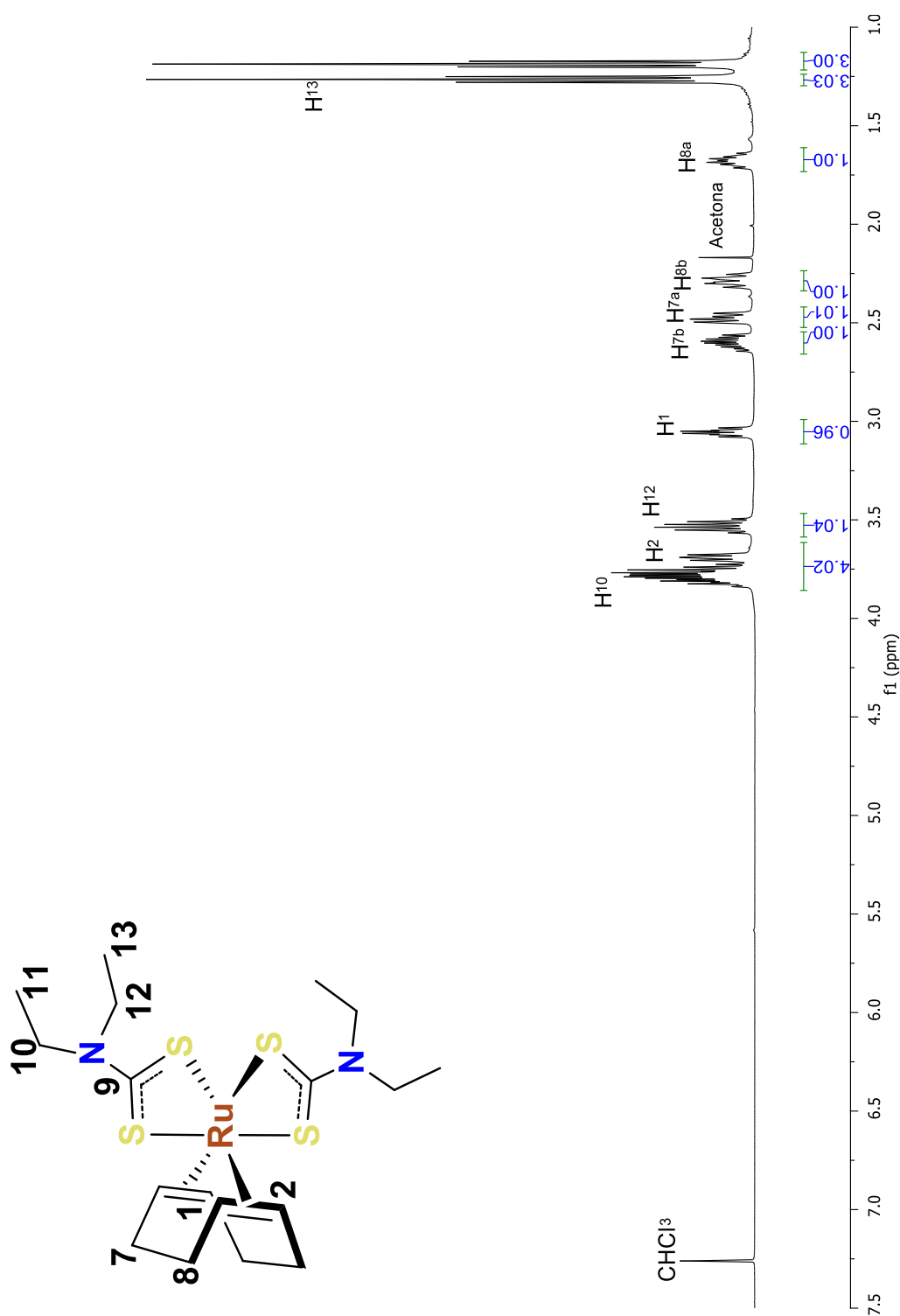
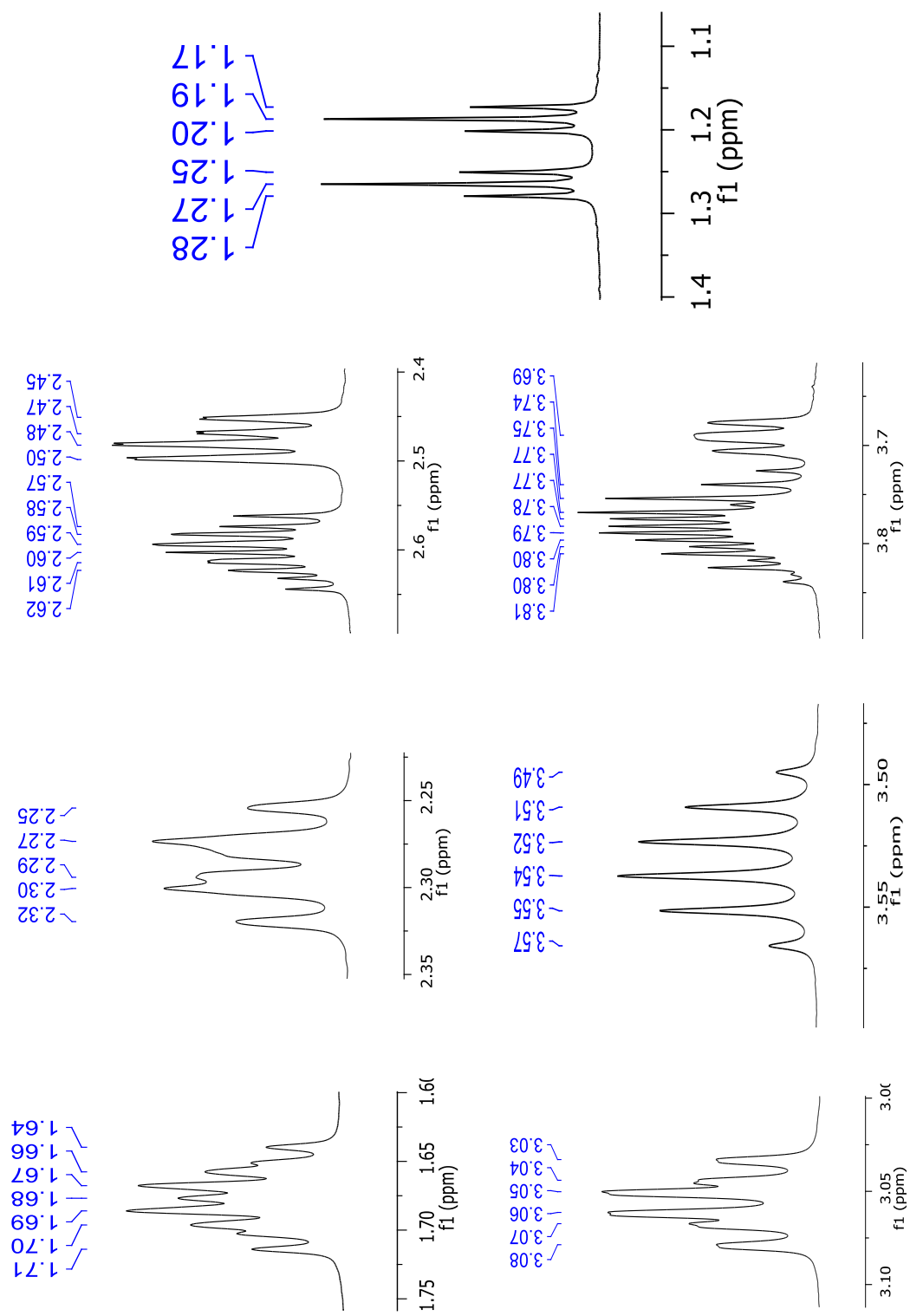
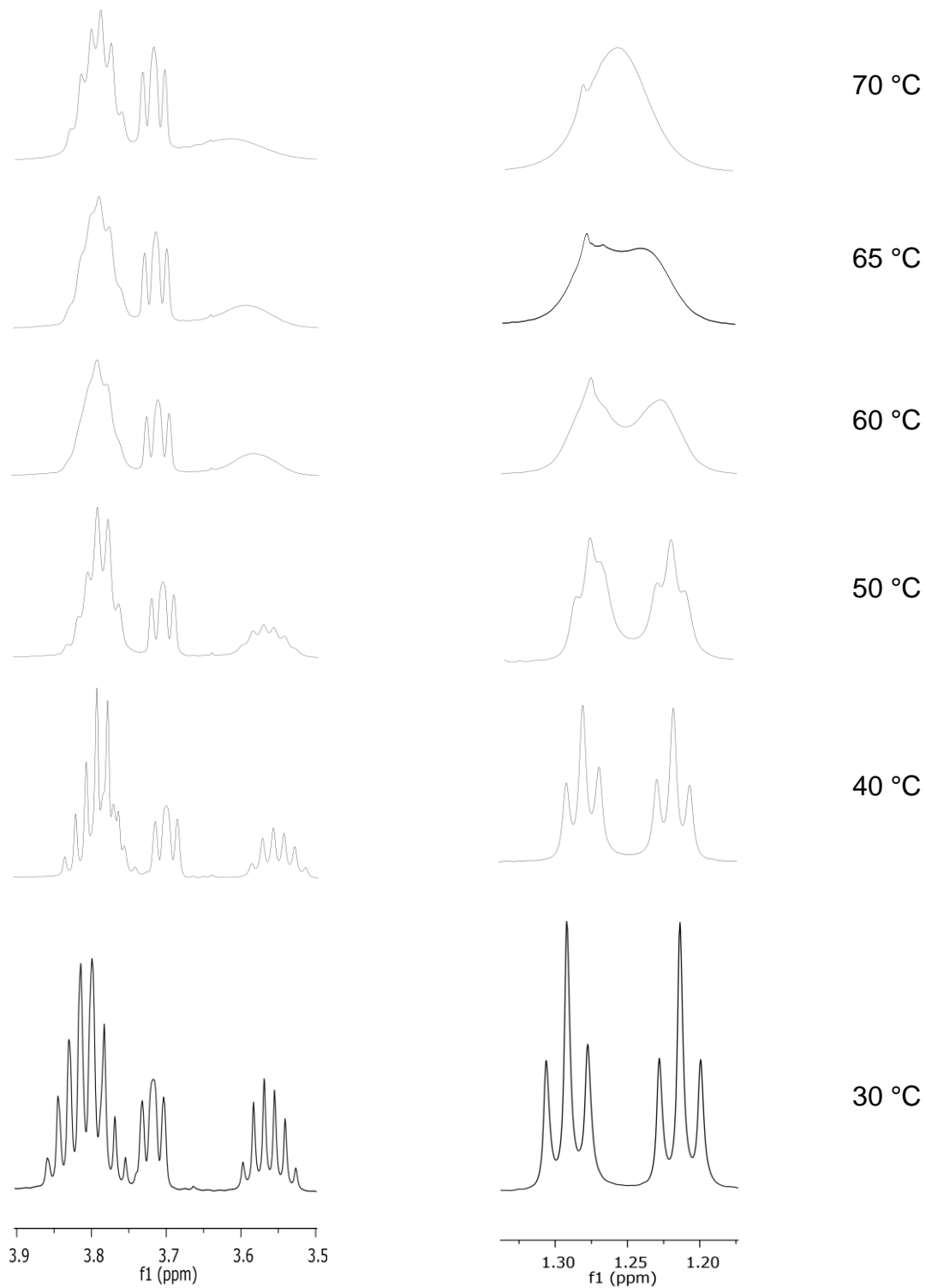


Figura 3.12 RMN  $^1\text{H}$  de compuesto  $[(\eta^4-1,5\text{-COD})\text{Ru}((\text{Et})_2\text{NCS}_2)_2]$  en  $\text{CDCl}_3$  a 500 MHz.



**Figura 3.13** Ampliaciones de RMN <sup>1</sup>H del compuesto  $[(\eta^4-1,5\text{-COD})\text{Ru}((\text{Et})_2\text{NCS}_2)_2]$  en  $\text{CDCl}_3$  a 500MHz



**Figura 3.14** Ampliaciones del espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto [(COD)Ru(Et<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**3**) a temperatura variable en CDCl<sub>3</sub>.

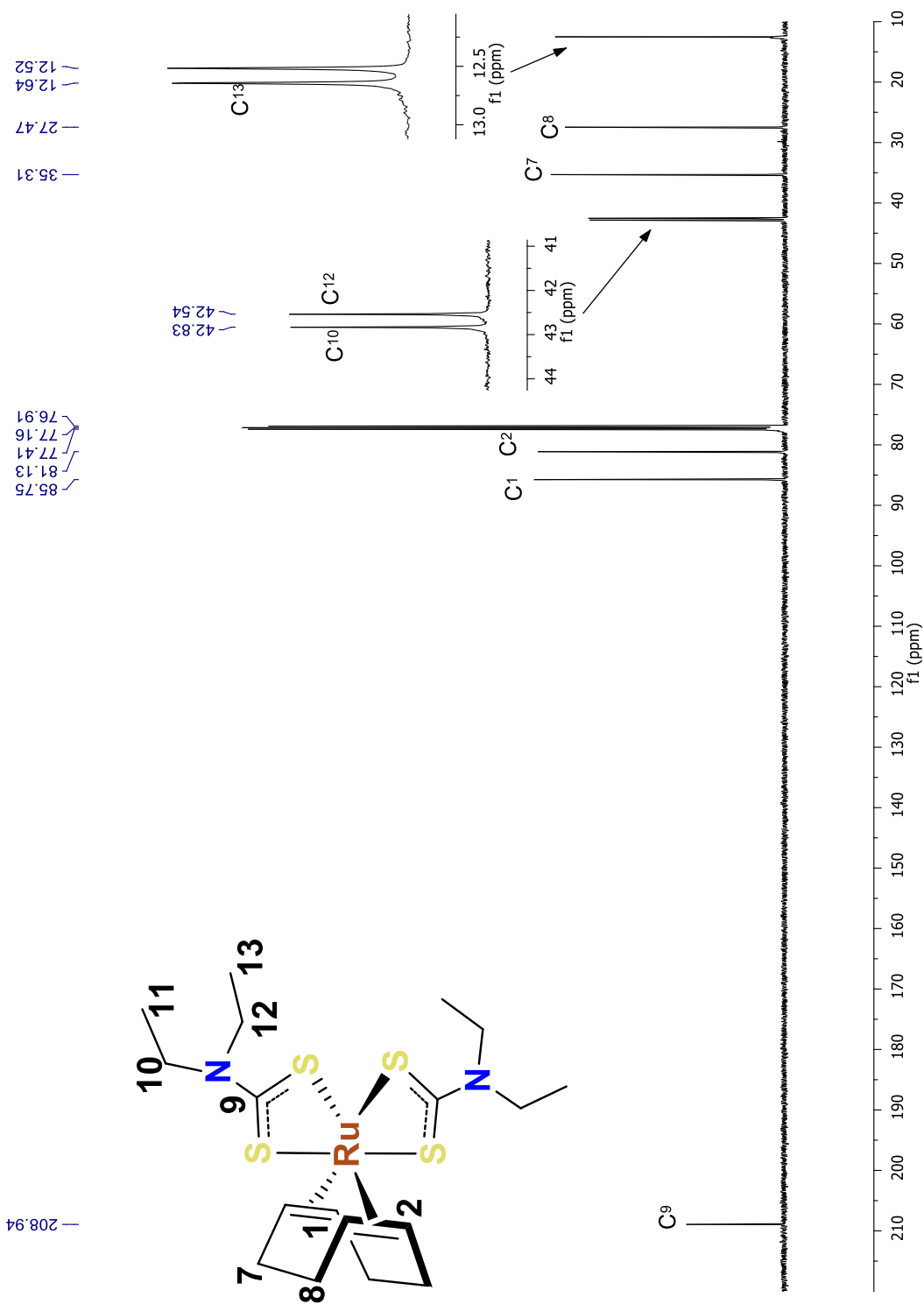
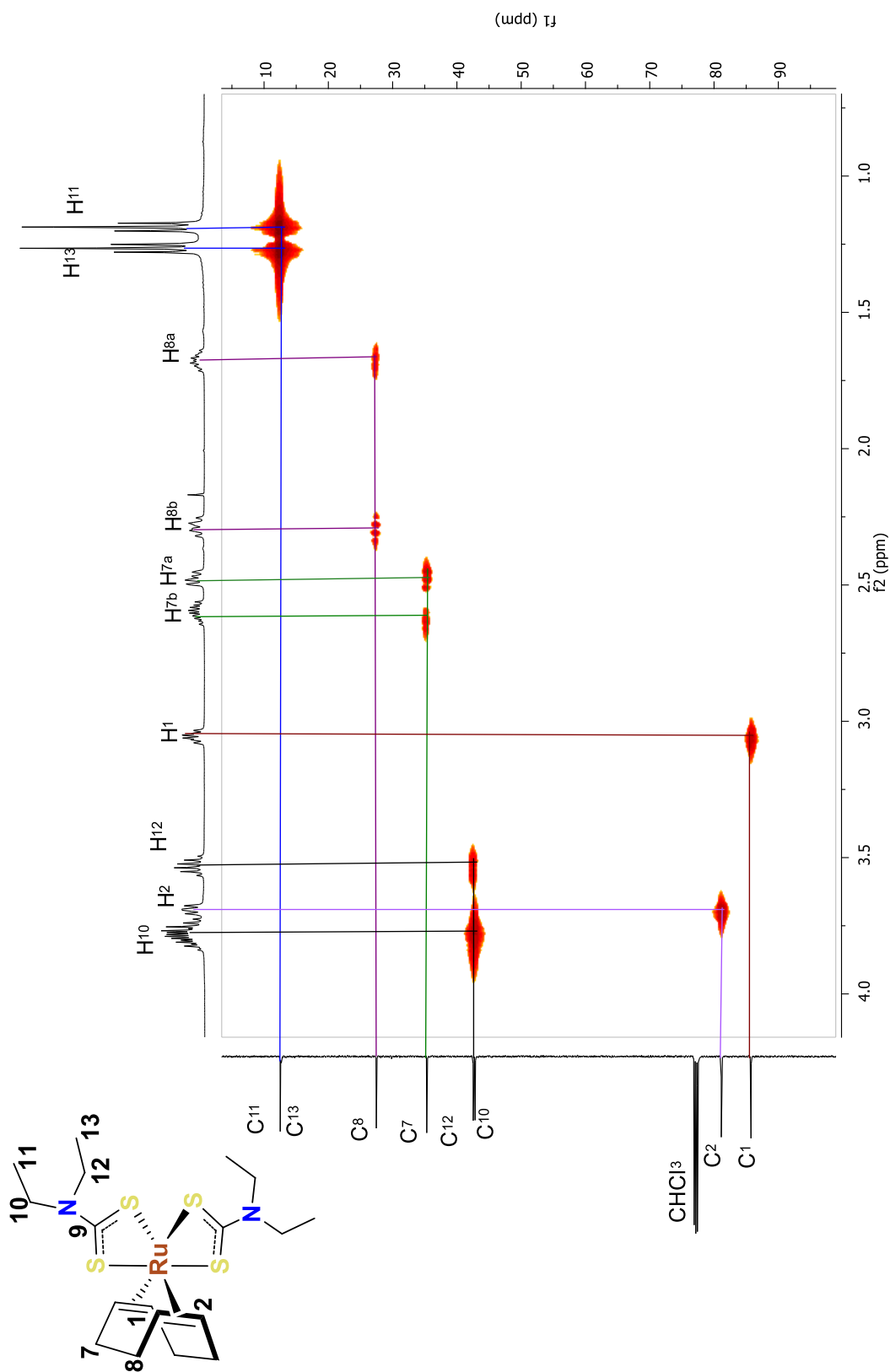
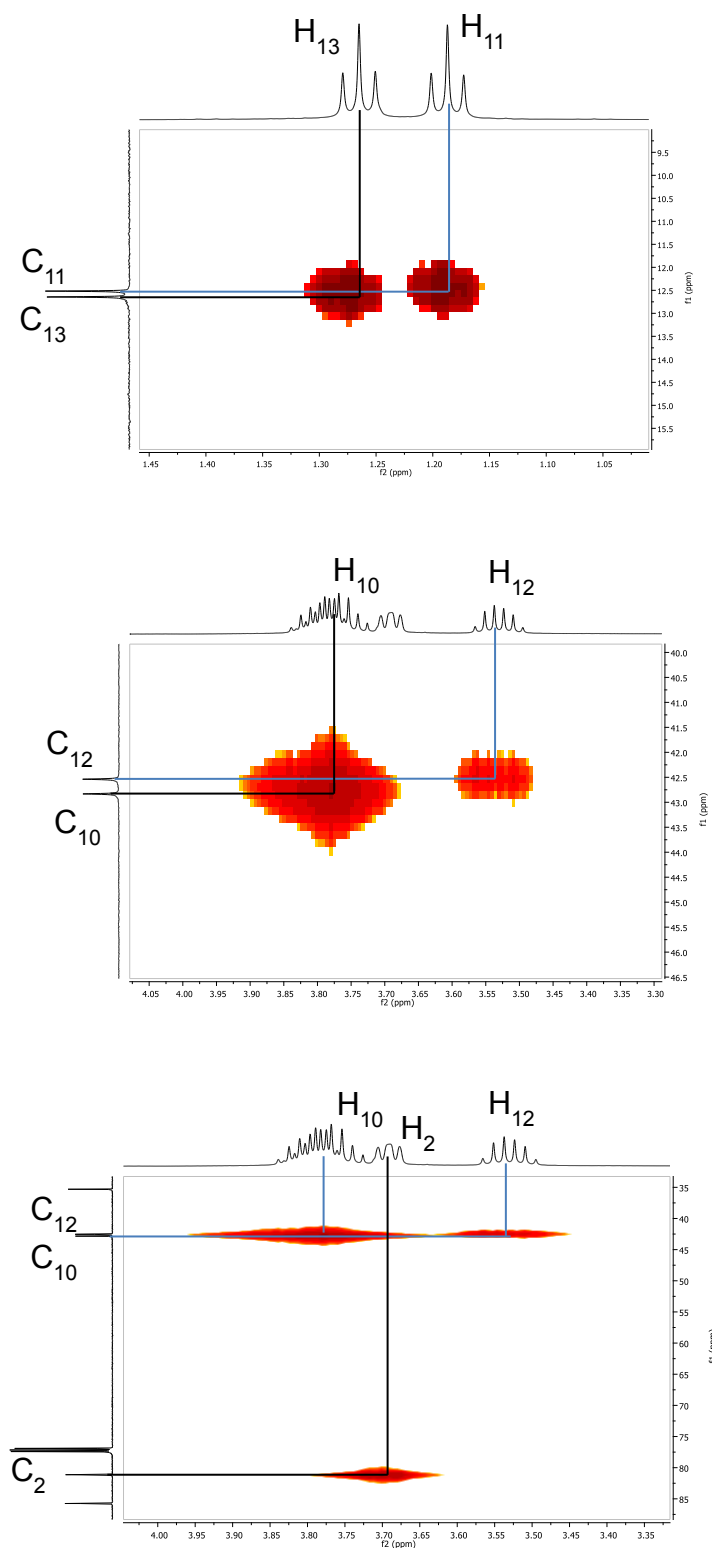


