



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA  
CENTRO DE QUÍMICA DEL INSTITUTO DE CIENCIAS  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS  
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

Tesis presentada como requisito para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias Químicas

**“COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE OSMIO CON LIGANTES  
DITIOCARBAMATOS ORGANOMETÁLICOS”**

---

Presenta:

Q. Asdrúbal Arias Escobar

Directora:

Dra. Sandra Luz Maribel Arroyo Carranza

Asesor:

Dr. Armando Ramírez Monroy



*“Dedico esta obra a mi madre y a mis hermanos en reconocimiento por el amor, la amistad y el tiempo que incondicionalmente me han otorgado.”*

Agradezco a mi esposa Stephanie, a mi hijo José Arístides por su amor, comprensión y entereza en este proceso, a la Dra. Maribel Arroyo Carranza y al Dr. Armando Ramírez Monroy por su paciencia, apoyo y consejo, al CONACYT y a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el financiamiento y a todas las personas que me han acompañado en este trayecto.

## Índice

|  |    |
|--|----|
| Índice   | 2  |
| Introducción   | 6  |
| Objetivos  | 7  |
| Justificación  | 8  |
| Hipótesis  | 8  |
| Compuestos sintetizados en este trabajo  | 9  |
| <br>   |    |
| <b>Capítulo 1 ANTECEDENTES</b>   | 10 |
| <b>1.1</b> Síntesis y propiedades de los ditiocarbamatos   | 11 |
| <b>1.2</b> Compuestos ditiocarbamato de los metales de transición  | 17 |
| <b>1.3</b> Complejos de metales de transición con ligantes ditiocarbamatos que contienen ferrocenilo   | 21 |
| <b>1.4</b> Complejos fluoroazufrados de osmio con ligantes ditiocarbamato  | 28 |
| <br>   |    |
| <b>Capítulo 2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>   | 30 |
| <b>2.1</b> Obtención y aislamiento del compuesto <i>N</i> -bencil- <i>N</i> -ferrocenilmetilamina, [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>1</b> ) | 31 |
| 2.1.1 Espectroscopía IR de [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>1</b> )   | 32 |
| 2.1.2 Espectrometría de masas EI de [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>1</b> )  | 32 |
| 2.1.3 Espectroscopía de RMN de <sup>1</sup> H de [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>1</b> )   | 32 |
| 2.1.4 Espectroscopía de RMN de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} de [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>1</b> )                                 | 37 |
| 2.1.5 Espectroscopía de RMN HSQC ( <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C) de [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>1</b> )                             | 37 |
| 2.1.6 Espectroscopía de RMN HMBC ( <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C) de [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>1</b> )                             | 38 |
| 2.1.7 Estudio de difracción de rayos-X de monocristal del compuesto [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>1</b> )                                | 44 |

|            |   |    |
|------------|---|----|
| <b>2.2</b> | <b>Obtención y aislamiento de <i>N</i>-bencil-<i>N</i>-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio, <math>C_6H_5CH_2N(CS_2K)CH_2(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)</math> (<b>2</b>)</b> | 48 |
| 2.2.1      | Espectroscopía IR de $C_6H_5CH_2N(CS_2K)CH_2(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$ ( <b>2</b> )  | 49 |
| 2.2.2      | Espectroscopía de RMN de $^1H$ de $C_6H_5CH_2N(CS_2K)CH_2(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$ ( <b>2</b> )   | 49 |
| 2.2.3      | Espectroscopía de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de $C_6H_5CH_2N(CS_2K)CH_2(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$ ( <b>2</b> )   | 53 |
| 2.2.4      | Espectroscopía de RMN DQF COSY ( $^1H$ - $^1H$ ) de $C_6H_5CH_2N(CS_2K)CH_2(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$ ( <b>2</b> )   | 53 |
| 2.2.5      | Espectroscopía de RMN HSQC ( $^1H$ - $^{13}C$ ) de $C_6H_5CH_2N(CS_2K)CH_2(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$ ( <b>2</b> )  | 56 |
| 2.2.6      | Estudio de difracción de rayos-X de monocristal de $C_6H_5CH_2N(CS_2K)CH_2(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$ ( <b>2</b> )  | 58 |
| <b>2.3</b> | <b>Síntesis y caracterización de <math>[Os\{S_2CN(CH_2C_6H_5)(H_2C(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5))\}(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]</math> (<b>3</b>)</b>                                  | 62 |
| 2.3.1      | Espectroscopía IR de $[Os\{S_2CN(CH_2C_6H_5)(H_2C(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5))\}(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$ ( <b>3</b> )   | 63 |
| 2.3.2      | Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup> de $[Os\{S_2CN(CH_2C_6H_5)(H_2C(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5))\}(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$ ( <b>3</b> )                                    | 64 |
| 2.3.3      | Estudio de difracción de rayos-X de monocristal de $[Os\{S_2CN(CH_2C_6H_5)(H_2C(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5))\}(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$ ( <b>3</b> )                             | 64 |
| <b>2.4</b> | <b>Obtención y aislamiento de 1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno <math>[Fe\{(\eta^5-C_5H_4CH_2)NHCH_2C_6H_5\}_2]</math> (<b>4</b>)</b>   | 71 |
| 2.4.1      | Espectroscopía IR de $[Fe\{(\eta^5-C_5H_4CH_2)NHCH_2C_6H_5\}_2]$ ( <b>4</b> )   | 72 |
| 2.4.2      | Espectrometría de masas EI de $[Fe\{(\eta^5-C_5H_4CH_2)NHCH_2C_6H_5\}_2]$ ( <b>4</b> )  | 72 |
| 2.4.3      | Espectroscopía de RMN de $^1H$ de $[Fe\{(\eta^5-C_5H_4CH_2)NHCH_2C_6H_5\}_2]$ ( <b>4</b> )  | 72 |
| 2.4.4      | Espectroscopía de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de $[Fe\{(\eta^5-C_5H_4CH_2)NHCH_2C_6H_5\}_2]$ ( <b>4</b> )  | 73 |

|  |   |     |
|--|---|-----|
| 2.4.5  | Espectroscopía de RMN APT de $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\}_2]$ ( <b>4</b> )  | 73  |
| 2.4.6  | Espectroscopía de RMN HSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) de<br>$[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\}_2]$ ( <b>4</b> )   | 74  |
| <b>2.5</b>   | <b>Obtención y aislamiento de <math>[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2</math> (<b>5</b>)</b>  | 81  |
| 2.5.1  | Espectroscopía IR de $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$ ( <b>5</b> )  | 85  |
| 2.5.2  | Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ de $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$ ( <b>5</b> )  | 85  |
| 2.5.3  | Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de<br>$[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$ ( <b>5</b> )  | 86  |
| 2.5.4  | Espectroscopía de RMN DQF COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) de<br>$[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$ ( <b>5</b> )  | 86  |
| 2.5.5  | Espectroscopía de RMN HSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) de<br>$[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$ ( <b>5</b> )   | 87  |
| 2.5.6  | Espectroscopía de RMN HMBC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) de<br>$[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$ ( <b>5</b> )   | 87  |
| <b>2.6</b>   | <b>Reacción de <math>[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2</math> (<b>5</b>) frente a<br/><math>[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]</math></b> | 95  |
| <b>Capítulo 3 RESUMEN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES</b> |   | 97  |
| <b>Capítulo 4 PARTE EXPERIMENTAL</b>                   |   | 100 |
| <b>4.1</b>   | Instrumentación y reactivos   | 101 |
| <b>4.2</b>   | Síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ ( <b>1</b> )  | 102 |
| <b>4.3</b>   | Síntesis de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CS}_2\text{K})\text{CH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ , ( <b>2</b> )   | 104 |
| <b>4.4</b>   | Síntesis de<br>$[\text{Os}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))\}\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ( <b>3</b> )       | 105 |
| <b>4.5</b>   | Síntesis de $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\}_2]$ ( <b>4</b> )   | 106 |
| <b>4.6</b>   | Síntesis de $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$ ( <b>5</b> )   | 108 |
| <b>4.7</b>   | Síntesis de los compuestos $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$ ( <b>5</b> ) y<br>$\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ( <b>6</b> )                                  | 109 |

|            |  |     |
|------------|--|-----|
| <b>4.8</b> | Reacción de $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}\}_2]$ ( <b>5</b> ) frente a $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 110 |
|            | <b>ANEXOS</b>  | 112 |
|            | <b>REFERENCIAS</b>   | 114 |

## Introducción

Los ligantes ditiocarbamatos,  $RR'NCS_2^-$ , forman complejos con casi todos los metales de la tabla periódica y, gracias a la deslocalización de densidad electrónica en el grupo  $NCS_2^-$ , conducen a la estabilización de una gama estados de oxidación de los iones metálicos.<sup>[1]</sup> Los ditiocarbamatos pueden coordinarse a centros metálicos como: *monodentados*, *bidentados quelatos* simétricos o asimétricos, y *bidentados puentes*. Adicionalmente, los compuestos metálicos con ditiocarbamatos pueden formar interacciones secundarias de tipo no covalente conduciendo así a la generación de arreglos supramoleculares en estado sólido.<sup>[2]</sup> Algunos compuestos ditiocarbamatos poseen actividades biológicas como fungicidas,<sup>[3]</sup> bactericidas,<sup>[4]</sup> e inhibidores de la anhidrasa carbónica.<sup>[5]</sup>

En este trabajo, se sintetizaron y aislaron los compuestos: *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (**1**), *N*-bencil-*N*-metilferrocenilditiocarbamato de potasio (**2**), 1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno (**4**), 1,1'-bis(metilbencilditiocarbamato de potasio)ferroceno (**5**) y el compuesto paramagnético de Os(III),  $[Os\{S_2CN(CH_2C_6H_5)(H_2C(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5))\}(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$  (**3**). Los compuestos aislados se caracterizaron mediante determinación de punto de fusión (**1-5**), espectroscopía IR (**1-5**), espectrometría de masas EI (**1** y **4**), espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> (**3**), RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (**1,2,4** y **5**) y mediante difracción de rayos-X de cristal único (**1-3**).

En reportes previos,<sup>[6,7]</sup> los compuestos **2** y **5** han sido utilizados *in situ* para la obtención de compuestos de coordinación de metales de transición con ligantes ditiocarbamatos organometálicos, en este trabajo se ha encontrado que las reacciones de estos ligantes organometálicos frente a  $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$  empleando la metodología *in situ* produce mezclas de varios productos difíciles de separar resultantes de reacciones colaterales, por lo que los compuestos **2** y **5** han sido aislados y caracterizados exhaustivamente para la obtención de compuestos de coordinación con centros metálicos de osmio con ligantes ditiocarbamato que contienen ferrocenilo, de esta forma se ha sintetizado el primer compuesto fluoroazufrado de osmio con el ligante *N*-bencil-*N*-metilferrocenil ditiocarbamato.

## Objetivos

### *Objetivo general*

Sintetizar y caracterizar nuevos compuestos de osmio con ligantes ditiocarbamatos organometálicos.

### *Objetivos particulares*

1. Con base en las metodologías reportadas, preparar aminas organometálicas y hacerlas reaccionar con disulfuro de carbono en presencia de una base, con la finalidad de obtener los ligantes ditiocarbamatos organometálicos.
2. Aislar y caracterizar las sales de potasio de los ditiocarbamatos organometálicos, dado que previamente estos ligantes sólo han sido utilizados *in situ*.
3. Hacer reaccionar los ditiocarbamatos organometálicos de potasio aislados frente a  $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .
4. Aislar y caracterizar los compuestos de coordinación de osmio con los ditiocarbamatos organometálicos.

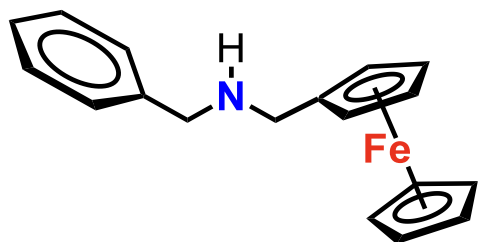
## **Justificación**

Las aplicaciones establecidas y potenciales de los complejos ditiocarbamatos con diversos metales de transición, aunque son bastas, no están totalmente desarrolladas. El estudio de los compuestos de coordinación con ligantes ditiocarbamatos organometálicos es un área relativamente poco explorada y dada la amplia variedad de potenciales aplicaciones de los ditiocarbamatos resulta de gran interés su obtención, así como el estudio de sus potenciales aplicaciones.

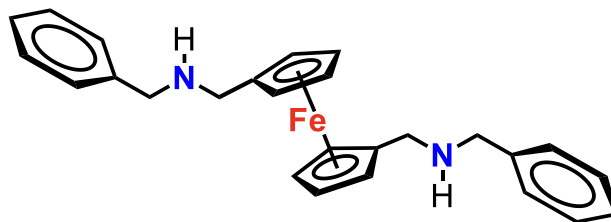
## **Hipótesis**

Las aminas organometálicas secundarias reaccionarán frente a disulfuro de carbono en presencia de una base para generar las sales de los ligantes ditiocarbamatos organometálicos correspondientes, que frente a diversos compuestos de coordinación de metales de transición generarán nuevos compuestos de coordinación con los ligantes ditiocarbamatos organometálicos.

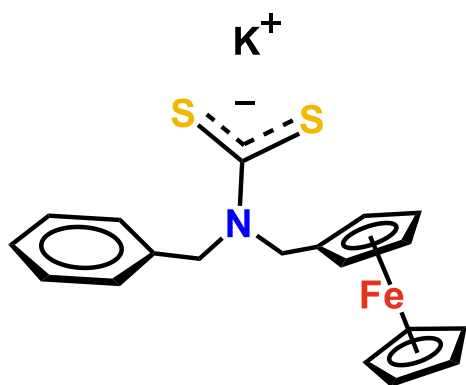
Compuestos sintetizados en este trabajo



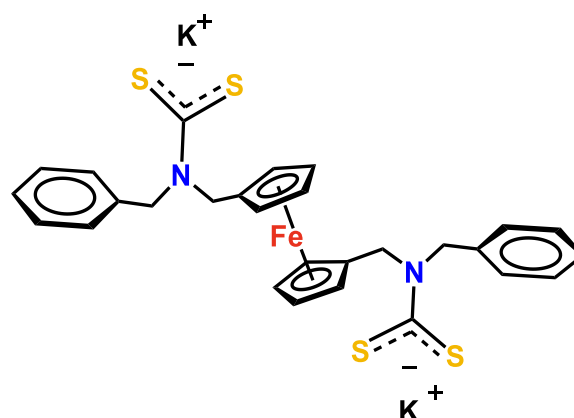
$C_6H_5CH_2NHCH_2(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$  (1)  
N-bencil-N-ferrocenilmetilamina



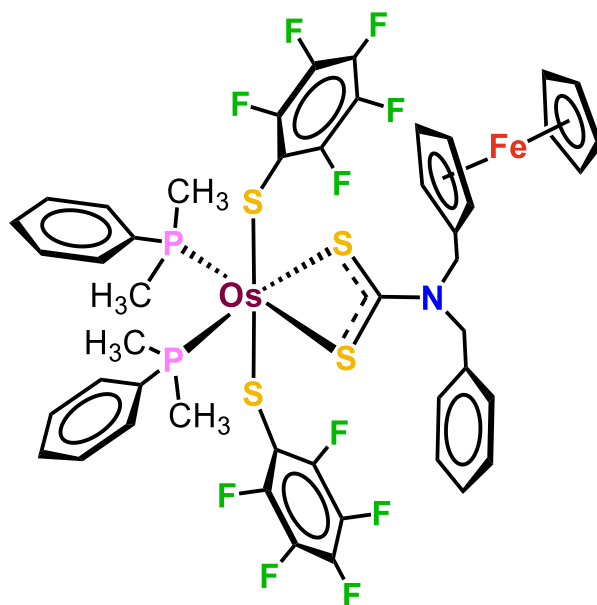
$C_6H_5CH_2NHCH_2(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)CH_2NHCH_2C_6H_5$  (4)  
1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno



$C_6H_5CH_2N(CS_2K)CH_2(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$  (2)  
N-bencil-N-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio



$[Fe((\eta^5-C_5H_4CH_2)N(CS_2K)(CH_2C_6H_5))_2]$  (5)  
1,1'-bis(metilbencil ditiocarbamato de potasio)ferroceno



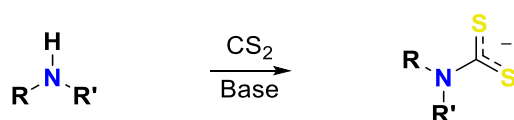
$[Os\{S_2CN(CH_2C_6H_5)(H_2C(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5))\}(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$  (3)  
bis(pentafluorotiofenolato-κS)bis(dimetilfenilfosfina-κP)(N-bencil-N-ferrocenilmetilditiocarbamato-κ²S)osmio(III)

# **Capítulo 1**

## **ANTECEDENTES**

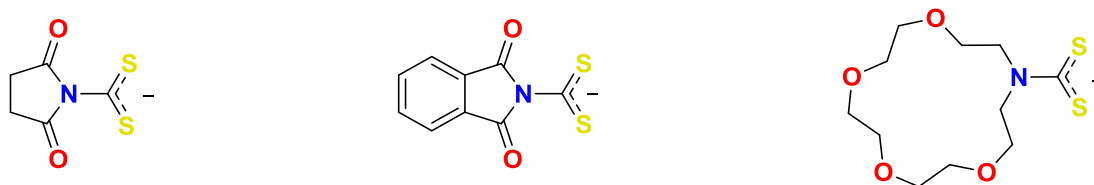
## 1.1 Síntesis y propiedades de los ditiocarbamatos

Los ditiocarbamatos,  $RR'NCS_2^-$ , generalmente se preparan por la reacción de disulfuro de carbono con una amina primaria o secundaria en presencia de una base. Estas reacciones son realizadas en agua, metanol o etanol y la base es típicamente hidróxido de sodio o de potasio. Algunas preparaciones recomiendan que la reacción se realice a bajas temperaturas, pero en muchos casos es suficiente a temperatura ambiente. Las reacciones son frecuentemente rápidas y proceden limpiamente y en altos rendimientos (Esquema 1.1).

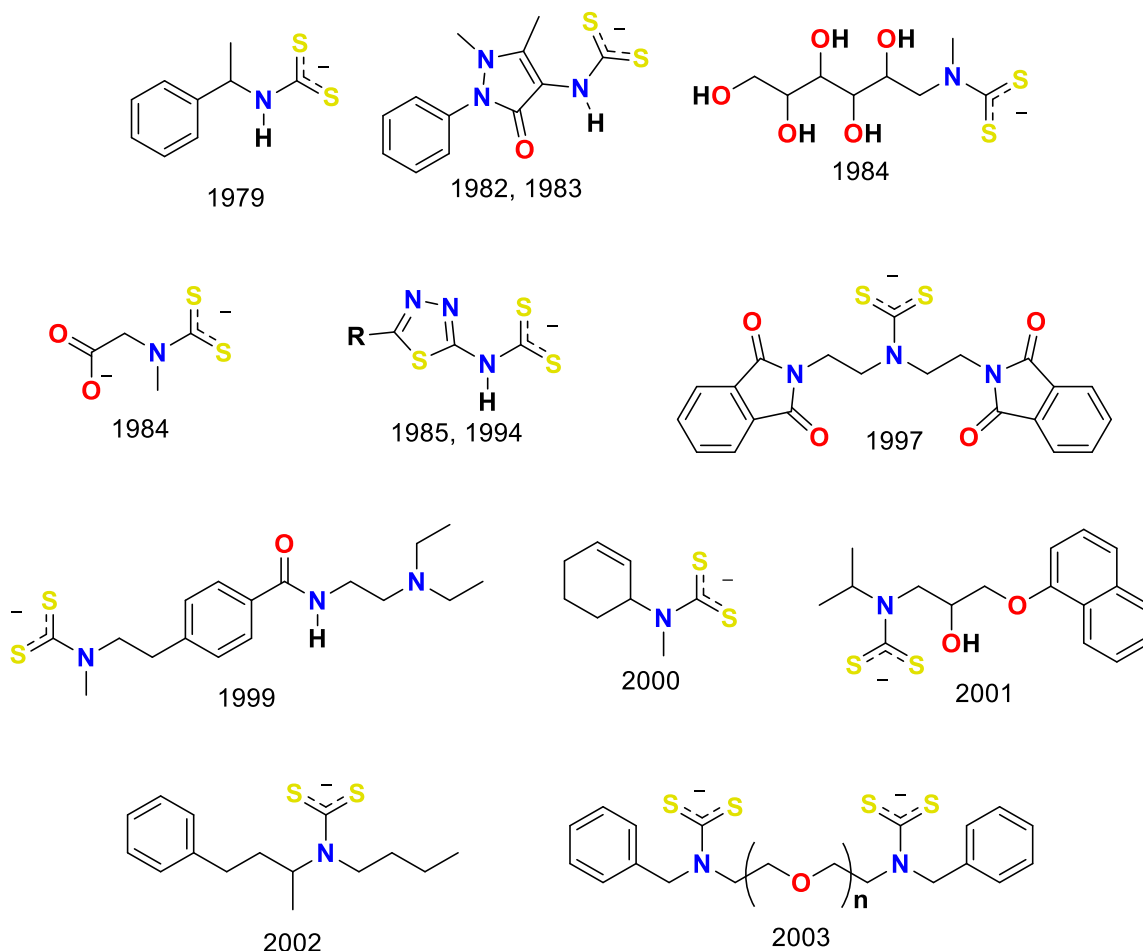


**Esquema 1.1.** Reacción de formación de los ditiocarbamatos.

Prácticamente todas las dialquilaminas reaccionan de esta manera. La mayoría son solubles en agua, y son utilizadas *in situ* para una siguiente reacción aunque, si es necesario, las sales de sodio y potasio correspondientes a menudo pueden ser aisladas. De hecho, las sales  $\text{NaS}_2\text{CNR}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) son disponibles comercialmente y se venden trihidratadas, y si es necesario pueden ser fácilmente deshidratadas en un horno conectado a vacío. La recristalización a partir de metanol u otros alcoholes ha permitido obtener cristales de las sales de sodio de los ditiocarbamatos derivados de succinimida, ftalimida<sup>[9]</sup> y el aza-15-corona-5-ditiocarbamato (Fig. 1.1).<sup>[10]</sup> La (Fig. 1.2) muestra algunos ditiocarbamatos preparados entre 1979 y 2003.



**Figura 1.1.** Ejemplos de ditiocarbamatos cristalizados en alcoholes.



**Figura 1.2.** Algunos ditiocarbamatos preparados entre 1979 y 2003.

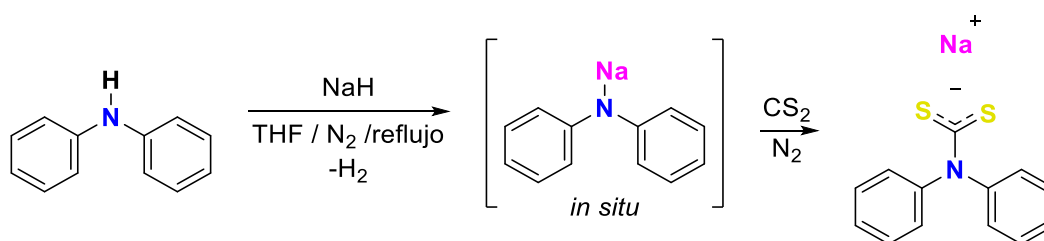
Los ditiocarbamatos de sodio y potasio a menudo muestran buena solubilidad en agua y son muy escasamente solubles o insolubles en disolventes orgánicos comunes. En contraste, las sales de amonio correspondientes,  $[R_2NH_2][S_2CNR_2]$ , en general muestran mejor solubilidad en medios orgánicos. Estas últimas se preparan muy fácilmente a partir de la reacción de disulfuro de carbono y aminas secundarias en ausencia de la base (Esquema 1.2).



**Esquema 1.2.** Reacción de formación de las sales de amonio ditiocarbamato.

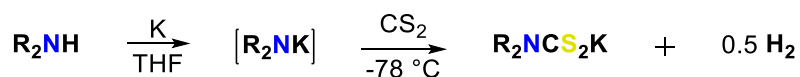
Jones *et al.*<sup>[11]</sup> prepararon una amplia gama de ditiocarbamatos de amonio solubles en agua, resultantes de una reacción inicial de la amina con amoniaco acuoso concentrado en etanol, seguida de la adición de disulfuro de carbono a baja temperatura. Por ejemplo, la dietanolamina,  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ , forma el compuesto  $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$  como un precipitado amarillo, en un rendimiento del 65%.

Los ditiocarbamatos con dos sustituyentes arilo son mucho menos comunes y sus sales de sodio y potasio no pueden ser preparadas tan sencillamente como las de las dialquilaminas. Vella y Zubietta<sup>[12,13]</sup> describieron la síntesis de  $\text{NaS}_2\text{CNPh}_2$ , vía la generación inicial de difenilamido de sodio,  $\text{NaNPh}_2$ , a partir de la reacción de  $\text{Ph}_2\text{NH}$  con un exceso de  $\text{NaH}$  en THF a reflujo seguida de la adición de un exceso de  $\text{CS}_2$ , bajo atmósfera de nitrógeno (Esquema 1.3).



**Esquema 1.3.** Síntesis de  $\text{NaS}_2\text{CNPh}_2$ .

Bereman y Nalewajek<sup>[14]</sup> describieron la síntesis de ditiocarbamatos derivados de indol, indolina, carbazol e imidazol (Fig. 1.3). Una vez más, se genera inicialmente el amiduro en THF, en este caso a través de la reacción de la amina con potasio metálico, y se adiciona posteriormente un exceso de  $\text{CS}_2$  a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  conduciendo a los ditiocarbamatos de potasio correspondientes (Esquema 1.4). Cabe mencionar que los derivados de indolina e imidazol son relativamente estables al aire, mientras que los otros tres son extremadamente sensibles al aire y se descomponen en cuestión de minutos.

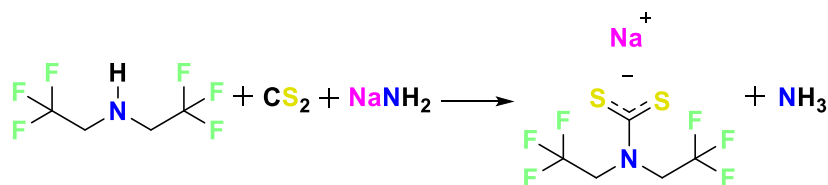


**Esquema 1.4.** Síntesis descrita por Bereman y Nalewajek.



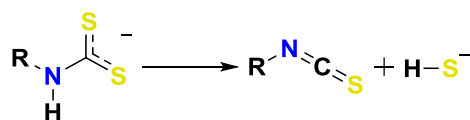
**Figura 1.3.** Algunos ditiocarbamatos preparados por Bereman y colaboradores.

El *N,N*-bis(2,2,2-trifluoroetil)ditiocarbamato de sodio,  $\text{NaS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CF}_3)_2$ , es un precursor valioso para una gama de complejos que encuentran varios usos en química analítica.<sup>[15-23]</sup> Éste puede ser fácilmente preparado de la amina correspondiente usando amiduro de sodio como la base en presencia de disulfuro de carbono (Esquema 1.5).<sup>[15,17]</sup>



**Esquema 1.5.** Síntesis de *N,N*-bis(2,2,2-trifluoroetil)ditiocarbamato de sodio,  $\text{NaS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CF}_3)_2$ .

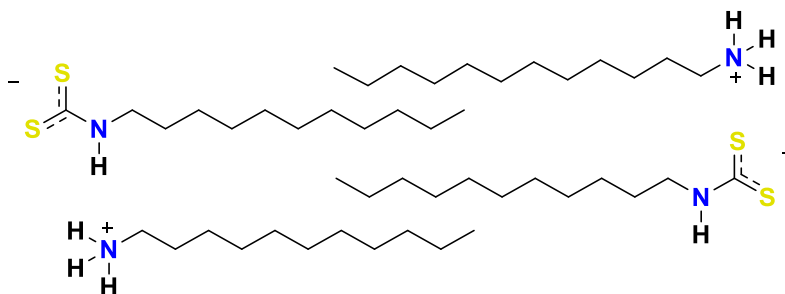
Los ditiocarbamatos generados a partir de aminas primarias son generalmente menos estables que sus contrapartes de las aminas secundarias, y pueden descomponer para dar el correspondiente isotiocianato (Esquema 1.6).



**Esquema 1.6.** Descomposición de ditiocarbamato primario.

Los compuestos  $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{CNHR}]$  ( $\text{R} = \text{Bu}, \text{Cy}$ ), derivados de las aminas primarias correspondientes, han sido preparados en altos rendimientos por la adición de disulfuro de carbono a una mezcla, enfriada con hielo, de la amina en presencia de amoníaco acuoso concentrado.<sup>[24]</sup> Como se esperaba, no son muy estables y descomponen por calentamiento, sin embargo, pueden ser utilizados para preparar una amplia gama de complejos bis(ditiocarbamatos) del grupo 10.<sup>[25]</sup>

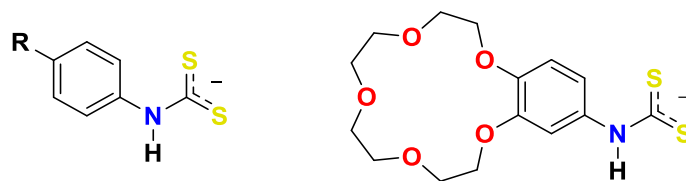
En una serie de publicaciones, George y Weiss<sup>[26-28]</sup> reportaron la preparación de las sales de ditiocarbamatos,  $[\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{NHCS}_2][\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]$  ( $n = 3, 10, 18$ ), por la adición de disulfuro de carbono a las aminas correspondientes. Todos los productos se comportan como geles orgánicos de baja masa molecular, formando fases micro-heterogéneas, las cuales se auto-ensamblan en redes fibrilares tridimensionales como resultado de la organización de las cadenas alquílicas hidrofóbicas y los grupos terminales cargados (Fig. 1.4).



**Figura 1.4.** Sales de ditiocarbamatos que actúan como geles orgánicos de baja masa molecular.

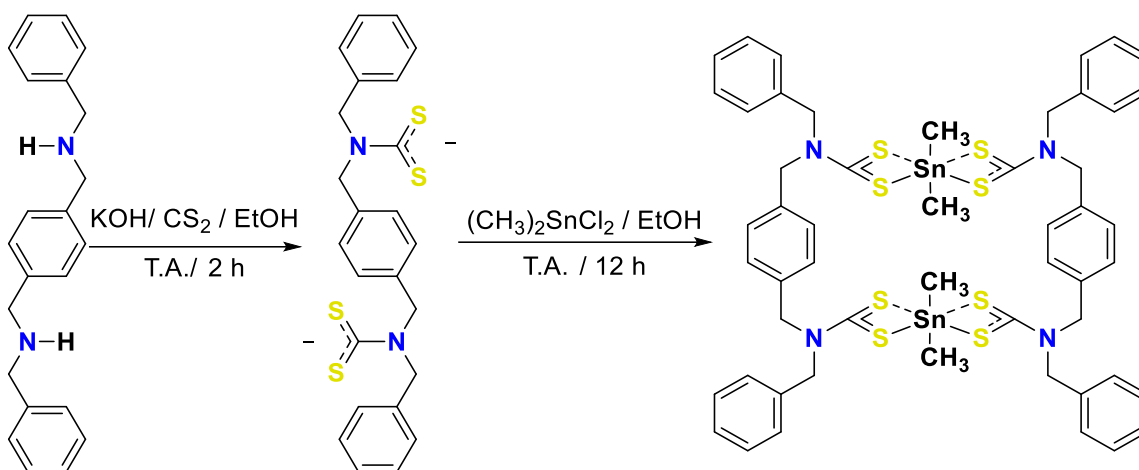
Las sales con cadenas alquílicas grandes son mejores geles que sus homólogos más pequeños. Estos compuestos también presentan una tendencia mucho mayor a agregarse en cloroformo que los carbamatos correspondientes, y tampoco exhiben tendencia a experimentar intercambio de  $\text{CS}_2$  bajo condiciones donde el intercambio de  $\text{CO}_2$  en los carbamatos es muy rápido.

Algunos ditiocarbamatos derivados de anilinas (Fig. 1.5) han sido preparados como sales de sodio o amonio, estas últimas son las más comunes.<sup>[29-32]</sup> Por ejemplo, Kaul y Pandeya<sup>[33]</sup> prepararon las sales  $[\text{ArNHCS}_2][\text{NH}_4]$ , por la adición de la anilina correspondiente a una mezcla, enfriada con hielo, de disulfuro de carbono y amoniaco acuoso. Los compuestos formados precipitan de la disolución como sólidos blancos, pero tienden a cambiar su coloración a amarilla y descomponer en unos pocos días, consecuentemente, ellos son mejor usados inmediatamente después de preparados.



**Figura 1.5.** Ejemplos de ditiocarbamatos derivados de anilina.<sup>[33, 34]</sup>

Otros ditiocarbamatos preparados recientemente a partir de diaminas son reportados por A. Torres-Huerta *et al.*, quienes sintetizaron y caracterizaron dos metalomacrociclos conteniendo dos ligantes bis(ditiocarbamato) y sus análogos deuterados a través de un proceso que involucra las correspondientes diaminas secundarias más la base (KOH) con CS<sub>2</sub> y diclorodimetilestano(IV). Estos compuestos en estado sólido muestran movimiento rotacional del arilo conector dentro del macrociclo ensamblado (Esquema 1.7).<sup>[35]</sup>

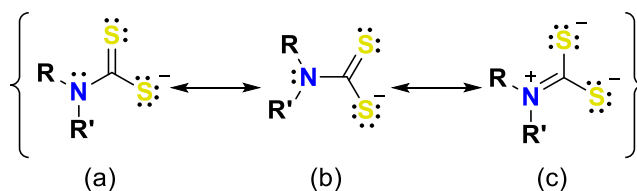


**Esquema 1.7.** Síntesis de un dirotor macrocíclico a partir de diaminas.

## 1.2 Compuestos ditiocarbamato de los metales de transición.

En 1907, Delépine<sup>[36]</sup> informó sobre la síntesis de una gama de ditiocarbamatos alifáticos y sus derivados con metales de transición incluyendo; cromo, molibdeno, hierro, manganeso, cobalto, níquel, cobre, zinc, platino, cadmio, mercurio, plata, y oro. También señaló que mientras las sales ditiocarbamato de los elementos alcalinos y alcalinotérreos eran solubles en agua, las de los metales de transición, de los metales del bloque p y de los lantánidos precipitaban de agua y eran solubles en éter y cloroformo, e incluso en algunos casos, en benceno y disulfuro de carbono.