Figura 3.16 RMN- $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[(\eta\text{-}1,5\text{-COD})\text{Ru}((\text{Et})_2\text{NCS}_2)_2]$  en  $\text{CDCl}_3$  a 125 MHz.

Figura 3.17 HMQC del compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et})_2\text{NCS}_2)_2]$  en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 3.18** Ampliaciones de HMQC del compuesto  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{Ru}((\text{Et})_2\text{NCS}_2)_2]$  en  $\text{CDCl}_3$

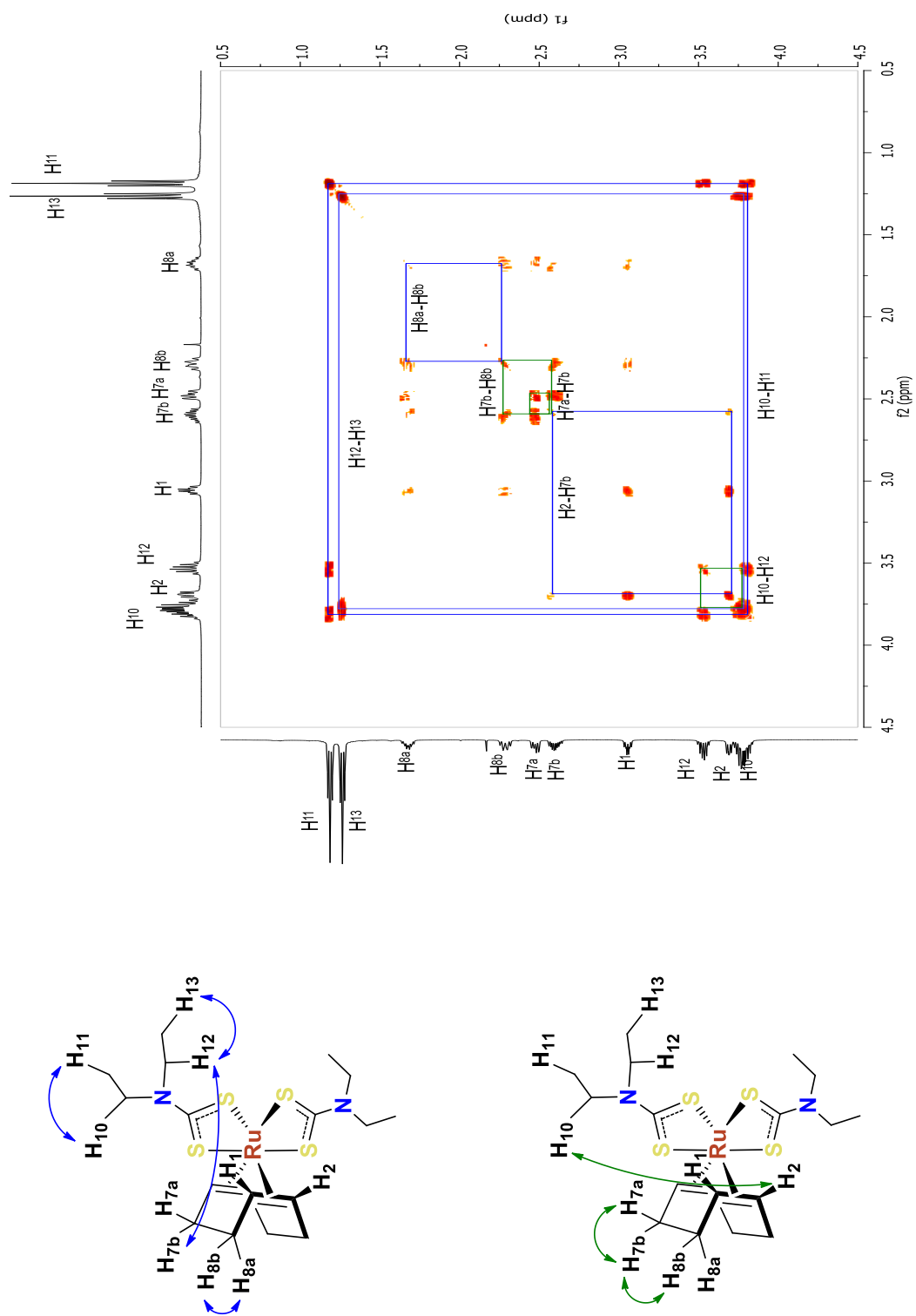


Figura 3.19 COSY del compuesto  $[(\eta^4-1,5\text{-COD})\text{Ru}(\text{Et})_2\text{NCS}_2]_2$  en  $\text{CDCl}_3$ .

De igual manera que el compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**) el  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$  (**8**) contiene un  $\text{C}_2$  en la estructura y al ser rotado  $180^\circ$  se tiene la misma estructura (figura 3.20). De manera análoga al compuesto **3**, se enumeran los átomos de carbono y teniendo en cuenta que se tiene el eje de simetría  $\text{C}_2$  los átomos químicamente son: 1 con 5, 2 con 6, 3 con 7, 4 con 8, 9 con 12, 10 con 13 y 11 con 14. La numeración asignada se utilizará en RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y se tomarán los números de menor valor para los carbonos equivalentes.

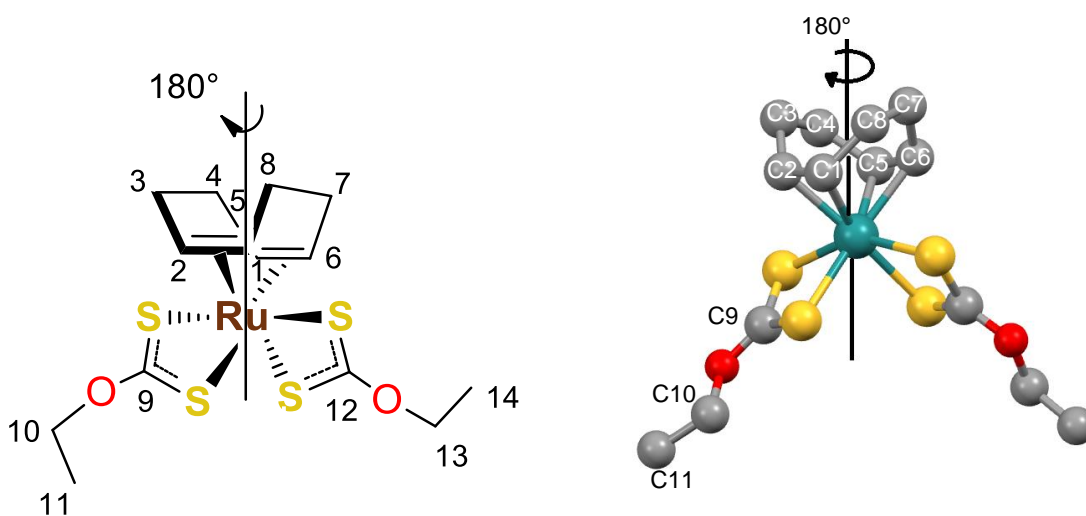


Figura 3.20

El espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto **8** como es de esperarse muestra ocho señales de protones los cuales son asignados como sigue (figura 3.21 y 3.22), en 1.43 ppm se encuentran un triplete que corresponde a los metilos  $\text{CH}_3$  del ligante ditiocarbonato ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), mientras que los  $\text{CH}_2$  de este ligante se encuentran en 4.57 ppm como una señal múltiple. Las señales de los protones olefínicos  $\text{H}_1$  y  $\text{H}_2$  del COD se encuentran como multipletes en 3.04 y 3.90 ppm, respectivamente. Los hidrógenos sobre los carbonos 7 y 8 del COD también son diastereotópicos, porque un hidrógeno se encuentra hacia dentro del ciclo y el otro hidrógeno se encuentra hacia fuera del ciclo. En el caso de los  $\text{H}_{7a}$  y  $\text{H}_{8a}$  se encuentran a frecuencias más bajas, en comparación con los hidrógenos  $\text{H}_{7b}$  y  $\text{H}_{8b}$ , ya que estos hidrógenos están hacia fuera del ciclo y son afectados

por la cercanía de los átomos de azufre.

En el espectro de RMN-<sup>13</sup>C de **8** (figura 3.23) se encuentran las señales de los carbonos del CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub> del ligante ditiocarbonato en 13.98 y 66.21 ppm, respectivamente. El carbono cuaternario del ligante ditiocarbonato (S<sub>2</sub>COEt) al encontrarse entre los dos átomos de azufre y un átomo de oxígeno aparece desplazado a frecuencias altas en 225.93 ppm. Las señales de carbono de los CH<sub>2</sub> del COD se encuentran en 26.90 y 35.39 ppm correspondientes al C<sub>8</sub> y C<sub>7</sub> respectivamente, mientras que para los carbonos olefínicos C<sub>2</sub> y C<sub>1</sub> del COD se localizan en 81.95 y 87.02 ppm respectivamente. Nuevamente para conocer la correlación carbono-hidrogeno a un enlace se llevó a cabo el experimento HMQC (Heteronuclear Simple Quantum Correlation) (figura 3.24). El espectro demuestra la correcta asignación de los carbonos e hidrógenos y nuevamente, mediante este experimento, es claro que los hidrógenos diastereotópicos están unidos al mismo carbono, como el caso del C<sub>7</sub> con que correlaciona con los hidrógenos H<sub>7a</sub> y H<sub>7b</sub>. El experimento COSY (COrrrelation SpectroscopY) del compuesto **8** (figura 3.25) muestra la correlación entre los hidrógenos diastereotópicos y sus átomos de hidrógenos vecinos a dos y tres enlaces.