Los ligantes *N,N*-dialquilditiocarbamato  $R_2NCS_2^-$  presentan tres estructuras de resonancia mostradas en la Fig. 1.6. El estudio detallado de los espectros de infrarrojo de un gran número de complejos metálicos conteniendo ligantes ditiocarbamatos sugiere que la forma resonante (c) contribuye en proporción considerable a la formación de sus complejos. Esta conclusión está basada en la aparición de una banda de absorción en el infrarrojo alrededor de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la frecuencia de vibración del enlace carbono - nitrógeno con carácter parcial de doble enlace.<sup>[37]</sup>

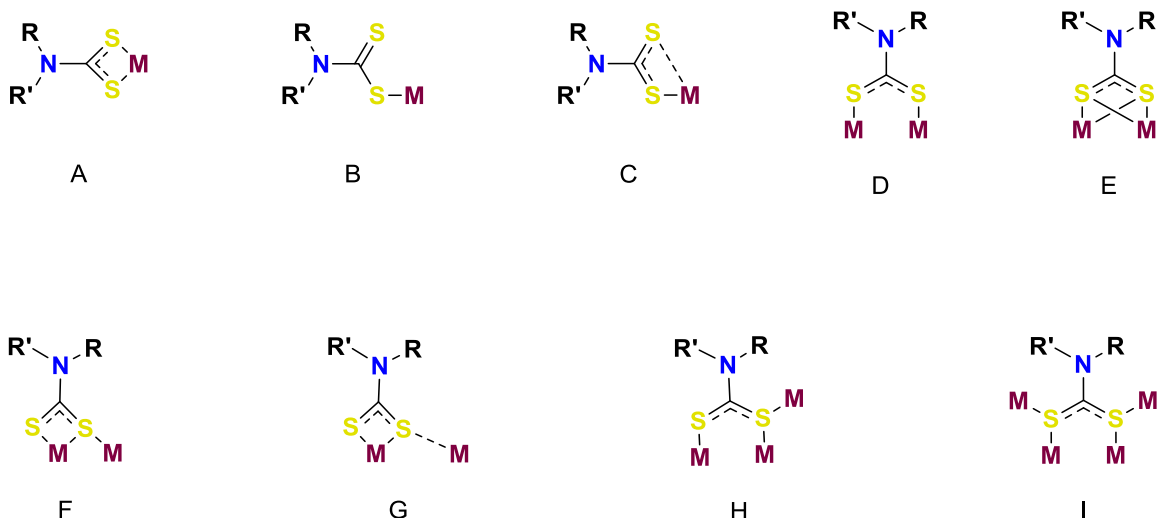


**Figura 1.6.** Estructuras de resonancia de un ditiocarbamato.

De manera muy general, se considera que los ditiocarbamatos se coordinan a iones metálicos de modo *unidentado*, *quelato* y *punte*. Sin embargo, observaciones más detalladas de las estructuras de muchos complejos ditiocarbamatos muestran que un ligante ditiocarbamato puede enlazarse a uno y hasta a cuatro centros metálicos en una más rica variedad de formas (Fig. 1.7).<sup>[25]</sup> La forma más común de enlazarse es la *quelato* (A, Fig. 1.7), en la cual las dos interacciones de los azufres con el metal son aproximadamente iguales y el ligante puede ser considerado como un donador neto de cuatro electrones. Este modo de unión se ha encontrado para todos los metales de transición en prácticamente todos los estados de oxidación accesibles. Existen casos en los que el ditiocarbamato actúa

como un ligante monodentado (B, Fig. 1.7), éste se presenta cuando las exigencias estéricas de los otros ligantes coordinados no dejan espacio para la coordinación bidentada del ditiocarbamato. La coordinación monodentada de los ditiocarbamatos es muy común en la química del oro, y en algunos compuestos de Au(III) se considera que en disolución existe una rápida interconversión de las formas de coordinación mono y bidentada de los ligantes ditiocarbamatos. En algunos casos, el modo de coordinación de los ditiocarbamatos al centro metálico es altamente asimétrico y puede describirse mejor por el modo (C, Fig. 1.7), algunas veces denominado *anisobidentado*. Este modo de coordinación conduce a un enlace M-S largo y un enlace M-S corto, algunas veces no es fácil distinguir entre los modos de coordinación (B) y (C). El modo de coordinación asimétrico (C) es bastante común en centros de oro y mercurio que favorecen una geometría lineal dicoordinada. Ditiocarbamatos enlazados *anisobidentadamente* a mercurio también son observados en compuestos con enlace M-M.

Los ditiocarbamatos pueden enlazarse a dos átomos metálicos en diversas formas (D-G, Fig. 1.7). En el modo (D) cada átomo de azufre se enlaza a un centro metálico, en una forma  $\kappa^1$ -S. Esta forma de unión en general no es común aunque un número significativo de complejos puente (D) es particularmente común en complejos de oro. En el modo de enlace (E), cada átomo de azufre se enlaza a dos centros metálicos, en una forma  $\mu$ - $\kappa^2$ -S, sólo unos pocos ejemplos se han encontrado de esta forma de enlace, en los que átomos de rodio son los centros metálicos. En el modo de enlace (F), un átomo de azufre del ditiocarbamato se enlaza a un centro metálico mientras que el otro átomo de azufre tiende un puente enlazando a los dos centros metálicos y las tres interacciones metal-azufre son de longitud similar. Esta forma de enlace es bastante común, se ha encontrado un gran número de ejemplos con rutenio, osmio, y con metales de transición de la parte final de las series. El modo de unión (G) es similar al modo (F) pero las interacciones, y por ende, las distancias no son simétricas. Los modos de enlace (H) e (I), en los que un ditiocarbamato se enlaza a tres y cuatro centros metálicos, respectivamente, son poco frecuentes y se limitan a los metales de transición del final de las series.



**Figura 1.7.** Formas de enlazarse de un ditiocarbamato, desde a uno hasta a cuatro centros metálicos.

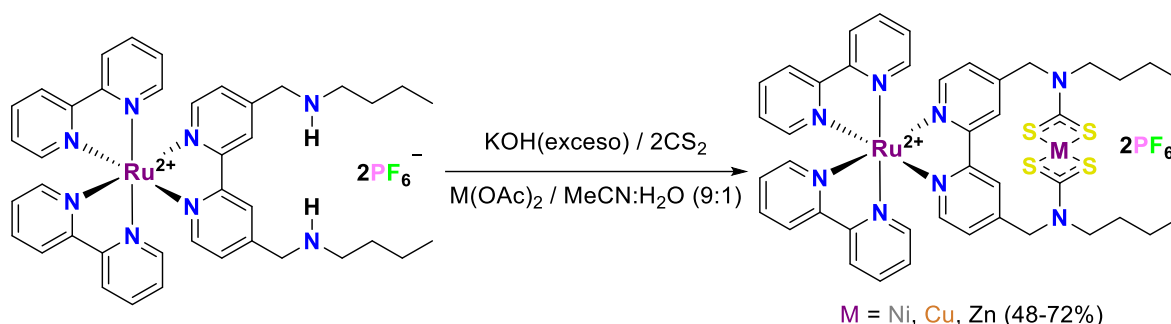
Los ditiocarbamatos y sus complejos con metales de transición son ampliamente utilizados en el análisis químico,<sup>[38,39]</sup> se pueden utilizar para separar diferentes iones metálicos por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)<sup>[40-45]</sup> y cromatografía capilar de gases (GC),<sup>[46]</sup> también encuentran uso como aceleradores de la vulcanización del caucho,<sup>[47]</sup> como fungicidas,<sup>[48]</sup> como pesticidas,<sup>[49]</sup> y otras múltiples aplicaciones de las cuales se muestran algunos ejemplos:

En 1992, Z. Q. Wang *et al.* reportaron que en presencia de hidruro de sodio, el compuesto  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  muestra una gran actividad catalítica para la hidrogenación de 1-hexeno bajo condiciones suaves de reacción (20 °C, 1 atm), sin embargo, al igual que  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2]$ , la actividad decae rápidamente.<sup>[50]</sup>

Publicaciones por F. M. Uckun *et al.*, de 1998 y 2001, muestran que los complejos  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{S}_2\text{CNR}_2)][\text{X}]$  son agentes espermicidas efectivos,<sup>[51-54]</sup> siendo los más potentes en la inhibición de la movilidad del espermatozoide humano los compuestos con X = BF<sub>4</sub><sup>[51]</sup> y CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>[54]</sup>. Cabe mencionar que se ha mostrado que el compuesto  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)][\text{BF}_4]$  retiene su integridad estructural a pH fisiológico y su voltametría cíclica revela un proceso de reducción cuasi reversible de un electrón.<sup>[51]</sup>

En 2004 se reportó que la combinación de ligantes ditiocarbamatos con metales de transición dio lugar a la preparación de una serie de receptores acíclicos y macrocíclicos con el potencial de reconocer especies huésped aniónicas.<sup>[2]</sup> La incorporación de centros

foto-activos o redox (tales como  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]$  y ferroceno, ver sección 1.3) en ensamblajes unidos a ditiocarbamatos ha permitido la preparación de compuestos que producen respuestas espectrales y electroquímicas selectivas por la unión de huéspedes aniónicos específicos. La presencia del grupo bipyridilo rutenio(II) (Esquema 1.8) habilita la detección de huéspedes aniónicos, así como proporciona atracciones electrostáticas favorables.<sup>[25,55]</sup>



**Esquema 1.8.** Síntesis de macrociclos heterodinucleares ditiocarbamato bipyridil rutenio(II).

F. Carta *et al.*, en 2012, encontraron que algunos ditiocarbamatos  $\text{R}_1\text{R}_2\text{NCS}_2^-$  de  $\text{Na}^+$  o  $\text{Et}_3\text{HN}^+$ , donde  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = n\text{-Pr}, \text{Et}, \text{Me}$ , son fuertes inhibidores de la anhidrasa carbónica y muestran actividad anti-glaucoma en vivo, en este estudio se encontró que los ditiocarbamatos preparados a partir de aminas secundarias muestran una mayor actividad biológica que los fármacos tales como acetazolamida (AAZ) o diclorofenamida (DCP). Estos dos últimos fármacos muestran la misma acción a través de la administración sistémica, sin embargo, conducen a una amplia gama de efectos secundarios debido a la inhibición de la enzima a partir de otros órganos que el objetivo.<sup>[56]</sup>

Reportes recientes indican que los ligantes ditiocarbamatos con metales de transición se pueden emplear para la construcción de cavidades y cápsulas,<sup>[57]</sup> diversos tipos de polimerizaciones,<sup>[58-63]</sup> el análisis de luminiscencia,<sup>[64,65]</sup> el estudio en la liberación de CO de compuestos carbonilo de manganeso,<sup>[66]</sup> la preparación de nanopartículas,<sup>[67,68]</sup> el tratamiento de aguas residuales<sup>[69]</sup> y la construcción de ensamblajes multifuncionalizados multimetálicos con metales de transición y de transición interna,<sup>[70]</sup> este último con aplicaciones potenciales en resonancia magnética nuclear de imágenes.

### 1.3 Complejos de metales de transición con ligantes ditiocarbamatos que contienen ferrocenilo

Las aplicaciones potenciales y establecidas de los complejos con ligantes ditiocarbamatos con diversos metales de transición, aunque son bastas, no están totalmente desarrolladas. El estudio de la síntesis, propiedades y aplicaciones de los ditiocarbamatos con sustituyentes organometálicos es un campo relativamente inexplorado, aunque en los últimos años existe un interés creciente en los ditiocarbamatos organometálicos debido a la riqueza estructural y aplicaciones potenciales que poseen. A continuación se muestran algunas publicaciones recientes relacionadas con este tipo de compuestos:

S.-W. Lai *et al.*, en 2001, reportan cajas moleculares macrocíclicas ditiocarbamato poliferrocenilo de metales de transición obtenidas mediante la reacción de las aminas secundarias ferrocénlicas respectivas: *N,N'*-bis(ferrocenilmetil)-1,3-bis(aminometil)-benceno, 1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno y 1,1'-bis((ferrocenilmetil)aminometil)ferroceno con hidróxido de potasio, disulfuro de carbono y el correspondiente acetato de Zn, Cu y Ni *in situ* en altos rendimientos (52-82%) (Fig. 1.8).<sup>[6]</sup>

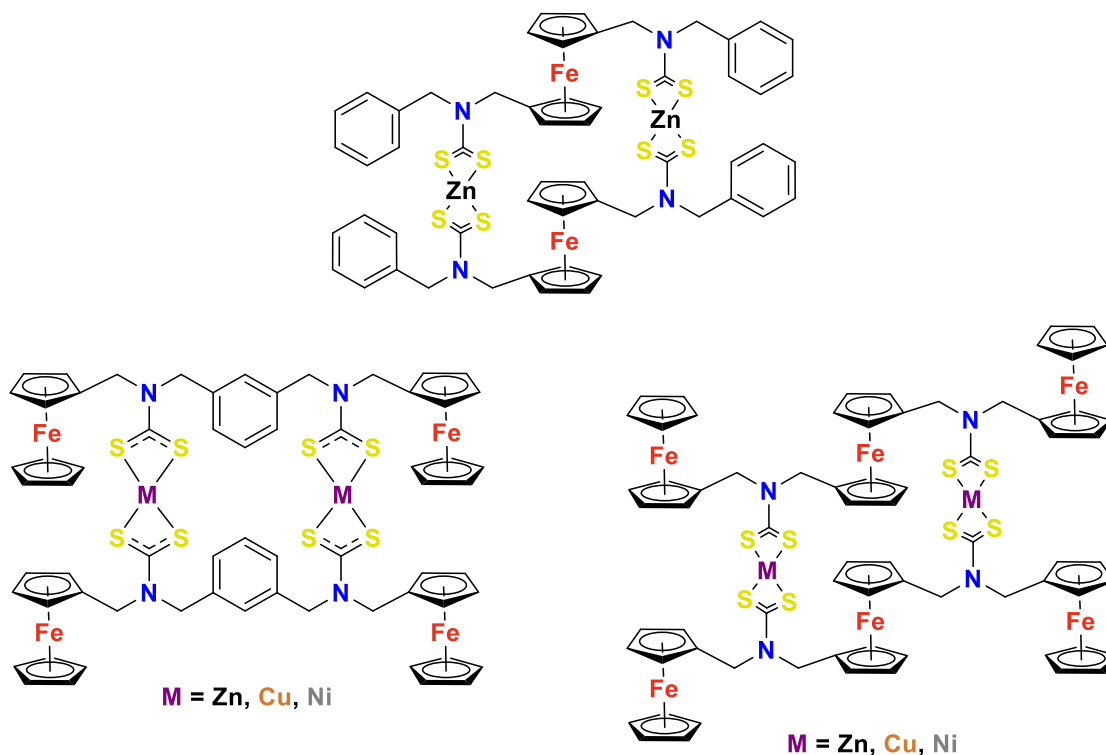
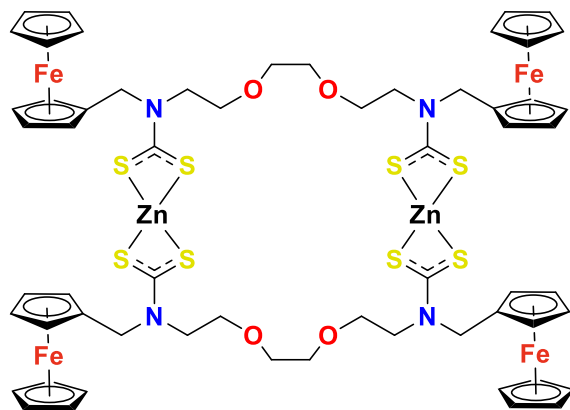
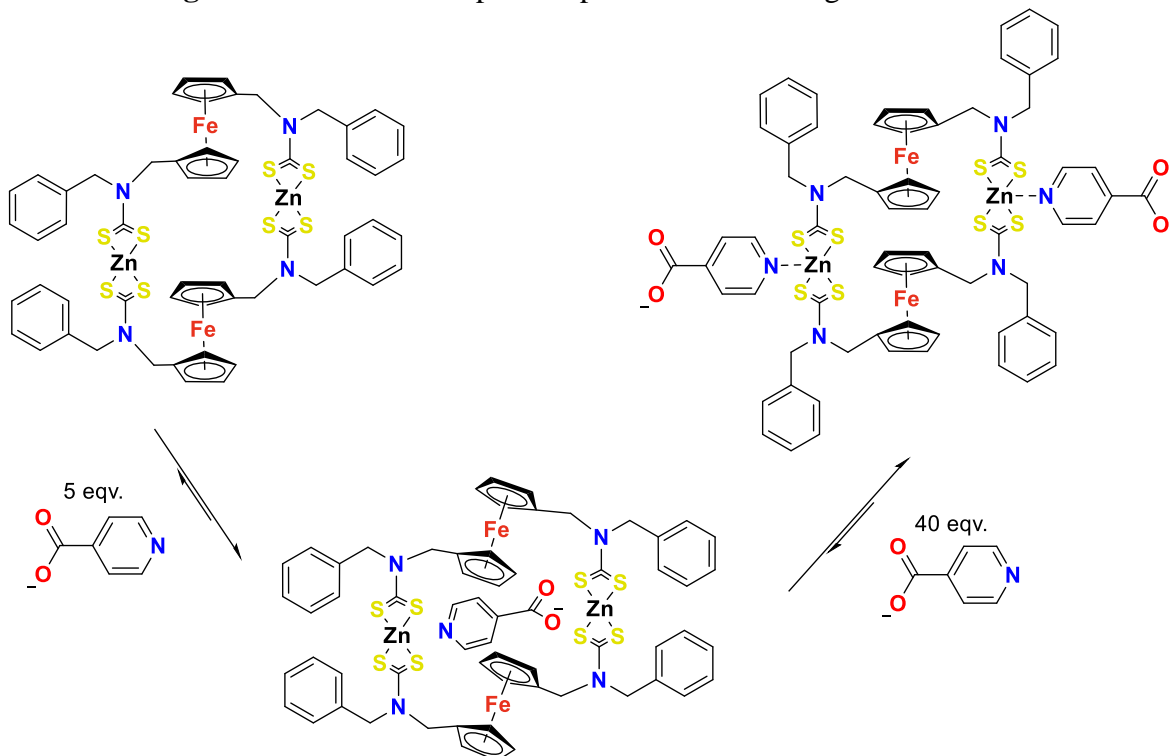


Figura 1.8. Estructuras reportadas por S.-W. Lai *et al.*, en 2001.

W. W. H. Wong *et al.*, en 2005, reportan la síntesis de diversos receptores ditópicos macrocíclicos ditiocarbamato poliferrocenilo de Zn(II) que contienen grupos ferrocenilo en el perímetro del macrociclo y/o como parte de la cavidad macrocíclica (Fig. 1.9).<sup>[71]</sup> Estos compuestos tienen la habilidad de sensar electroquímicamente especies aniónicas como, el benzoato, el isonicotinato y la 4-picolina (Esquema 1.9). La preparación de los receptores de Zn(II) reportados se realizó en un sólo paso (*one-pot*) usando la amina correspondiente, hidróxido de potasio, disulfuro de carbono, acetato de zinc y etanol como disolvente.

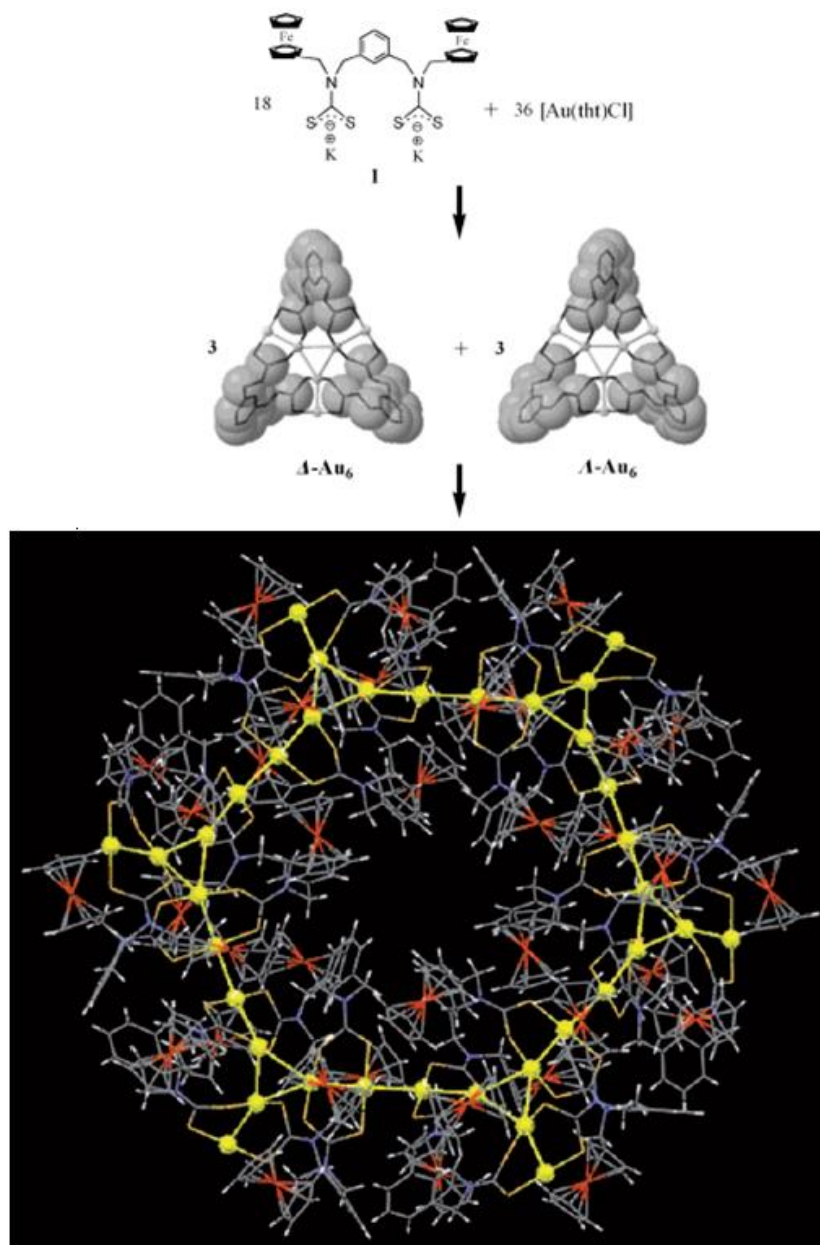


**Figura 1.9.** Estructura reportada por W. W. H. Wong *et al.* en 2005.



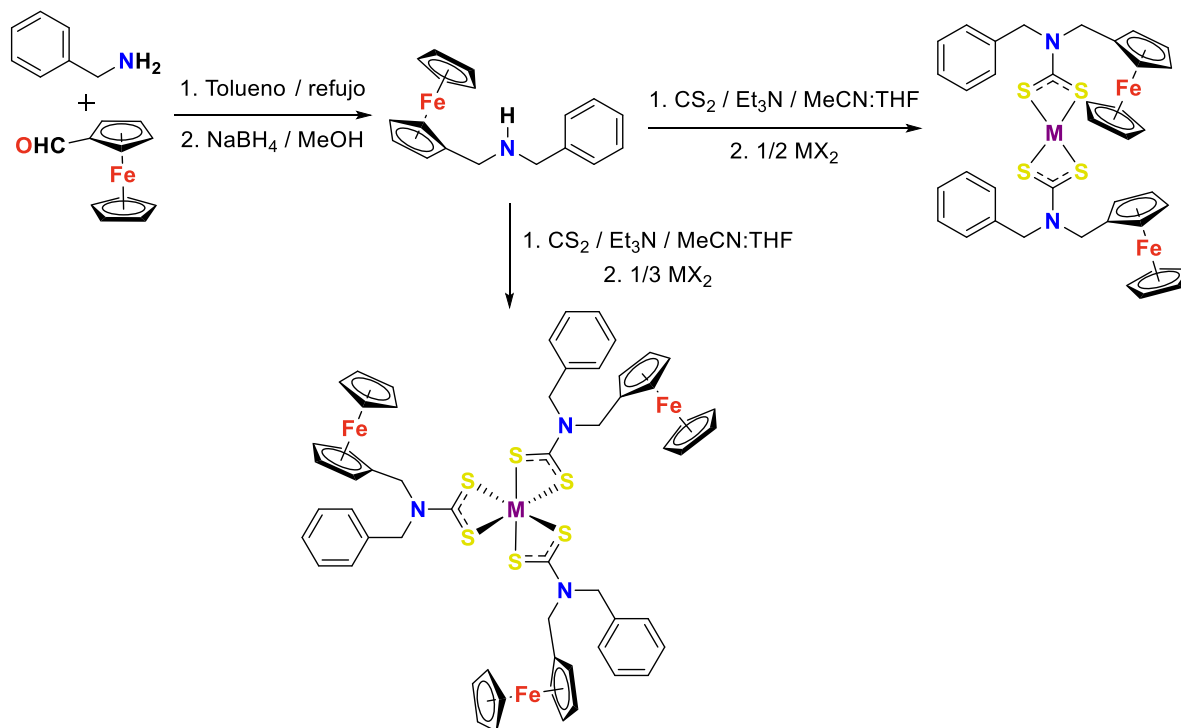
Esquema 1.9. Evolución por la adición del anión isonicotinato al compuesto  $Zn_2[(((C_6H_5)CH_2)NCS_2(CH_2(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)CH_2)NCS_2(CH_2(C_6H_5)))_2]$ .

Un trabajo prometedor para la química supramolecular y el desarrollo de materiales nanoestructurados es el publicado por S.-Y. Yu *et al.*, en 2008, quienes reportan una molécula tipo corona con 36 átomos de Au construida por auto-ensamble a partir de cúmulos conteniendo unidades  $\text{Au}_6^{[72]}$  (Esquema 1.10) en etanol a T. A. Cabe señalar que el ditiocarbamato es obtenido *in situ* a partir de la sal hidrociorada de la amina correspondiente, hidróxido de potasio y disulfuro de carbono, en etanol.



**Esquema 1.10.** Proceso de auto-ensamble que conduce al cúmulo de  $\text{Au}_{36}$ .

Recientemente, A. Kumar *et al.*, en 2010, reportan que complejos plano cuadrado con el ligante *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato tienen el potencial de convertirse en fotosensibilizadores eficaces para su uso en celdas solares sensibilizadas con colorantes, estos ditiocarbamatos fueron obtenidos también *in situ* (Esquema 1.11).<sup>[7]</sup>

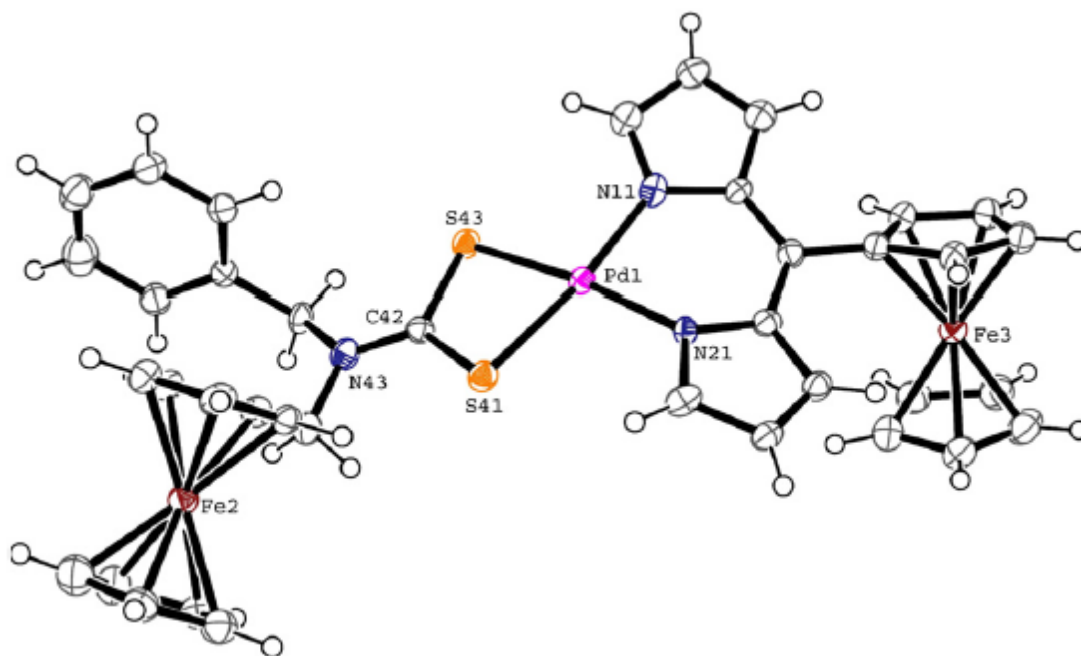


**Esquema 1.11.** Síntesis de complejos ditiocarbamato derivados del ferroceno, M = Ni(II), Cu(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II), Pt(II), Pb(II), Co(III) y UO<sub>2</sub>, X = CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>; para Pd y Pt K<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub>.

En el mismo año, N. Singh *et al.* reportan la preparación de ditiocarbamatos ferrocenílicos fenilmercurio(II).<sup>[73]</sup> Los compuestos PhHgS<sub>2</sub>CN(CH<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>))(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), PhHgS<sub>2</sub>CN(CH<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>))(*n*-Bu) y [PhHgS<sub>2</sub>CN(CH<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>))]<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>) exhiben propiedades fotoluminiscentes tras la excitación en 433, 449 y 452 nm, respectivamente.

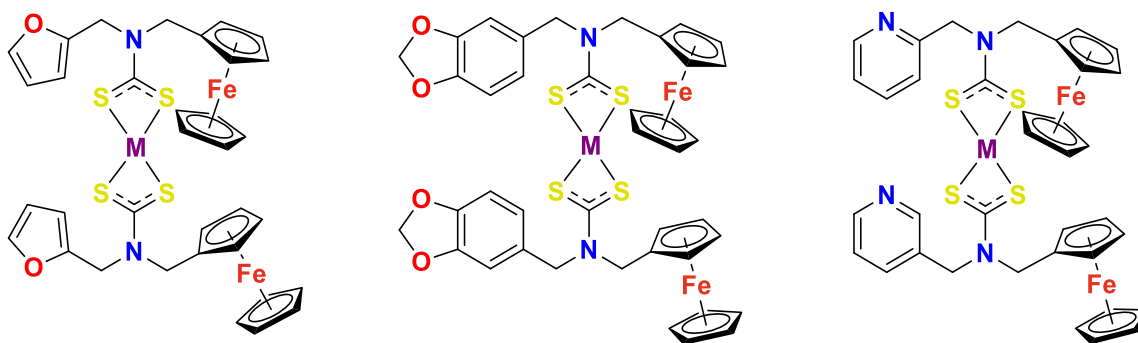
Tres años más tarde, en 2013, el mismo grupo de investigación reporta la síntesis, estructuras cristalinas y las propiedades fotoluminiscentes de complejos heterolépticos de Ni(II) y Pd(II) con ligantes ditiocarbamatos y dipirrometano funcionalizados con ferrocenilo, [Ni(Fcdpm)((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)NCS<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)))]

[Pd(Fcdpm)((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)NCS<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)))] (Fcdpm = (Z)-5-(2H-pirrol-2-ilideno)ferrocenil-2H-pirrol) e indican que el compuesto [Pd(Fcdpm)((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)NCS<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)))] (Fig. 1.10) presenta emisión luminiscente en disolución tras una excitación en 300 nm.<sup>[74]</sup>



**Figura 1.10.** Estructura de difracción de rayos-X del compuesto [Pd(Fcdpm)((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)NCS<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)))].

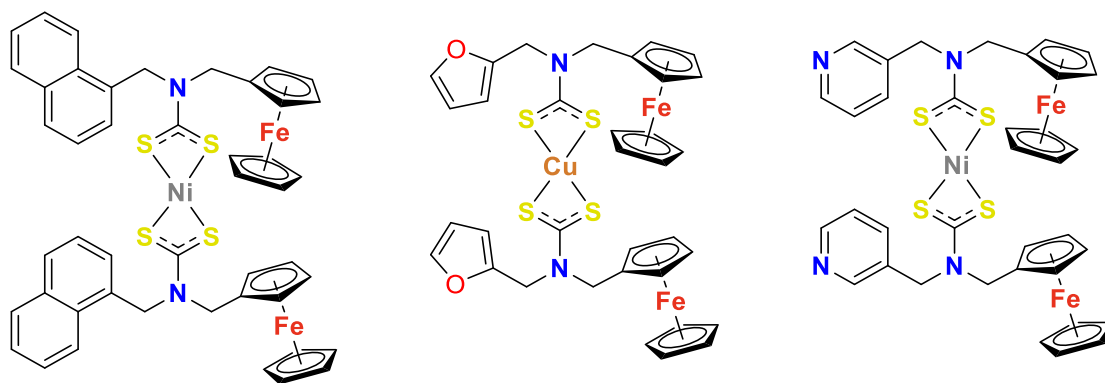
Otra vez el mismo grupo, en 2014, reporta los compuestos [M((η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>] (M = Cu(II), Ni(II); dtc = furan-2-ilmetilditiocarbamato, benzo[d][1,3]dioxol-5-ilmetilditiocarbamato, piridin-2-ilmetilditiocarbamato), (Fig. 1.11), estos compuestos fueron probados como sensibilizadores en celdas solares de TiO<sub>2</sub> sensibilizadas con colorante para la conversión de luz solar a energía eléctrica; tomando ventaja de su cuasi-reversible comportamiento redox, sus características de absorción electrónica en la región visible y la presencia de grupos heteroaromáticos en los ligantes.<sup>[75]</sup>



**Figura 1.11.** Compuestos reportados por V. Singh *et al.*, en 2014, M = Ni, Cu.

En junio de 2015, R. Chauhan *et al.* reportan la síntesis *in situ* de los compuestos  $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)))_3]$  y  $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)))_3]$ , los cuales fueron empleados como fotosensibilizadores en celdas solares sensibilizadas con colorantes basadas en  $\text{TiO}_2$ .<sup>[76]</sup> En este trabajo los autores concluyen que el actual diseño de complejos es prometedor, y una mayor optimización estructural mejorará las propiedades fotovoltaicas.