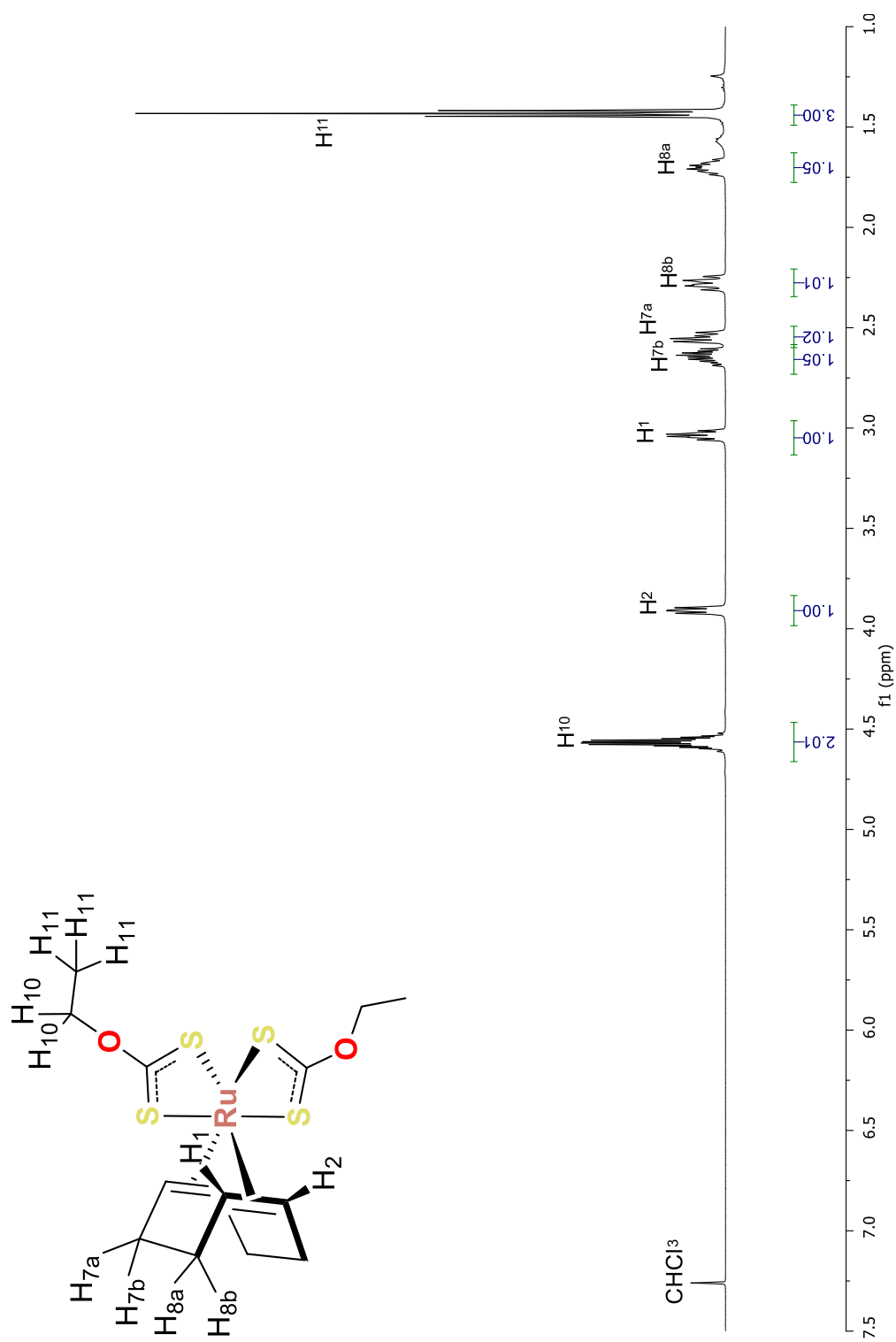
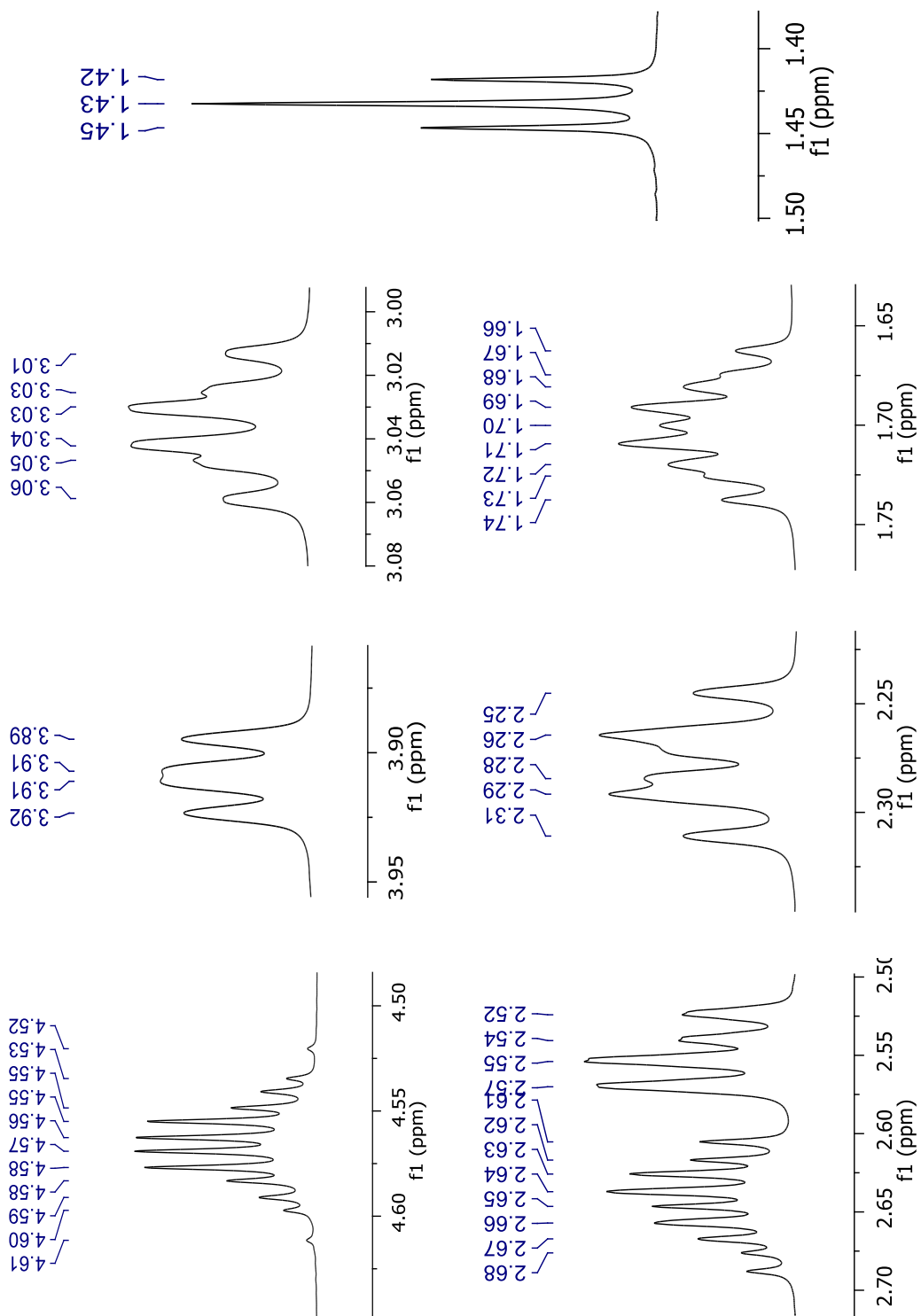
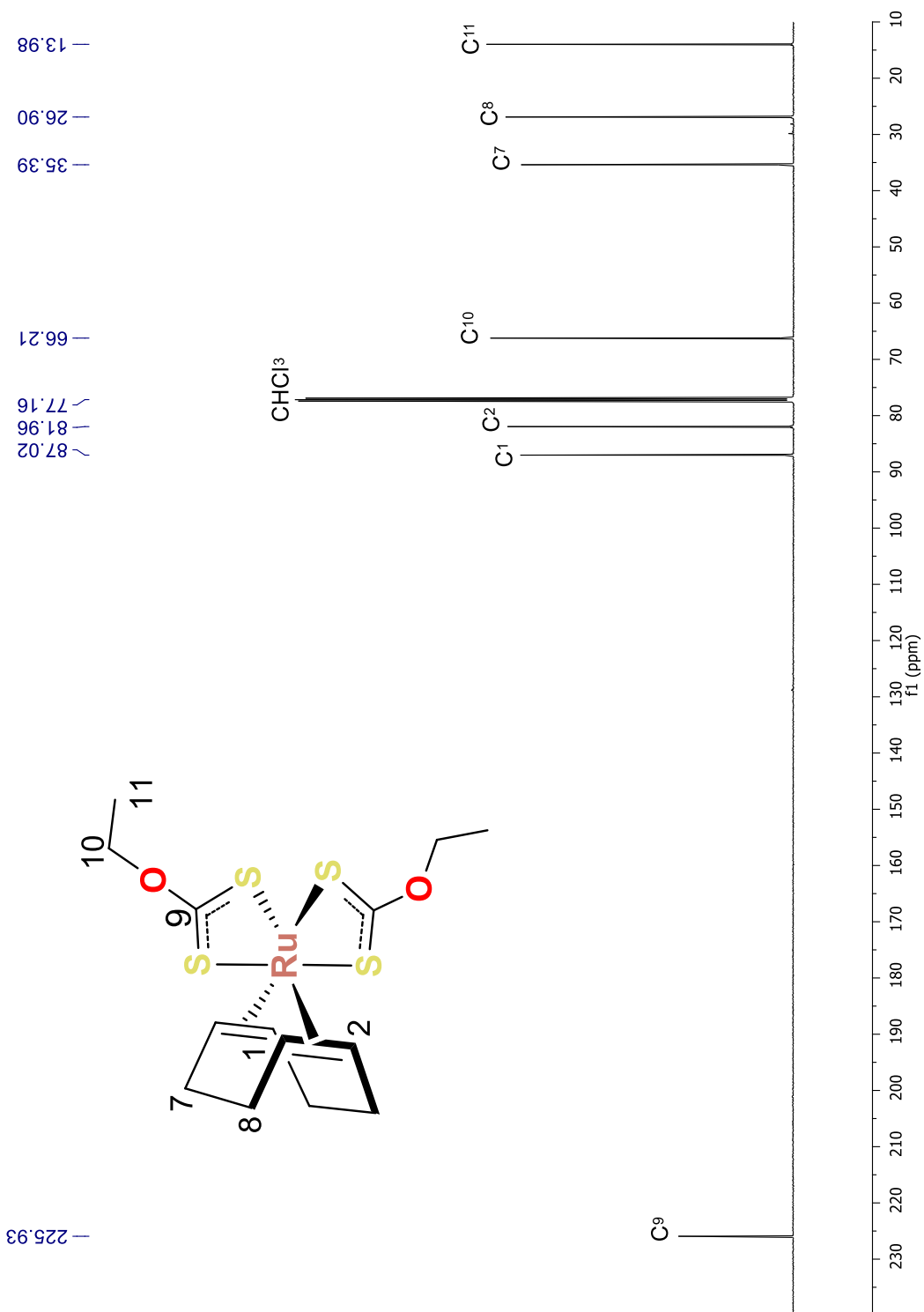


Figura 3.21 RMN  $^1\text{H}$  de compuesto  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$  en  $\text{CDCl}_3$  a 500 MHz.



**Figura 3.22** Ampliaciones de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\eta^4\text{-1,5-COD}]\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2$  en  $\text{CDCl}_3$  a 500MHz.



**Figura 3.16** RMN- $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$  (**8**) en  $\text{CDCl}_3$  a 125 MHz.

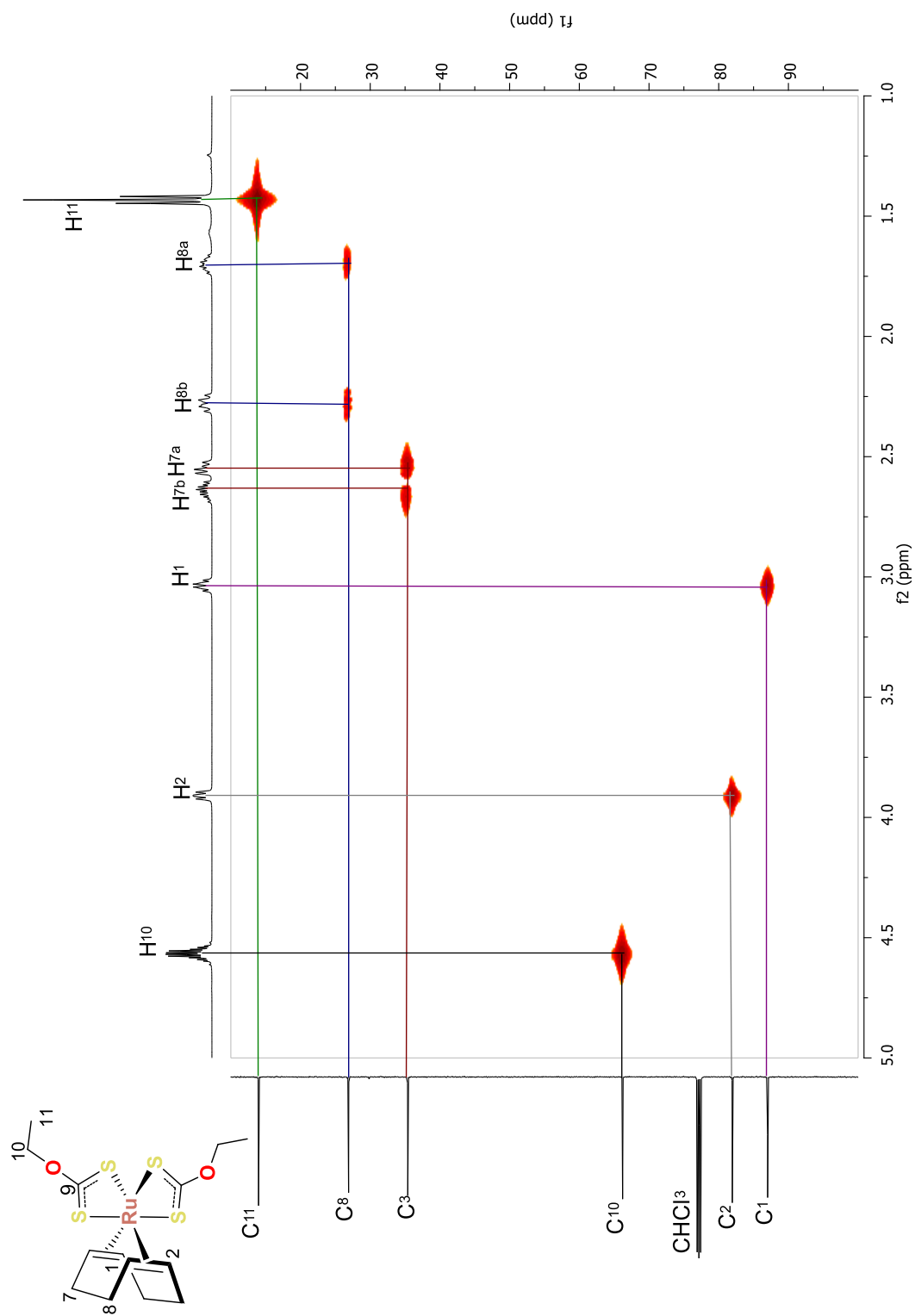


Figura 3.24 HMQC del compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD)Ru(EtOCS}_2)_2]$  en  $\text{CDCl}_3$ .

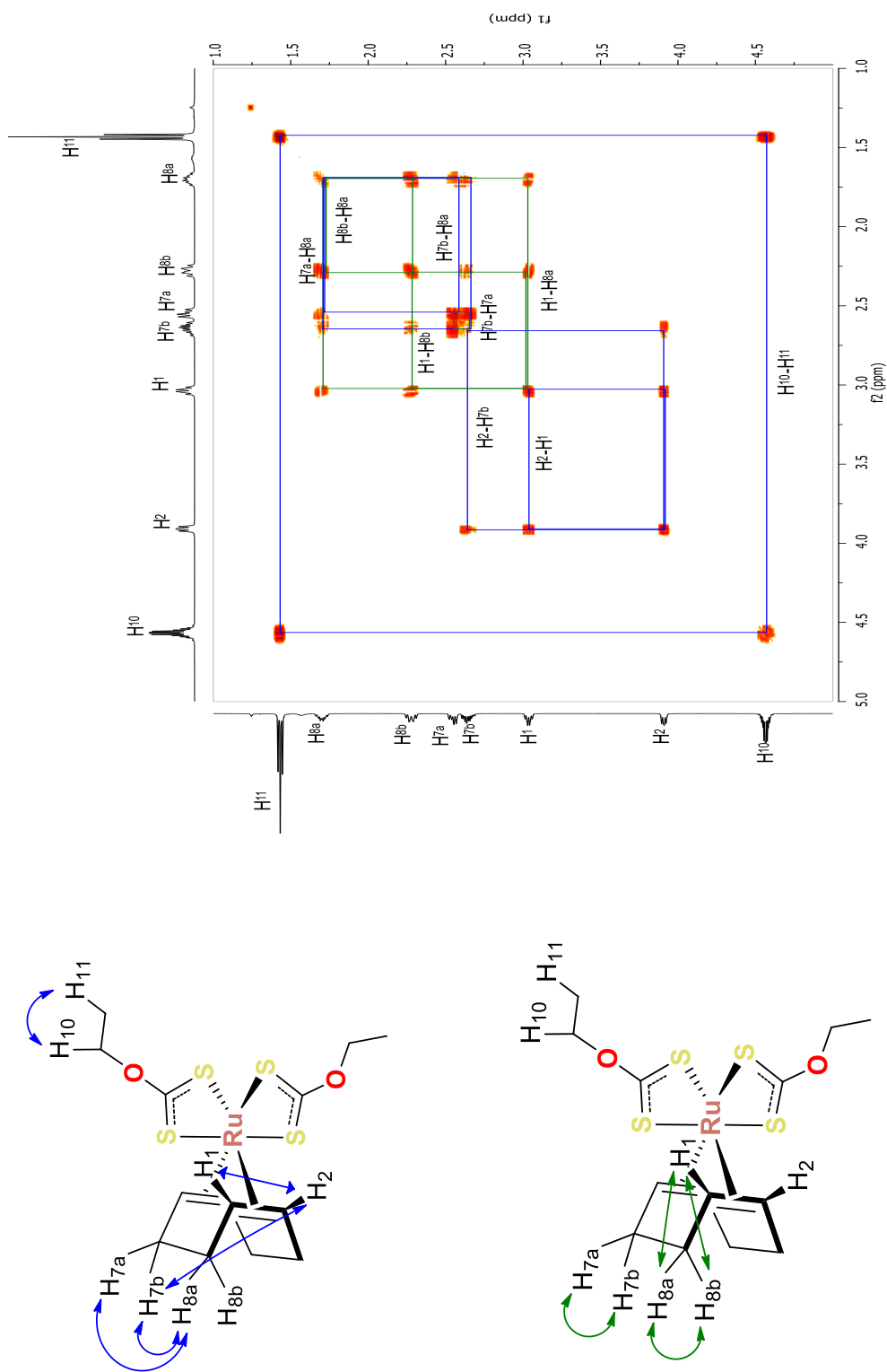
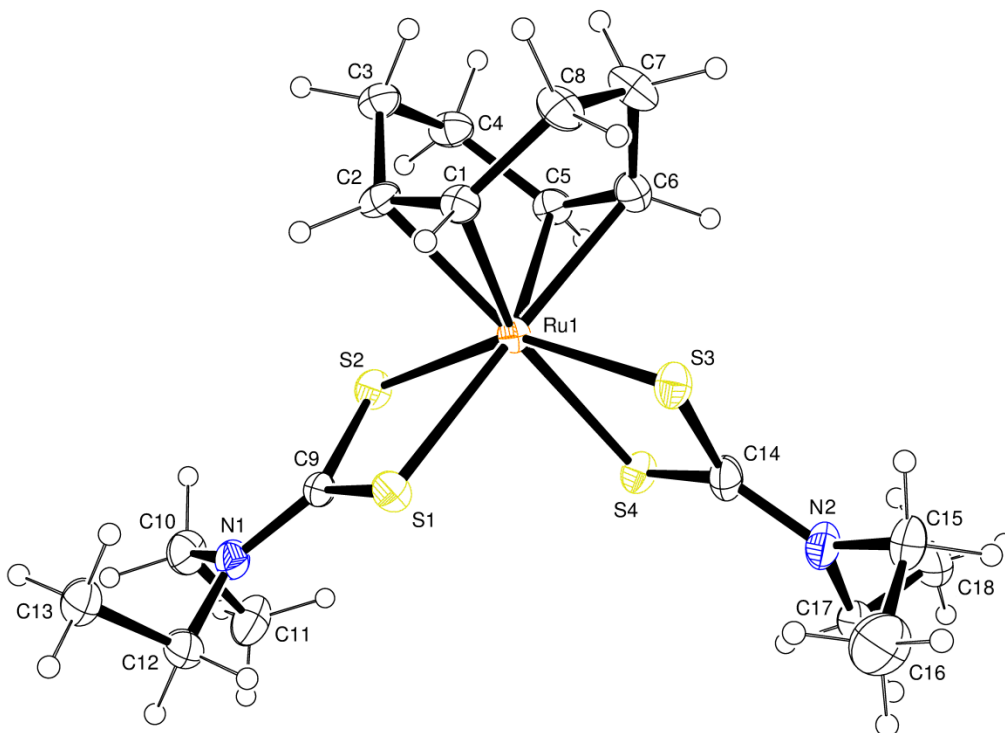


Figura 2.25 COSY de del compuesto  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$  en  $\text{CDCl}_3$ .