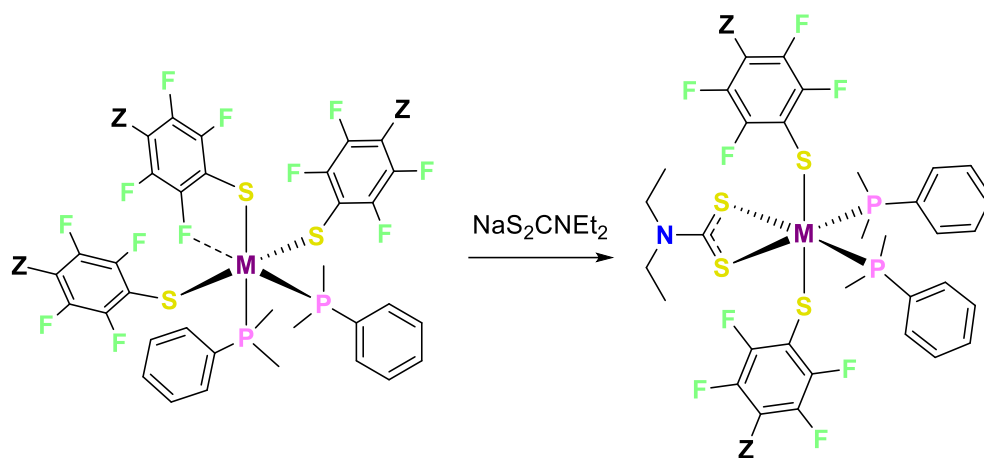
Finalmente, en mayo de 2015, S. K. Verma y V. K. Singh reportan los compuestos  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{S,S-S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{R})\text{CH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}_3]$  (R = 1-naftil, 3-piridil, 2-furil) y  $[\text{M}\{\kappa^2\text{S,S-S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{R})\text{CH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2]$  (R = 1-naftil, M = Ni(II), Cu(II), Zn(II); R = 2-furil, M = Ni(II), Cu(II) y R = 3-piridil, M = Ni(II)); mediante una reacción en un solo recipiente (*one-pot*) de la amina correspondiente, disulfuro de carbono y el acetato metálico respectivo en trietilamina a temperatura ambiente.<sup>[77]</sup> Los compuestos  $[\text{Ni}\{\kappa^2\text{S,S-S}_2\text{CN}(\text{CH}_2(1\text{-naftil}))(\text{CH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))\}_2]$  y  $[\text{Cu}\{\kappa^2\text{S,S-S}_2\text{CN}(\text{CH}_2(2\text{-furil}))(\text{CH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))\}_2]$  tienen una mejor actividad antibacterial contra *S. aureus* que el *Ciprofloxacina*, mientras que el compuesto  $[\text{Ni}\{\kappa^2\text{S,S-S}_2\text{CN}(\text{CH}_2(3\text{-piridil}))(\text{CH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))\}_2]$  puede ser tan buen agente antifúngico como *Flucanazole* contra *C. albicans* (Fig 1.12).



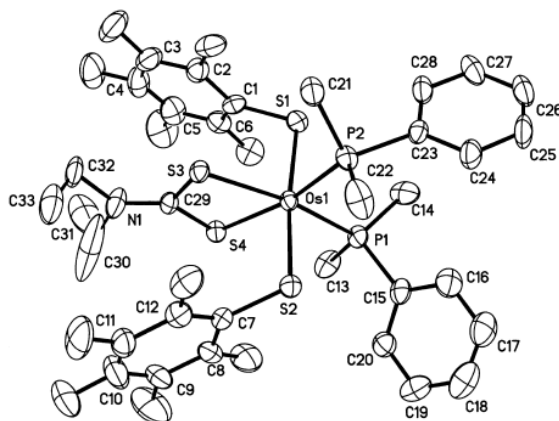
**Figura 1.12.** Compuestos con actividad antibacteriana y antifúngica reportados por S. K. Verma y V. K. Singh en mayo de 2015.

## 1.4 Complejos fluoroazufrados de osmio con ligandos ditiocarbamato

En 2001, M. Arroyo *et al.* reportaron los complejos  $[M(SC_6F_4Z-4)_2(PPhMe_2)_2(S_2CNEt_2)]$  ( $M = Ru, Os$ ;  $Z = F, H$ ), preparados por la adición de  $NaS_2CNEt_2$  al compuesto pentacoordinado  $[M(SC_6F_4Z-4)_3(PPhMe_2)_2]$  (Esquema 1.12).<sup>[78]</sup> Todos los productos son paramagnéticos y la estructura cristalina de rayos-X de  $[Os(SC_6F_5)_2(PPhMe_2)_2(S_2CNEt_2)]$  revela que los tiolatos fluorados adoptan una disposición relativa *trans* (Fig. 1.13).



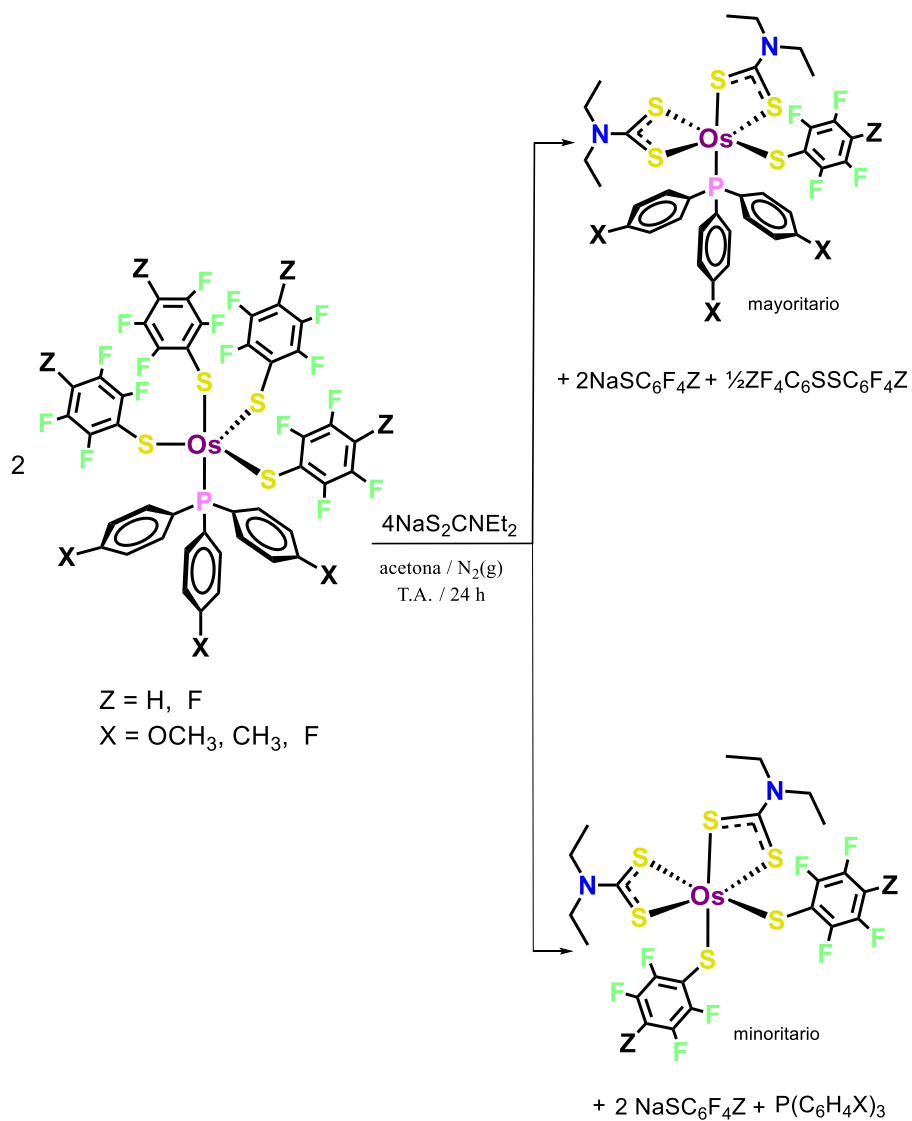
**Esquema 1.12.** Síntesis de los compuestos  $[M(SC_6F_4Z-4)_2(PPhMe_2)_2(S_2CNEt_2)]$  ( $M = Ru, Os$ ;  $Z = F, H$ ).



**Figura 1.13.** Estructura molecular del compuesto  $[Os(SC_6F_5)_2(PPhMe_2)_2(S_2CNEt_2)]$

En 2013, B. Anzaldo<sup>[8]</sup> reporta en su tesis de maestría el estudio de reactividad de los compuestos de Os(IV)  $[Os(SC_6F_4Z)_4(P(C_6H_4X))]$  ( $X = OCH_3, CH_3, F$ ;  $Z = H, F$ ) frente a

NaS<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub> en acetona, obteniendo como productos mayoritarios los compuestos de Os(III) [Os(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Z)(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X)-4)] y los de Os(IV), [Os(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Z)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], como productos minoritarios (Esquema 1.13). Mediante estudios de difracción de rayos-X de monocristal quedó establecido inequívocamente que en la formación de los compuestos [Os(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Z)(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X)-4)] ocurrió la sustitución de tres grupos <sup>-</sup>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> por dos ligantes *N,N*-dietilditiocarbamato, con cambio en el estado de oxidación de osmio(IV) a osmio(III), mientras el estado de oxidación se mantiene en osmio(IV) en la formación de los compuestos [Os(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Z)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], en donde dos tiolatos y la fosfina salen de la esfera de coordinación e ingresan dos ligantes ditiocarbamato.



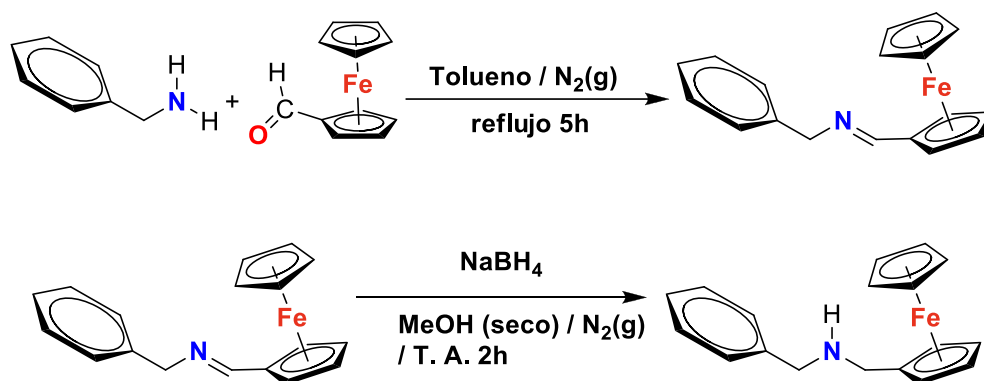
**Esquema 1.13.** Reacción entre [Os(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Z)<sub>4</sub>(P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X))<sub>3</sub>] y NaS<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub> (esquema proporcionado por B. Anzaldo).

## **Capítulo 2**

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 2.1 Obtención y aislamiento del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ (**1**)

La *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina fue sintetizada siguiendo la metodología reportada<sup>[7]</sup> por la condensación del ferrocencarboxaldehído y la bencilamina para generar la imina correspondiente, que posteriormente fue reducida empleando borohidruro de sodio (Esquema 2.1.).



**Esquema 2.1.** Obtención de la *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (**1**).

La reducción de la imina fue monitoreada mediante cromatografía en capa fina de gel de sílice como fase estacionaria y una mezcla de hexano:diclorometano (1:4) como eluyente. La *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (**1**) fue aislada primero llevando a sequedad la mezcla de reacción obtenida, después agregando diclorometano lo que provocó la formación de un precipitado blanco, el precipitado blanco se filtró empleando papel filtro y cánula. El filtrado fue una disolución naranja que se filtró sobre Celita en un sistema abierto al aire, la disolución naranja obtenida se lavó con agua destilada, la fase acuosa se desechó, la disolución naranja se secó con sulfato de sodio, se filtró y se removió el disolvente por medio de vacío obteniéndose un aceite naranja, el cual se redisolvió en hexano, se removió el disolvente por medio de vacío quedando un líquido viscoso amarillento y después de 24 h se formaron cristales naranjas de **1**.

El compuesto **1** se identificó mediante determinación del punto de fusión, espectroscopía IR, espectrometría de masas EI, espectroscopías de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y adicionalmente, dado que la estructura cristalina de este compuesto aún no ha sido

reportada y obtuvimos cristales adecuados, también se llevó a cabo el estudio estructural por difracción de rayos-X de monocristal.

El punto de fusión determinado para el compuesto **1** es de 37-40 °C, adicionalmente se determinó la solubilidad a T. A. del compuesto en diversos disolventes, los resultados se muestran en la tabla 4.1 en la parte experimental.

### 2.1.1 Espectroscopía IR de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ (**1**)

El espectro IR de la *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (**1**), obtenido de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  en pastillas de KBr (Fig. 2.1.), muestra una absorción con  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3312 con intensidad media, atribuida a la vibración del enlace N-H; también muestra absorciones con  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) de mediana intensidad en 3080, 3024, 2911, 2858 y 2820, atribuidas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H; además hay absorciones de intensidad fuerte en 1493,1439, atribuidas a vibraciones de flexión de los enlaces C-H; en 1329, 1233, 1101, 802 atribuidas a diversas vibraciones de los enlaces C-H y C-C presentes en la molécula.

### 2.1.2 Espectrometría de masas EI de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ (**1**)

El espectro de masas de esta amina (Fig. 2.2) presenta la señal del ion molecular  $[\text{M}]^+$  con intensidad del 100% en  $m/z = 305$ , la distribución isotópica de esta señal corresponde a la calculada para este ion empleando el programa Universal Mass Calculator, versión 3.7.0.0. El espectro también presenta picos en  $m/z = 212$ , 200 y 121, con intensidades de 75%, 60% y 55%, asignados a los fragmentos  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-2\text{H}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}]^+$  y  $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Fe}+\text{H}]^+$ , respectivamente.

### 2.1.3 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ (**1**)

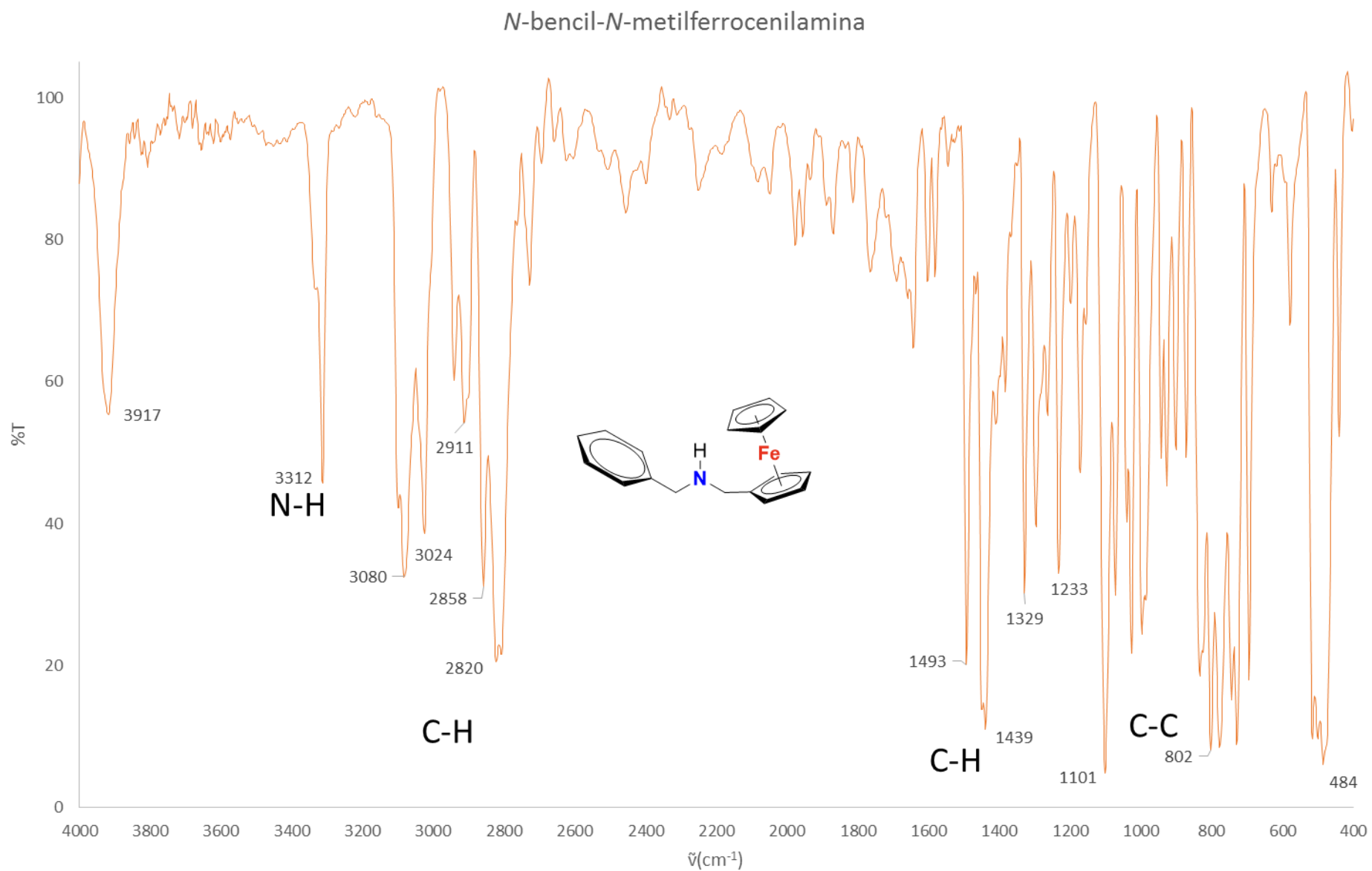
El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (**1**) se obtuvo en un equipo de 500 MHz en  $\text{CDCl}_3$ , empleando TMS como referencia interna. El espectro muestra las siguientes señales con  $\delta$  (ppm) (multiplicidad: s = singulete, pt = pseudotriplete, m = multiplete, sa = singulete ancho): en 7.33(m) asignado a los protones

*orto* y *meta*; en 7.25(m) con integral de 1 asignado a los protones *para*; en 4.19(pt) con integral cercana a 2 asignado a los protones 10 y 13 del ciclopentadienilo sustituido; en 4.11(pt), parcialmente traslapado con 4.10(s), que juntos presenta una integral cercana a 7 y que se asignan a los protones 11 y 12 y a los protones 14 a 18 del ciclopentadienilo sustituido y del ciclopentadienilo sin sustituir del ferrocenilo, respectivamente; en 3.82(s) con integral de 2 asignado a los protones metilénicos 1; en 3.52(s) con integral de 2 que se asigna a los protones metilénicos 2 y en 1.57(sa) con integral cercana a 1 que puede ser originado por agua y por el protón amínico (figura 2.3).

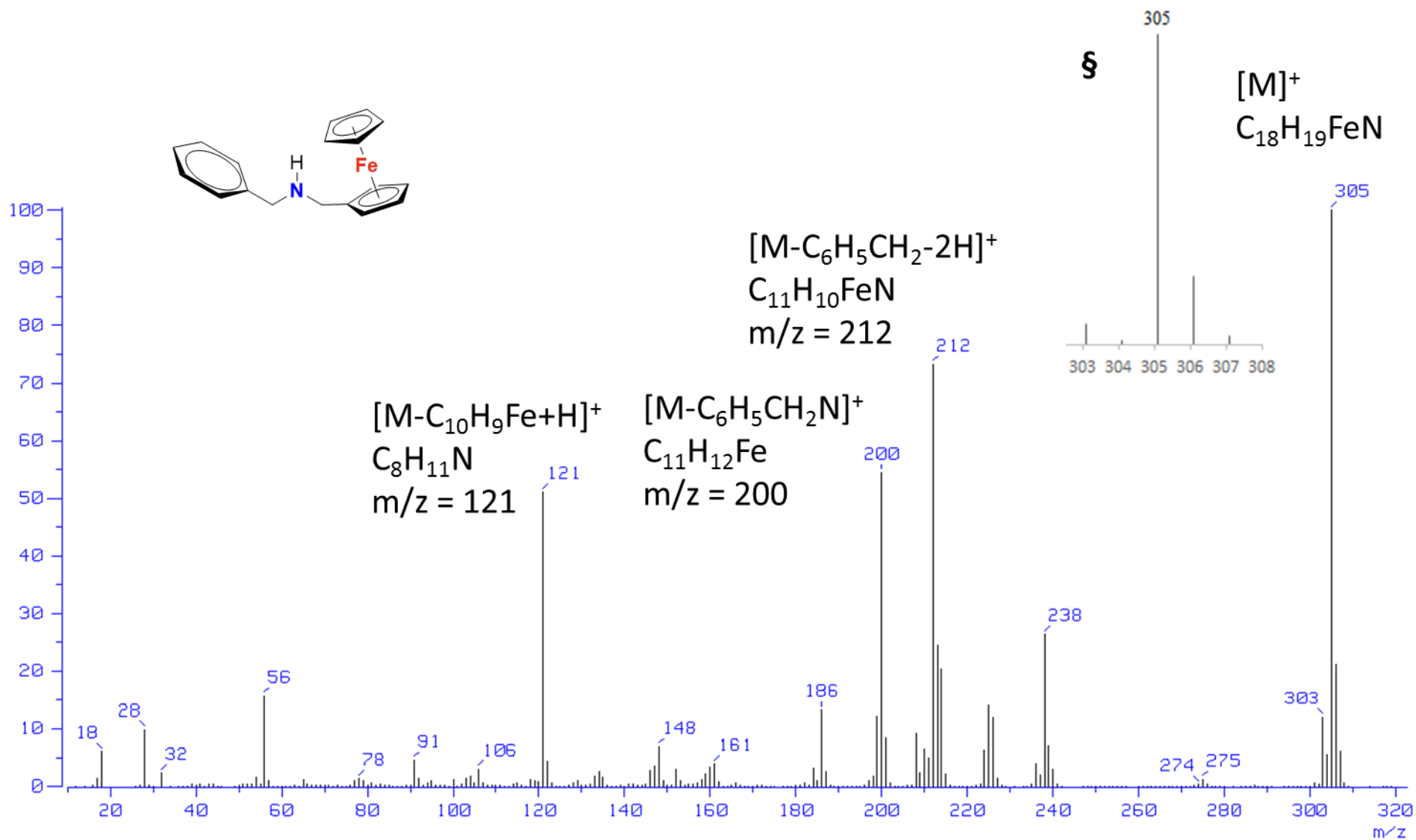
En 2003, I. M. Al-Najjar *et al.*<sup>[79]</sup> estudiando los compuestos del tipo *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-eteno)(*N*-ferrocenilmetil)amina] en donde (*N*-ferrocenilmetil)amina = [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NHR)], R = (Me, Pr<sup>*i*</sup>, Bu<sup>*s*</sup>, Bu<sup>*t*</sup>, CH<sub>2</sub>Ph, (*p*-OCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (*o*-OCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (*p*-CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (*o*-CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (*m*-CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) asignaron los desplazamientos químicos (ppm) de la *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina libre en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H, obtenido en un espectrómetro de 400 MHz en CDCl<sub>3</sub> y con referencia a los protones residuales del disolvente deuterado, de la siguiente forma: (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) 4.09(singulete); (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) 4.19(triplete), 4.09(triplete); (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>) 3.81(singulete); (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-) 3.52(singulete); (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) 7.20-7.40(multiplete); (NH) 4.33(singulete).

Posteriormente, en 2006, H.-X. Wang *et al.*<sup>[80]</sup> sintetizaron y caracterizaron compuestos del tipo [{(*N*-metil-*N*-bencil)amino}metil]-ferrocenos y sus complejos ciclopaladados, los autores asignaron los desplazamientos químicos (ppm) de la *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H a 400 MHz en CDCl<sub>3</sub> y con referencia interna a TMS de la siguiente forma: 1.85(singulete, 1H, NH), 3.53(singulete, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 3.82(singulete, 2H, PhCH<sub>2</sub>), 4.10(singulete, 5H, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.11(doblete, 2H), 4.20(triplete, 2H), 7.33(multiplete, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

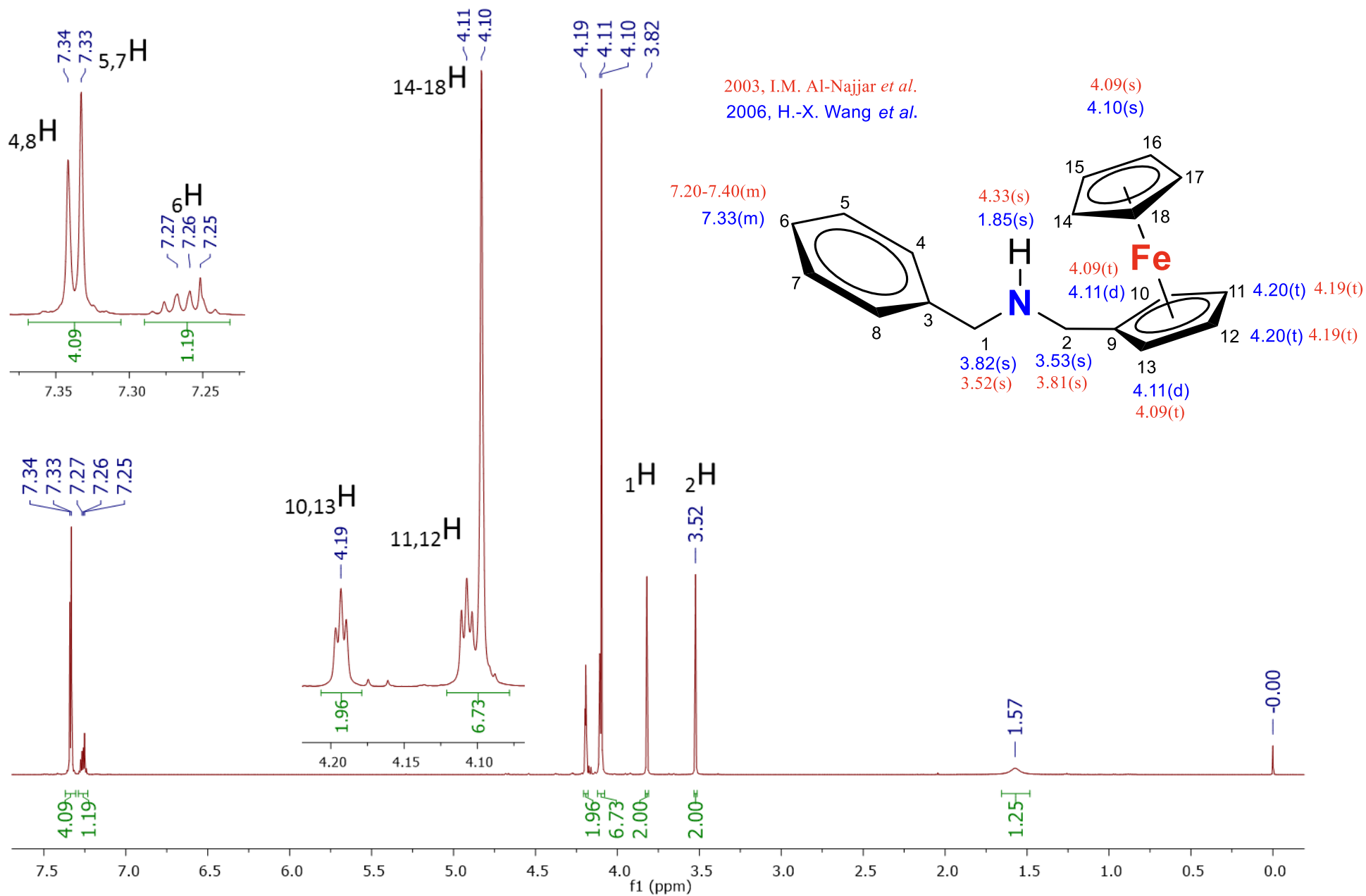
Comparando los valores previamente asignados en las referencias citadas, se observan diferencias importantes en las asignaciones del protón amínico y en los protones metilénicos. La asignación propuesta en el presente trabajo de tesis se apoya en la información obtenida de los espectros de RMN HSQC y HMBC (ambos <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C) y es similar a la asignación realizada en 2006 excepto por la señal del protón amínico que no es claramente observada en nuestro espectro, a menos que efectivamente sea la señal ancha que prácticamente coincide con la del agua residual en 1.57 ppm.



**Figura 2.1.** Espectro de IR de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  en pastilla de KBr del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (**1**).



**Figura 2.2.** Espectro de masas EI del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (1) § = distribución isotópica calculada del ion  $[M]^+$ .



**Figura 2.3.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, T.A.) del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (1).

#### 2.1.4 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ (**1**)

En este trabajo se obtuvo el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de la *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (**1**) a frecuencia de 126 MHz en  $\text{CDCl}_3$  con TMS como referencia interna. El espectro obtenido y las asignaciones correspondientes de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se muestran en la figura 2.4. El espectro presenta las siguientes señales con  $\delta$  (ppm): en 140.34 la señal correspondiente al carbono cuaternario 3; en 128.40, 128.08 y 126.90 las señales de los carbonos (5, 7) *meta*, (4,8) *orto* y (6) *para*, respectivamente; en 86.87 la señal correspondiente al carbono cuaternario 9; en 68.37 la señal correspondiente con los carbonos 14-18; en 68.32 la señal correspondiente a los carbonos 10 y 13; en 67.72 la señal correspondiente a los carbonos 11 y 12; en 53.32 y 48.17 las señales correspondientes a los metilenos 1 y 2, respectivamente.

En el año 2003, I.M. Al-Najjar *et al.*, estudiando los mismos compuestos del tipo *trans*- $[\text{PtCl}_2(\eta^2\text{-eteno})(N\text{-ferrocenilmetil)amina}]$  citados en la sección anterior, asignaron también los desplazamientos químicos (ppm) del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de la *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina a 100.574 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 22 °C y con referencia a la resonancia de carbono del disolvente deuterado, de la siguiente forma: ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) 68.30; ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$ ) 86.86 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 68.18, 67.60; ( $\text{CpCH}_2$ ) 53.31; ( $\text{PhCH}_2\text{-}$ ) 48.15; ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ) 140.30, 128.26, 128.00, 126.80.<sup>[79]</sup>

La asignación propuesta en el presente trabajo de tesis se apoya en la información obtenida de los espectros de RMN HSQC y HMBC ambos ( $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ ).

#### 2.1.5 Espectroscopía de RMN HSQC ( $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ ) de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ (**1**)

La figura 2.5 muestra el espectro de RMN HSQC ( $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ ) adquirido a T.A. de la *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (**1**). Como es sabido, este espectro muestra los acoplamiento  $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$  a un enlace y por tanto, el hecho de que en este espectro no existe correlación de las señales de  $^{13}\text{C}$  en  $\delta$  (ppm) 140.34 y 86.87 indica que estas señales corresponden a los núcleos de carbono 3 y 9. En el espectro también se puede apreciar que

sí existen las siguientes correlaciones  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ : entre la señal de protón en 3.52 ppm y la señal de carbono en 48.17 ppm (líneas azules); correlación entre la señal de protón en 3.82 ppm y la señal de carbón en 53.32 ppm (líneas moradas), estas señales han sido asignadas a los metilenos. La expansión (A) muestra las correlaciones en el fenilo y la (B) en los ciclopentadienilos.

### 2.1.6 Espectroscopía de RMN HMBC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ (**1**)

La figura 2.6 muestra el espectro de RMN HMBC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) adquirido a T. A., de la *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (**1**), con este experimento se pueden observar las correlaciones  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  a dos y tres enlaces en la molécula.

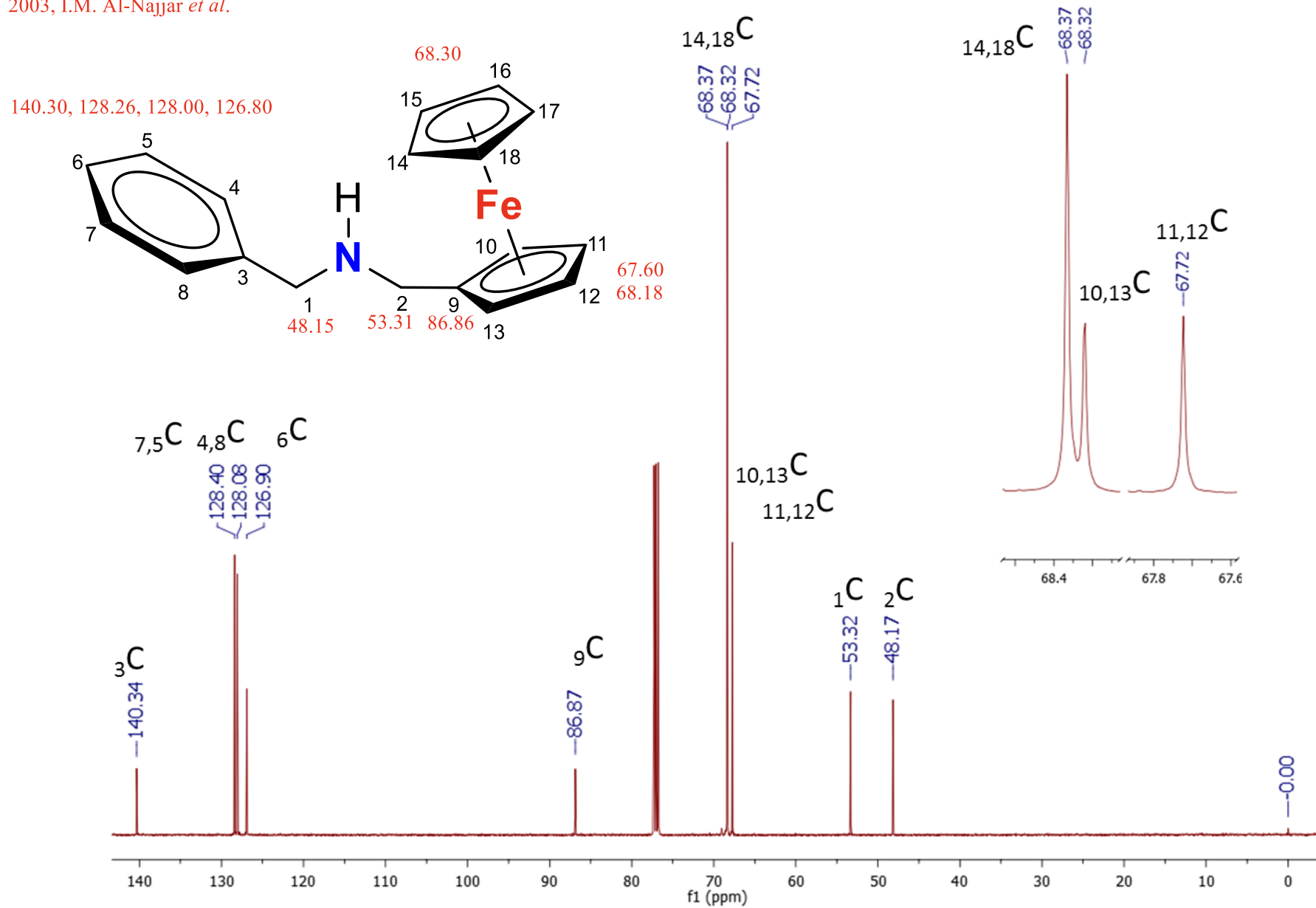
La señal en  $^1\text{H}$  con  $\delta(\text{ppm})$  3.52 correlaciona con la señal en  $^{13}\text{C}$  con  $\delta(\text{ppm})$  53.32, indicando la correlación a tres enlaces de los protones 2 con el núcleo de carbono 1; la correlación entre la señal en  $^1\text{H}$  con  $\delta(\text{ppm})$  3.52 y la señal en  $^{13}\text{C}$  con  $\delta(\text{ppm})$  68.32, sugiere la correlación a tres enlaces de los protones 2 con los núcleos de carbono 10 y 13; la correlación entre la señal en  $^1\text{H}$  con  $\delta(\text{ppm})$  3.52 y la señal en  $^{13}\text{C}$  con  $\delta(\text{ppm})$  86.87, sugiere la correlación a tres enlaces de los protones 2 con el núcleo de carbono 9 (líneas verdes). Es significativo el hecho de que la señal de  $^2\text{H}$  (3.52) sí correlaciona con la de  $^9\text{C}$  y no con  $^3\text{C}$ , y así todo esto indica que las señales en  $^1\text{H}$  con  $\delta(\text{ppm})$  3.52 y en  $^{13}\text{C}$  con  $\delta(\text{ppm})$  48.17 son originadas por los núcleos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del metileno unido al sustituyente ferrocénico, en contraste con las asignaciones de los metilenos hechas por I.M. Al-Najjar *et al.*, en 2003.<sup>[79]</sup>

La señal de  $^1\text{H}$  en  $\delta(\text{ppm})$  3.82 correlaciona con la señal en  $^{13}\text{C}$  en  $\delta(\text{ppm})$  48.17, indicando la correlación a tres enlaces de los protones 1 con el núcleo de carbono 2; la correlación entre la señal de  $^1\text{H}$  con  $\delta(\text{ppm})$  3.82 y la señal de  $^{13}\text{C}$  con  $\delta(\text{ppm})$  128.08, sugiere la correlación a tres enlaces de los protones 1 con los núcleos de carbono 4 y 8; la correlación entre la señal en  $^1\text{H}$  con  $\delta(\text{ppm})$  3.82 y la señal en  $^{13}\text{C}$  con  $\delta(\text{ppm})$  140.34, sugiere la correlación a dos enlaces de los protones 1 con el núcleo de carbono 3 (líneas azules). Estas correlaciones indican que las señales de  $^1\text{H}$  con  $\delta(\text{ppm})$  3.82 y de  $^{13}\text{C}$  con  $\delta$

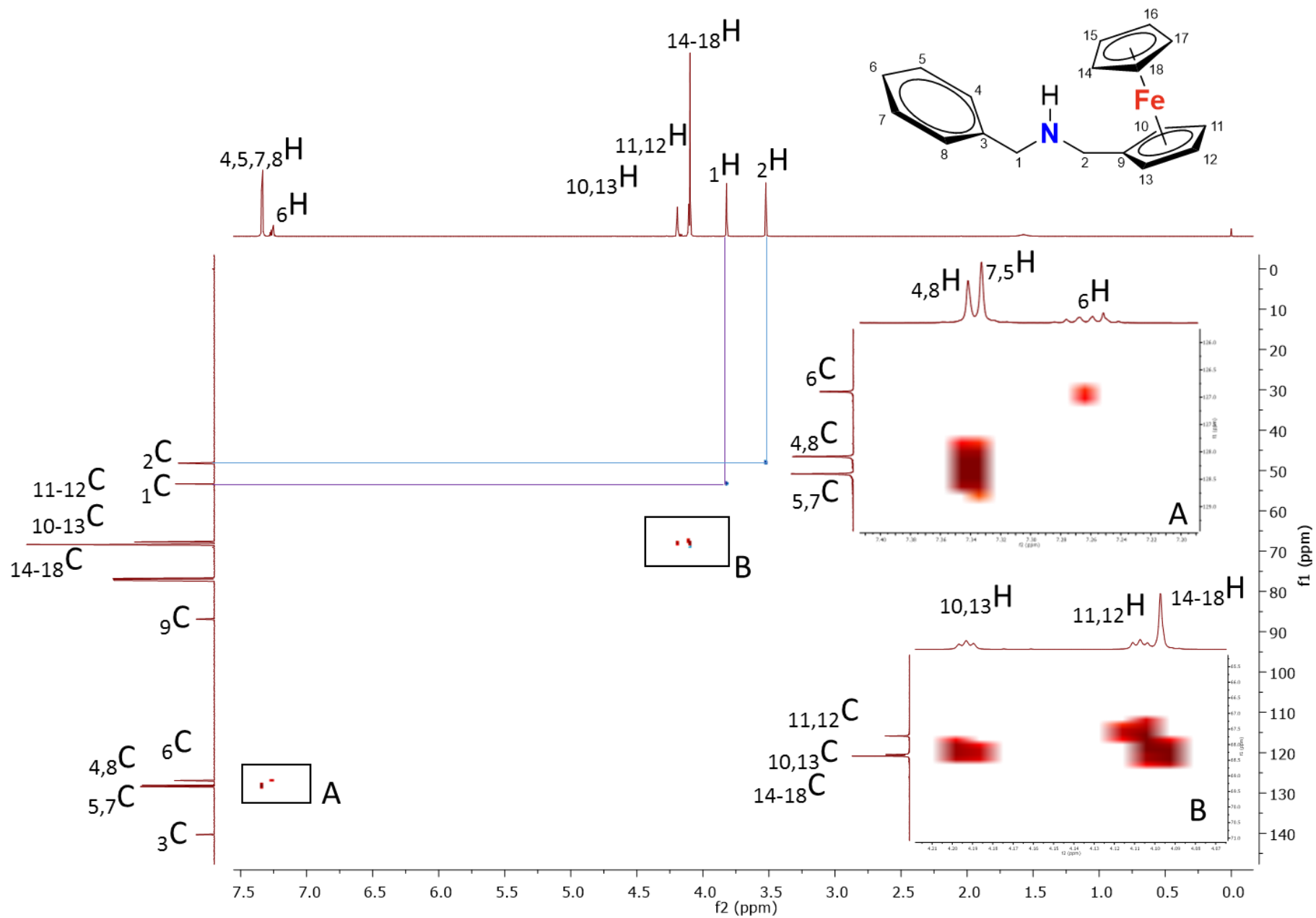
(ppm) 53.32 son originadas por los núcleos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del metileno unido al sustituyente fenilo.

En el espectro de  $^1\text{H}$  en la región de aromáticos, la correlación entre la señal en  $^1\text{H}$  con  $\delta(\text{ppm})$  7.33 con la señal en  $^{13}\text{C}$  con  $\delta(\text{ppm})$  53.32, indica la correlación a tres enlaces de los protones 4,8 con el núcleo de carbono 1, entre otras señales congruentes con la asignación realizada.

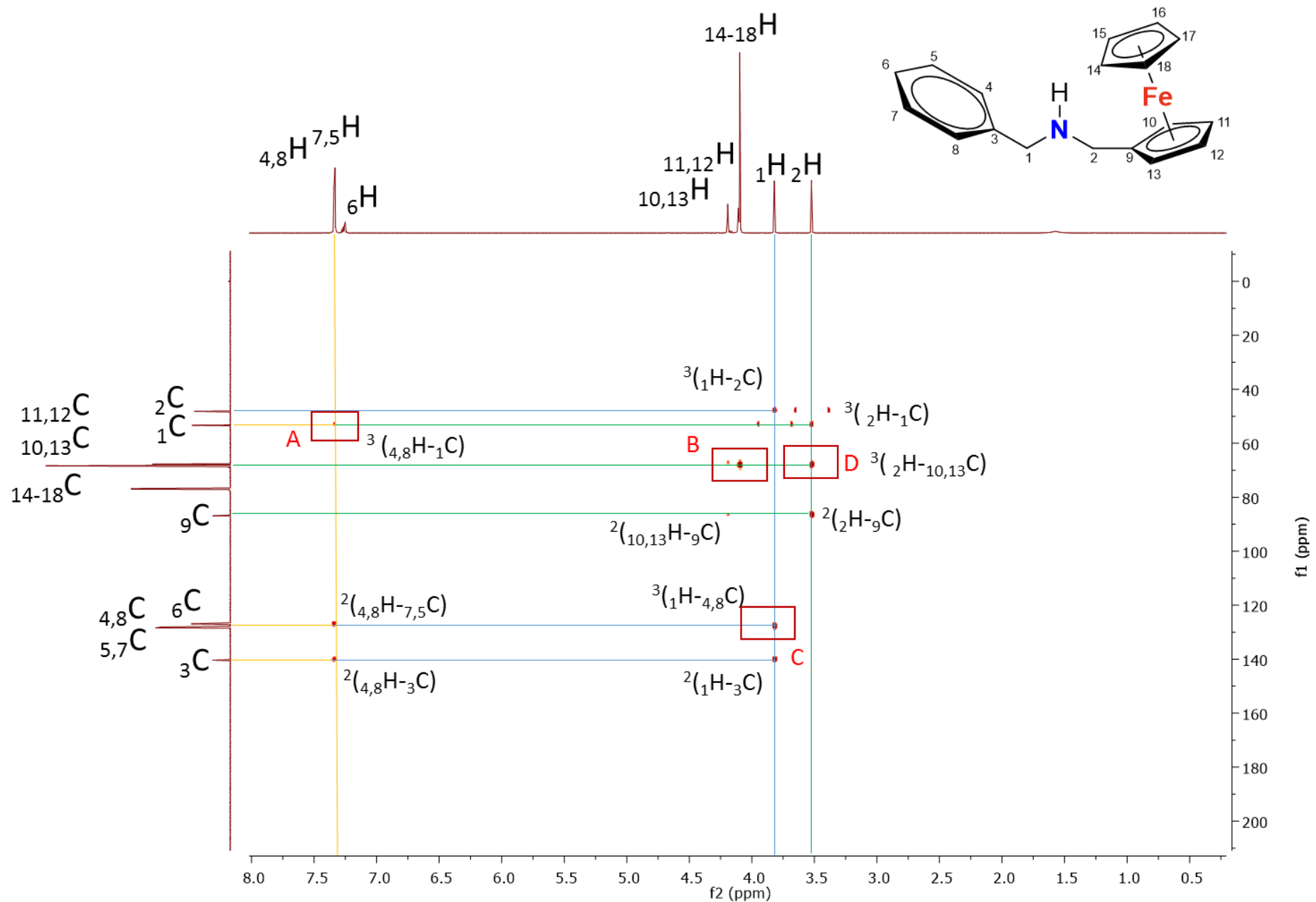
En la ampliación **A** se muestra la correlación a tres enlaces entre los protones *orto* (4 y 8) y el carbono 1; en la ampliación **B** se muestran las correlaciones de los ciclopentadienilos del ferroceno; en la ampliación **C** se muestra la correlación a tres enlaces de los protones 1 con los carbonos *orto* (4 y 8); en la ampliación **D** se muestra la correlación a tres enlaces de los protones 2 con los carbonos 10 y 13 del ciclopentadienilo. Las ampliaciones A-D se muestran en la (Fig. 2.7).



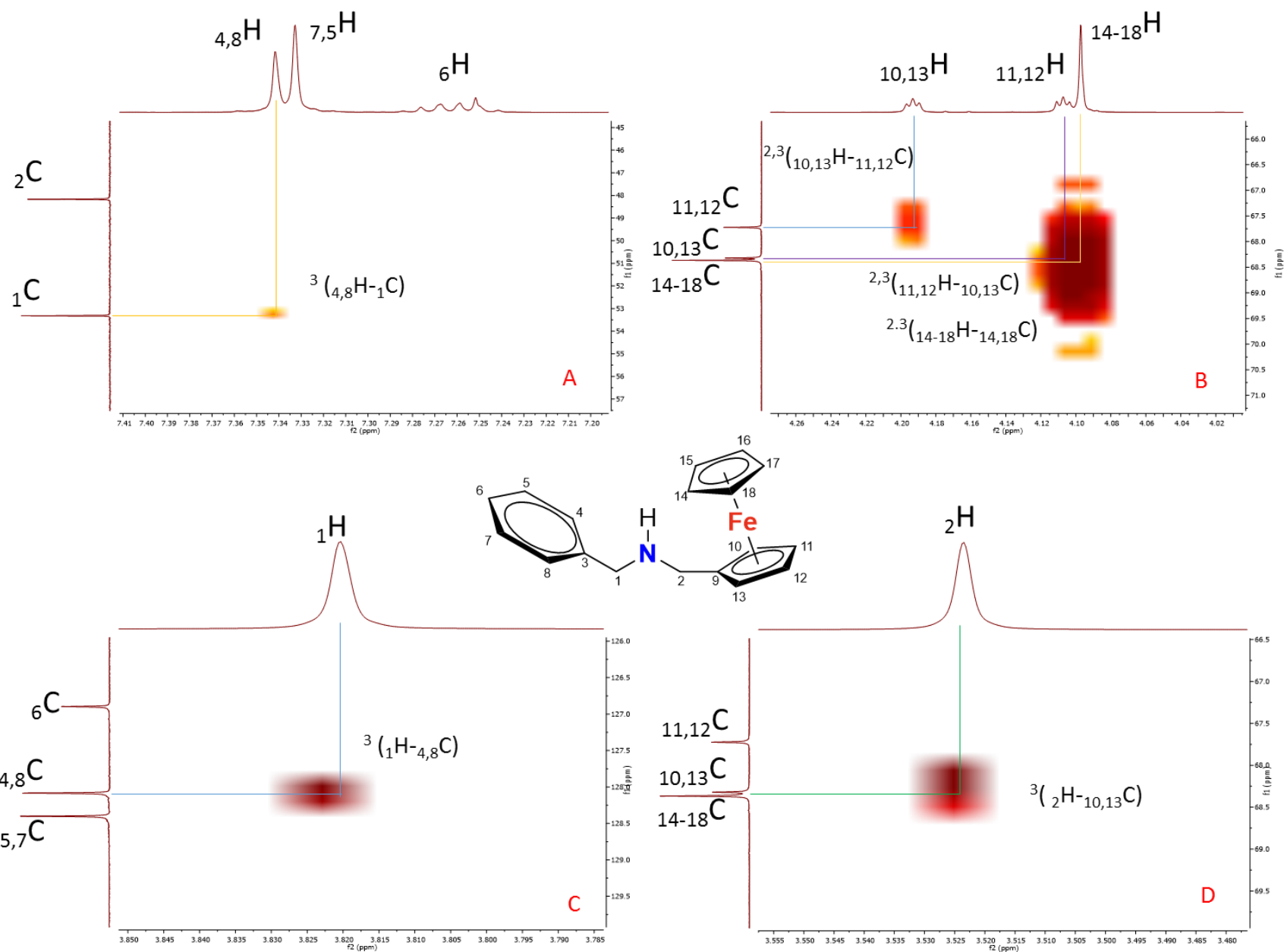
**Figura 2.4.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS, T. A.) del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (**1**).



**Figura 2.5** Espectro de RMN HSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, T.A.) del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (1).



**Figura 2.6.** Espectro de RMN HMBC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, T.A) del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (1).



**Figura 2.7.** Ampliaciones A-D del espectro de RMN HMBC ( $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ ) ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, T.A) del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (**1**).

### 2.1.7 Estudio de difracción de rayos-X de monocristal del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ (1)

El compuesto 1 cristalizó de un aceite naranja obtenido al final de la separación de la mezcla de reacción, después de la evaporación del disolvente de una disolución del compuesto en hexano. De este aceite se formaron cristales naranjas después de 24 h y ya que la estructura cristalina de este compuesto no ha sido reportada, llevamos a cabo este estudio. La estructura cristalina de monocristal de la *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (1) obtenida a una temperatura de 149 K (-124 °C) muestra un empaquetamiento de moléculas monoméricas en un sistema monoclinico en un grupo espacial P2<sub>1</sub>/c (Fig. 2.8. y 2.9). En la tabla 2.1 se muestran datos del cristal; la tabla 2.2 muestra algunas distancias de enlace seleccionadas y la tabla 2.3 algunos ángulos de enlace seleccionados.

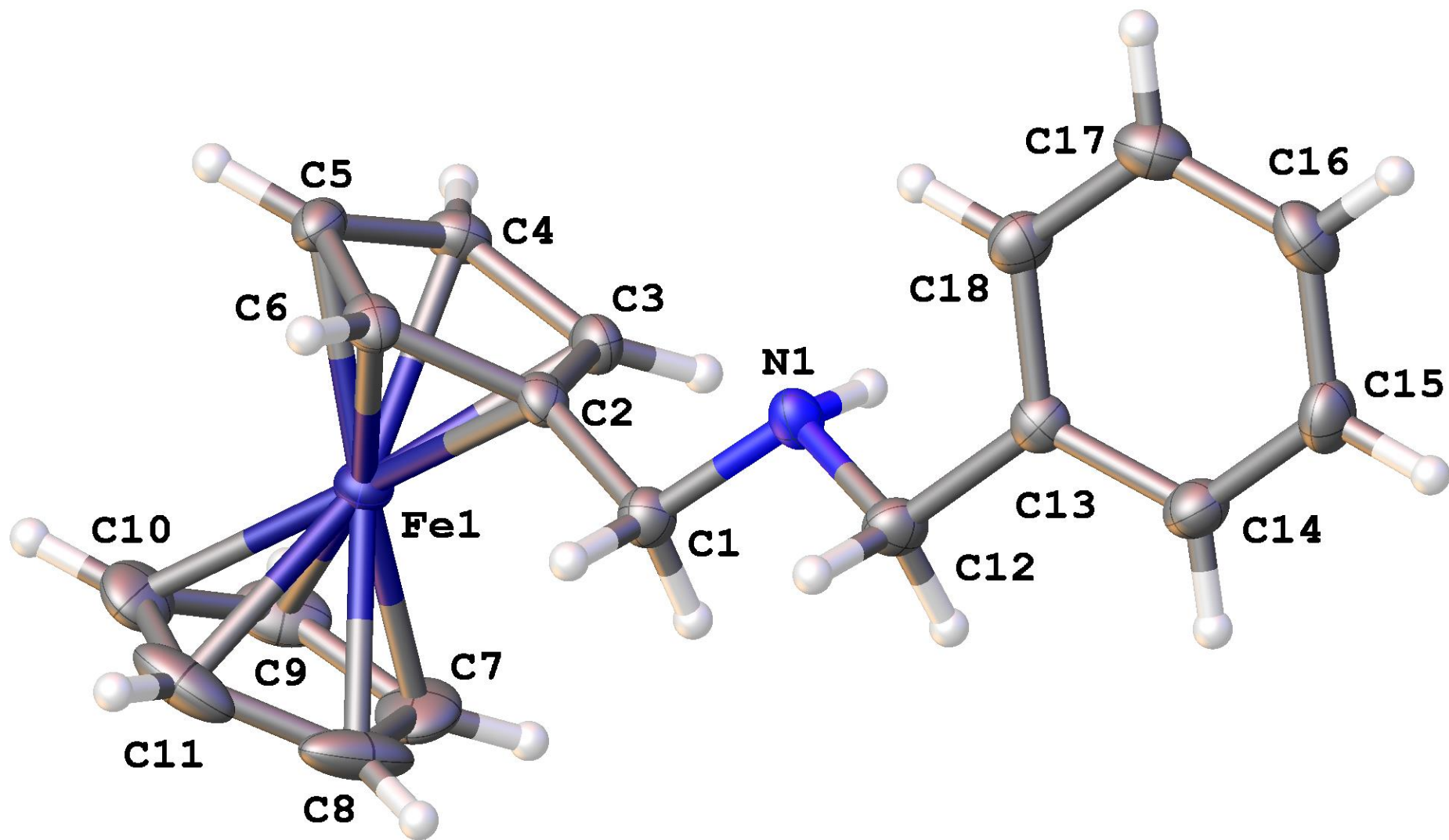
| Tabla 2.1 Datos del cristal y refinamiento de la <i>N</i> -bencil- <i>N</i> -ferrocenilmetilamina (1) |   |
|---|---|
| Fórmula   | C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> FeN                           |
| Peso molecular  | 305.19  |
| Temperatura/K   | 149.10(10)  |
| Sistema cristalino  | monoclinico   |
| Grupo espacial  | P2 <sub>1</sub> /c  |
| a/Å   | 9.8889(7)   |
| b/Å   | 19.0369(9)  |
| c/Å   | 8.2392(6)   |
| α/°   | 90.00   |
| β/°   | 112.125(8)  |
| γ/°   | 90.00   |
| Volumen/Å <sup>3</sup>  | 1436.85(16)   |
| Z   | 4   |
| ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>  | 1.411   |
| μ/mm <sup>-1</sup>  | 1.038   |
| F(000)  | 640.0   |
| Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>  | 0.28 × 0.22 × 0.07  |
| Radiación   | MoKα (λ = 0.71073)  |
| Intervalo para la colección de datos 2θ /°  | 5.92 a 52.12  |
| Intervalos de índices   | -12 ≤ h ≤ 12; -23 ≤ k ≤ 23; -10 ≤ l ≤ 10                      |
| Reflexiones colectadas  | 18042   |
| Reflexiones independientes  | 2847 [R <sub>int</sub> = 0.0464, R <sub>sigma</sub> = 0.0304] |
| Parámetros  | 185   |
| GOOF  | 1.025   |
| Índice Final R [I ≥ 2σ (I)]   | R <sub>1</sub> = 0.0297, wR <sub>2</sub> = 0.0606             |
| Índice Final R [todos los datos]  | R <sub>1</sub> = 0.0432, wR <sub>2</sub> = 0.0665             |

**Tabla 2.2. Longitudes de enlace seleccionadas del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (1)**

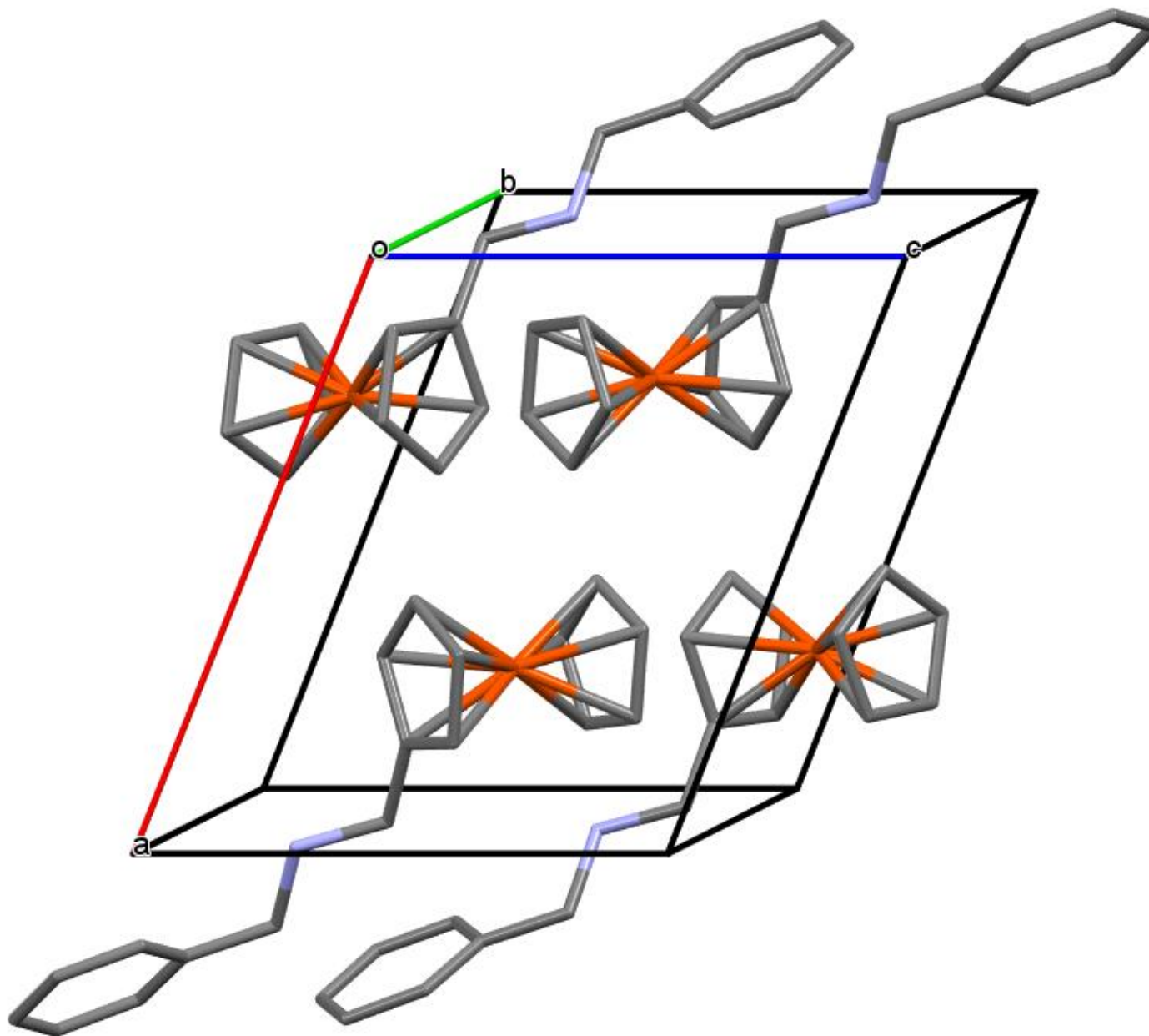
| Átomo | Átomo | Longitud/Å | Átomo | Átomo | Longitud/Å |
|-------|-------|------------|-------|-------|------------|
| Fe1   | C2    | 2.0300(18) | C3    | C4    | 1.418(3)   |
| Fe1   | C3    | 2.0352(19) | C4    | C5    | 1.417(3)   |
| Fe1   | C4    | 2.0476(19) | C5    | C6    | 1.418(3)   |
| Fe1   | C5    | 2.0407(19) | C7    | C8    | 1.408(4)   |
| Fe1   | C6    | 2.0409(19) | C7    | C11   | 1.402(4)   |
| Fe1   | C7    | 2.021(2)   | C8    | C9    | 1.406(3)   |
| Fe1   | C8    | 2.025(2)   | C9    | C10   | 1.411(3)   |
| Fe1   | C9    | 2.035(2)   | C10   | C11   | 1.396(3)   |
| Fe1   | C10   | 2.043(2)   | C12   | C13   | 1.511(3)   |
| Fe1   | C11   | 2.029(2)   | C13   | C14   | 1.388(3)   |
| N1    | C1    | 1.465(2)   | C13   | C18   | 1.387(3)   |
| N1    | C12   | 1.453(2)   | C14   | C15   | 1.385(3)   |
| C1    | C2    | 1.496(3)   | C15   | C16   | 1.371(3)   |
| C2    | C3    | 1.425(3)   | C16   | C17   | 1.380(3)   |
| C2    | C6    | 1.425(3)   | C17   | C18   | 1.385(3)   |

**Tabla 2.3. Ángulos de enlace del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (1)**

| Átomo | Átomo | Átomo | Ángulo/°   | Átomo | Átomo | Átomo | Ángulo/°   |
|-------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|------------|
| C5    | C6    | C2    | 108.18(17) | C12   | N1    | C1    | 112.13(15) |
| C8    | C7    | Fe1   | 69.82(13)  | N1    | C1    | C2    | 110.80(16) |
| C11   | C7    | Fe1   | 70.06(13)  | C1    | C2    | Fe1   | 125.33(13) |
| C11   | C7    | C8    | 108.4(2)   | C3    | C2    | Fe1   | 69.67(11)  |
| C7    | C8    | Fe1   | 69.46(13)  | C3    | C2    | C1    | 126.43(17) |
| C9    | C8    | Fe1   | 70.09(12)  | C6    | C2    | Fe1   | 69.93(10)  |
| C9    | C8    | C7    | 107.2(2)   | C6    | C2    | C1    | 126.34(18) |
| C8    | C9    | Fe1   | 69.39(12)  | C6    | C2    | C3    | 107.23(17) |
| C8    | C9    | C10   | 108.3(2)   | C2    | C3    | Fe1   | 69.28(10)  |
| C10   | C9    | Fe1   | 70.08(12)  | C4    | C3    | Fe1   | 70.15(11)  |
| C9    | C10   | Fe1   | 69.44(12)  | C4    | C3    | C2    | 108.54(17) |
| C11   | C10   | Fe1   | 69.41(13)  | C3    | C4    | Fe1   | 69.21(11)  |
| C11   | C10   | C9    | 107.8(2)   | C5    | C4    | Fe1   | 69.46(11)  |
| C7    | C11   | Fe1   | 69.43(14)  | C5    | C4    | C3    | 107.72(17) |
| C10   | C11   | Fe1   | 70.49(13)  | C4    | C5    | Fe1   | 69.98(11)  |
| C10   | C11   | C7    | 108.2(2)   | C4    | C5    | C6    | 108.32(17) |
| N1    | C12   | C13   | 112.92(16) | C6    | C5    | Fe1   | 69.67(11)  |
| C14   | C13   | C12   | 120.28(17) | C2    | C6    | Fe1   | 69.11(11)  |
| C18   | C13   | C12   | 121.30(17) | C5    | C6    | Fe1   | 69.66(11)  |
| C18   | C13   | C14   | 118.41(18) | C15   | C16   | C17   | 119.53(19) |
| C15   | C14   | C13   | 120.64(19) | C16   | C17   | C18   | 120.3(2)   |
| C16   | C15   | C14   | 120.50(19) | C17   | C18   | C13   | 120.66(19) |



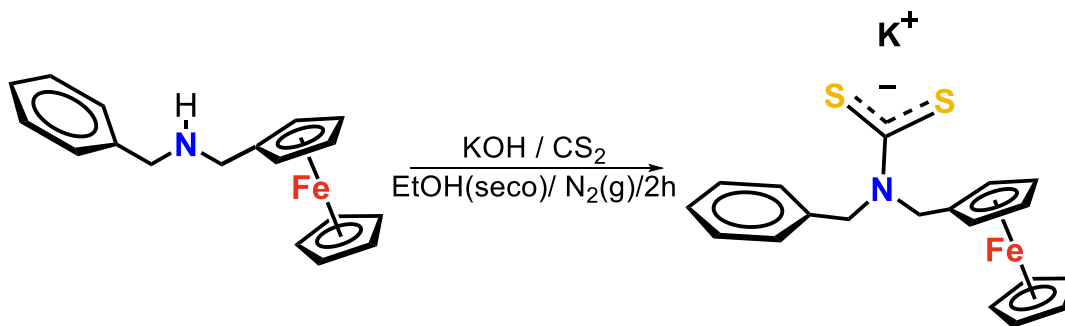
**Figura 2.8.** Estructura de difracción de rayos-X de la *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (**1**) obtenida a 149 K (-124 °C).



**Figura 2.9** Arreglo espacial de las moléculas en la celda unitaria de *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (**1**), los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

## 2.2 Obtención y aislamiento de *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio, $C_6H_5CH_2N(CS_2K)CH_2(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$ (**2**)

El *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio (**2**) se obtuvo mediante la adición de hidróxido de potasio y disulfuro de carbono a una disolución del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (**1**) en etanol a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno (Esquema. 2.2).



**Esquema 2.2.** Obtención de *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio (**2**).

El compuesto **2** previamente ha sido preparado mediante esta metodología,<sup>[7,70,71,73]</sup> pero no ha sido aislado sino utilizado *in situ* para reacciones posteriores, y en este trabajo nos propusimos aislarlo y caracterizarlo. El aislamiento del *N*-bencil-*N*-metilferrocenilditiocarbamato de potasio (**2**) se realizó bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, primero se removió el etanol de esta mezcla de reacción, en seguida se adicionó éter dietílico, resultando una suspensión que fue filtrada, separándose así un sólido negro y una disolución naranja, la cual se filtró sobre Celita y se secó con sulfato de sodio. Posteriormente, la disolución filtrada se llevó a sequedad por medio de vacío obteniéndose un sólido amarillo pálido, el cual se lavó con hexano, y después con cloroformo. Se obtiene así un sólido amarillo canario.

Mediante una evaporación lenta a temperatura ambiente de una disolución del sólido amarillo canario en una mezcla de acetato de etilo y cloroformo, sin secar ni desgasificar, al cabo de tres días, se obtienen cristales amarillos. El compuesto **2** de color amarillo canario, obtenido al final de la separación, se identificó mediante determinación del punto de fusión, espectroscopía IR, RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y mediante difracción de rayos-X de monocristal.

El punto de fusión determinado para el compuesto **2** es de 163-165 °C, adicionalmente se determinó la solubilidad a T. A. del compuesto en diversos disolventes, los resultados se muestran en la tabla 4.2 en la parte experimental.