### 3.4.3 Difracción de Rayos X de los compuestos 3, 6 y 8.

El compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**) cristaliza después de dos días por evaporación lenta de acetona a temperatura ambiente obteniendo cristales de color amarillo. Se selecciona un cristal adecuado para el estudio de difracción de Rayos X y los datos se colectan en un equipo con detector de área y radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54184$ ), el refinamiento de la estructura se realizó con los programas OLEX2 y SHELX. En la figura 3.26 se presenta la estructura de difracción de rayos-X del compuesto **3** y los datos de colección, así como, algunos datos de las distancias y ángulos de enlace se resumen en las tablas 3.1 y 3.2, respectivamente. La estructura encontrada es un compuesto pseudo-octaédrico con dos ligantes *N,N*-dietilditiocarbamato bidentados y un ligante 1,5-ciclooctadieno enlazado  $\eta^4$  al rutenio. Es importante resaltar que las distancias de enlace Ru-S son muy similares entre sí con valores de [Ru1-S1] 2.4140(16) Å, [Ru1-S2] 2.4172(16) Å, [Ru1-S3] 2.4125(18) Å y [Ru1-S4] 2.414(2) Å, de la misma manera las distancias de enlace C-C 1.390(9) Å [C1-C2] y 1.401(9) Å [C5-C6], así como, las distancias de enlace C-S de 1.708(6) Å [C9-S1], 1.710(6) Å [C9-S2] son muy homogéneas y al mismo tiempo se puede confirmar que en estado sólido la densidad electrónica entre los átomos S-C-S se encuentra deslocalizada. Adicionalmente, el análisis de las distancias del enlace C-N de 1.343(8) Å [N1-C9] sugiere que la deslocalización de la carga se extiende también hasta este átomo quedando distribuida en todo el fragmento ditiocarbamato S<sub>2</sub>-C-N. Por otra parte, se tiene que el enlace Ru1-C1 [2.184(6) Å] es más corto que la distancia de enlace Ru1-C2 [2.201(7) Å] pero las distancias de enlace entre el Ru1-C1 y el Ru1-C5 son iguales, así como, las distancias de enlace Ru1-C2 y Ru1-C6. Mientras tanto los ángulos de enlace entre S-C-S son parecidos en ambos ligantes con un promedio de 111.75° y los ángulos S-Ru-S son también los mismos con un promedio de 71.95°.



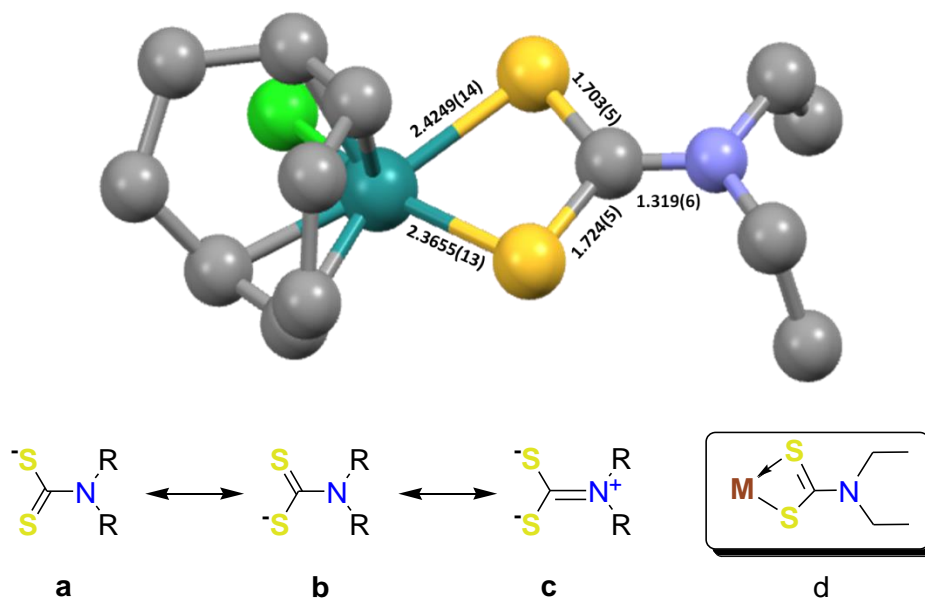
**Figura 3.26** Estructura de difracción de Rayos X del compuesto  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**) con elipsoides al 50% de probabilidad.

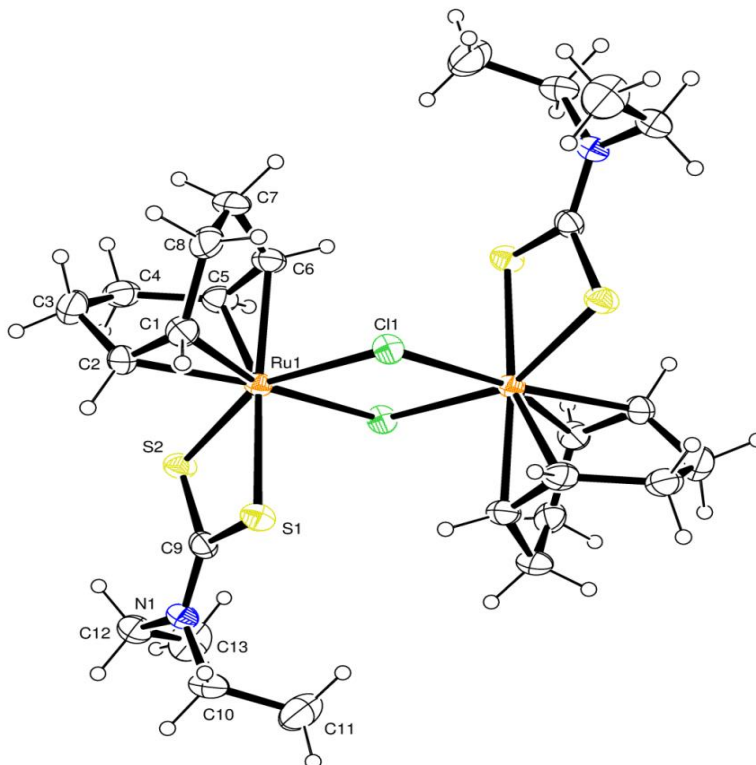
**Tabla 3.2** Longitudes y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **3**.

Longitudes de enlace [Å]					
C1-C2	1.390(9)	C9-S1	1.708(6)	Ru1-C1	2.184(6)
C3-C4	1.528(10)	C9-S2	1.710(6)	Ru1-C2	2.201(7)
C4-C5	1.541(11)	C9-N1	1.343(8)	Ru1-C5	2.198(6)
C6-C7	1.504(11)	C14-S3	1.717(9)	Ru1-C6	2.195(7)
C7-C8	1.557(9)	C14-S4	1.716(7)	Ru1-S1	2.4140(16)
C8-C1	1.517(9)	C14-N2	1.324(10)	Ru1-S2	2.4172(16)
C10-C11	1.516(11)	C15-N2	1.469(9)	Ru1-S3	2.4125(18)
C10-N1	1.465(9)	C15-C16	1.501(12)	Ru1-S4	2.414(2)
Ángulos de enlace [°]					
C1-C2-C3	122.8(6)	C9-N1-C10	120.7(6)	S1-Ru1-C1	91.46(17)
C2-C3-C4	113.3(6)	C9-N1-C12	120.1(6)	S1-Ru1-C2	90.69(19)
C3-C4-C5	113.3(6)	C10-N1-C12	119.2(6)	S2-Ru1-C2	82.29(19)
C1-C8-C7	111.7(5)	N1-C10-C11	112.1(6)	S2-Ru1-C5	82.64(18)
S1-C9-S2	112.0(3)	C9-S1-Ru1	88.1(2)	S2-Ru1-C6	119.8(2)
S1-C9-N1	124.5(5)	C9-S2-Ru1	88.0(2)	S2-Ru1-S3	151.25(7)
S2-C9-N1	123.5(5)	S1-Ru1-S2	71.83(6)	S1-Ru1-S4	92.18(7)

TABLA 3.1			
Compuesto	3	8	6
Formula empírica	$C_{18}H_{32}N_2RuS_4$	$C_{56}H_{88}O_8Ru_4S_{16}$	$C_{13}H_{22}ClNRuS_2$
Peso fórmula	505.77	1806.50	392.96
Temperatura/K	150.00(10)	150.00(10)	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	Cc	P-1	$P2_1/n$
a/Å	22.342(4)	11.7283(3)	9.9192(5)
b/Å	10.4643(4)	12.6706(4)	12.9697(6)
c/Å	13.984(2)	13.4688(5)	12.2824(6)
$\alpha/^\circ$	90.00	117.745(4)	90.00
$\beta/^\circ$	136.99(3)	92.460(3)	101.194(5)
$\gamma/^\circ$	90.00	91.230(3)	90.00
Volumen/Å <sup>3</sup>	2230.2(5)	1767.83(10)	1550.06(12)
Z	4	1	4
$\rho_{calc}g/cm^3$	1.506	1.697	1.684
$\mu/mm^{-1}$	9.213	11.599	1.436
F(000)	1048.0	920.0	800.0
Tamaño de cristal/mm	0.2486 × 0.1035 × 0.039	0.5278 × 0.3535 × 0.3127	0.0902 × 0.0599 × 0.0403
Radiación y longitud de onda	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Rango de colección $2\theta/^\circ$	10.26 a 148.2	7.42 a 148.34	5.78 a 52.1
Rangos hkl	-26 ≤ h ≤ 27 -13 ≤ k ≤ 13 -17 ≤ l ≤ 17	-13 ≤ h ≤ 14 -15 ≤ k ≤ 15 -15 ≤ l ≤ 16	-12 ≤ h ≤ 12 -16 ≤ k ≤ 16 -15 ≤ l ≤ 15
Reflexiones colectadas	19266	18925	20003
reflexiones independientes	4093 [ $R_{int} = 0.0731,$ ]	7198 [ $R_{int} = 0.0399,$ ]	3064 [ $R_{int} = 0.0800,$ ]
parámetros	230	383	168
Goodness-of-fit on $F^2$	1.059	1.062	1.100
Índices R Finales [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0409$ , $wR_2 = 0.0932$	$R_1 = 0.0294$ , $wR_2 = 0.0726$	$R_1 = 0.0489$ , $wR_2 = 0.0985$
Índices R Finales [all data]	$R_1 = 0.0516$ , $wR_2 = 0.1008$	$R_1 = 0.0370$ , $wR_2 = 0.0770$	$R_1 = 0.0749$ , $wR_2 = 0.1077$
GOOF			

El compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)]_2$ . (**6**) cristaliza por evaporación lenta de  $\text{CHCl}_3$  a temperatura ambiente, después de algunos días se obtiene un cristal color café. Se utiliza este cristal para el estudio de difracción de Rayos X y la colección de los datos se hizo empleando una radiación monocromática  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$ ) (figura 3.27). Los datos de colección y refinamiento se presentan en la tabla 3.3, mientras que en la tabla 3.5 encontramos algunos datos de distancias y ángulos de enlace representativos. Cabe destacar que las distancias de los enlaces Ru-S y C-S de 2.4249(14) Å [Ru1-S1] y 2.3655(13) Å [Ru1-S2] y 1.703(5) Å [C9-S1] y 1.714(5) Å [C9-S2], respectivamente, son marcadamente diferentes lo cual sugiere una contribución importante de las estructuras resonantes a y b con ligero acortamiento de una de las distancias C-S donde prevalece el carácter de doble enlace y así generar d con carácter de enlace covalente coordinado (figura XX). Mientras que los ángulos de enlace en comparación con el compuesto **3** se observa que entre S-Ru-S de dimer [72.15° (5)] son similares a la especie **6** [71.83° (6)], el ángulo de S-C-S de compuesto **6** [110.8° (3)] son parecidos al del compuesto **3** y adicionalmente en el compuesto **6** tiene un ángulo Cl-Ru-Cl1 de 78.76°.



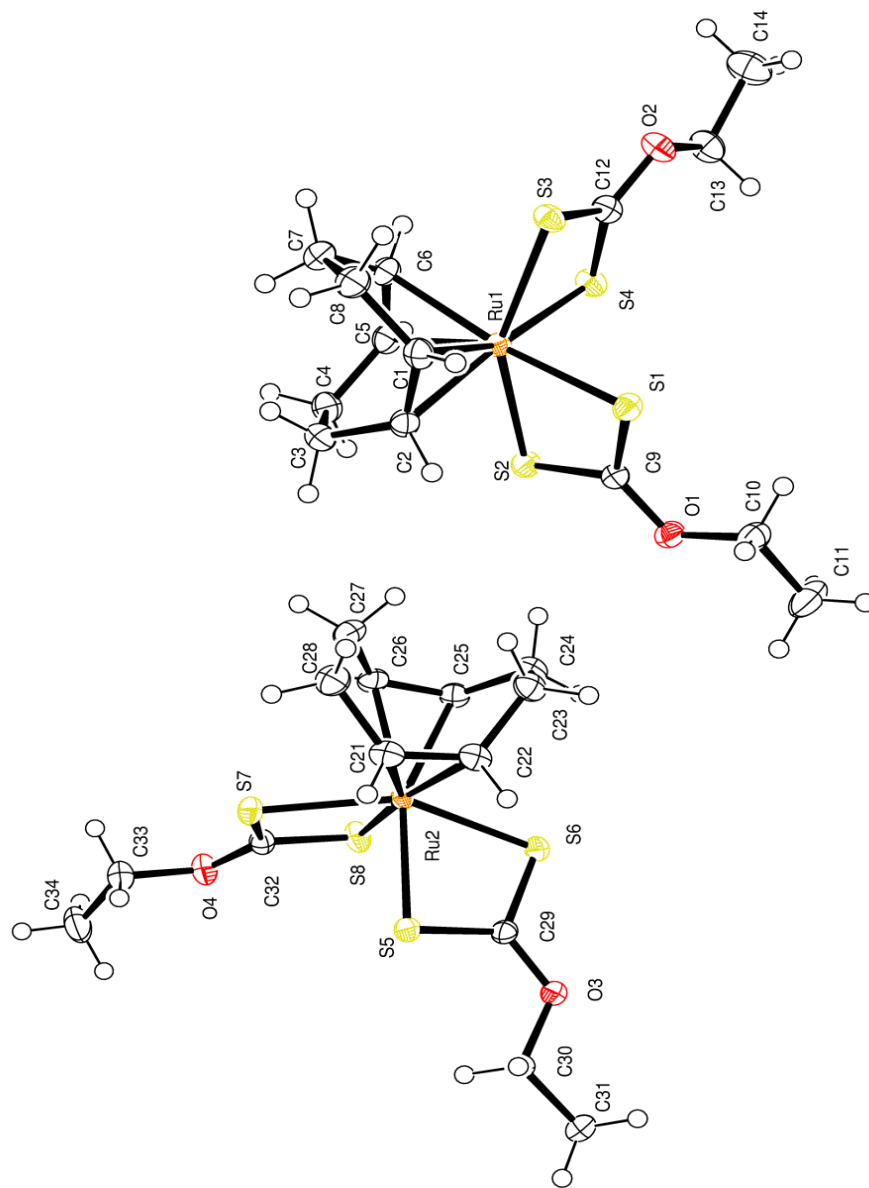


**Figura 3.27** Estructura de difracción de Rayos X del compuesto  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**6**) con elipsoides al 50% de probabilidad.

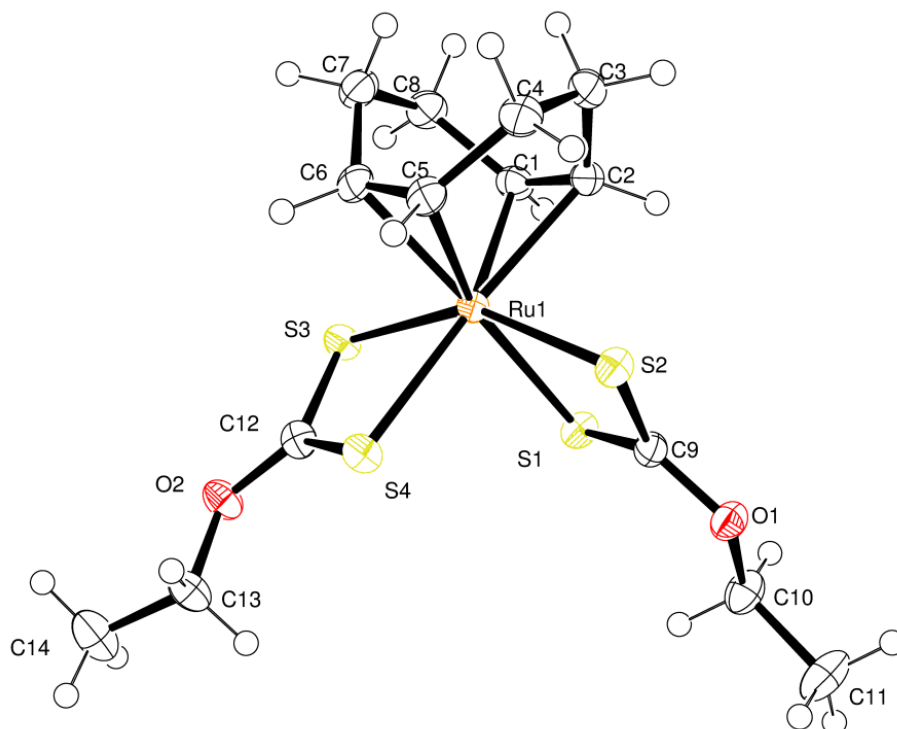
**Tabla 3.3** Longitudes y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **6**.