### 2.2.1 Espectroscopía IR de $C_6H_5CH_2N(CS_2K)CH_2(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$ (**2**)

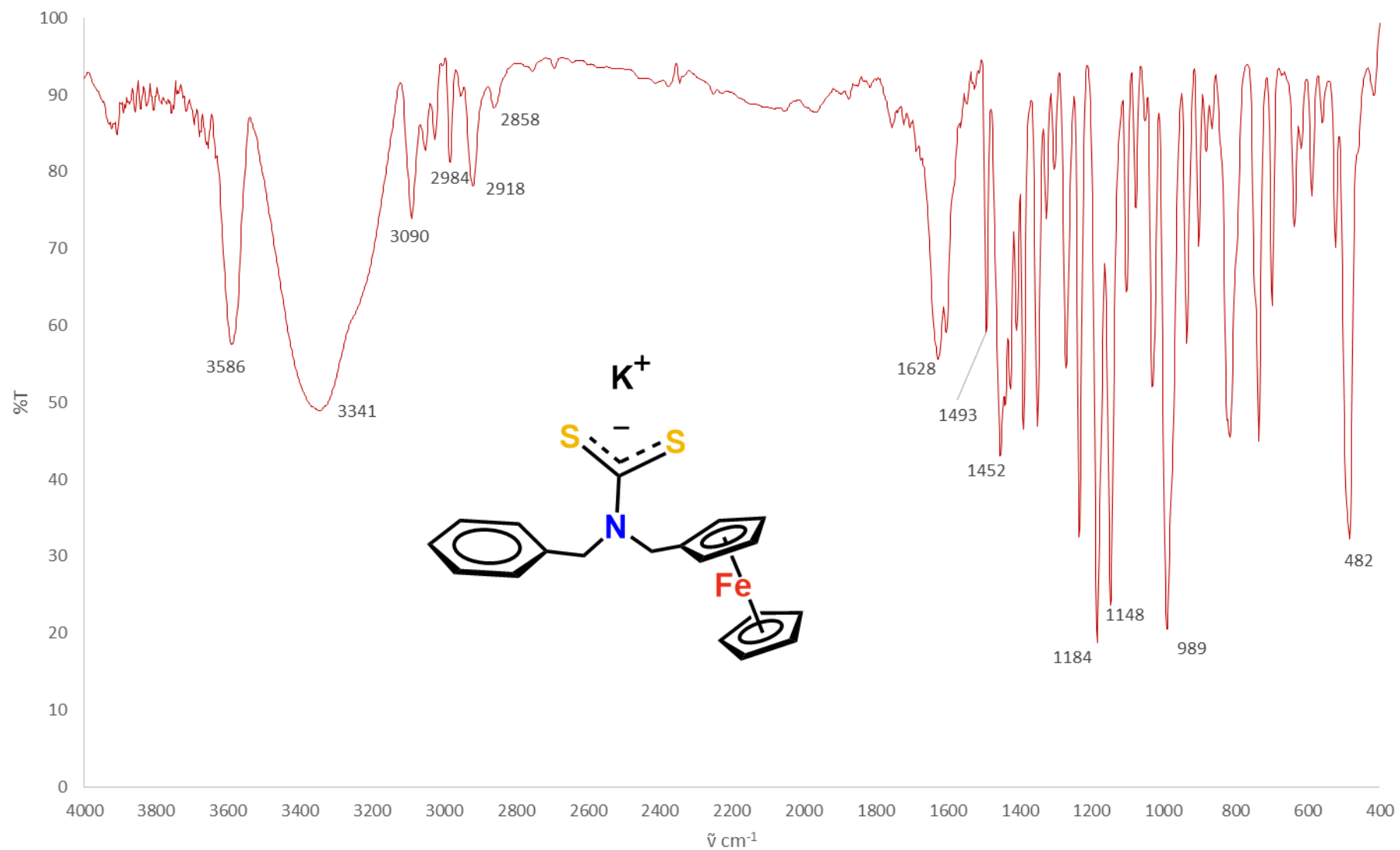
El espectro de **2** muestra las siguientes señales con  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ); en 3090, 2984, 2918 y 2858 de baja intensidad corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H; en 1493, 1452 corresponden a las vibraciones de flexión de los enlaces C-H; en 1184 y 1148 corresponden a las vibraciones de los enlaces C-C y la absorción intensa en 989 corresponde a la vibración C-S; en  $3341\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de enlaces O-H esta señal posiblemente se origina debido a la naturaleza higroscópica del compuesto. No es clara la asignación de la banda correspondiente al grupo CN con carácter parcial de doble enlace, típica de un ditiocarbamato, la cual es esperada alrededor de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , debido a que como se señaló en el IR de la amina precursora también existe una vibración de flexión C-H en esta zona (Fig. 2.10).

### 2.2.2 Espectroscopía de RMN de $^1H$ de $C_6H_5CH_2N(CS_2K)CH_2(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$ (**2**)

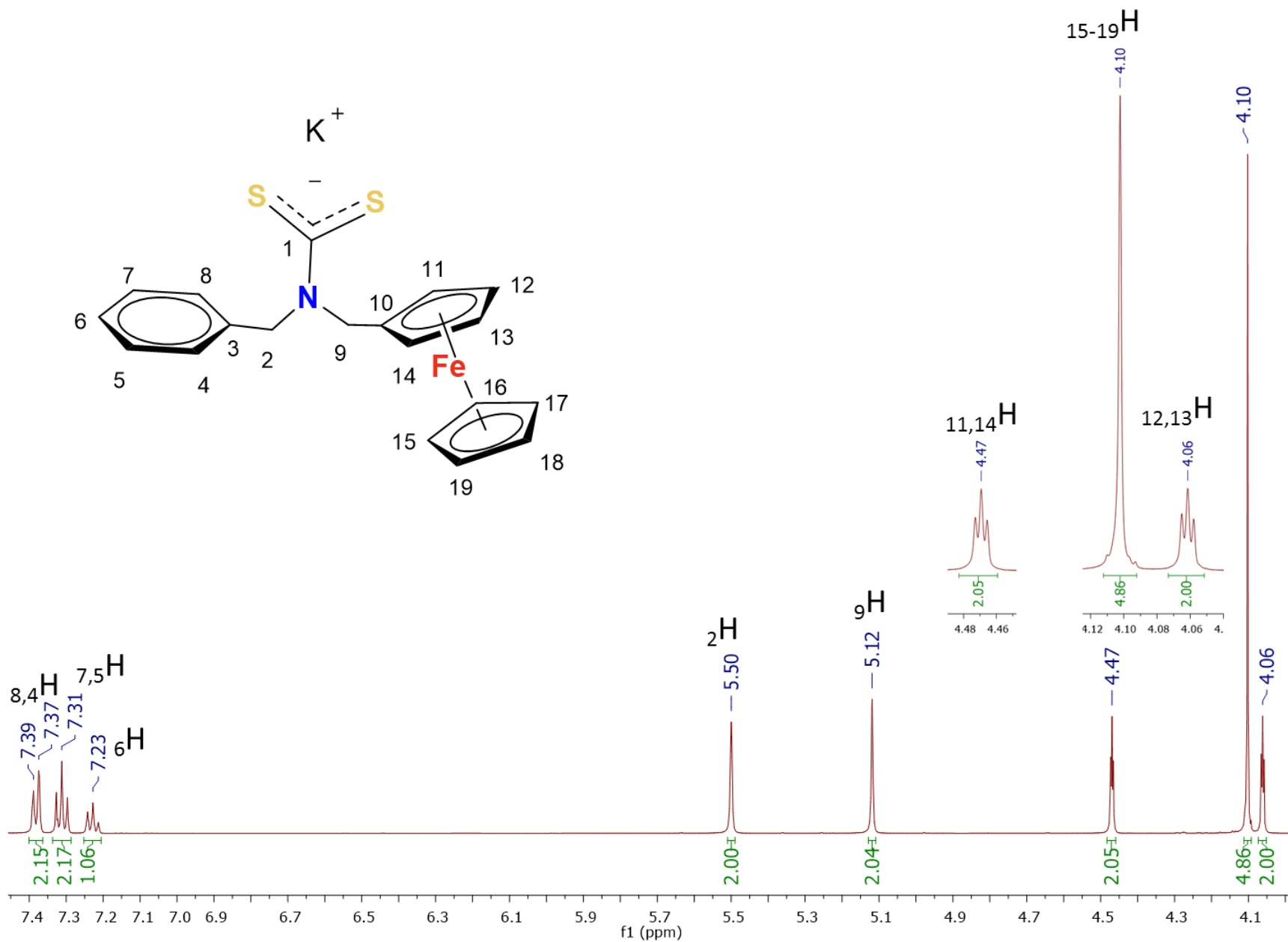
El espectro de RMN de  $^1H$  del compuesto *N*-bencil-*N*-metilferrocenilditiocarbamato de potasio (**2**) se obtuvo a 500 MHz en acetona deuterada, empleando TMS como referencia interna, a T. A. La asignación de las señales se muestra en la figura 2.11. En el espectro se observan las siguientes señales con  $\delta$  (ppm): pseudodoublete en 7.38 con integral relativa de 2, asignado a los protones *orto* del sustituyente fenilo; multiplete en 7.31 con integral relativa de 2, asignado a los protones *meta* del sustituyente fenilo; multiplete en 7.23 con integral relativa de 1, asignado al protón *para* del sustituyente fenilo; singulete en 5.50 con integral relativa de 2, asignado a los protones del metileno adyacente al sustituyente fenilo; en 5.12 un singulete con integral relativa de 2, asignado a los protones del metileno adyacente al ferrocenilo; en 4.47 un triplete con integral relativa de 2 y  $J = 1.8\text{ Hz}$ , asignado a los protones 11 y 14 del ciclopentadienilo sustituido del ferrocenilo; en 4.10 un singulete con integral relativa cercana a 5, asignado a los protones del ciclopentadienilo sin

sustituir del ferrocenilo y en 4.06 un triplete con integral relativa de 2 y  $J = 1.8$  Hz, asignado a los protones 12 y 13 del ciclopentadienilo sustituido del ferroceno.

## *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio



**Figura 2.10.** Espectro de IR de 4000-400 cm<sup>-1</sup> en pastilla de KBr del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio (**2**).



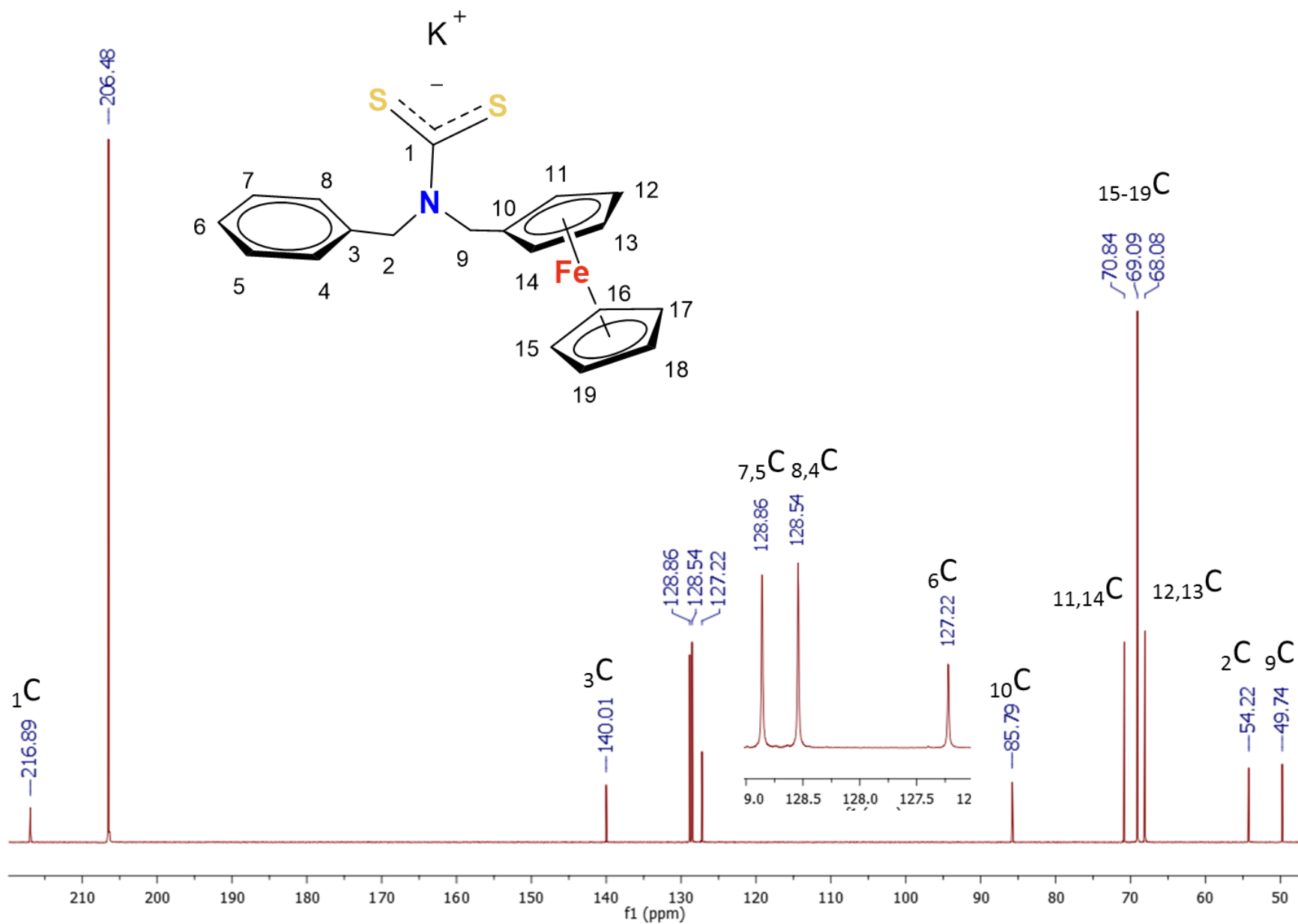
**Figura 2.11.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, TMS, T.A.) del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio (2).

### 2.2.3 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CS}_2\text{K})\text{CH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (**2**)

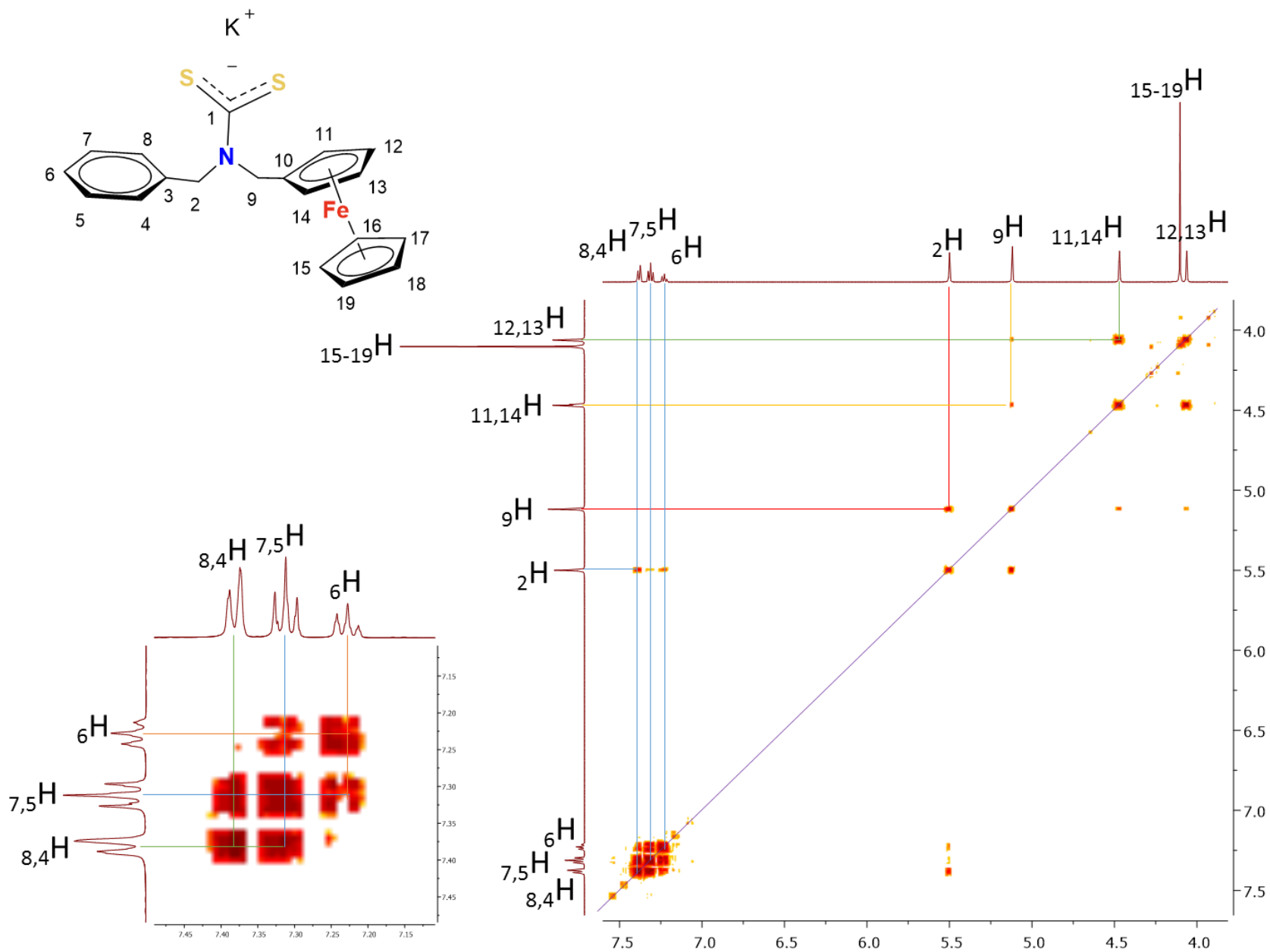
Se obtuvo el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **2** a 126 MHz en acetona- $d_6$ , con TMS como referencia interna, a T. A. (Fig. 2.12). En el espectro se observan las siguientes señales con  $\delta$  (ppm): en 216.89 la señal asignada al núcleo de carbono del ditiocarbamato ( $\text{NCS}_2$ ); en 140.01 la señal asignada al carbono *ipso* del fenilo; en 128.86, 128.54 y 127.22 las señales asignadas respectivamente a los núcleos de carbono *meta*, *orto* y *para* del fenilo; en 85.79 la señal asignada al carbono cuaternario del ciclopentadienilo C10; en 70.84 la señal asignada a los núcleos C11 y C14 del ciclopentadienilo sustituido; en 69.09 la señal asignada a los núcleos C15-C19 del ciclopentadienilo no sustituido; en 68.08 la señal asignada a los núcleos C12 y C13 del ciclopentadienilo sustituido; en 54.22 la señal asignada al carbono del metileno del bencilo y en 49.74 la señal asignada al carbono del metileno adyacente al ferrocenilo.

### 2.2.4 Espectroscopía de RMN DQF COSY ( $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ ) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CS}_2\text{K})\text{CH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (**2**)

El espectro de RMN DQF COSY ( $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ ) del compuesto (**2**) en acetona- $d_6$ , con TMS como referencia interna, a T. A., se presenta en la Fig. 2.13. Este espectro es de gran interés para la asignación inequívoca de las señales de los protones de los dos metilenos. El espectro muestra las siguientes señales fuera de la diagonal, entre  $\delta$  (ppm): 7.38 y 5.50 (líneas azules) asignada al acoplamiento a cuatro enlaces entre los protones *orto* y los protones 2 del metileno adyacente al fenilo; entre 5.12 y 5.50 (líneas rosas) asignada al acoplamiento a cuatro enlaces entre los protones del metileno 2 adyacente al fenilo y los protones del metileno 9 adyacente al ferrocenilo; entre 5.12 y 4.47 (líneas amarillas) asignada al acoplamiento a cuatro enlaces entre los protones 9 del metileno adyacente al ferrocenilo y los protones 11 y 14 del ciclopentadienilo sustituido; entre 4.47 y 4.06 (líneas verdes) asignada a los acoplamientos a tres enlaces entre los protones 11, 14 y los protones 12,13 del ciclopentadienilo sustituido.



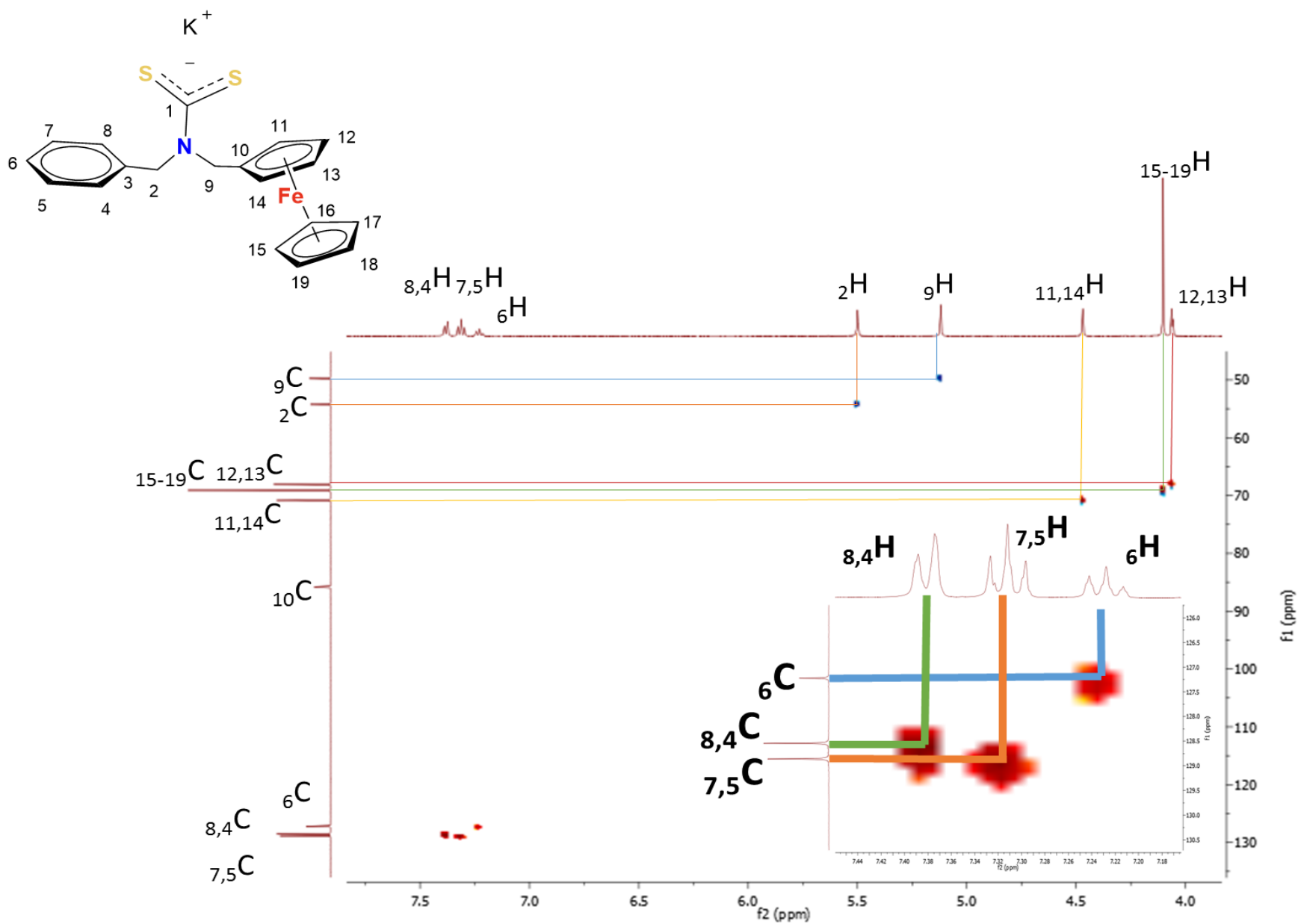
**Figura 2.12.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , TMS, T.A.) del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio (2).



**Figura 2.13.** Espectro de RMN DQF COSY (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, TMS, T.A.) de *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio (2).

### 2.2.5 Espectroscopía de RMN HSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CS}_2\text{K})\text{CH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (**2**)

El espectro de RMN HSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio (**2**) en acetona deuterada, con TMS como referencia interna, a T. A. se muestra en la Fig. 2.14. Se aprecian las siguientes señales ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) en  $\delta$  (ppm): 7.38 con 128.54 (líneas verdes en la ampliación), esta señal se asigna al acoplamiento de los protones *orto* con los núcleos de carbono *orto* del sustituyente fenilo; 7.31 con 128.86, (líneas naranjas en la ampliación), esta señal se asigna al acoplamiento de los protones *meta* con los núcleos de carbono *meta* del sustituyente fenilo; 7.23 con 127.22, (líneas azules en la ampliación), esta señal se asigna al acoplamiento del protón *para* con el núcleo de carbono *para* del sustituyente fenilo; 5.50, 54.22, (líneas naranjas en el espectro), esta señal se asigna al acoplamiento entre los protones metilénicos 2 con el núcleo de carbono metilénico adyacente al fenilo; 5.12 con 49.74, (líneas azules en el espectro), esta señal se asigna al acoplamiento entre los protones metilénicos 9 con el núcleo de carbono metilénico adyacente al ferrocenilo; 4.47 con 70.84, (líneas amarillas en el espectro), esta señal se asigna al acoplamiento entre los protones 11, 14 con los núcleos de carbono 11, 14 del ciclopentadienilo sustituido; 4.10 con 69.09, (líneas verdes en el espectro), esta señal se asigna al acoplamiento entre los protones 15 a 19 con los núcleos de carbono 15 a 19 del ciclopentadienilo no sustituido; 4.06 con 68.08, (líneas rojas en el espectro), esta señal se asigna al acoplamiento entre los protones 12, 13 con los núcleos de carbono 12, 13 del ciclopentadienilo sustituido.



**Figura 2.14.** Espectro de RMN HSQC (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C) ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, TMS, T.A.) del compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio (2).

## 2.2.6 Estudio de difracción de rayos-X de monocristal de $C_6H_5CH_2N(CS_2K)CH_2(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$ (**2**)

La estructura cristalina del compuesto **2**, obtenida a una temperatura de 293 K (20 °C), muestra un empaquetamiento en un sistema ortorrómbico y un grupo espacial *Pbca* (Fig. 2.15 y 2.16). En la tabla 2.4 se muestran los parámetros de celda; la tabla 2.5 muestra distancias de enlace seleccionadas y la tabla 2.6 muestra algunos ángulos de enlace también seleccionados.

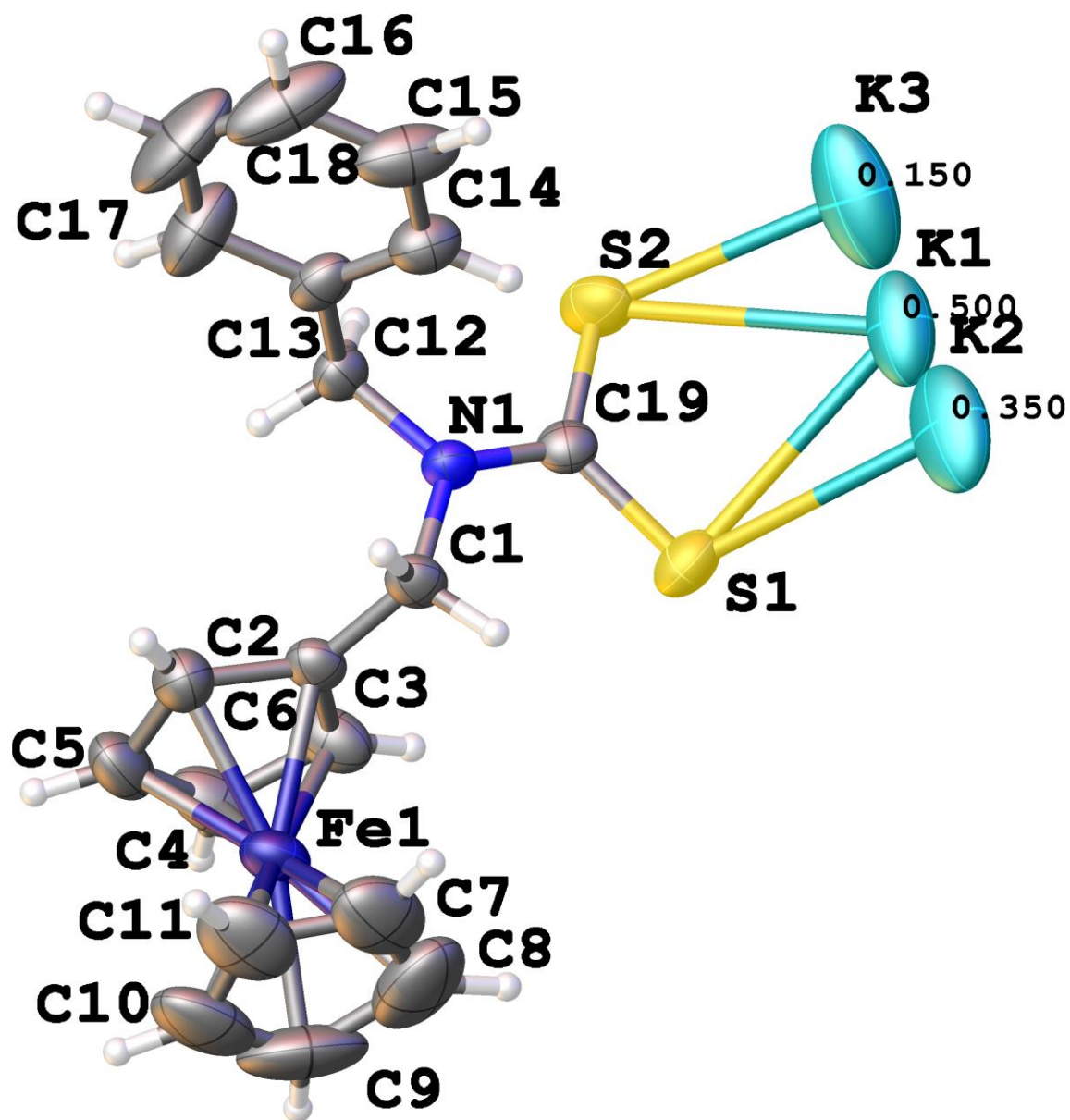
| Tabla 2.4. Datos del cristal y refinamiento del compuesto <i>N</i> -bencil- <i>N</i> -ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio ( <b>2</b> ) |  |
|---|--|
| Fórmula   | $C_{19}H_{18}FeKNO_2S_2$   |
| Peso molecular  | 451.41   |
| Temperatura/K   | 293(2)   |
| Sistema cristalino  | Ortorrómbico   |
| Grupo espacial  | <i>Pbca</i>  |
| $a/\text{Å}$  | 10.3958(5)   |
| $b/\text{Å}$  | 9.7306(4)  |
| $c/\text{Å}$  | 40.2214(16)  |
| $\alpha/^\circ$   | 90.00  |
| $\beta/^\circ$  | 90.00  |
| $\gamma/^\circ$   | 90.00  |
| Volumen/ $\text{Å}^3$   | 4068.7(3)  |
| Z   | 8  |
| $\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$  | 1.474  |
| $\mu/\text{mm}^{-1}$  | 1.164  |
| F(000)  | 1856.0   |
| Tamaño del cristal/ $\text{mm}^3$   | $0.10 \times 0.12 \times 0.55$                                     |
| Radiación   | MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )                               |
| Intervalo para la colección de datos $2\Theta/^\circ$   | 5.82 a 52.12   |
| Intervalos de índices   | $-12 \leq h \leq 12$ ; $-10 \leq k \leq 12$ ; $-49 \leq l \leq 49$ |
| Reflexiones colectadas  | 26313  |
| Reflexiones independientes  | 4011 [ $R_{\text{int}} = 0.0365$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0216$ ]   |
| Parámetros  | 243  |
| GOOF  | 1.033  |
| Índice Final R [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]  | $R_1 = 0.0530$ , $wR_2 = 0.1479$                                   |
| Índice Final R [todos los datos]  | $R_1 = 0.0646$ , $wR_2 = 0.1580$                                   |

**Tabla 2.5. Longitudes de enlace del compuesto  
N-bencil-N-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio (2)**

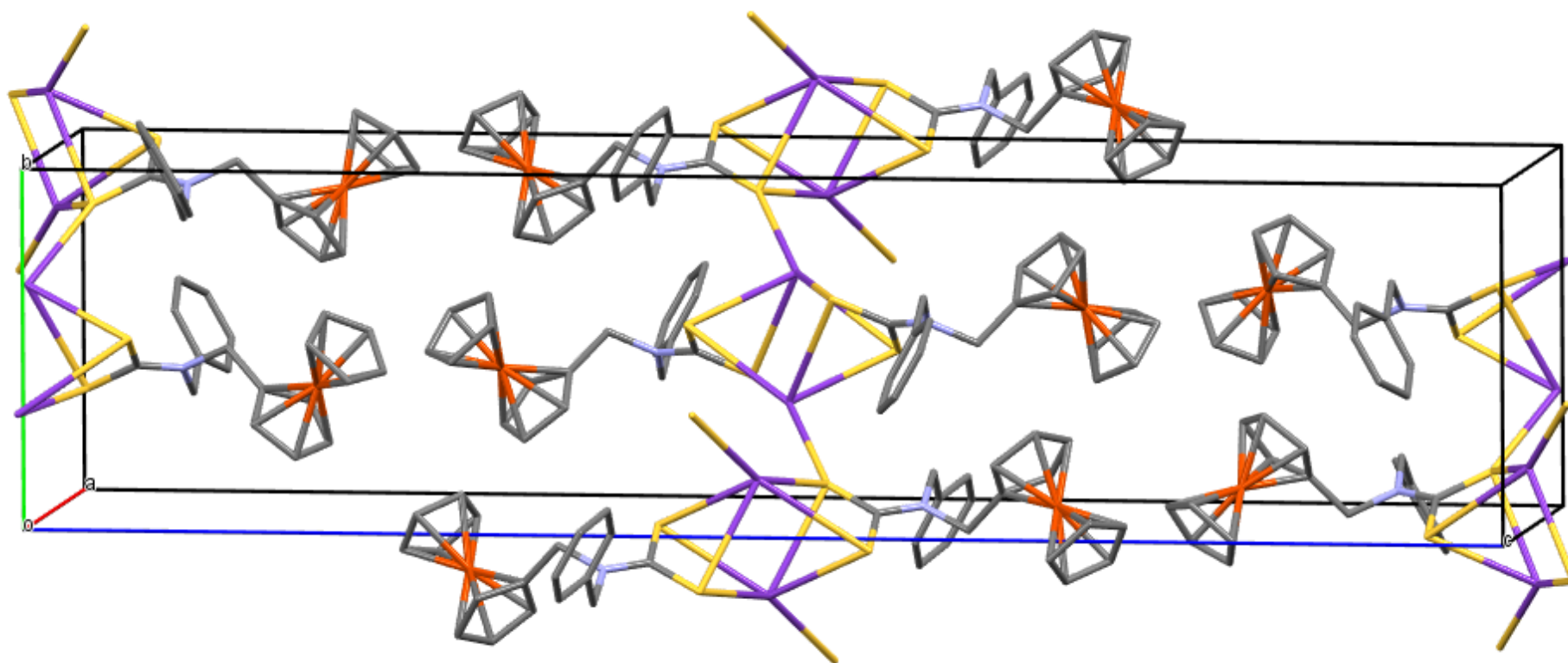
| Átomo | Átomo | Longitud/Å | Átomo | Átomo | Longitud/Å |
|-------|-------|------------|-------|-------|------------|
| N1    | C19   | 1.341(4)   | C2    | C1    | 1.497(4)   |
| C10   | C9    | 1.353(9)   | C12   | C13   | 1.508(5)   |
| C15   | C16   | 1.366(8)   | S1    | C19   | 1.719(3)   |
| C16   | C17   | 1.370(9)   | S2    | C19   | 1.724(3)   |
| C11   | C10   | 1.374(8)   | Fe1   | C8    | 2.013(6)   |
| C11   | C7    | 1.378(8)   | Fe1   | C9    | 2.018(5)   |
| C14   | C15   | 1.388(6)   | Fe1   | C10   | 2.026(5)   |
| C7    | C8    | 1.390(10)  | Fe1   | C6    | 2.033(4)   |
| C13   | C18   | 1.390(6)   | Fe1   | C4    | 2.035(4)   |
| C13   | C14   | 1.391(5)   | Fe1   | C7    | 2.035(5)   |
| C4    | C5    | 1.391(7)   | Fe1   | C3    | 2.036(4)   |
| C18   | C17   | 1.396(8)   | Fe1   | C5    | 2.039(4)   |
| C3    | C4    | 1.415(6)   | Fe1   | C2    | 2.040(3)   |
| C3    | C2    | 1.417(5)   | Fe1   | C11   | 2.046(5)   |
| C2    | C6    | 1.419(5)   | S2    | K3    | 3.113(10)  |
| C6    | C5    | 1.424(6)   | S1    | K1    | 3.276(3)   |
| C8    | C9    | 1.462(10)  | S1    | K2    | 3.286(5)   |
| N1    | C12   | 1.463(4)   | S2    | K1    | 3.459(3)   |
| N1    | C1    | 1.484(4)   |       |       |            |

**Tabla 2.6. Ángulos de enlace seleccionados del compuesto  
N-bencil-N-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio (2)**

| Átomo | Átomo | Átomo | Ángulo/ °  |
|-------|-------|-------|------------|
| C19   | S2    | K3    | 104.6(3)   |
| C19   | S1    | K2    | 109.35(15) |
| N1    | C1    | C2    | 111.3(3)   |
| C12   | N1    | C1    | 113.5(3)   |
| N1    | C19   | S2    | 119.5(2)   |
| S1    | C19   | S2    | 120.16(19) |
| N1    | C19   | S1    | 120.4(2)   |
| C19   | N1    | C12   | 123.2(3)   |
| C19   | N1    | C1    | 123.2(3)   |
| K3    | S2    | K1    | 24.9(3)    |
| K1    | S1    | K2    | 25.12(11)  |
| S1    | K1    | S2    | 52.51(4)   |
| C19   | S2    | K1    | 82.89(13)  |
| C19   | S1    | K1    | 88.85(13)  |



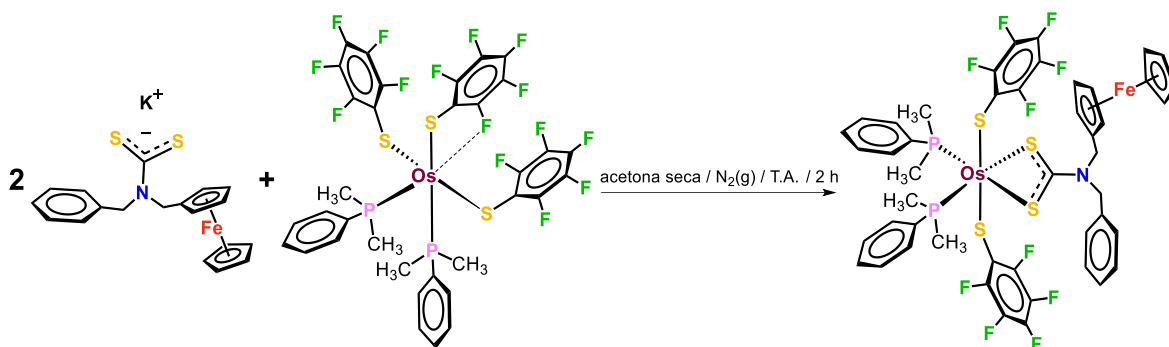
**Figura 2.15.** Estructura de difracción de rayos-X de *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio (2) obtenida a 293 K (20 °C), los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.