Longitudes de enlace [Å]					
C1-C2	1.404(7)	C9-S1	1.703(5)	Ru1-S2	2.3655(13)
C3-C4	1.527(8)	C9-S2	1.724(5)	Ru1-Cl	2.4741(12)
C4-C5	1.534(8)	C9-N1	1.319(6)		
C6-C7	1.520(8)	Ru1-C1	2.166(5)		
C7-C8	1.525(8)	Ru1-C2	2.181(5)		
C8-C1	1.508(8)	Ru1-C5	2.195(5)		
C10-C11	1.496(9)	Ru1-C6	2.209(5)		
C10-N1	1.472(7)	Ru1-S1	2.4249(14)		
Ángulos de enlace [°]					
C1-C2-C3	124.1(5)	C9-N1-C10	120.8(4)	S1-Ru1-C1	93.28(15)
C2-C3-C4	114.0(5)	C9-N1-C12	120.7(5)	S1-Ru1-C2	92.33(15)
C3-C4-C5	113.0(5)	C10-N1-C12	118.5(4)	S2-Ru1-C2	79.94(15)
C1-C8-C7	114.0(5)	N1-C10-C11	113.1(5)	S2-Ru1-C5	79.94(15)
S1-C9-S2	110.8(3)	C9-S1-Ru1	87.63(18)	S2-Ru1-C6	117.97(14)
S1-C9-N1	126.0(4)	C9-S2-Ru1	89.10(18)		
S2-C9-N1	123.2(4)	S1-Ru1-S2	72.15(5)		

El compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$  (**8**) cristaliza empleando la técnica de difusión indirecta de tolueno/pentano a temperatura ambiente, después de algunos días se obtiene un cristal de color café. La colección de los datos se hizo empleando radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54184$ ). En la figura 3.28 se muestran las dos estructuras independientes del compuesto **8** encontradas en la unidad asimétrica la cuales presentan distancias y ángulos de enlace muy similares por lo que en esta sección sólo se discuten los datos de una de las dos moléculas, la cual es presentada en la figura 3.29. Los datos de colección se resumen la tabla 3.1, mientras que en la tabla 3.3 se presentan algunos datos de distancias y ángulos de enlace seleccionados. En esta estructura puede apreciarse que, a diferencia del compuesto **3**, las distancias de enlace Ru-S en el compuesto **8** no son parecidas y tienen valores de  $[\text{Ru1-S1}]$  2.4068(7) Å,  $[\text{Ru1-S2}]$  2.4102(8) Å,  $[\text{Ru1-S3}]$  2.4221(8) Å y  $[\text{Ru1-S4}]$  2.4146(8) Å, sin embargo, las distancias de enlace C1-C2 [1.396(5) Å] y C5-C6 [1.388(5) Å] tiene valores semejantes. Por otra parte, las distancias de enlace C-S de 1.687(3) Å [C9-S1], 1.694(3) Å [C9-S2], 1.693(3) Å [C12-S3] y 1.686(3) Å [C12-S4] son similares confirmando que la densidad electrónica en estos enlaces se encuentra deslocalizada entre los átomos S-C-S. Adicionalmente, el análisis de la distancias del enlace C-O de 1.326(4) [O1-C9] y 1.327(4) [O2-C12] sugieren también que la deslocalización de extiende a todo el fragmento ditiocarbonato  $\text{S}_2\text{-C-O}$  ya que la distancias de enlace reportadas para C-O es de 1.43 Å y para C=O es de 1.22 Å y las encontradas en esta estructura tienen un valor intermedio. Por otra parte, se tiene que el enlace Ru1-C1 [2.196(3) Å] es más corto que la distancia de enlace Ru2-C2 [2.201(3) Å] pero las distancias de enlace entre el Ru1-C1 y el Ru1-C5 son iguales, así como, las distancias de enlace Ru1-C2 y Ru1-C6. Mientras tanto los ángulos de enlace entre S-Ru-S son parecidos en ambos ligantes con un promedio de  $72.10^\circ$  y los ángulos S-C-S son también los mismos con un promedio de  $114.14^\circ$ .



**Figura 3.28** Estructura de Rayos X del compuesto  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]_2$  (**8**)



**Figura 3.29** Estructura de difracción de Rayos X del compuesto  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$  (**8**) con elipsoides al 50% de probabilidad.

**Tabla 3.4** Longitudes y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **8**.

Longitudes de enlace [Å]					
C1-C2	1.396(5)	C9-S1	1.687(3)	Ru1-S2	2.4102(8)
C3-C4	1.524(5)	C9-S2	1.694(3)	Ru1-S3	2.4221(8)
C4-C5	1.511(5)	C9-O1	1.326(4)	Ru1-S4	2.4146(8)
C6-C7	1.531(5)	Ru1-C1	2.196(3)		
C7-C8	1.535(5)	Ru1-C2	2.201(3)		
C8-C1	1.514(4)	Ru1-C5	2.196(3)		
C10-C11	1.501(4)	Ru1-C6	2.201(3)		
C10-O1	1.461(4)	Ru1-S1	2.4068(7)		
Ángulos de enlace [°]					
C1-C2-C3	123.3(3)	C9-O1-C10	117.1(2)	S2-Ru1-C2	81.55(9)
C2-C3-C4	113.8(3)	O1-C10-C11	107.1(3)	S2-Ru1-C5	83.27(9)
C3-C4-C5	113.8(3)	C9-S1-Ru1	86.87(11)	S2-Ru1-C6	87.96(12)
C1-C8-C7	113.6(3)	C9-S2-Ru1	86.59(11)	S2-Ru1-S3	151.14(3)
S1-C9-S2	114.14(17)	S1-Ru1-S2	72.18(3)	S1-Ru1-S4	87.22(3)
S1-C9-O1	126.3(2)	S1-Ru1-C1	92.43(9)		
S2-C9-O1	119.5(2)	S1-Ru1-C2	116.73(9)		



**CAPÍTULO 4**  
**PARTE**  
**EXPERIMENTAL**

## Parte experimental

Todas las manipulaciones se realizaron en línea doble de vacío/gas inerte, empleando nitrógeno seco de alta pureza como atmósfera inerte. Previo al uso del material de vidrio, los matraces Schlenk y las barras magnéticas fueron secados en la estufa a 100 °C durante una noche y se utilizaron los disolventes secos y desgasificados, a menos que se especifique lo contrario. El secado de los disolventes, cuando esto fue requerido, se llevó a cabo mediante la destilación del disolvente con un agente secante: para el acetonitrilo se empleó pentóxido de fósforo, para  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se utilizó hidruro de calcio y el éter dietílico se secó con benzofenona y sodio metálico. Las técnicas utilizadas en la purificación de los compuestos dependieron de las características del producto a obtener y fueron en general: cromatografía en columna, cristalización y precipitación sucesiva.

### 4.1 Reactivos

Los reactivos que se utilizaron para la síntesis de los compuestos mencionados en la presente tesis son los siguientes: cloruro de rutenio(III) hidratado y 1,5-ciclooctadieno de la marca Aldrich y *N,N*-dietilditiocarbamato de la marca Mallinckrodt.

El compuesto *O*-etilditiocarbonato fue sintetizado en el laboratorio de acuerdo al método previamente reportado.<sup>[15]</sup>

Los disolventes utilizados fueron: acetato de etilo, acetonitrilo, diclorometano, éter etílico, hexano, pentano y tolueno de la marca J. T. Baker y acetona de la marca Fermont.

### 4.2 Equipo instrumental

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato de tipo Fisher-Johns marca SEV y son reportados sin corrección.

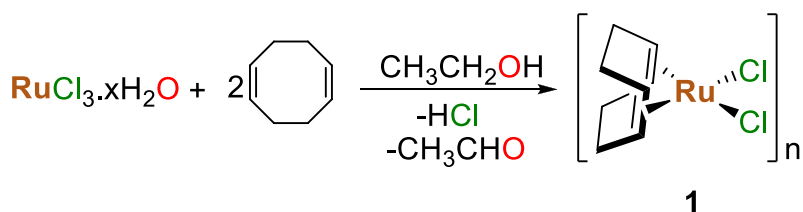
Los espectros de IR se llevaron a cabo en un equipo Magna IR 750 Nicolet, en la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP, en la región de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  y en pastilla de KBr. Las siguientes abreviaciones corresponden a f = fuerte, m = mediano, d = débil, a = ancho.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se realizaron en un equipo Bruker Avance III 500:  $^1\text{H}$ : 500 MHz y  $^{13}\text{C}$ : 125 MHz, en el Centro de Química de

Instituto de Ciencias de la BUAP. El disolvente deuterado utilizado para este análisis fue  $\text{CDCl}_3$  de marca Aldrich directamente del envase.

Los datos de difracción de rayos-X se colectaron en un difractómetro marca Agilent modelo Oxford-Gemini-Atlas con detección de área y radiación monocromática  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) y  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). El programa utilizado para coleccionar y refinar la celda unitaria fue  $\text{Crysalis}^{\text{PRO}}$ . La solución y refinamiento de la estructura se llevó a cabo con los programas  $\text{SHELX}$  y  $\text{OLEX2}$ .

#### 4.3 Síntesis del compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2]_n$ (1).<sup>[8]</sup>

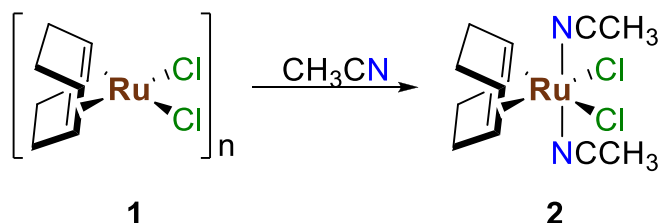


Un matraz bola de 100 mL de dos bocas, provisto de una barra magnética y recién secado en la estufa, se coloca en una parrilla con agitación magnética y en una boca del matraz se le coloca un tapón de hule reversible (subaseal®) en el cual se le inserta una aguja con un flujo de nitrógeno gas constante. Posteriormente, el refrigerante se monta sobre la segunda boca del matraz de bola protegiendo la junta con cinta teflón, seguido de un adaptador de pipa que se conecta una manguera de hule. A esta última se le inserta una “Y” de vidrio a la manguera para conectar el equipo a la línea doble de vacío/nitrógeno y a una trampa de aceite, la cual sirve como salida y evita que el sistema se presurice durante la reacción. Por último se abre la válvula de nitrógeno de la línea doble vacío nitrógeno, se quita el flujo de  $\text{N}_2$  de la boca lateral del matraz bola y se coloca un tapón de hule reversible, el cual es removido cuando es necesario adicionar los reactivos en contraflujo de gas nitrógeno.

Una vez que el equipo de reflujo está listo, a través de la boca lateral del matraz bola, se agregaron 1.5 g (7.5 mmol) de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y 2 mL (16 mmol) de 1,5-ciclooctadieno. Posteriormente, se adicionaron 18 mL de EtOH (sin secar) y se calentó el sistema hasta reflujo. Después de 24 horas bajo estas condiciones de reacción se obtiene un precipitado de color café oscuro, el cual se filtra al vacío y se lava con EtOH. El sólido se pone a secar al

vacío por 10 h para obtener un rendimiento de 79.6% (1,61 g, 5.76 mmol). El compuesto es insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos y sus características físicas corresponden con lo previamente reportado.

#### 4.4 Síntesis de compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**).<sup>[8]</sup>



Se ensambla un equipo para reflujo bajo atmósfera inerte siguiendo el procedimiento descrito en el punto 4.3. A continuación, al matraz bola de 100 mL se le adicionaron 1.611 g (5.756 mmol) de  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2]_n$  (**1**) y con ayuda de una cánula se adicionan 57 mL de  $\text{NCCH}_3$  seco y desgasificado medidos en una probeta de vidrio provista de un tapón de hule reversible, por último, se adicionaron 2.3 mL (18.6 mmol) de 1,5-COD (la adición de un exceso de COD es para evitar la formación de  $[\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_4]$  durante la reacción). Posteriormente, se calentó el sistema hasta reflujo y se dejó por 5 h. Después del tiempo de reacción se filtra en caliente a otro Schlenk que se encuentra sumergido en hielo empleando un filtro de cánula y enseguida el disolvente se evapora a sequedad obteniendo un sólido microcristalino de color amarillo que cumple con las características mencionadas en la literatura con un rendimiento de 30 % (0.654 g, 1.81 mmol), con un punto de descomposición de 110-112 °C.

Compuesto **2**:

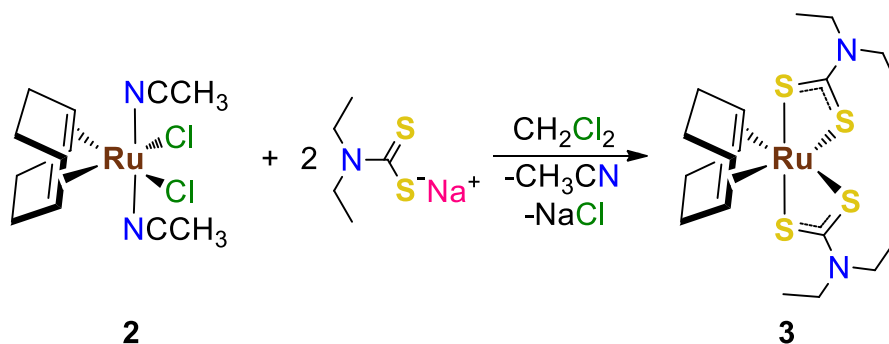
**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** δ 2.02 (pseudo d,  $J = 10$  Hz, HCH del COD), 2.44 (pseudo d,  $J = 10$  Hz, HCH del COD), 2.64 (s, NCCH<sub>3</sub>), 4.28 (s, CH de COD).

**RMN APT <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):** δ 5.44 (NCCH<sub>3</sub>), 29.57 (CH<sub>2</sub> de COD), 90.08 (CH de COD), 125.95 (NCCH<sub>3</sub>).

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3485 (f), 3424 (m), 2992 (m), 2967 (m), 2307 (d), 1612 (d), 1422 (f), 1042 (m), 1007 (d) 841 (d), 781 (d), 484 (m).

**4.5 Estudio de la reactividad de compuesto  $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$  (**2**) frente a *N,N*-dietilditiocarbamato.**

**4.5.1 Reacción de  $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$  (**2**) con  $[Et_2NCS_2Na]$  (**1:2**).**



Con ayuda de una cánula, en una probeta limpia y seca provista con un tapo de hule reversible se miden 20 mL de  $CH_2Cl_2$  seco y desgasificado y, posteriormente, se adiciona a un matraz Schlenk conectado a la línea doble vacío/nitrógeno que contiene una barra magnética. Enseguida se adicionan 0.050 g (0.138 mmol) de  $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$  (**2**) y 0.062 g (0.276 mmol) de  $[Et_2NCS_2Na]$  y se deja en agitación por 24 h saturado de  $N_2$ . Al inicio de la reacción el color de la disolución es amarillo y el compuesto  $[Et_2NCS_2Na]$  se mantiene en suspensión, después de 1 h la disolución cambia a color amarillo-naranja y a las 2 h la disolución cambia a color café y permanece el sólido en suspensión, este color se mantiene hasta las 24 h de agitación y durante este tiempo la suspensión desaparece. Después de este tiempo, el crudo de reacción se analizó mediante cromatografía en placa fina de gel de sílice empleando como eluyente una mezcla de  $CH_2Cl_2$  y acetato de etilo (20:1). La placa obtenida reveló tres manchas que eluyeron con la mezcla de disolventes y una cuarta mancha que permanece en la base de la placa como se observa a continuación:

$R_f=0.85$	• 1	(Amarillo)
$R_f=0.70$	• 2	(Café)
$R_f=0.18$	• 3	(Café-rojizo)
	♦ 4	(Café oscuro)

Posteriormente, la columna de cromatografía se empacó en húmedo con gel de sílice (2 x 25 cm) utilizando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como eluyente. Por otra parte, el crudo de reacción se evaporó y se soportó en gel de sílice, a continuación se agrega en la columna y se eluye con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para obtener una banda color amarillo, después se cambia el eluyente por acetato de etilo obteniendo una banda color café y finalmente con acetona se obtiene una banda color café-rojiza. Las tres fracciones se evaporan a sequedad en la línea doble de vacío-nitrógeno en matraces Schlenk. De la fracción 1 se obtiene un sólido de color amarillo que corresponde al compuesto [(η<sup>4</sup>-1,5-COD)Ru(Et<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**3**) en un rendimiento de 75% (0.053 g, 0.104 mmol) y un punto de fusión de 151-152 °C. El compuesto **3** es soluble en acetona, acetato de etilo, diclorometano y cloroformo, pero insoluble en hexano y pentano. Los cristales adecuados para el estudio de difracción de rayos X del compuesto **3** se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución de acetona. Las fracciones 2 y 3 se obtuvieron en trazas y fueron recromatografiadas en pipetas Pasteur de 3 cm de alto empleando gel de sílice como soporte y acetona como eluyente, en ambos casos se obtuvo una sola banda del mismo color. El análisis de RMN de <sup>1</sup>H de cada una de las fracciones recuperadas mostraron la presencia de una mezcla de al menos 3 compuestos (ver apéndice 1, 2, 3, 4).

Compuesto **3**:

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** δ 1.19 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.27 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.68 (m, 1H, -HCH- de COD), 2.29 (m, 1H, -HCH- de COD), 2.48 (m, 1H, -HCH- de COD), 2.60 (m, 1H, -HCH- de COD), 3.06 (m, 1H, -CH= de COD), 3.53 (m, 1H, -CH= de COD), 3.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):** δ 12.52 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.64 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 27.47 (-CH<sub>2</sub>- de COD), 35.31 (-CH<sub>2</sub>- de COD), 42.54 (-CH= de COD), 42.83 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 81.13 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 85.75 (-CH= de COD), 208.94 (C de S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>).