**Figura 2.16** Arreglo espacial de las moléculas en la celda unitaria de *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio (**2**), obtenido a 293 K (20 °C), los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

### 2.3 Síntesis y caracterización de $[\text{Os}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))\}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**3**)

El compuesto paramagnético  $[\text{Os}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))\}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (**3**) se obtuvo mediante la sustitución de un ligante monodentado pentafluorotiofenolato por un ligante quelato *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato en el compuesto  $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , en un medio de reacción de acetona seca, a T. A. y bajo atmósfera de nitrógeno. (Esquema 2.3.)



**Esquema 2.3.** Síntesis del compuesto  $[\text{Os}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))\}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (**3**).

Las reacciones realizadas para la obtención del compuesto  $[\text{Os}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))\}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (**3**) fueron monitoreadas mediante cromatografía en capa fina, empleando gel de sílice y alúmina como fase estacionaria y diversas mezclas de disolventes como eluyentes. Algunas de estas reacciones prueba se realizaron empleando el *N*-bencil-*N*-metilferrocenilditiocarbamato de potasio (**2**) *in situ* y utilizando etanol seco como disolvente. Sin embargo, se obtuvo una mezcla de color verde olivo que mediante cromatografía en capa fina se determinó se trataba de diversos productos en traza y de los que no se logró identificar ninguna especie. Estos resultados motivaron la decisión de aislar e identificar los compuestos *N*-bencil-*N*-metilferrocenilamina (**1**) y *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio (**2**), y hacer la reacción del ditiocarbamato puro frente al compuesto  $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . Entonces mediante cromatografía en capa fina se determinó la presencia de tres productos azules en el crudo de reacción. Sin embargo, el crudo de reacción que contiene estos productos es

inestable tanto al aire como en disoluciones de hexano y diclorometano bajo nitrógeno, generando especies incoloras y cafés, insolubles en la mayoría de los disolventes comunes en el laboratorio.

Los detalles de la síntesis en la cual el compuesto  $[\text{Os}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))\}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (**3**) se obtuvo en mayor cantidad se especifican en la parte experimental. Los otros dos compuestos azules, obtenidos en cantidades traza, descompusieron en la disolución antes de poder cuantificarlos e identificarlos. El aislamiento del compuesto (**3**) se logró mediante una cromatografía en columna de alúmina, empleando como eluyente una mezcla de hexano: acetato de etilo (9:1) y evaporando el disolvente lo más rápido posible. El compuesto azul mayoritario (**3**) se logró cristalizar de una disolución de éter dietílico mediante la evaporación por arrastre lento del éter dietílico empleando una suave corriente de nitrógeno gas durante un periodo de 24 horas.

El compuesto **3** se caracterizó mediante determinación del punto de fusión, espectroscopía IR, espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> y difracción de rayos-X de monocristal.

Durante la determinación del punto de fusión se encontró que a 70-73 °C el compuesto **3** descompone, adicionalmente se determinó la solubilidad a T. A. del compuesto en diversos disolventes, los resultados se muestran en la tabla 4.3 en la parte experimental.

### 2.3.1 Espectroscopía IR de $[\text{Os}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))\}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**3**)

El espectro IR de **3** muestra las señales con  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) en: 3080, 2957, 2916, 2851 de baja intensidad que corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H; las absorciones intensas en 1504 y 1476 junto con las absorciones de intensidad media en 1076 y 970 se atribuyen a las vibraciones originadas por los tiolatos y aquí cabe señalar que en el complejo precursor de osmio, así como en general en compuestos que contienen grupos <sup>-</sup>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, las bandas alrededor de 1500 y 1480 cm<sup>-1</sup> aparecen prácticamente de la misma intensidad, en cambio para el compuesto **3** la intensidad de la segunda banda aparece magnificada, lo que sugiere que ahí también se presenta la absorción carbono-nitrógeno con carácter parcial de doble enlace; las absorciones de intensidad media en 1433 y 1416 se

asignan a las vibraciones de flexión de los enlaces C-H y las absorción en 908 y 847 se corresponden a las vibraciones de los enlaces C-C (Fig. 2.18).

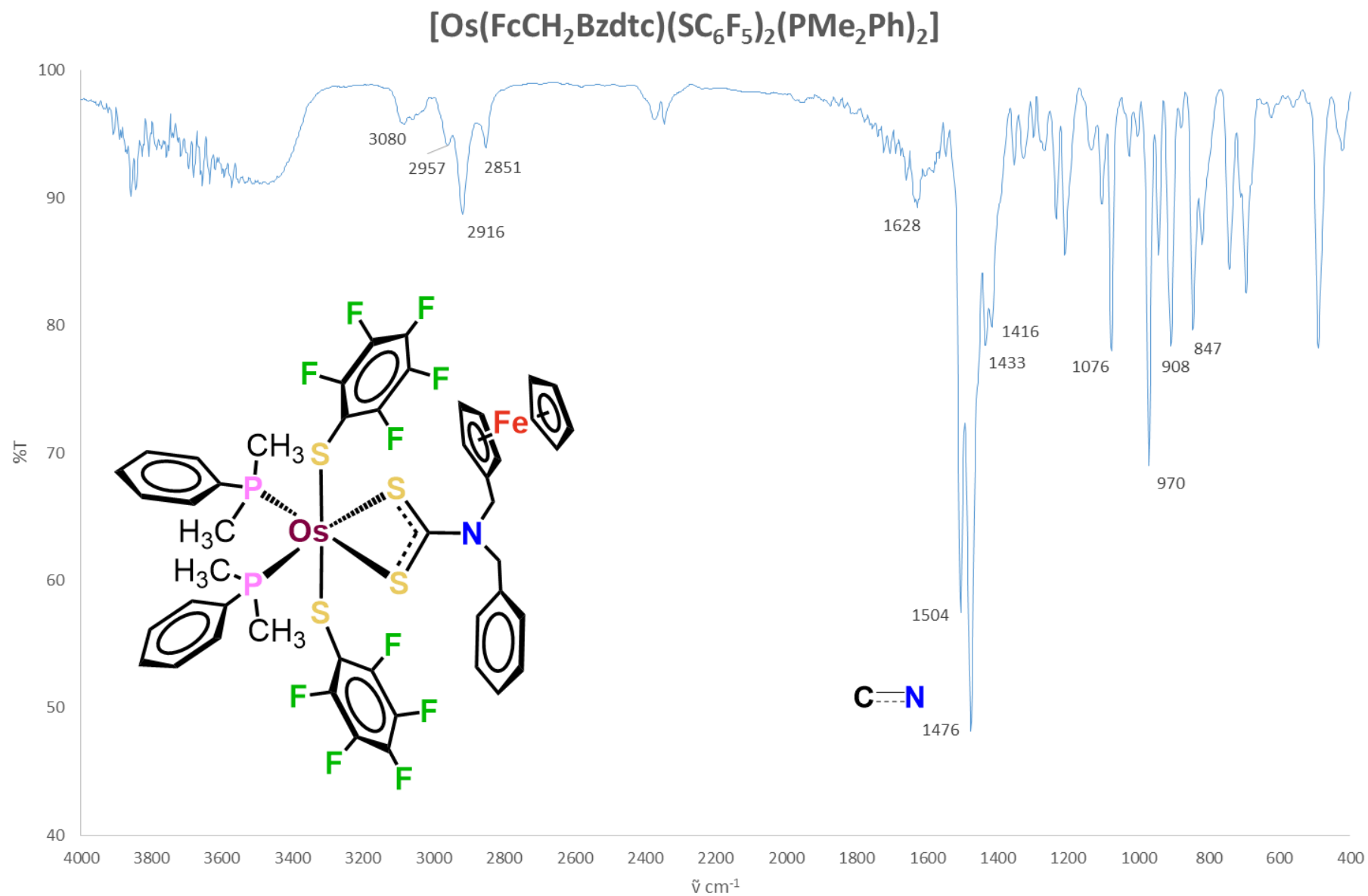
### 2.3.2 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> de [Os{S<sub>2</sub>CN(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>C(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>))}(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] (3)

El espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto **3** se presenta en la Fig. 2.19, el cual presenta la señal del ion molecular [M]<sup>+</sup> en m/z = 1246, con una intensidad relativa del 3%; además presenta las señales de los iones [M-PMe<sub>2</sub>Ph-2H]<sup>+</sup> y [M-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]<sup>+</sup> con intensidades de 18% y 16%, respectivamente; estos fragmentos son congruentes con la formulación asignada al compuesto e implican la unión al centro metálico de osmio del ligante *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato; la señal observada en m/z = 699, con intensidad del 5 %, se ha asignado al ion [M-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-S<sub>2</sub>CN(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>))]<sup>+</sup>.

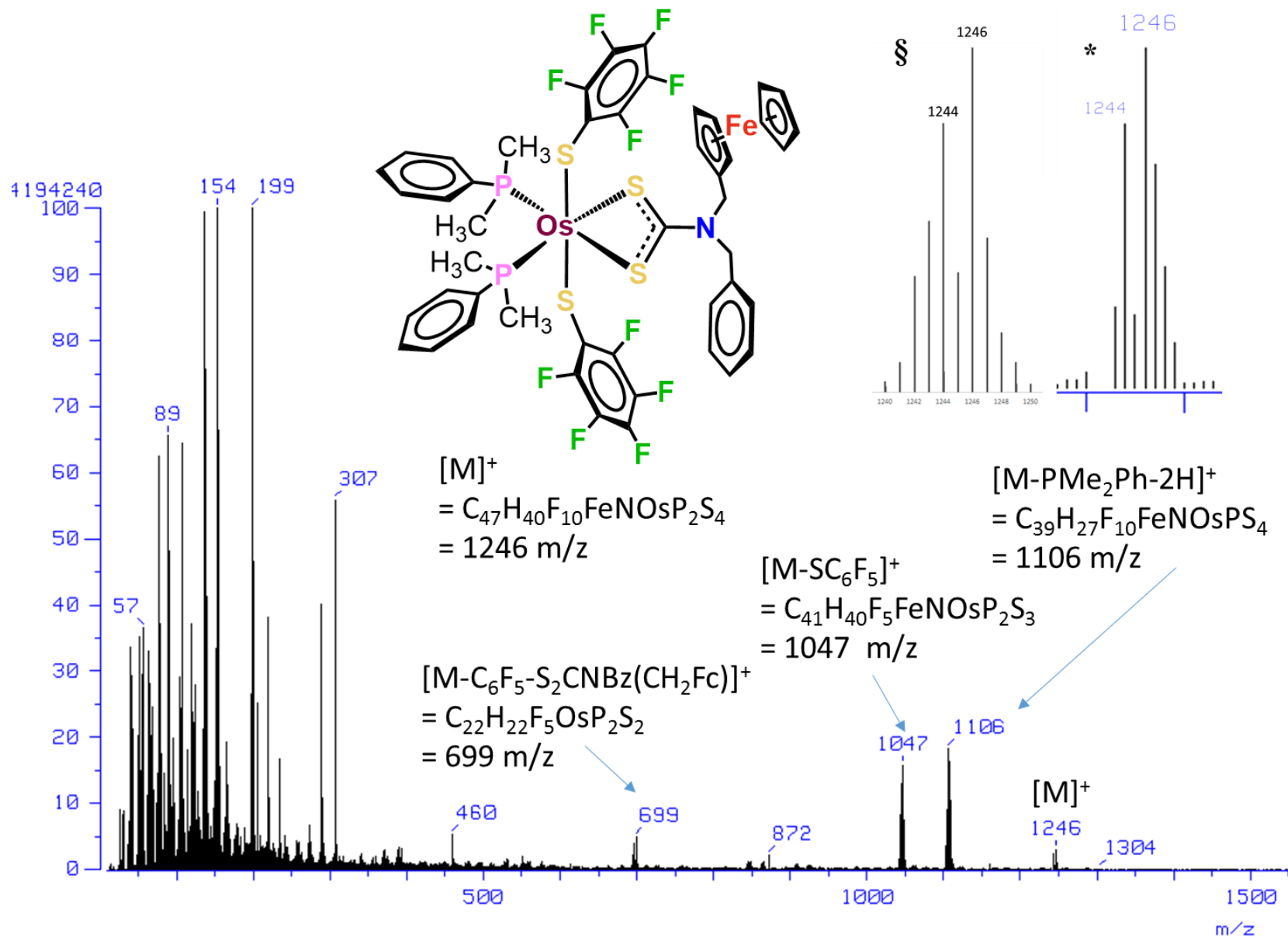
### 2.3.3 Estudio de difracción de rayos-X de monocristal de [Os{S<sub>2</sub>CN(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>C(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>))}(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] (3)

La estructura cristalina del compuesto [Os{S<sub>2</sub>CN(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>C(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>))}(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] (**3**), obtenida a una temperatura de 160 K (-113 °C), muestra un empaquetamiento de moléculas discretas en un sistema triclinico y un grupo espacial P-1. La estructura presenta en la esfera de coordinación en torno al centro metálico de osmio a los dos átomos de azufre del ligante ditiocarbamato coordinado de modo quelato y *trans* a estos dos átomos de azufre se encuentran los dos átomos de fósforo de los ligantes dimetilfenilfosfina. En las otras dos posiciones restantes, mutuamente *trans* se encuentran los dos ligantes pentafluorotiofenolato. Los anillos fluorados de estos ligantes se encuentran orientados en la misma dirección del *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato. Los anillos ciclopentadienilo del ferrocenilo se encuentran eclipsados (Fig. 2.20 y 2.21).

En la tabla 2.7 se muestran los datos del cristal; la tabla 2.8 muestra las longitudes de enlace seleccionadas y la tabla 2.9 muestra los ángulos de enlace seleccionados.



**Figura 2.18.** Espectro de IR de 4000-400 cm<sup>-1</sup> obtenido en pastilla de KBr del compuesto [Os{S<sub>2</sub>CN(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>C(η<sup>5</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>))}(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] (**3**).

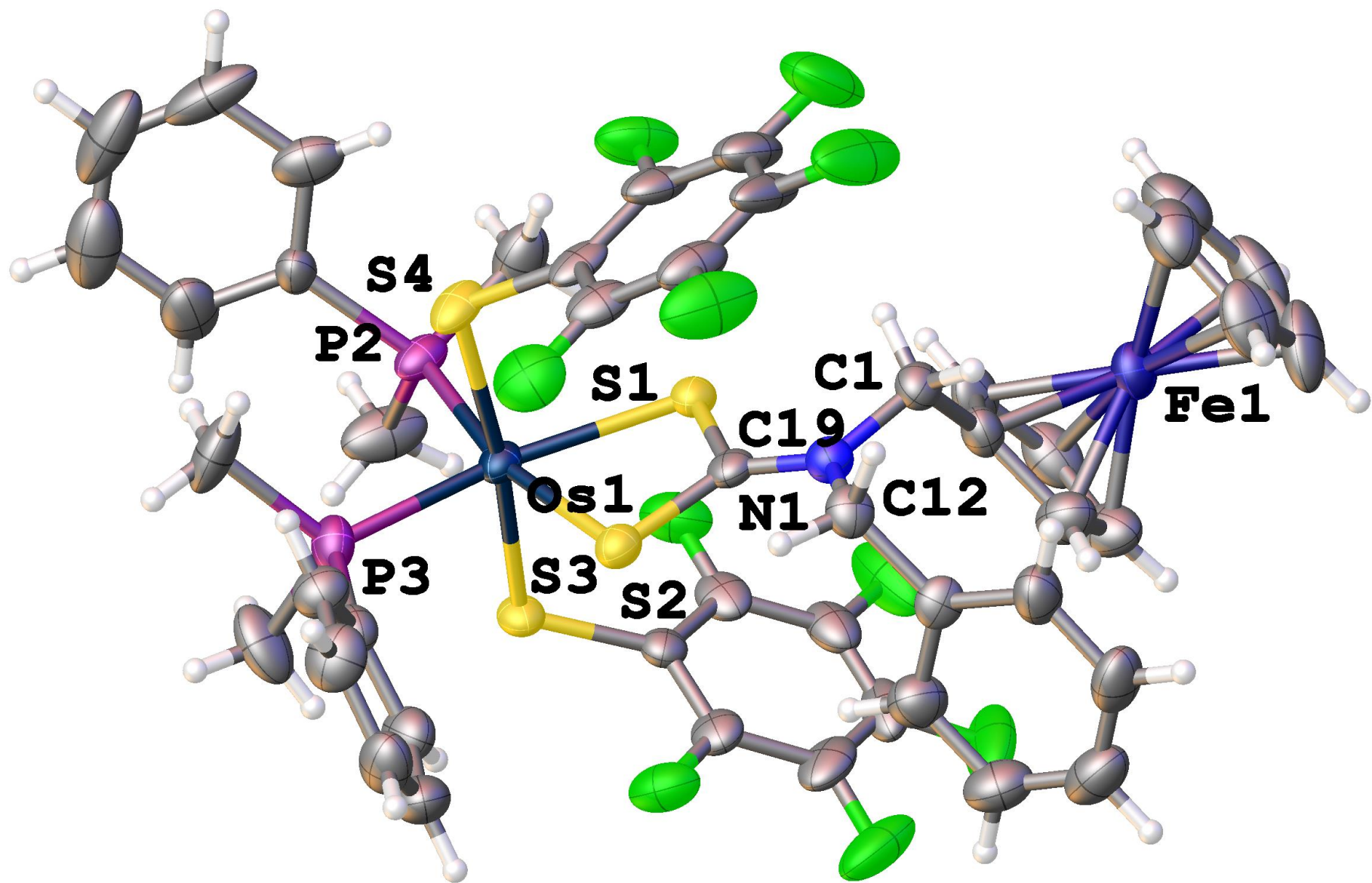


**Figura 2.19.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto  $[Os\{S_2CN(CH_2C_6H_5)(H_2C(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5))\}(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$  (**3**). En la parte superior derecha,  $\S$  = distribución isotópica calculada del ion  $[M]^+$ , \* = ampliación de la señal del ion  $[M]^+$ .

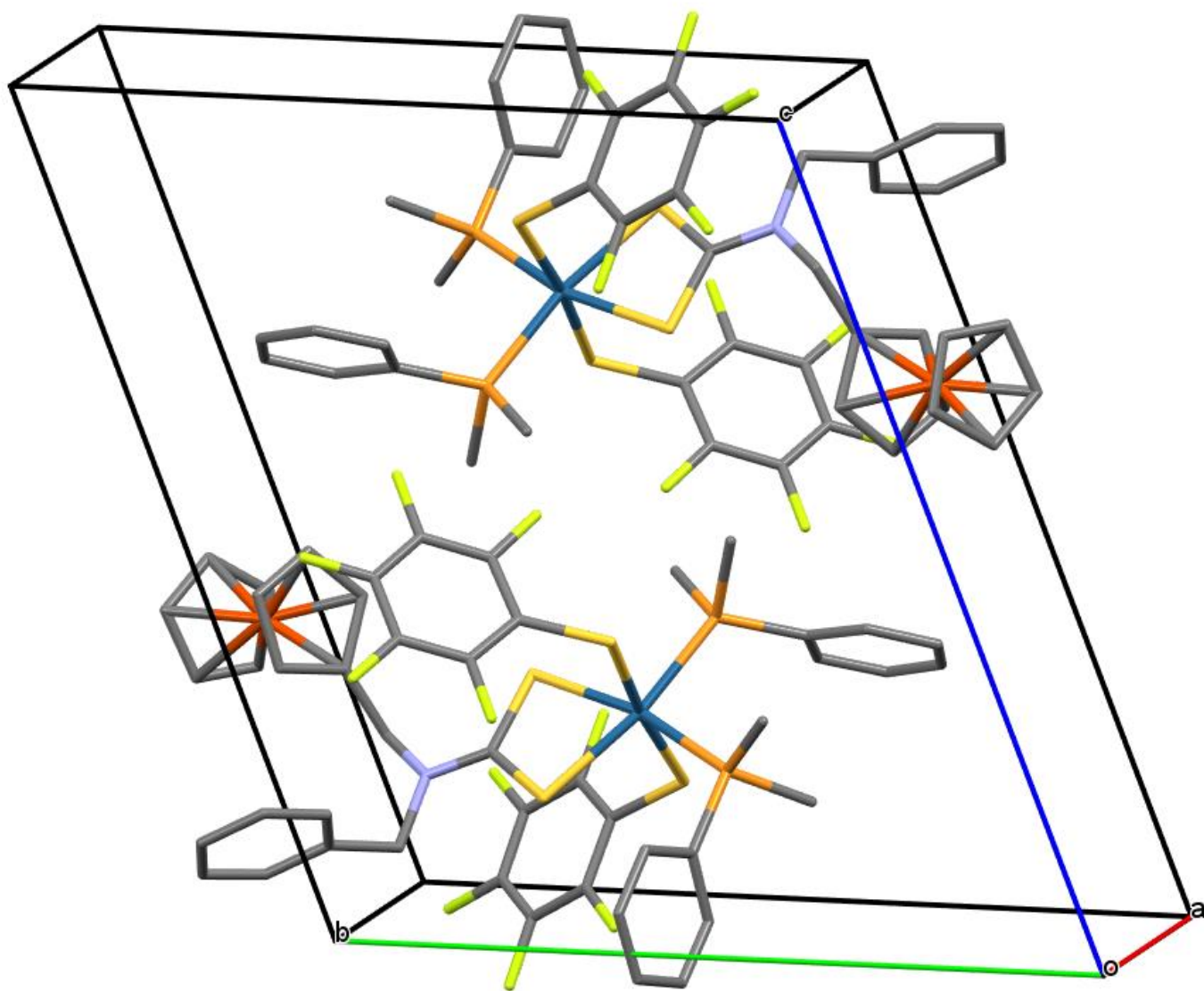
| Tabla 2.7. Datos del cristal y refinamiento del compuesto<br>[Os{S <sub>2</sub> CN(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(H <sub>2</sub> C(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ))}(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ] (3) |  |
|--|--|
| Fórmula  | C <sub>47</sub> H <sub>40</sub> F <sub>10</sub> FeNOsP <sub>2</sub> S <sub>4</sub> |
| Peso molecular   | 1245.03  |
| Temperatura/K  | 160(14)  |
| Sistema cristalino   | triclínico   |
| Grupo espacial   | P-1  |
| a/Å  | 10.2710(5)   |
| b/Å  | 15.7381(9)   |
| c/Å  | 16.9964(12)  |
| α/°  | 64.760(6)  |
| β/°  | 79.060(5)  |
| γ/°  | 72.218(5)  |
| Volumen/Å <sup>3</sup>   | 2360.7(2)  |
| Z  | 2  |
| ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>   | 1.752  |
| μ/mm <sup>-1</sup>   | 3.316  |
| F(000)   | 1230.0   |
| Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>   | 0.2289 × 0.1243 × 0.0627   |
| Radiación  | MoKα (λ = 0.71073)   |
| Intervalo para la colección de datos 2θ /°   | 5.72 a 52.12   |
| Intervalos de índices  | -12 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 20   |
| Reflexiones colectadas   | 32745  |
| Reflexiones independientes   | 9312 [R <sub>int</sub> = 0.0820, R <sub>sigma</sub> = 0.0795]                      |
| Parámetros   | 9312/0/599   |
| GOOF   | 1.052  |
| Índice Final R [I>=2σ (I)]   | R1 = 0.0483, wR2 = 0.1049  |
| Índice Final R [todos los datos]   | R1 = 0.0659, wR2 = 0.1164  |

| Tabla 2.8. Longitudes de enlace del compuesto<br>[Os{S <sub>2</sub> CN(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(H <sub>2</sub> C(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ))}(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ] (3) |       |            |       |       |            |
|--|-------|------------|-------|-------|------------|
| Átomo  | Átomo | Longitud/Å | Átomo | Átomo | Longitud/Å |
| Os1  | S1    | 2.4392(14) | S2    | C19   | 1.730(6)   |
| Os1  | S2    | 2.4152(14) | S1    | C19   | 1.725(6)   |
| Os1  | P2    | 2.3640(16) | C1    | C2    | 1.503(9)   |
| Os1  | S4    | 2.3615(15) | N1    | C12   | 1.479(7)   |
| Os1  | S3    | 2.3322(14) | N1    | C1    | 1.473(8)   |
| Os1  | P3    | 2.3318(17) | C2    | C6    | 1.425(9)   |
| <b>S4</b>  | C36   | 1.764(6)   | C2    | C3    | 1.421(9)   |
| <b>S3</b>  | C42   | 1.763(6)   | N1    | C19   | 1.322(7)   |

| Tabla 2.9. Ángulos de enlace seleccionados del compuesto<br>[Os{S <sub>2</sub> CN(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(H <sub>2</sub> C(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ))}(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ] (3) |       |       |            |
|---|-------|-------|------------|
| Átomo   | Átomo | Átomo | Ángulo/°   |
| C21   | P3    | C22   | 101.8(3)   |
| C36   | S4    | Os1   | 110.12(19) |
| C29   | P2    | Os1   | 110.6(2)   |
| S1  | C19   | S2    | 111.0(3)   |
| C22   | P3    | Os1   | 111.97(19) |
| C42   | S3    | Os1   | 112.05(18) |
| N1  | C12   | C13   | 112.2(5)   |
| N1  | C1    | C2    | 115.7(5)   |
| C28   | P2    | Os1   | 117.2(2)   |
| C1  | N1    | C12   | 117.2(4)   |
| C21   | P3    | Os1   | 117.6(3)   |
| C20   | P3    | Os1   | 119.3(3)   |
| C19   | N1    | C1    | 120.9(5)   |
| C30   | P2    | Os1   | 121.4(2)   |
| C19   | N1    | C12   | 121.5(5)   |
| N1  | C19   | S2    | 124.2(5)   |
| C1  | C2    | Fe1   | 124.3(4)   |
| N1  | C19   | S1    | 124.7(5)   |
| P3  | Os1   | S1    | 167.33(5)  |
| P2  | Os1   | S2    | 167.54(6)  |
| S3  | Os1   | S4    | 173.20(5)  |
| S2  | Os1   | S1    | 71.81(5)   |
| S4  | Os1   | P2    | 86.92(6)   |
| P3  | Os1   | S4    | 87.14(6)   |
| P3  | Os1   | S3    | 87.74(6)   |
| C19   | S1    | Os1   | 88.1(2)    |
| C19   | S2    | Os1   | 88.74(19)  |
| S3  | Os1   | P2    | 89.26(5)   |
| S4  | Os1   | S2    | 91.96(5)   |
| S4  | Os1   | S1    | 92.38(5)   |
| S3  | Os1   | S2    | 92.98(5)   |
| S3  | Os1   | S1    | 93.59(5)   |
| P3  | Os1   | S2    | 95.54(6)   |
| P2  | Os1   | S1    | 95.82(6)   |
| P3  | Os1   | P2    | 96.79(6)   |



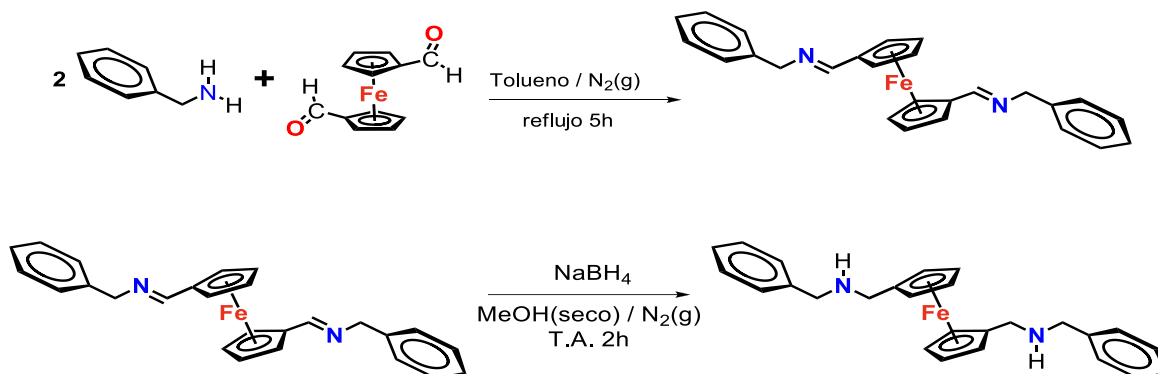
**Figura 2.20.** Estructura de difracción de rayos-X del compuesto  $[\text{Os}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))\}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (**3**), obtenido a 160 K (-113 °C).



**Figura 2.21.** Arreglo espacial de la celda unitaria del compuesto  $[\text{Os}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))\}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (**3**) obtenido a 160 K (-113 °C).

## 2.4 Obtención y aislamiento de 1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno [Fe{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)NHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (4)

El compuesto [Fe{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)NHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (4) fue obtenido por la condensación de 1,1'-bis(carboxaldehído)ferroceno y bencilamina para generar la imina correspondiente que posteriormente fue reducida empleando borohidruro de sodio (Esquema 2.4.).



**Esquema 2.4.** Reacción para la obtención del compuesto 1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno, [Fe{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)NHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (4).

El compuesto **4** fue aislado primero llevando a sequedad la mezcla de reacción obtenida, adicionando en seguida diclorometano, la disolución resultante fue de color naranja y precipitó un sólido blanco. El sólido blanco se filtró bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. La disolución naranja se filtró sobre Celita. En seguida, esta disolución naranja se lavó con agua destilada, la fase acuosa se desechó, la disolución naranja se filtró sobre sulfato de sodio y el disolvente se removió con vacío obteniéndose un aceite anaranjado. Este aceite se redisolvió en hexano y se filtró con cánula, se removió el disolvente por medio de vacío y el residuo fue un aceite amarillento que al cabo de 24 h bajo atmósfera de N<sub>2</sub> y en refrigeración formó un sólido naranja (**4**). El compuesto **4** fue analizado mediante determinación del punto de fusión, espectroscopía IR, espectrometría de masas EI, RMN de <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} , APT y HSQC (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C).

El punto de fusión determinado para el compuesto **4** es de 42-44 °C, adicionalmente se determinó la solubilidad a T. A. del compuesto en diversos disolventes, los resultados se muestran en la tabla 4.4 en la parte experimental.

#### 2.4.1 Espectroscopía IR de $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\}_2]$ (**4**)

El espectro IR del compuesto **4** se realizó en pastilla de KBr de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , muestra absorción con  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en 3314 con intensidad baja que corresponde a la vibración del enlace N-H; las absorciones: intensa en 2926, de intensidad media en 2855, 2797 y de baja intensidad en 3082 corresponden a vibraciones de estiramiento los enlaces C-H; además de otras absorciones correspondientes a vibraciones de los enlaces C-H y C-C presentes en la molécula. (Fig. 2.22).

#### 2.4.2 Espectrometría de masas EI de $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\}_2]$ (**4**)

La identificación del compuesto **4** se realizó mediante la obtención del espectro de masas EI (Fig. 2.23). El espectro presenta la señal del ion molecular  $[\text{M}]^+$  con intensidad del 10% en  $m/z = 424$ , lo cual es congruente con la formulación esperada. También presenta el pico con  $m/z = 317$ , con intensidad de 100%, asignado al fragmento  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}-\text{H}]^+$ ; en el espectro también se encuentran presentes las señales  $m/z = 238$ , 213, y 212 con intensidades ligeramente superiores al 10%, estas señales se han asignado a los iones  $[\text{M}-2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-4\text{H}]^+$  equivalente a  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHN})_2^+$ ,  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^+$  equivalente a  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH})^+$ , y  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{H}]^+$  equivalente a  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{N})^+$ .

#### 2.4.3 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ de $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\}_2]$ (**4**)

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **4** (Fig. 2.24) fue obtenido a 500 MHz en acetona deuterada, empleando TMS como referencia interna, a T. A. Debido a que ambos ligantes en el compuesto **4** son equivalentes, el espectro resulta relativamente sencillo, mostrando las siguientes señales con  $\delta$  (ppm): un multiplete en 7.365 con integral relativa de 2, asignado a los protones *orto* del sustituyente fenilo; un multiplete en 7.30, con integral relativa de 2, asignado a los protones *meta* del sustituyente fenilo; un multiplete en 7.22 con integral relativa de 1, asignado al protón *para* del sustituyente fenilo; dos pseudotripletas en 4.14 y 4.03 con integrales relativas 2:2, asignados a los protones 4,7 y 5,6 del

ciclopentadienilo; dos singuletes en 3.76 y 3.46 con integrales relativas 2:2, asignados respectivamente a los protones del metileno adyacente al fenilo y a los protones del metileno adyacente al ciclopentadienilo, finalmente a campo más alto se presenta un singulete ancho centrado en 2.37 con integral relativa de 1, asignado al protón amínico.

#### 2.4.4 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\}_2]$ (4)

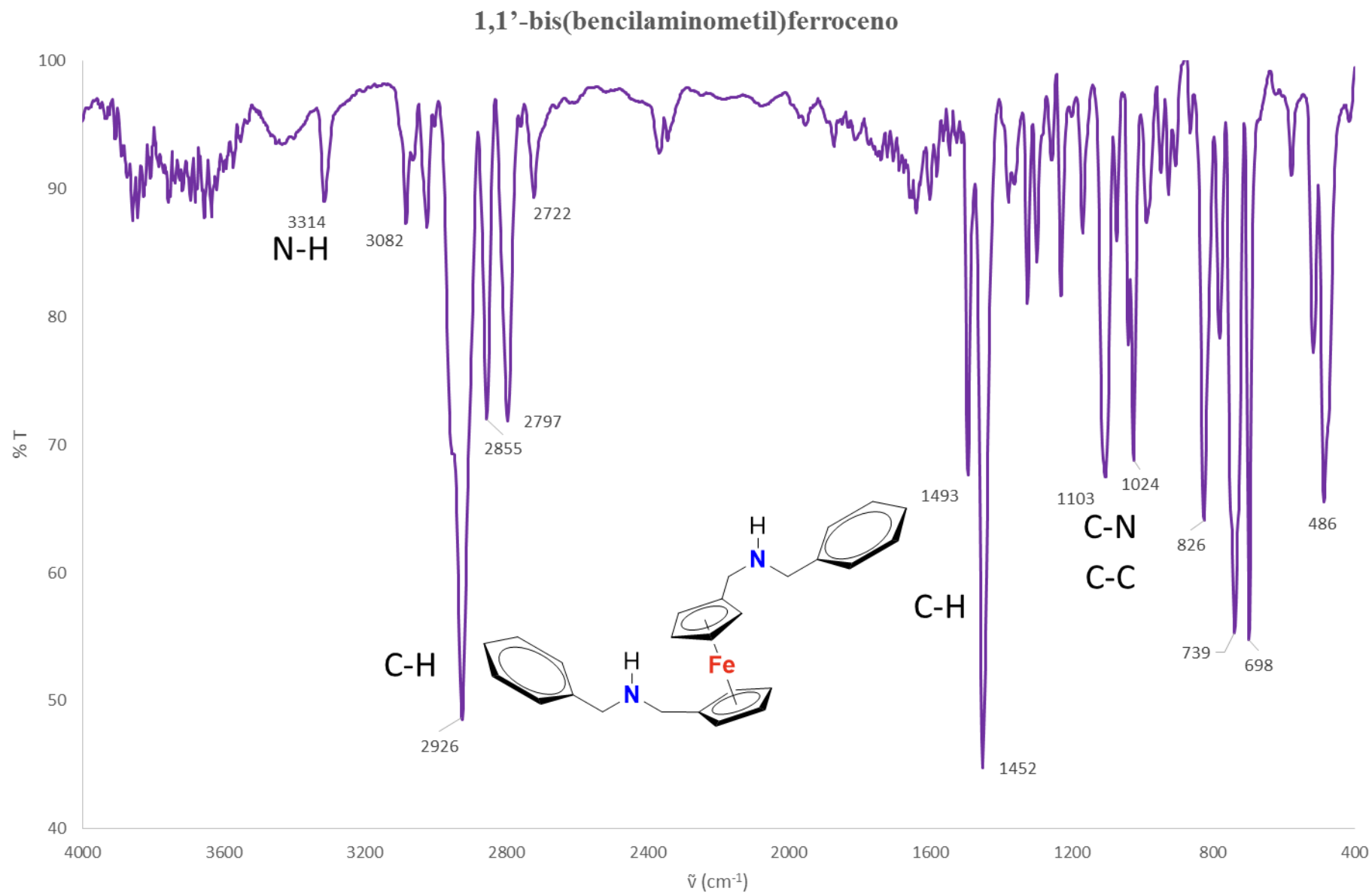
El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 4 (Fig. 2.25) fue obtenido a 126 MHz en acetona deuterada, con TMS como referencia interna. Se observan las siguientes señales  $\delta$  (ppm): en 142.02, asignada al carbono *ipso* 8; en 128.95, 128.82 y 127.35, asignadas a los núcleos de carbono *meta*, *orto* y *para* respectivamente; en 88.58, asignada al carbono cuaternario 3 del ciclopentadienilo; en 69.31 y en 68.58 las señales asignadas a los núcleos de carbono 4,7 y 5,6 del ciclopentadienilo; en 53.85, la señal asignada al carbono 1 del metileno adyacente al fenilo y en 48.50 la señal asignada al carbono 2 del metileno adyacente al ciclopentadienilo.

#### 2.4.5 Espectroscopía de RMN APT de $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\}_2]$ (4)

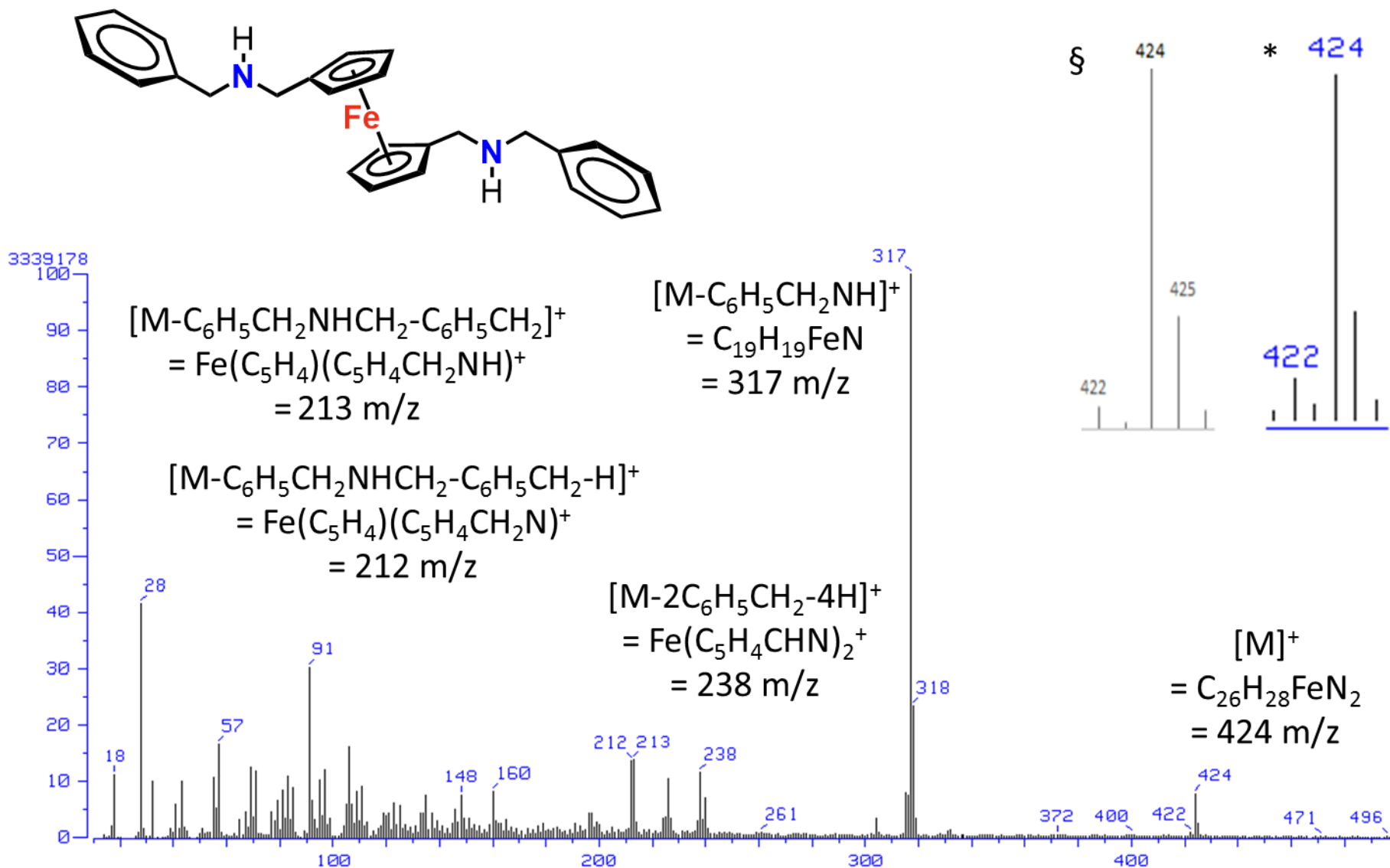
El espectro de RMN APT a 126 MHz en acetona deuterada y con TMS como referencia interna se presenta en la Fig. 2.26. Se observa que las señales asignadas a los *carbonos cuaternarios* 8 y 3, así como las de los *carbonos metilénicos* 1 y 2 se encuentran con la fase hacia abajo, lo que corrobora sus asignaciones como tales. Por otra parte, todas las otras señales aparecen con la fase hacia arriba, lo que corrobora que corresponden a los *carbonos metínicos* que constituyen el resto de átomos de carbono en la molécula.

#### 2.4.6 Espectroscopía de RMN HSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) de $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\}_2]$ (**4**)

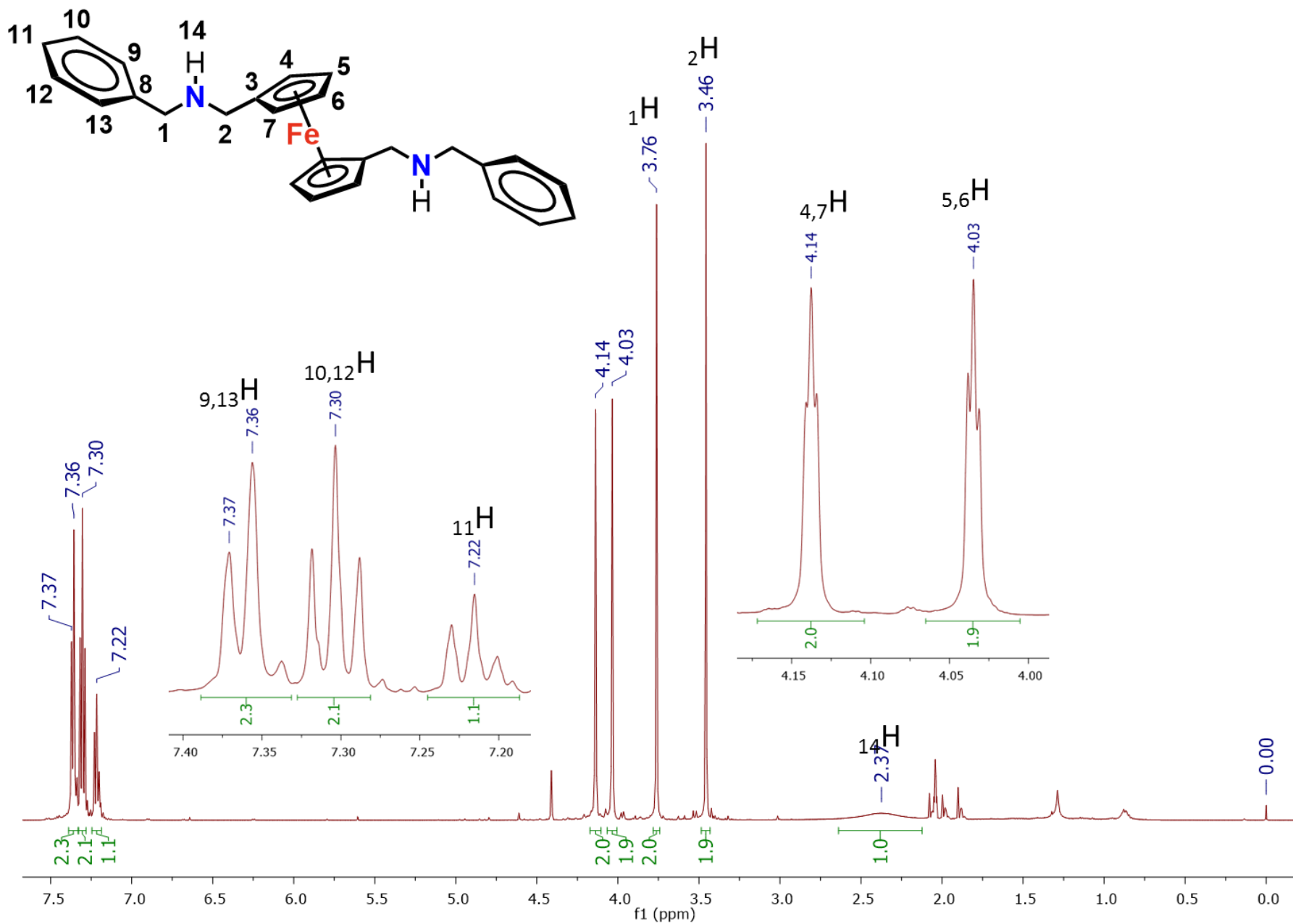
El espectro de RMN HSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) de **4** (Fig. 2.27) muestra los siguientes acoplamientos  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  a un enlace en  $\delta$  (ppm): en 7.365 con 128.82, asignada a la correlación de los protones *orto* con los carbonos *orto*; en 7.30 con 128.95, correlación de los protones *meta* con los carbonos *meta*; en 7.22 con 127.35, correlación del protón *para* con el carbono *para*; en 4.14 con 69.31, correlación de los protones 4,7 con los carbonos 4,7 de los ciclopentadienilos; en 4.03 con 68.58, correlación de los protones 5,6 con los carbonos 5,6 de los ciclopentadienilos; en 3.76 con 53.85, correlación de los protones 1 con el carbono 1 del metileno adyacente al fenilo; en 3.46 con 48.50, correlación de los protones 2 con el carbono 2 del metileno adyacente al ciclopentadienilo.



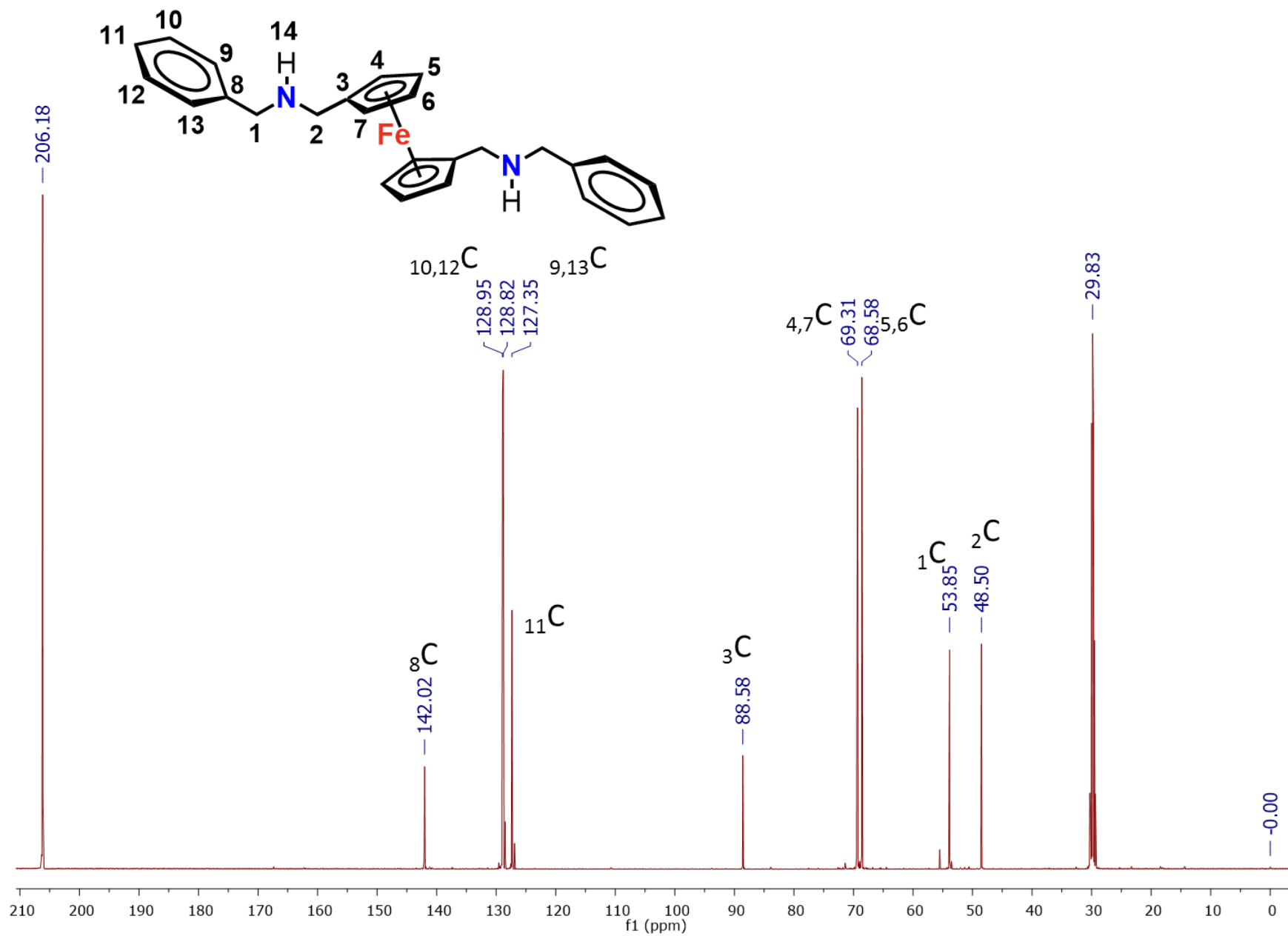
**Figura 2.22.** Espectro de IR de 4000-400 cm<sup>-1</sup> en pastilla de KBr del compuesto 1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno (4).



**Figura 2.23.** Espectro de masas EI del compuesto 1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno (**4**). En la parte superior derecha, § = distribución isotópica teórica del ion  $[M]^+$ , \* = ampliación de la señal del ion  $[M]^+$ .



**Figura 2.24.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, TMS, T.A.) del compuesto 1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno (4).



**Figura 2.25.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , TMS, T.A.) del compuesto 1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno (**4**).

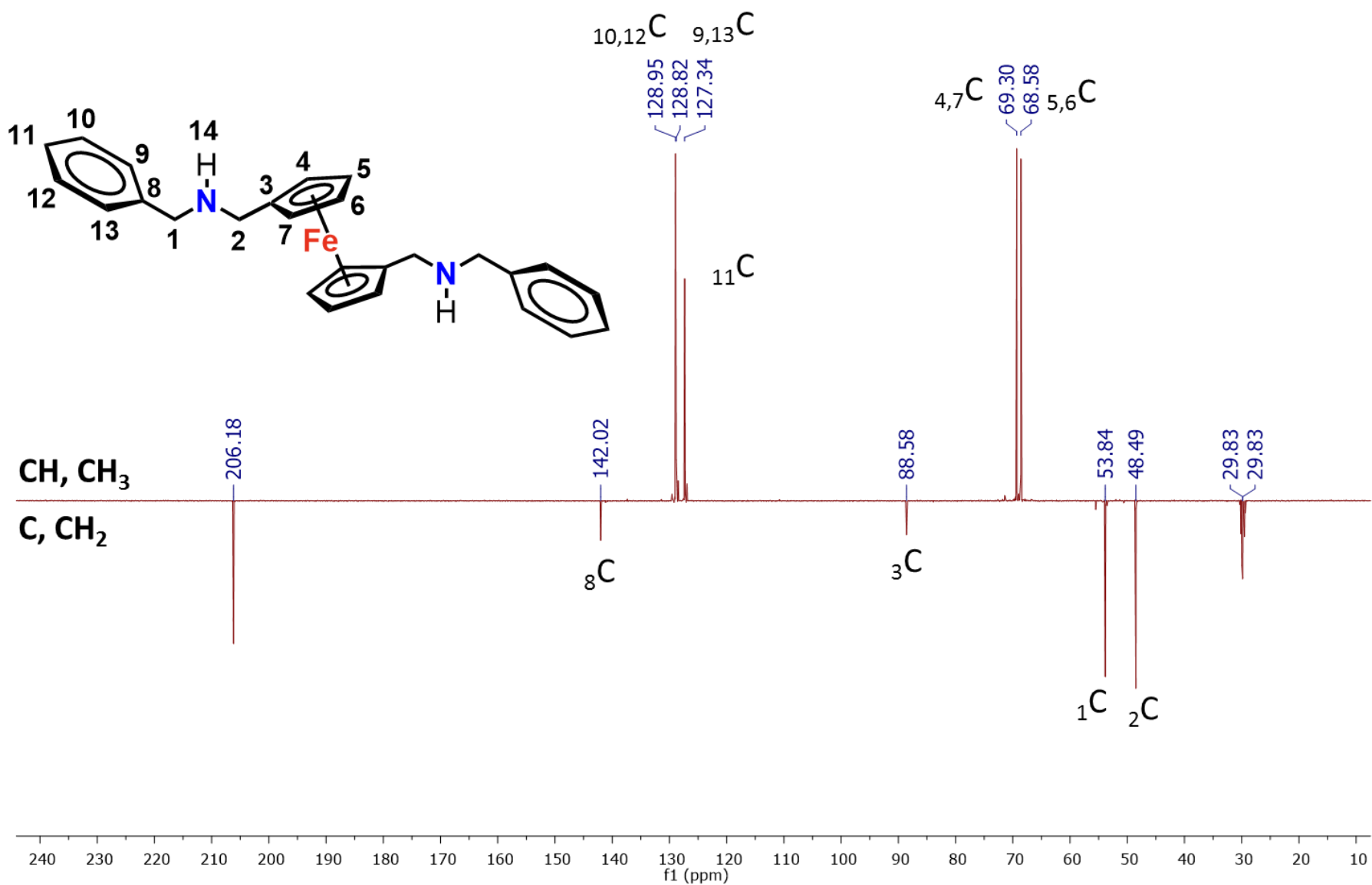
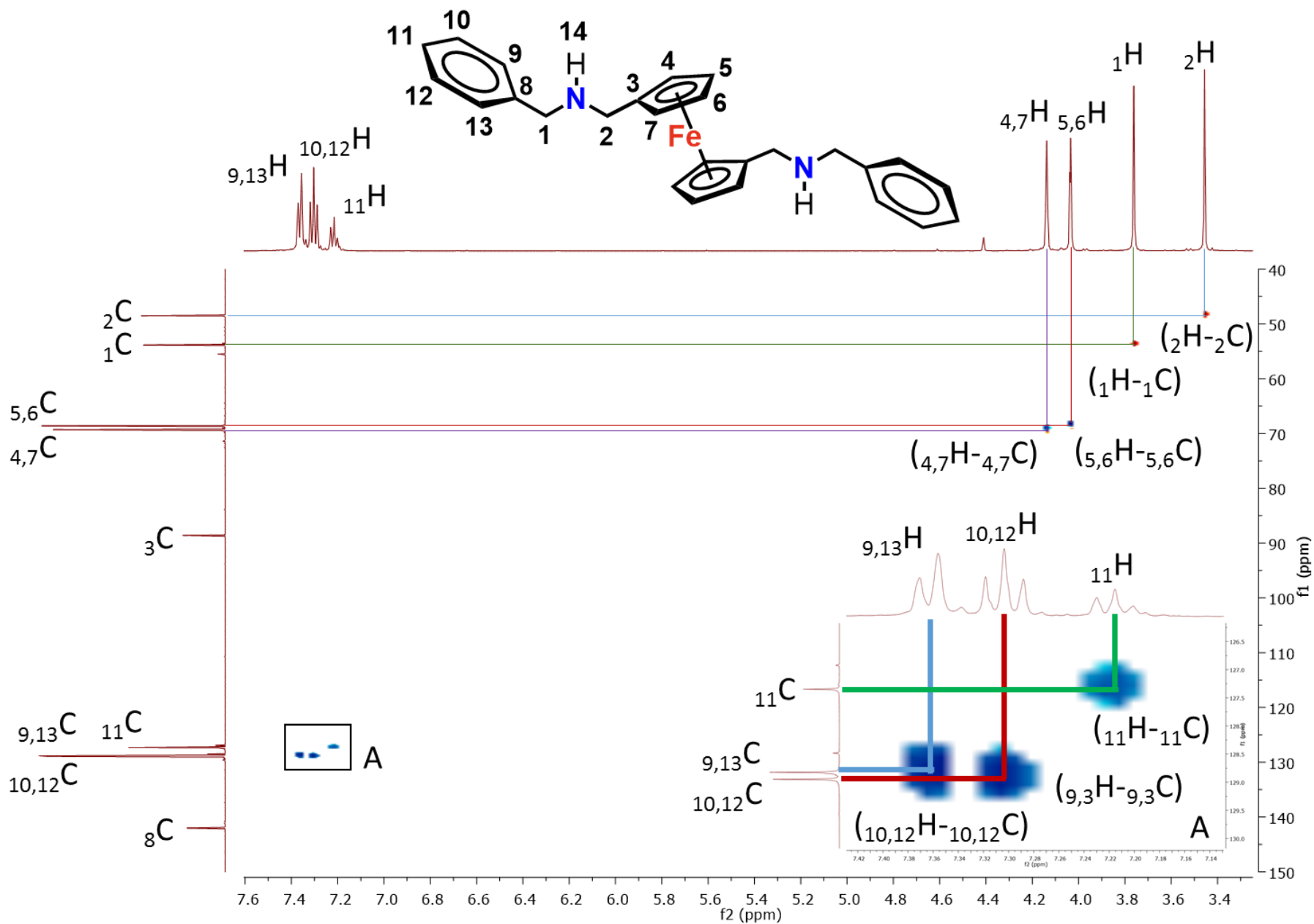


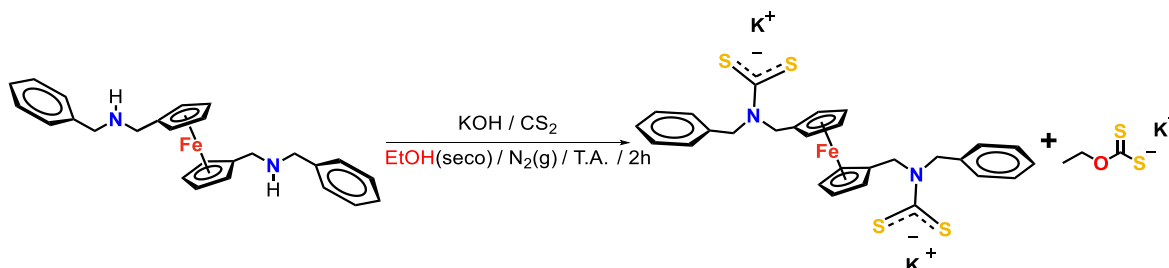
Figura 2.26. Espectro de RMN APT (126 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, TMS, T.A.) del compuesto 1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno (4).



**Figura 2.27.** Espectro de RMN HSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , TMS, T.A.) del compuesto 1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno (4).

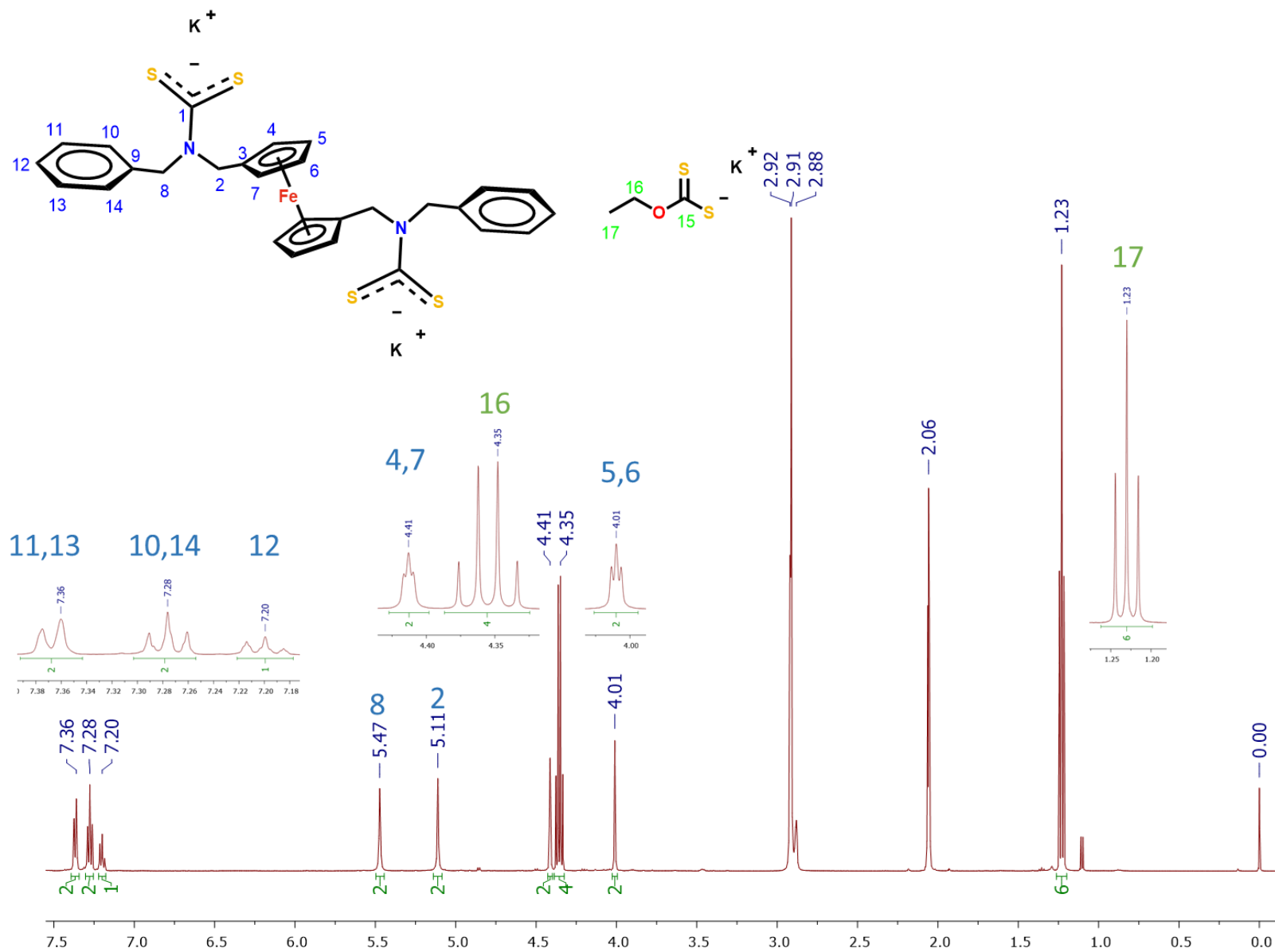
## 2.5 Obtención y aislamiento de $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$ (**5**)

Para la obtención original del compuesto  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$  (**5**) se hizo reaccionar el compuesto 1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno (**4**) con hidróxido de potasio y un exceso de disulfuro de carbono en etanol (Esquema 2.5), generándose una mezcla café opaco a la que se le removió el disolvente mediante vacío y se obtuvo un sólido café opaco. El sólido café opaco se redisolvió en éter dietílico, se filtró y se obtuvo una disolución café. A la disolución café se le removió el disolvente con vacío y se obtuvo una pasta café. La pasta café se redisolvió en diclorometano, se filtró y se obtuvo una disolución naranja. A la disolución naranja se le removió el disolvente con vacío y se obtuvo un sólido naranja. El sólido naranja se redisolvió en isopropanol, se filtró y se obtuvo una disolución amarilla, a la disolución amarilla se le removió el disolvente con vacío y se obtuvo un sólido amarillo. Mediante los estudios de RMN se determinó que el producto amarillo era una mezcla 1:4 de los compuestos  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$  (**5**) y  $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$  (**6**) (Fig. 2.28 y 2.29).