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 2,974 (d), 2,928 (d); 1,493 (f); 1,427 (m) 1,269 (f), 1,215 (m), 1,146 (m), 1,072 (m), 1,007 (d), 853 (d), 779 (d).

#### 4.5.2 Reacción de [(η<sup>4</sup>-1,5-COD)RuCl<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) con [Et<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>Na] (1:1).

Esta reacción se llevó a cabo empleando la misma metodología descrita en el punto 4.5.1 usando 0.0509 g (0.141 mmol) de **2** y 0.0320 g (0.141 mmol) de [Et<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>Na]. La purificación de los productos se llevó a cabo mediante cromatografía en columna (25 x 2 cm) empleando

gel de sílice como soporte. Se obtuvieron tres fracciones: la fracción 1 de color amarillo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , la fracción 2 de color café con acetato de etilo y la fracción 3 de color café-rojiza con acetona. La evaporación de la fracción amarilla condujo a un polvo amarillo del compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**) en 27% (0.0190 g, 0.037 mmol) de rendimiento. Las fracciones restantes de color café y café rojizo, respectivamente, se obtuvieron en trazas como una mezcla de productos y no fueron cuantificadas (ver apéndice 1, 2, 3, 4).

#### 4.5.3 Reacción de $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**) con $[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}]$ (**2:1**).

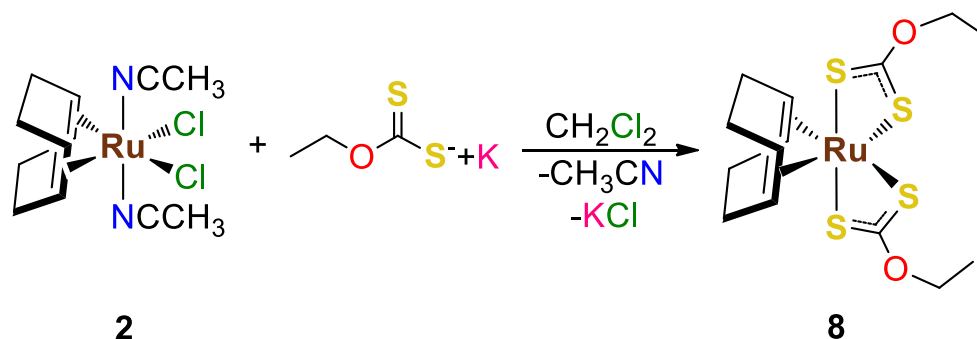
Esta reacción se llevó a cabo empleando la misma metodología descrita en el punto 4.5.1 usando 0.0503 g (0.139 mmol) de **2** y 0.0156 g (0.069 mmol) de  $[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}]$ . La purificación de los productos se llevó a cabo mediante cromatografía en columna (25 x 2 cm) empleando gel de sílice como soporte. Nuevamente se obtuvieron tres fracciones empleando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , acetato de etilo y acetona, para obtener la fracción amarilla, café y café-rojiza, respectivamente. La evaporación de la fracción 1 condujo a un polvo amarillo del compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**) en 18% (0.01260 g, 0.025 mmol) de rendimiento. Las dos fracciones restantes de color café y café rojizo, respectivamente, se obtuvieron en trazas como una mezcla de productos y no se cuantificaron (ver apéndice 1, 2, 3, 4).

#### 4.5.4. Obtención del compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)]_2$ (**6**).

El compuesto **6** se obtiene al cristalizar a evaporación lenta la fracción 3 obtenida tras la columna de cromatografía en gel de sílice de la reacción entre  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (**2**) y  $[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}]$ .

#### 4.6 Estudio de la reactividad de compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**) frente a O-etilditiocarbonato.

##### 4.6.1 Reacción de $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**) con $[\text{EtOCS}_2\text{K}]$ (1:2).



En una probeta se miden 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco y desgasificado con ayuda de una cánula y, posteriormente, se agregan a un matraz Schlenk que contiene una barra magnética, después se adicionaron 0.100 g (0.277 mmol) de **2** y 0.086 g (0.554 mmol) de  $[\text{EtOCS}_2\text{K}]$ . La mezcla de reacción se dejó en agitación por una noche (12 horas) saturado de nitrógeno gas; al inicio de la reacción el color es amarillo y se tiene una suspensión la cual desaparece al final de la reacción y el color de la disolución cambia a café. Al finalizar el tiempo de reacción se realiza una placa en gel de sílice, la cual se eluye primeramente con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para obtener una mancha de color amarillo (figura 4.1a), en seguida se eluye la misma placa con acetona observando se la separación de una segunda mancha de color café y la retención de una mancha de color café oscuro en la bases del placa (figura 4.1b).

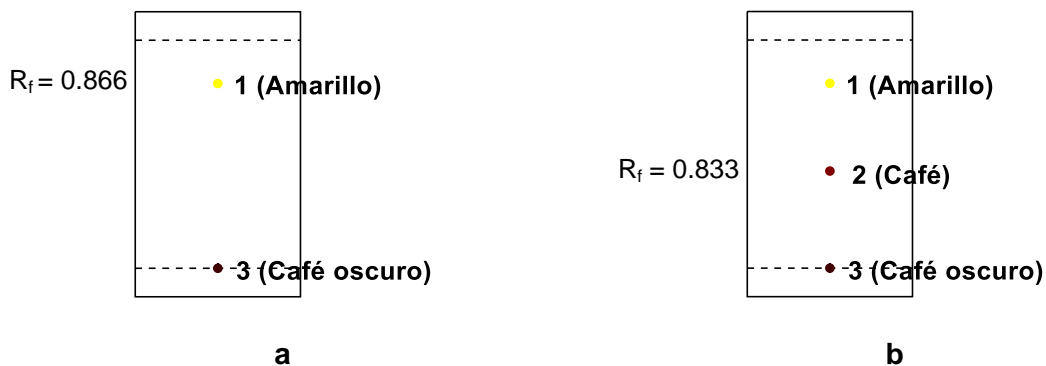


Figura 4.1

Se realizó una columna de cromatografía empacada en húmedo con gel de sílice (2 x 25 cm) utilizando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como eluyente. Por otra parte, el crudo de reacción se evapora y se soporta en gel de sílice, a continuación se agrega en la columna y se eluye con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para obtener una banda color amarillo. Después se cambia el eluyente por acetona obteniendo una banda color café. Las dos fracciones se evaporan a sequedad en la línea doble de vacío-nitrógeno, en matraces Schlenk. Al evaporar la fracción 1 se obtiene un sólido amarillo aceitoso que corresponde al compuesto [(η<sup>4</sup>-1,5-COD)Ru(EtOCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**8**) el cual se coloca en N<sub>2</sub> líquido para obtener un sólido que se raspa del matraz y se recupera con un rendimiento de 82% (0.102 g, 0.223 mmol) y un punto de fusión de 138-140 °C. El compuesto **8** es soluble en tolueno, cloroformo, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, acetona y acetato de etilo, pero insoluble en hexano y pentano. Los cristales adecuados para el estudio de difracción de rayos X del compuesto **8** se obtuvieron en difusión indirecta de los disolventes tolueno/pentano a temperatura ambiente.

El compuesto café se obtiene en trazas de la fracción 2, y fue recromatografiado en pipeta Pasteur de 4 cm de alto, empleando gel de sílice como soporte y acetona como eluyente, obteniendo una banda de color café que no fue cuantificada. El análisis de RMN-<sup>1</sup>H muestra la presencia de una mezcla de al menos 3 compuestos (ver apéndice 5, 6) mientras que el análisis en placa fina en gel de sílice sólo muestra un punto en la placa al eluir con acetona.

Compuesto **8**:

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** δ 1.43 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.70 (m, 1H, -HCH- de COD), 2.28 (m, 1H, -HCH- de COD), 2.55 (m, 1H, -HCH- de COD), 2.65 (m, 1H, -HCH- de COD), 3.04 (m, 1H, -CH= de COD), 3.91 (q, 1H, -CH= de COD), 4.57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):** δ 13.98 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.90 (CH<sub>2</sub> de COD), 35.39 (CH<sub>2</sub> de COD), 66.21 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 81.95 (-CH= de COD), 87.02 (-CH= de COD), 225.93 (EtOCS<sub>2</sub>).

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3,435 (d, a), 2,980 (m), 1,636 (d), 1,462 (m), 1,381 (m), 1,173 (m) 1,142 (f), 1,105 (f), 1,049 (f), 1,007 (m), 816 (d), 447 (m).

**4.6.2 Reacción de  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (**2**) con *O*-etilditiocarbonato (1:1).**

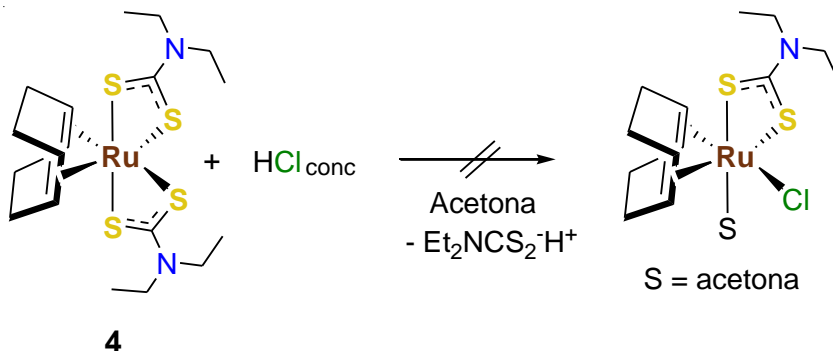
Esta reacción se llevó a cabo empleando la misma metodología descrita en el punto 4.6.1 empleando 0.1001 g (0.277 mmol) de **2** y 0.0443 g (0.277 mmol) de  $[\text{EtOCS}_2\text{K}]$ . La purificación de los productos se llevó a cabo mediante cromatografía en columna (25 x 2 cm) empleando gel de sílice como soporte, utilizando primero  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para obtener una fracción 1 amarilla, y posteriormente acetona para obtener una fracción 2 de color café. La evaporación de la fracción amarilla condujo a un aceite el cual se colocó en un baño de  $\text{N}_2$  líquido para obtener polvo en 41% (0.051 g, 0.125 mmol) de rendimiento del compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$  (**8**). La fracción restante de color café se obtuvo en trazas como una mezcla de productos (ver apéndice 5, 6).

**4.6.3 Reacción de  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (**2**) con *O*-etilditiocarbonato (2:1).**

Esta reacción se llevó a cabo empleando la misma metodología descrita en el punto 4.6.1 empleando 0.1001 g (0.277 mmol) de **2** y 0.0230 g (0.143 mmol) de  $[\text{EtOCS}_2\text{K}]$ . La purificación de los productos se llevó a cabo mediante cromatografía en columna (25 x 2 cm) empleando gel de sílice como soporte y empleando primeramente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como eluyente para obtener una fracción 1 amarilla, y posteriormente acetona para obtener una fracción 2 de color café. Como en el caso anterior la evaporación de la fracción amarilla condujo a un aceite el cual se hace polvo al introducirlo en un baño de en  $\text{N}_2$  líquido. El compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$  (**8**) se obtiene en 19% (0.024 g, 0.052 mmol) de rendimiento. La fracción 2 de color café, se obtuvo en trazas como una mezcla de productos (ver apéndice 5, 6).

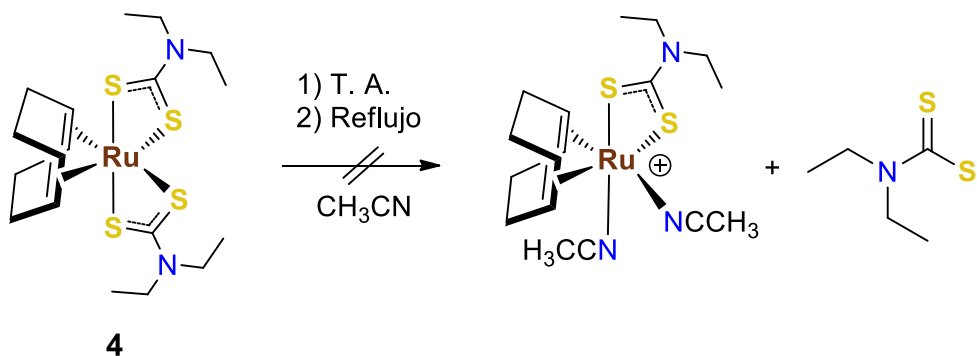
#### 4.7 Intentos de Reacción.

##### 4.7.1 Intento de reacción de $[(\eta^4-1,5\text{-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$ (4) con HCl conc.



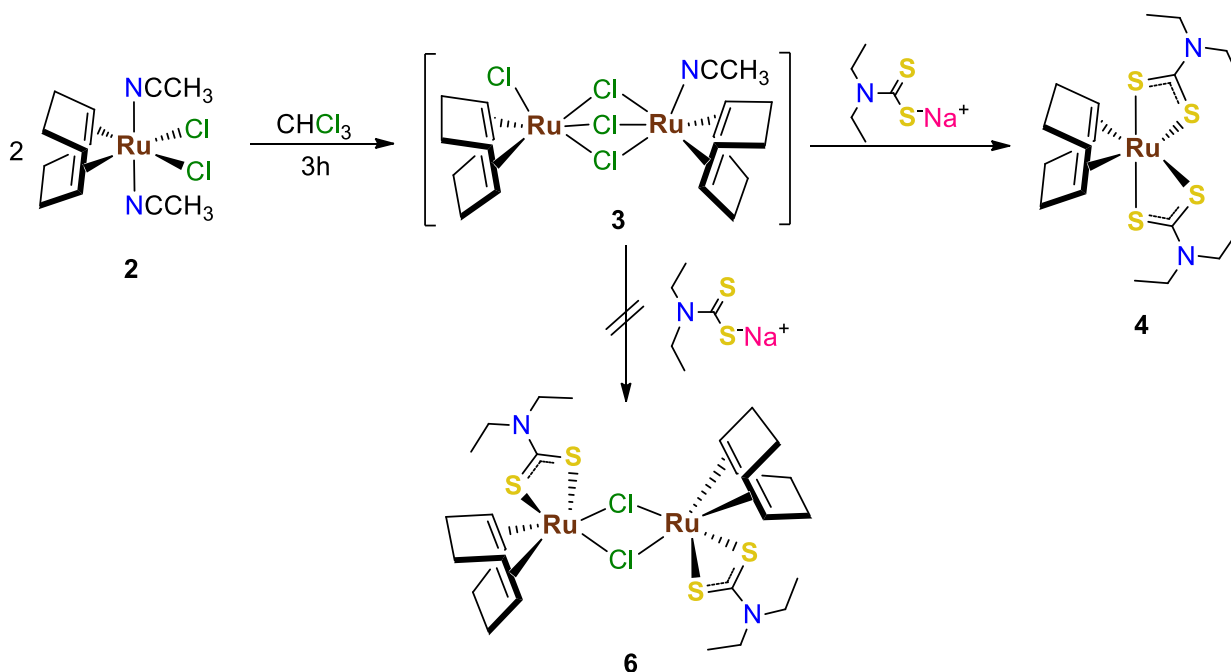
En un matraz de bola de 50 mL equipado con una barra magnética se adicionaron 20 mL de acetona (sin secar) y 0.040 g (0.079 mmol) de  $[(\eta^4-1,5\text{-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (3). Posteriormente, la disolución amarilla resultante se agita y se agregan 20 gotas de HCl concentrado, la mezcla de reacción se dejó en agitación por 3 días. Después de este tiempo se realizó una placa en gel de sílice comparando con la materia prima, obteniendo el mismo  $R_f$ , y una pequeña mancha café en la base. Por lo tanto el crudo de reacción se llevó a sequedad en el rotavapor. Posteriormente, el residuo se extrajo con  $\text{Et}_2\text{O}$  y se filtro al vacío para remover trazas de un sólido café. Las aguas madres se evaporan a sequedad y se recupera el 97% (0.038 g, 0.076 mmol) de la materia prima.

##### 4.7.2 Intento de reacción de $[(\eta^4-1,5\text{-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$ (3) con Acetonitrilo.



En una probeta seca, provista con un tapón de goma reversible (subaseal®), se miden 15 mL de acetonitrilo seco y desgasificado con ayuda una cánula y se agregan a un matraz Schlenk que contiene una barra magnética, después se adicionaron 0.020 g de  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**) y se dejó en agitación por una noche. Después de este tiempo se realizó una placa en gel de sílice comparando con la materia prima, obteniendo el mismo  $R_f$ , por lo tanto, la mezcla de reacción se pone a reflujo por 12 h al finalizar este tiempo se realiza una placa en gel de sílice comparando con la materia prima, obteniendo el mismo  $R_f$ . Se evaporó el disolvente y se recuperó el compuesto **3**.

#### 4.7.3 Reacción de $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**) y $[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}]$ .



En un Schlenk seco, equipado con una barra magnética, se adicionó 0.050 g (0.138 mmol) de **2** y 20 mL de  $\text{CHCl}_3$  (sin secar). La mezcla de reacción se puso en agitación por 4 h para asegurar la formación del compuesto intermedio  $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-Cl})_3(\text{COD})(\text{NCCH}_3)]$  (**7**),<sup>[10]</sup> después se agregaron 0.031 g (0.138 mmol) de  $[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}]$ . La reacción se dejó en agitación por 21 horas a temperatura ambiente, después el disolvente se evaporó a sequedad para así soportarlo en gel de sílice, posteriormente, se cromatografía en columna empacada en húmedo con gel de sílice (2 x 25 cm) utilizando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como eluyente. Se eluye con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para obtener una fracción 1 de color amarillo, después con acetato de etilo

se obtiene una fracción 2 de color café y finalmente con acetona se recupera una fracción 3 de color café-rojiza. Las tres fracciones se evaporan a sequedad en la línea doble de vacío-nitrógeno en matraces Schlenk. El compuesto amarillo obtenido de la fracción 1 corresponde al compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**) en 24% ( 0.035 g, 0.099 mmol) de rendimiento. Las fracciones restantes de color café y café rojizo, respectivamente, se obtuvieron en trazas como una mezcla de productos y no fueron cuantificadas (ver apéndice 1, 2, 3, 4).

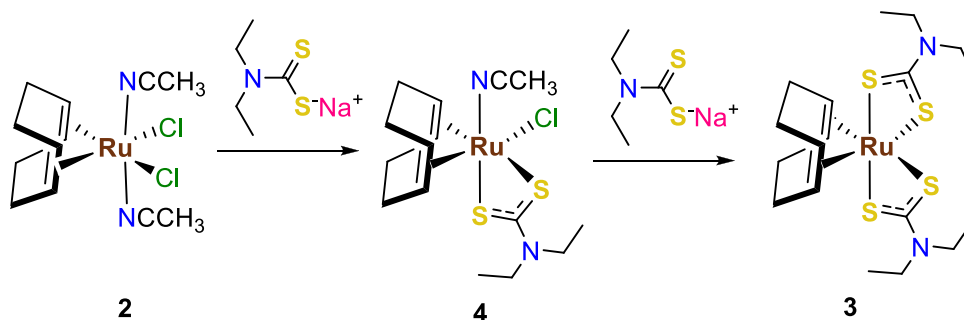


# **CONCLUSIONES**

## Conclusiones

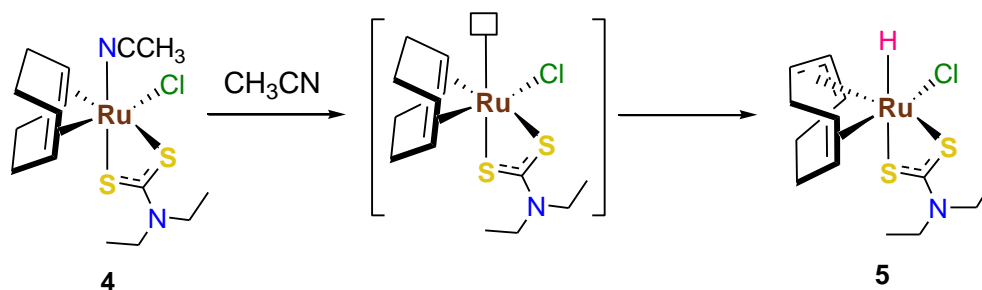
1.- Se demostró que el compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (**2**) es una materia prima versátil y adecuada para la síntesis de compuestos con ligantes *N,N*-dietilditiocarbamato y *O*-etiliditiocarbonato lo cual se le atribuye a los ligantes acetonitrilo lábiles que pueden ser removidos fácilmente.

2.- La reacción entre  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (**2**) y  $[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}]$  genera primeramente al compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)(\text{NCCH}_3)]$  (**4**) como un intermediario que se convierte enseguida a  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$  (**3**).

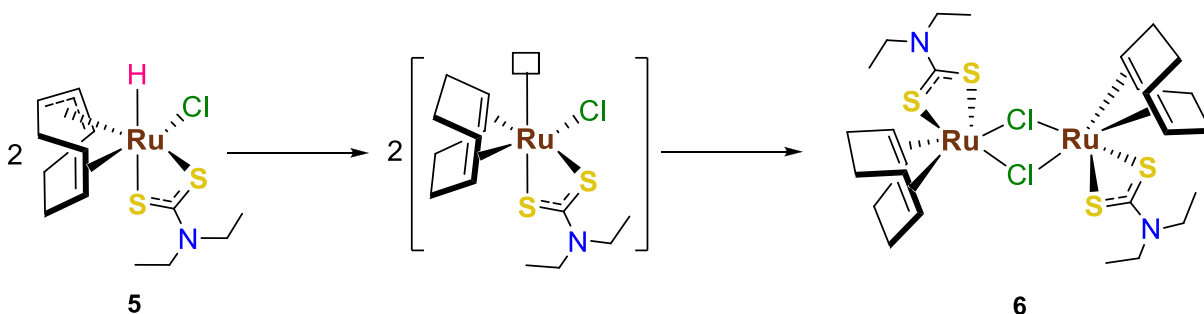


3.- El cambio en la estequiometría de la reacción entre  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (**2**) y  $[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}]$ , de 1:2 a 1:1 y 2:1, no favorece la formación de **4**. Mientras que este cambio disminuye el rendimiento del compuesto **3** conforme se disminuye la concentración de ligante en la mezcla de reacción.

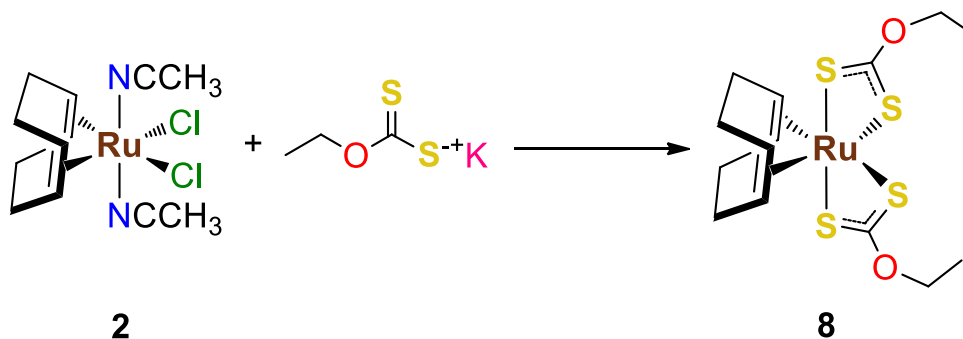
4.- La formación del compuesto **5** durante la purificación en cromatografía en columna empleando gel de sílice como soporte, se atribuye a la pérdida del ligante acetonitrilo en el compuesto **4** y a la activación C-H del ligante 1,5-ciclooctadieno coordinado al átomo metálico.



5.- La cristalización del compuesto **6**, a partir de una disolución que contiene **5**, sugiere que **6** se obtuvo por la inserción del hidruro en el ligante 1,5-ciclooctadieno con hapticidad 3 con la concomitante combinación del intermediario insaturado para obtener **6**.



6.- La reacción de  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (**2**) con  $[\text{EtOCS}_2\text{K}]$  genera el compuesto  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$  (**8**) en buen rendimiento, junto con algunos subproductos en trazas y al cambiar la estequiometría de la reacción no se favorece el rendimiento de los subproductos (esquema 5,4).



7.- Las estructuras de difracción de Rayos X, así como, el análisis espectroscópico en disolución muestran que en todos los casos los ligantes *N,N*-diétiliditiocarbamato y *O*-etilditiocarbonato se enlazan al átomo metálico como quelatos produciendo compuestos estables bis(carbamato) y bis(carbonato). Sin embargo, aparentemente la pérdida del ligante lábil acetonitrilo, en los compuestos intermedios que contienen un sólo ligante carbamato o carbonato, provoca su transformación química.



# **BIBLIOGRAFÍA**

**Bibliografía**

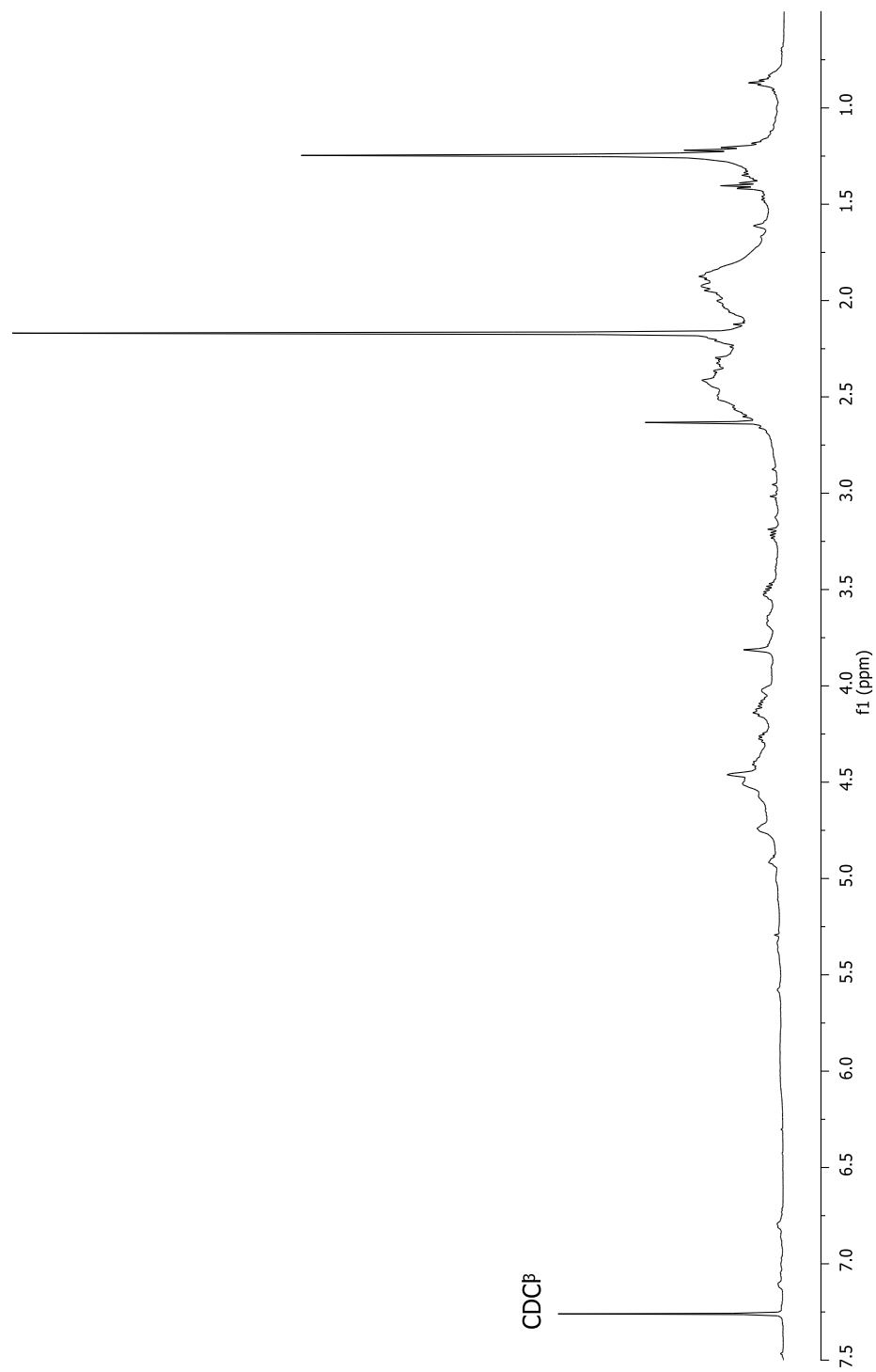
- 1.- Carriedo Ule, G. A.; San José, D. M.; *Curso de Iniciación a la Química Organometálica*, Servicio de Publicaciones Universidad de Oviedo, Oviedo, España, **1995**.
- 2.- a) Powell, P.; *Principles of Organometallic*, 2nd Ed. Springer, 1988. b) Cabtree, R.H.; Peris Fajarnés, E; *Química Organometálica de los Metales de Transición*, Publicaciones de la Universidad Jaume I, España, **1997**.
- 3.- a) Purcell, K. F.; Kotz, J, C; 1979, *Química Inorgánica*, Editorial Reverté, S.A., España. b) McMurry J.; 1992, *Química Orgánica*, Grupo editorial Iberoamérica S.A. de C.V., E.U.A.
- 4.- a) Sibilía, J. P., *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*, VCH Publishers, New York, EUA, **1988**. b) Lambert, J. B.; Gronert, S.; Shurvell H. F.; Lightner, D. A, *Organic Structural Spectroscopy*, 2a. Edición, Pearson Prentice Hall, New Jersey, EUA, **2011**.
- 5.- a) A.K. Renfrew, A.D. Phillips, E. Tapavicza, R. Scopelliti, U. Rothlisberger, P.J. Dyson. *Organometallics*, 28, 5061, **2009**. b) Bennett, S.; Brown, S. M.; Conole, G., Kessler, M.; Rowling, S.; Sinn, E.; Woodward, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**. c) B. Jana, A. Ellern, O. Pestovsky, A. Sadow, A. Bakac. *Inorg. Chem.*, 50, 3010, **2011**. d) M.E. Morilla, P. Rodriguez, T.R. Belderrain, C. Graiff, A. Tiripicchio, M.C. Nicasio, P.J. Perez. *Inorg. Chem.*, 46, 9405, **2007**.
- 6.- a) Donnici, C. L.; Araújo, M. H.; Oliveira, H. S.; Moreira, D. R. M. Pereira, V. R. A.; Souza, M. A.; Castro, M. C. A. B.; Leite, A. C. L., *Bioorganic y Medicinal Chemistry*, 17 5038-5043, **2009**. b) M.J. Page, J. Wagler, B.A. Messerle. *Organometallics*, 29, 3790 (2010). c) M.R. Maurya, L.K. Woo.; *J. Organomet. Chem.*, 690, 4978, **2005**. d) F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cerquetella, L.M.D.R.S. Martins, M.F.C. Guedes da Silva, T.F.S. Silva, A.J.L. Pombeiro. *Organometallics*, 30, 6180, **2011**.
- 7.- a) Reddy, P. M.; Sanker, K.; Rohini, R.; Sarangapani, M., Ravinder, V., *Spectrochimica Acta Part A*, 70, 1231-1237, **2008**. b) Kasper, C.; Alborzina, H.; Can, S.; Kitanovic, I.; Meyer, A.; Geldmacher, Y.; Oleszak, M.; Ott, I.; Wölfl, S.; Sheldrick, W. S., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 106, 126-133, **2012**. c) Zhang, L., Carroll P., Meggers E.; *Org. Lett.*, 6, 521, **2004**. d) Shailendra; Bharti, N.; Garza, G.; Cruz-Vega, D. E.; Garza, J. C.; Saleem, K.; Naqvi, F.; Azam, A., *Bioorganic y Medicinal Chemistry*, 11, 2675-2678, **2001**.

- 8.- Michel, O.A.; Terence, V.A.; Hester E.O.; Singleton, E.; Merola, S.J.; Kacmarcik, T.R.; *Inorganic Syntheses*, **1989**, 26, 68-77.
- 9.- Chiririwa, H.; Meijboom, R.; Owlude, S. O.; Eke, U. B.; Arderne, C., *Acta Cyst*, **2011**, E67, m1096
- 10.- Torrente, J. J. P.; Cunchillos C.; Bautista, D. G.; Jiménez M. V.; Castarlenas R.; Lahoz F. J.; Oro L. A., *Journal of Coordination Chemistry*, **2012**, 65, 2981-2991.
- 11.- Powell, P., *Journal of Organometallic Chemistry*, 65, **1974**, 89-92.
- 12.- Leung W.; Chim J. L. C.; Hou H.; Hun T. S. M.; Williams I. D.; Wong W., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4432-4437.
- 13.- Hogarth G., **2005**, *Transition Metal Dithiocarbamates: 1978-2003*, Edited by Kenneth D. Karlin, London, UK.
- 14.- Deeming A. J.; Forth C.; Hogarth G., *Transition Metal Chemistry*, **2006**, 31, 42-45.
- 15.- A. I. Vogel, *A Textbook of Practical Organic Chemistry*, fourth edition, Longman. Group Ltd., London, **1978**, 588.
- 16.- Kazuo Nakamoto., **1978**, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Edcrth Edition, New York, EUA.



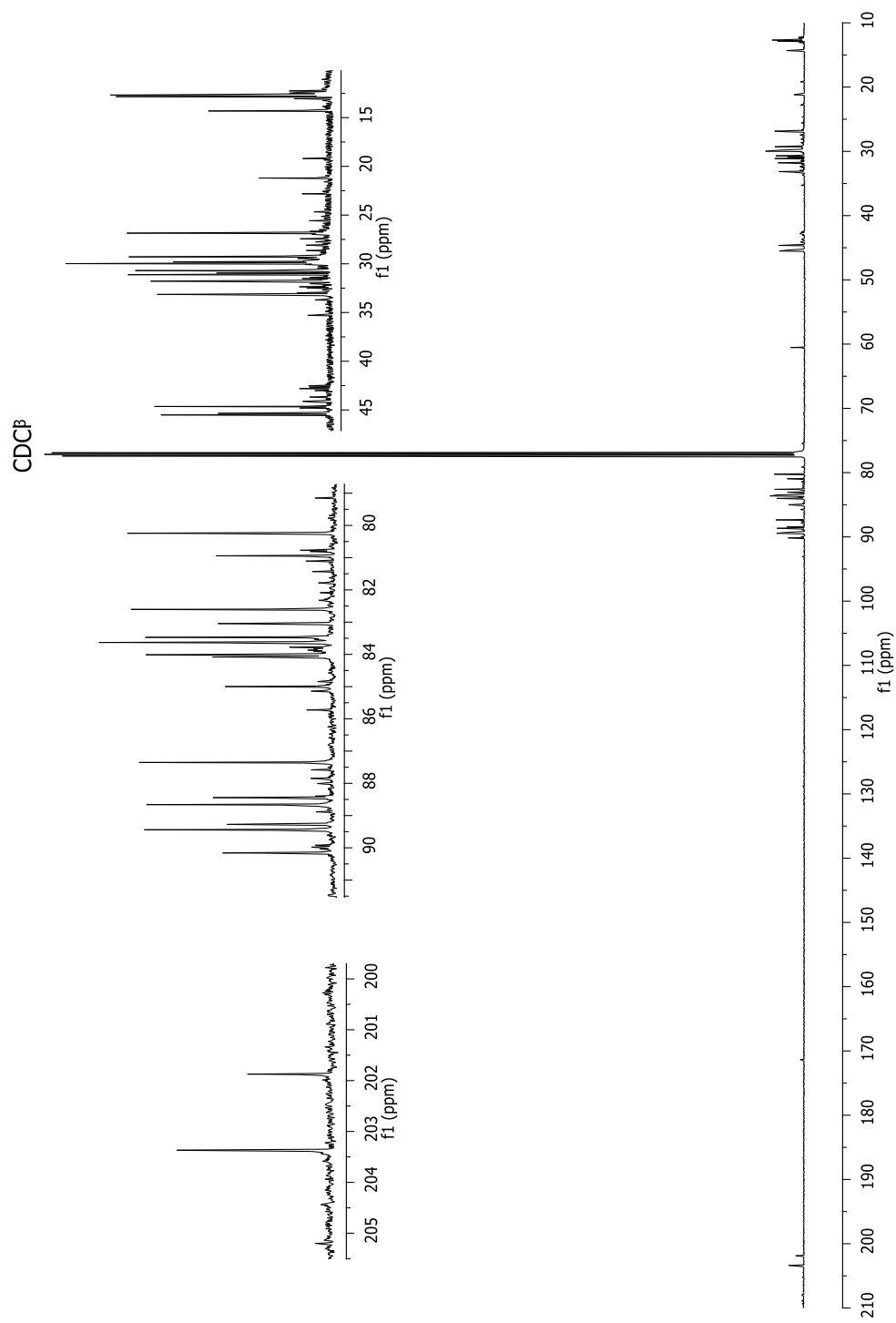
# **APÉNDICE**

## Apéndice 1



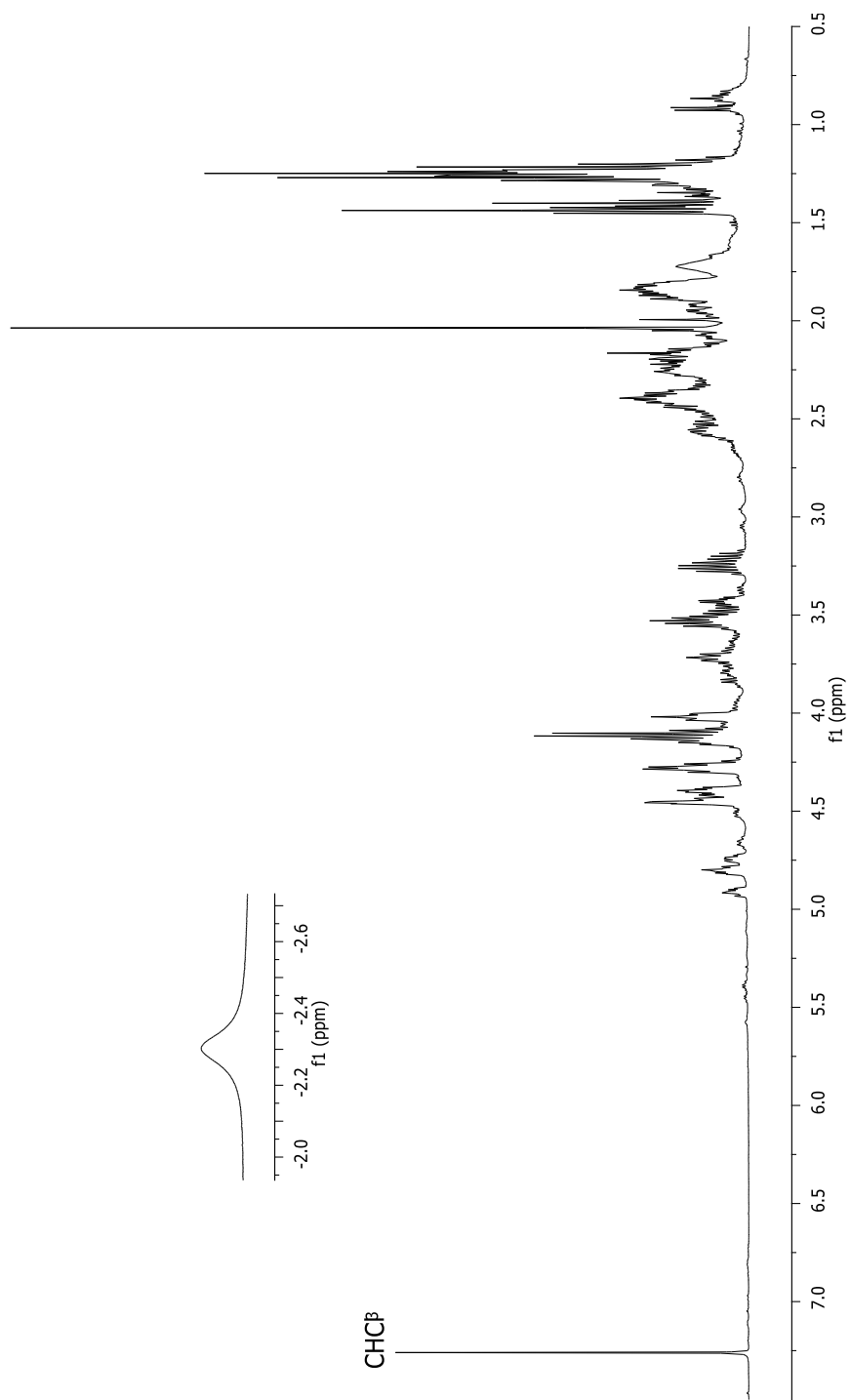
**A1** RMN- $^1\text{H}$  de la fracción 2 después de la columna cromatografía en gel de sílice de la reacción  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCCH}_3)_2]$  y  $[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}]$  en  $\text{CDCl}_3$  a 500 MHz.

## Apéndice 2



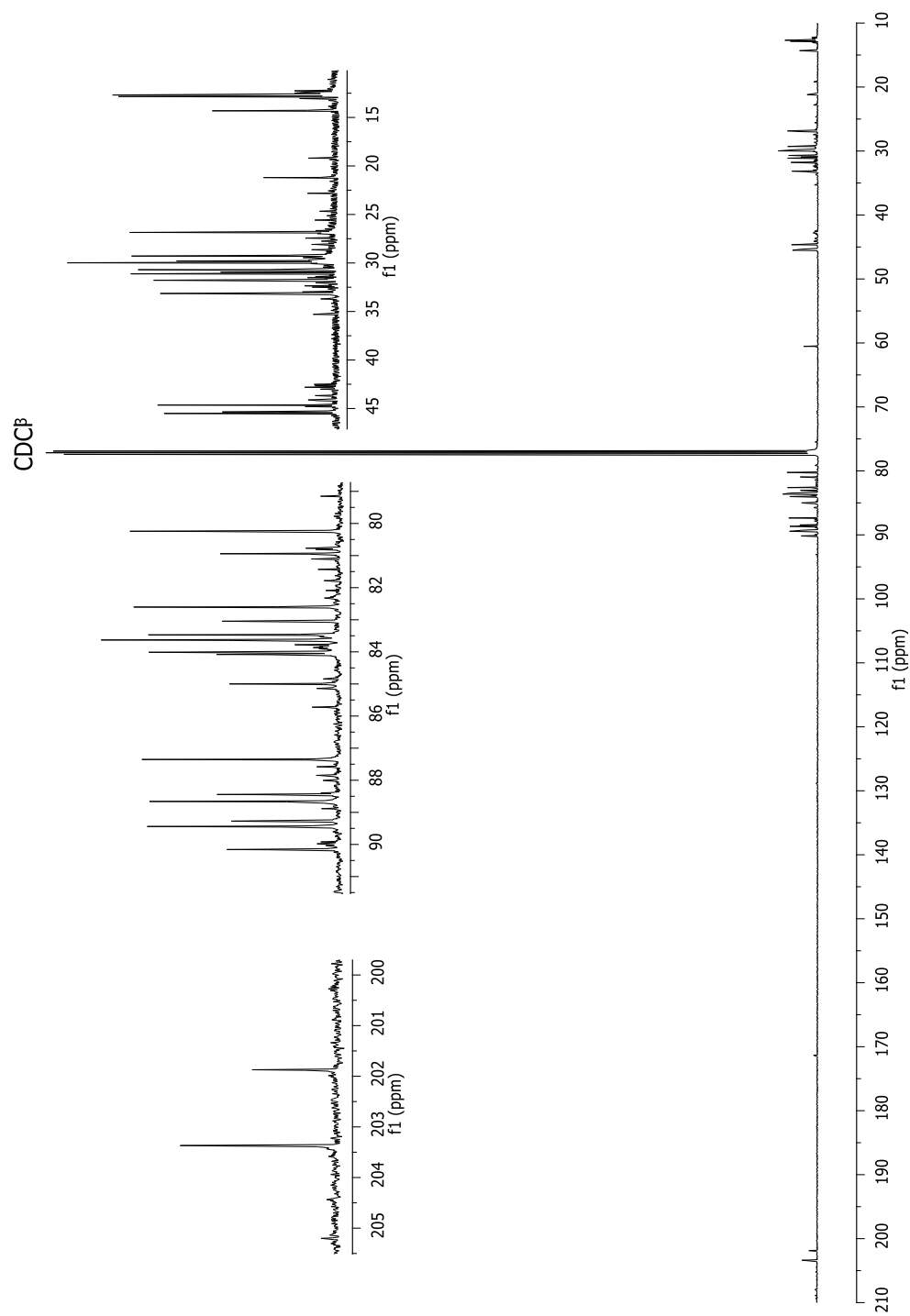
**A2** RMN- $^{13}\text{C}$  de la fracción 2 después de la columna cromatografía en gel de sílice de la reacción  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  y  $[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}]$  en  $\text{CDCl}_3$  a 140 MHz.

## Apéndice 3



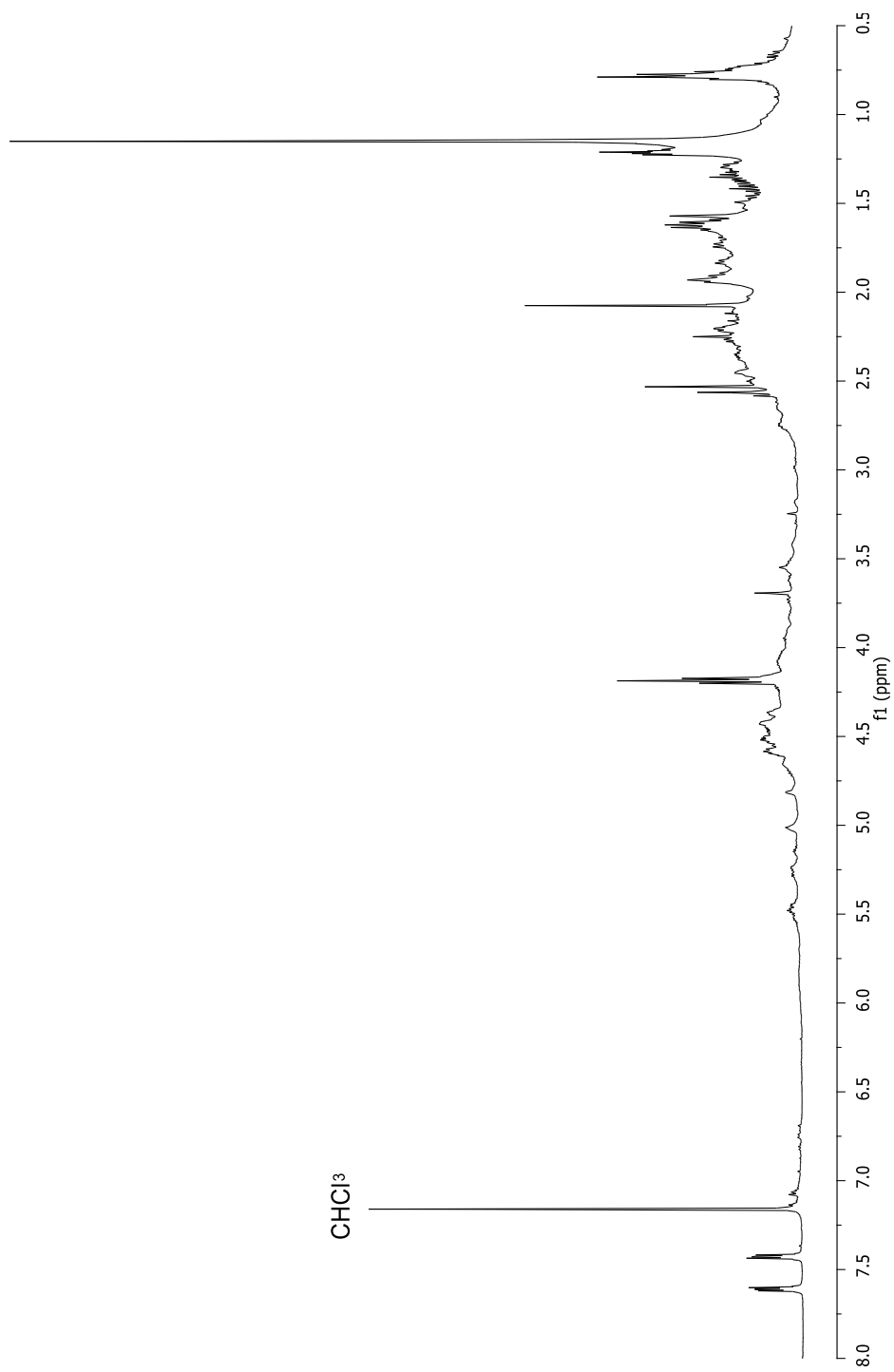
**A3** RMN- $^1\text{H}$  de la fracción 3 después de la columna cromatografía en gel de sílice de la reacción  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  y  $[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}]$  en  $\text{CDCl}_3$  a 500 MHz.

## Apéndice 4



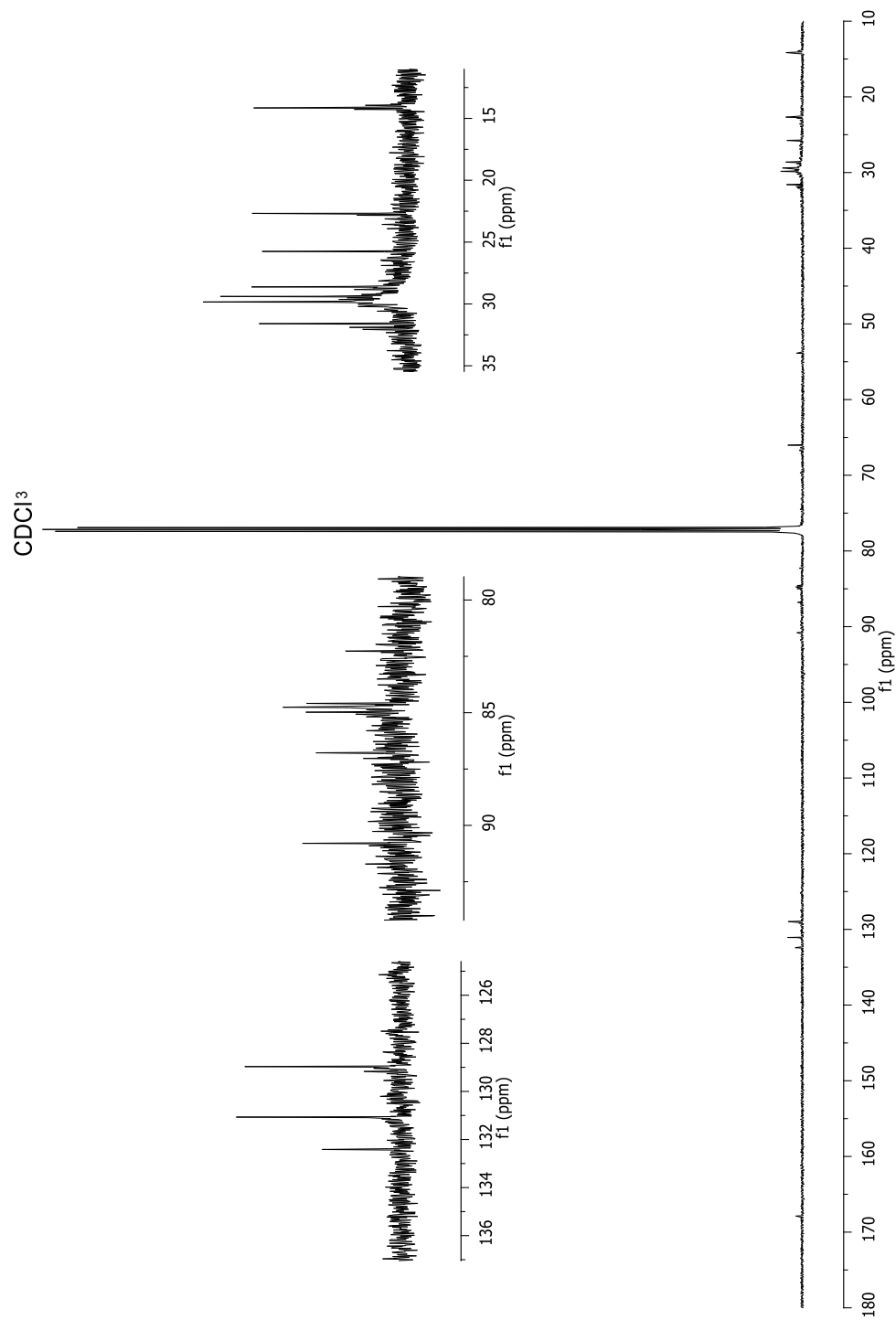
**A4** RMN- $^{13}\text{C}$  de la fracción 3 después de la columna cromatografía en gel de sílice de la reacción  $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCCH}_3)_2]$  y  $[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}]$  en  $\text{CDCl}_3$  a 140 MHz.

## Apéndice 5



**A5** RMN- $^1\text{H}$  de la fracción 2 después de la columna cromatografía en gel de sílice de la reacción  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  y  $[\text{EtOCS}_2\text{K}]$  en  $\text{CDCl}_3$  a 500 MHz.

## Apéndice 6



**A6** RMN- $^{13}\text{C}$  de la fracción 2 después de la columna cromatografía en gel de sílice de la reacción  $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  y  $[\text{EtOCS}_2\text{K}]$  en  $\text{CDCl}_3$  a 140 MHz.