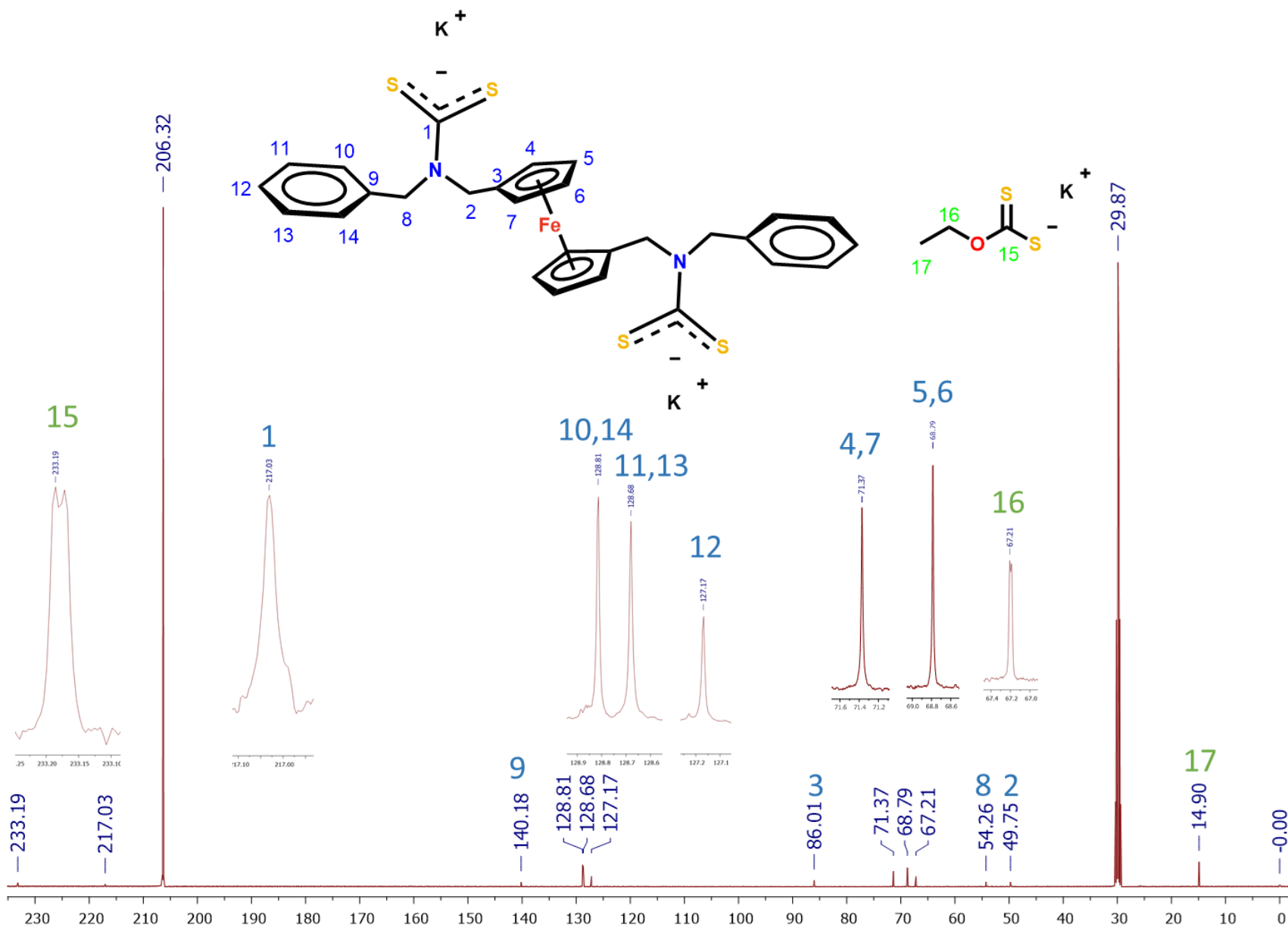


**Esquema 2.5.** Obtención simultánea de los compuestos  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$  (**5**) y  $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$  (**6**).

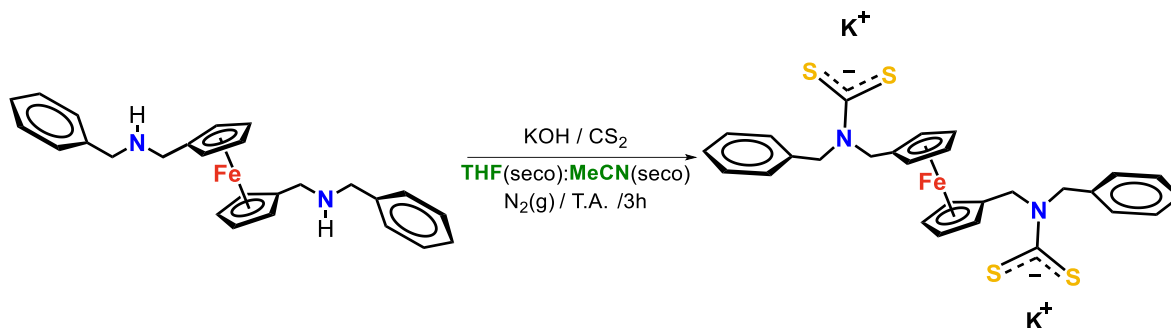
Debido a que ambos productos son sales, presentan solubilidades similares se dificultando su separación, y el rendimiento del ditiocarbamato de interés es dramáticamente afectado por la reacción colateral de formación del xantato, resultó indispensable cambiar las condiciones de reacción sustituyendo el disolvente etanol por una mezcla de tetrahidrofurano y acetonitrilo (Esquema 2.6). Lo sorprendente es que en los reportes de preparación previos *in situ* de este ditiocarbamato (**5**)<sup>[67,68]</sup> no se menciona la reacción colateral de formación del xantato (**6**), que realmente, debe ser esperada en un medio de etanol.



**Figura 2.28.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, TMS, T.A.) de los compuestos 1,1'-bis(metilbencilditiocarbamato de potasio)ferroceno (**5**) y *O*-etilthiocarbonato de potasio (**6**).



**Figura 2.29.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (500 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , TMS, T.A.) del compuesto 1,1'-bis(metilbencilditiocarbamato de potasio)ferroceno (**5**) y O-etilditiocarbonato de potasio (**6**).



**Esquema 2.6.** Obtención del compuesto  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$  (**5**).

De la reacción en THF/CH<sub>3</sub>CN, después de remover el disolvente a través de vacío se obtuvo una goma café opaco la cual se redisolvió con éter dietílico, se filtró y se removió el disolvente por medio de vacío obteniéndose una pasta café, la cual se redisolvió en diclorometano, se filtró con cánula y se removió el disolvente a través de vacío obteniéndose un sólido naranja. El sólido naranja se redisolvió en acetato de etilo y se filtró, luego se removió el disolvente a través de vacío y se obtuvo un sólido amarillo oscuro. Este sólido se extrajo con isopropanol filtrando cada vez, y al remover el disolvente de estas extracciones se obtuvo un sólido amarillo, el cual se lavó con cloroformo dejando un sólido amarillo pálido muy higroscópico que corresponde al compuesto  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$  (**5**).

Este compuesto fue analizado mediante determinación del punto de fusión, espectroscopía IR, espectrometría de masas EI, RMN de <sup>1</sup>H, RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, DQF COSY (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) y HSQC (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C).

Durante la determinación del punto de fusión se encontró que a 110-114 °C el compuesto **5** descompone, adicionalmente se determinó la solubilidad a T. A. del compuesto en diversos disolventes, los resultados se muestran en la tabla 4.5 en la parte experimental.

### 2.5.1 Espectroscopía IR de $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$ (**5**)

El espectro IR de **5** presenta las siguientes absorciones con  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): en 2982 y 2913 ambas de intensidad baja corresponden a vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H; en 1452 de intensidad media correspondiente a vibraciones de flexión de los enlaces C-H; en 1233, 1184 y 1150 de intensidad fuerte atribuida a vibraciones C-N y C-C; en 991 de intensidad fuerte corresponde a vibraciones C-S; en 3372 de intensidad media atribuidas a vibraciones de O-H, esta señal posiblemente se origina debido a la naturaleza higroscópica del compuesto; en 1628 de intensidad media posiblemente originada por vibraciones de flexión de agua (Fig. 2.30).

### 2.5.2 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ de $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$ (**5**)

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **5** a 500 MHz en acetona deuterada, con TMS como referencia interna, a T. A. se presenta en la Fig. 2.31.

En el espectro se observan las siguientes señales con  $\delta$  (ppm): un multiplete en 7.37 con integral relativa de 2, asignado a los protones *orto* del fenilo; un multiplete en 7.28 con integral relativa de 2, a los protones *meta* del fenilo; un multiplete en 7.20 con integral relativa de 1 a los protones *para* del fenilo; un singulete en 5.48 con integral relativa de 2 asignado a los protones del metileno bencílico; un singulete en 5.12 con integral relativa de 2 asignado a los protones del metileno adyacente al ciclopentadienilo; un triplete en 4.42 con integral relativa de 2 y  $J = 1.8$  Hz, asignado a los protones 4 y 7 del ciclopentadienilo; un triplete en 4.01 con integral relativa de 2 y  $J = 1.8$  Hz, asignado a los protones 5 y 6 del ciclopentadienilo. El espectro también muestra la presencia de señales atribuibles a cloroformo en 8.04, agua en 2.94 y acetona no deuterada en 2.09 y acetona deuterada parcialmente protonada en 2.06.

### 2.5.3 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}\}_2]$ (**5**)

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **5**, a 126 MHz en acetona deuterada y TMS como referencia interna se presenta en la Fig. 2.32. Se observan las siguientes señales  $\delta$  (ppm): en 216.95, asignada al carbono cuaternario del ditiocarbamato; en 140.16, asignada al carbono *ipso* 9; en 128.82, 128.67 y 127.17, asignadas a los núcleos de carbono *meta*, *orto* y *para* respectivamente; en 86.00, asignada al carbono cuaternario 3 del ciclopentadienilo; en 71.37 y en 68.80 las señales asignadas a los núcleos de carbono 4,7 y 5,6, respectivamente, del ciclopentadienilo; en 54.28, la señal asignada al núcleo de carbono 8 del metileno adyacente al fenilo y en 49.79 la señal asignada al núcleo de carbono 2 del metileno adyacente al ciclopentadienilo. El espectro también muestra la presencia de señales atribuibles a la acetona deuterada en 29.88 y 206.39.

### 2.5.4 Espectroscopía de RMN DQF COSY ( $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ ) de $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}\}_2]$ (**5**)

El espectro de RMN DQF COSY ( $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ ) del compuesto **5** en acetona deuterada con TMS como referencia interna, a T. A. se presenta en la Fig. 2.33. En este espectro se observan los acoplamientos ( $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ ) presentes en la molécula, este experimento es de gran interés para la asignación inequívoca de las señales de los protones de los metilenos. En el espectro se observan las siguientes señales de acoplamiento, fuera de la diagonal, con  $\delta$  (ppm): 7.37 y 5.48, esta señal se asigna al acoplamiento a cuatro enlaces entre los protones *orto* y los protones 8 del metileno adyacente al sustituyente fenilo; en 5.48 y 5.12, esta señal se asigna al acoplamiento a cuatro enlaces entre los protones del metileno 8 adyacente al sustituyente fenilo y los protones del metileno 2 adyacente al ciclopentadienilo; en 4.41 y 5.12, esta señal se asigna al acoplamiento a cuatro enlaces entre los protones 2 del metileno adyacente al ciclopentadienilo y los protones 4, 7 del ciclopentadienilo; 4.41 y 4.01, esta señal se asigna a los acoplamientos a tres enlaces entre los protones 4, 7 y los protones 5, 6 del ciclopentadienilo.

### 2.5.5 Espectroscopía de RMN HSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) de $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$ (**5**)

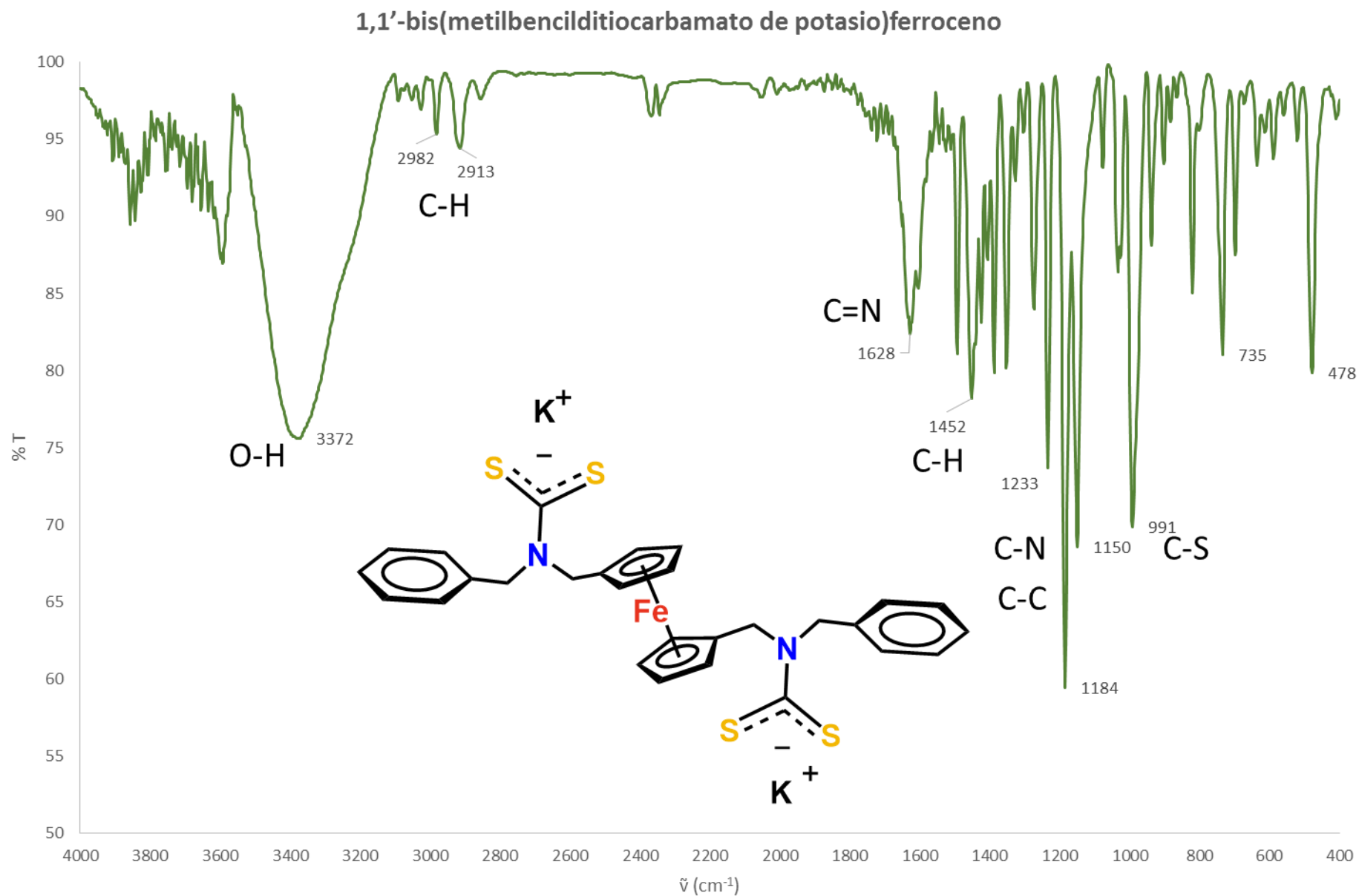
El espectro de RMN HSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) del compuesto **5** en acetona deuterada, con TMS como referencia interna, a T. A. se presenta en la Fig. 2.34. Mediante esta técnica se observan los acoplamientos a un enlace entre los protones y sus núcleos de carbono correspondientes presentes en la molécula. En el espectro se resaltan las siguientes correlaciones ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) en  $\delta$  (ppm): 7.37 con 128.67, asignada al acoplamiento de los núcleos *orto*; 7.28 con 128.82 esta señal se asigna al acoplamiento de los núcleos *meta*; 7.20 con 127.17 acoplamiento de los núcleos *para*; 5.48 con 54.28 acoplamiento entre los núcleos 8 del metileno adyacente al fenilo; 5.12 con 49.79, acoplamiento entre los núcleos 2 del metileno adyacente al ferroceno; 4.41 con 71.37 acoplamiento de los núcleos 4, 7 de los ciclopentadienilos del ferroceno; 4.01 con 68.80 acoplamiento de los núcleos 5, 6 de los ciclopentadienilos del ferroceno.

### 2.5.6 Espectroscopía de RMN HMBC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) de $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$ (**5**)

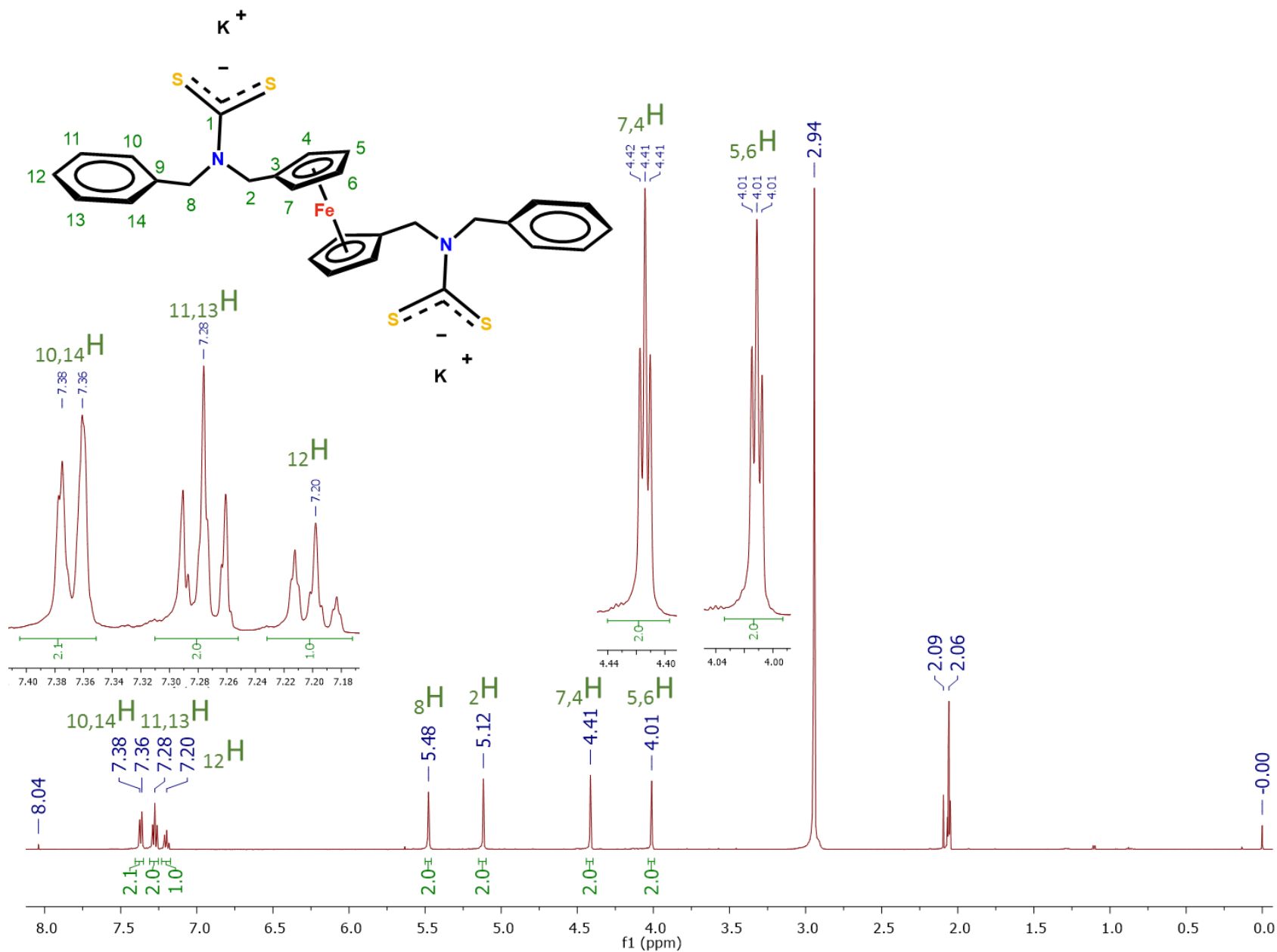
El espectro de RMN HMBC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) de **5** adquirido a T. A. se presenta en la Fig. 2.35, con este experimento se pueden distinguir las correlaciones a dos y tres enlaces  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  en la molécula. En el espectro se aprecian las siguientes correlaciones  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  en  $\delta$  (ppm): 7.37 con 54.28 asignada a la correlación a tres enlaces entre los protones *orto* y el carbono 8 del metileno adyacente al fenilo; 7.37 con 127.17, asignada a la correlación a tres enlaces entre los protones *orto* y el carbono *para* 12 del fenilo; 7.37 con 128.82, a la correlación a dos enlaces entre los protones *orto* y los carbonos *meta* del fenilo.

La señal 7.28 con 128.67, asignada a la correlación a dos enlaces entre los protones *meta* y los carbonos *orto* del fenilo; 7.28 con 140.16 asignada a la correlación a tres enlaces entre los protones *meta* con el carbono cuaternario 9; 7.20 con 128.67, asignada a la correlación a tres enlaces entre los protones *para* con los núcleos de carbono *orto*; 5.48 con 49.79 asignada a la correlación a tres enlaces entre los protones del metileno 8 con el carbono 2 del metileno adyacente al ciclopentadienilo; 5.48 con 128.67 asignada a la correlación a

tres enlaces entre los protones del metileno 8 con los carbonos *orto* del fenilo; 5.48 con 140.16, asignada a la correlación a dos enlaces entre los protones del metileno 8 con el carbono cuaternario 9; 5.12 con 54.28, asignada a la correlación a tres enlaces entre los protones del metileno 2 con los carbonos del metileno 8; 5.12 con 71.37, asignado a la correlación a tres enlaces entre los protones del metileno 2 con los carbonos 7 y 4; 5.12 con 86.00, asignada a la correlación a dos enlaces entre los protones del metileno 2 con el carbono cuaternario 3; 4.41 con 68.80 asignada a las correlaciones a dos y tres enlaces entre los protones 4, 7 con los carbonos 5, 6; 4.41 con 71.37, asignada a la correlación a tres enlaces entre el protón 4 con el carbono 7 (o el protón 7 con el carbono 4); 4.41 con 86.00, asignada a la correlación a dos enlaces entre los protones 4, 7 con el carbono cuaternario 3; 4.01 con 68.80, asignada a la correlación a dos enlaces entre el protón 5 con el carbono 6 (o entre el protón 6 con el carbono 5); 4.01 con 71.37 asignada a las correlaciones a dos y tres enlaces entre el protón 5 con los carbonos 4 y 7 respectivamente (o del protón 6 con los carbonos 7 y 4, respectivamente); 4.01 con 86.00, asignada a la correlación a tres enlaces entre los protones 5 y 6 con el carbono cuaternario 3.



**Figura 2.30.** Espectro de IR de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  obtenido en pastilla de KBr del compuesto  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}\}_2]$  (**5**).



**Figura 2.31.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , TMS, T.A.) del compuesto  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}\}_2]$  (5).

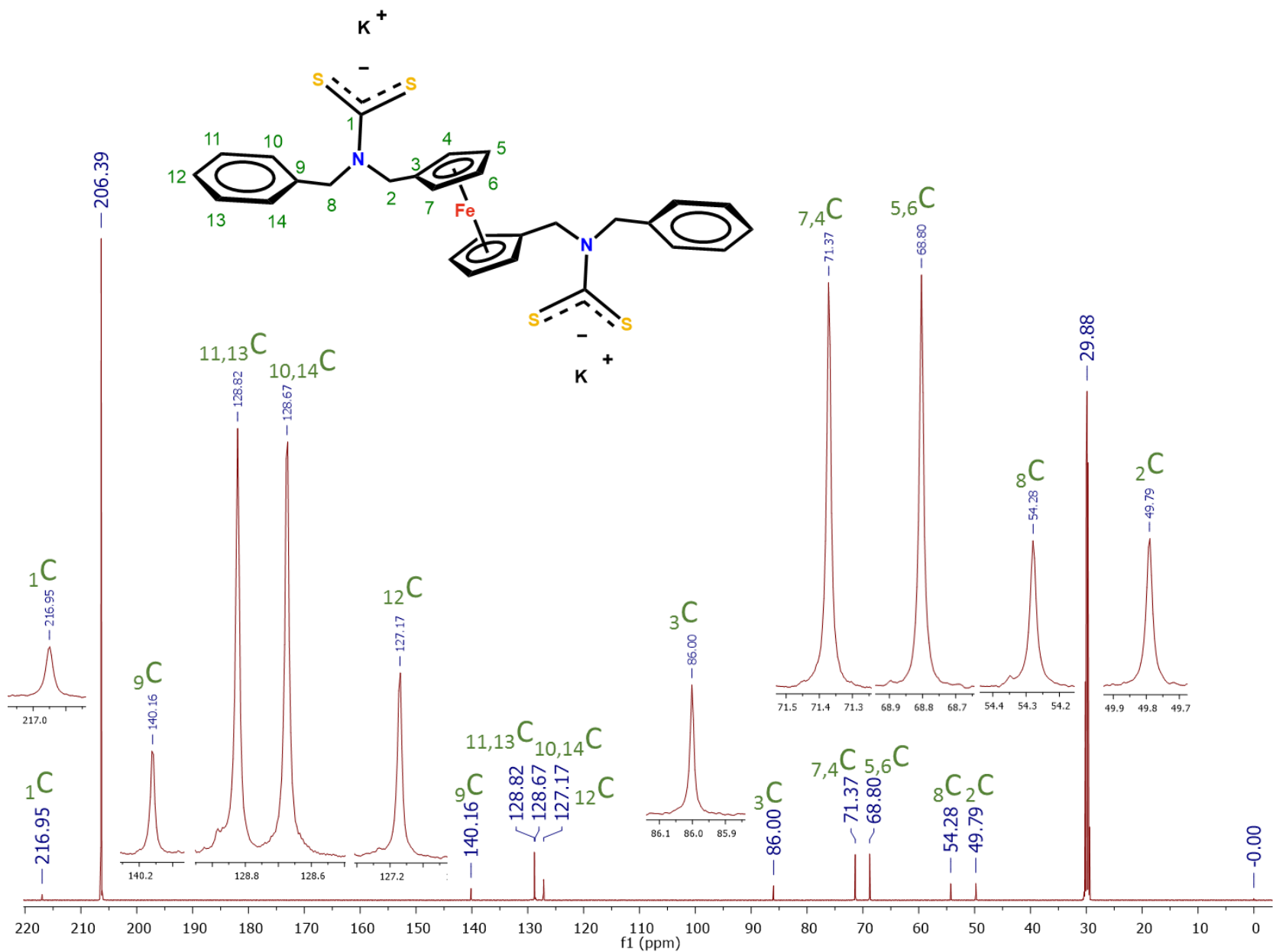
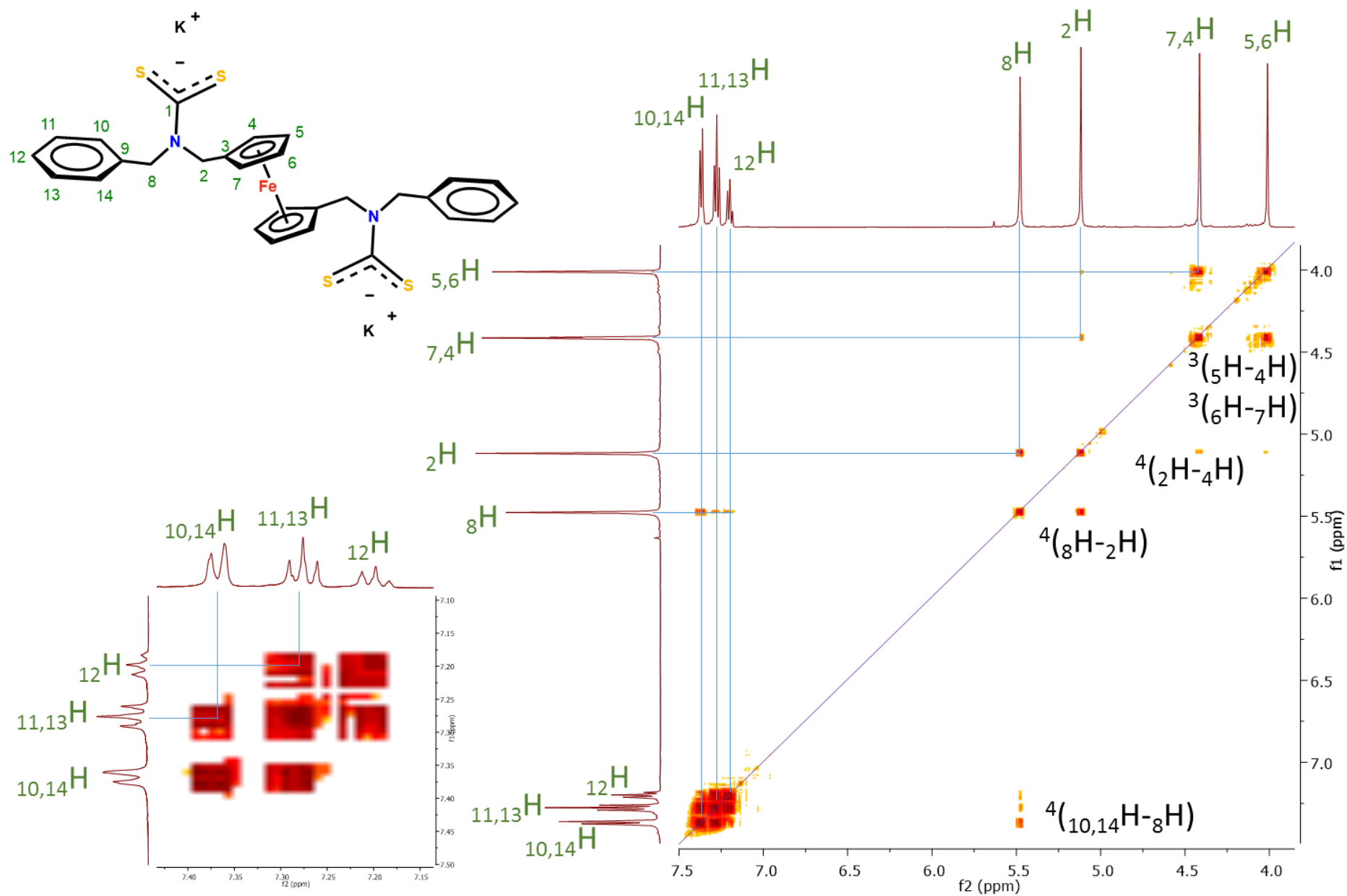
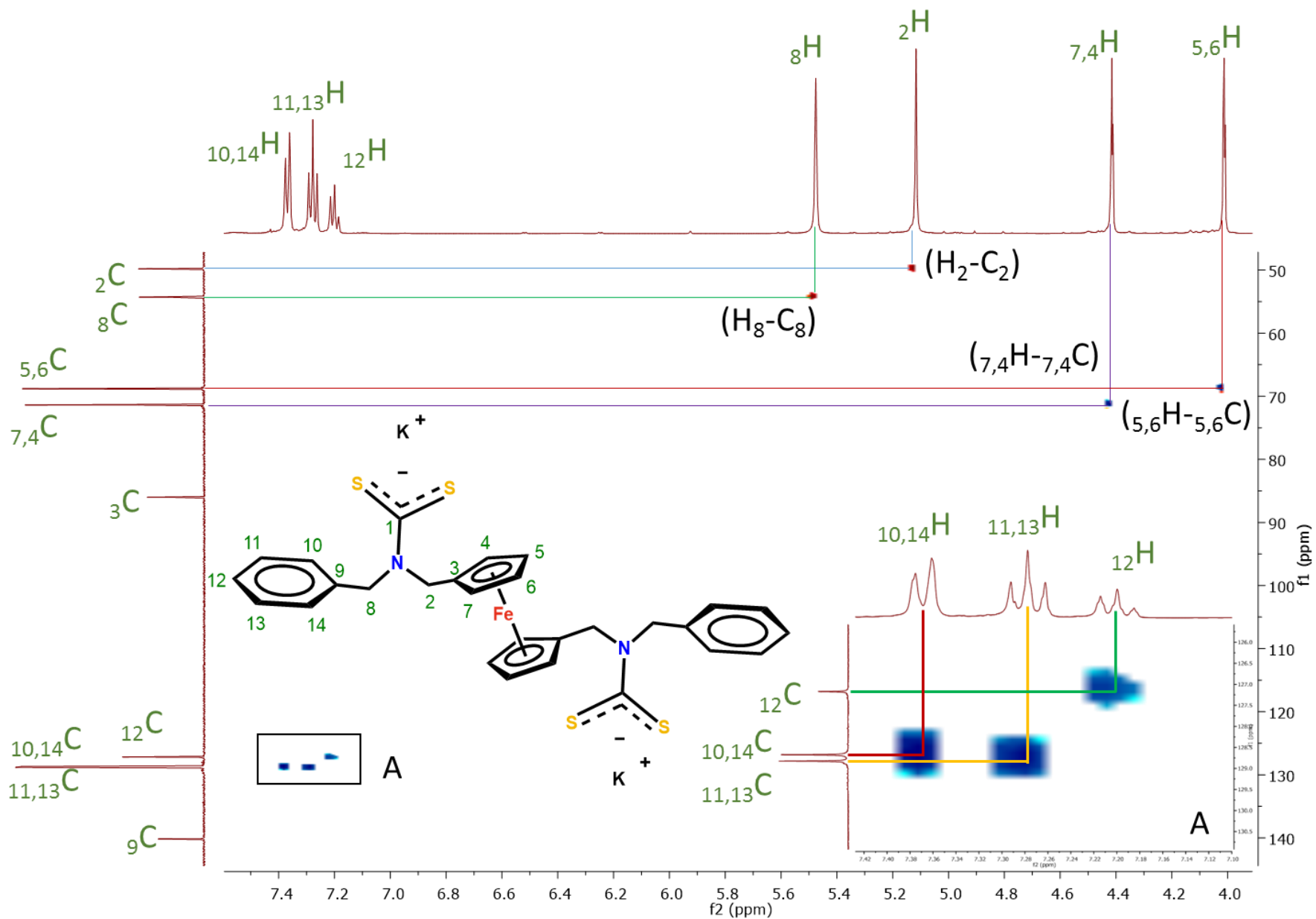


Figura 2.32. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (500 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , TMS, T.A.) del compuesto  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}\}_2]$  (5).



**Figura 2.33.** Espectro de RMN DQF COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , TMS, T.A.) del compuesto  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$  (**5**).



**Figura 2.34.** Espectro de RMN HSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) (( $\text{CD}_3$ ) $_2\text{CO}$ , TMS, T.A.) del compuesto  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}\}_2]$  (**5**).

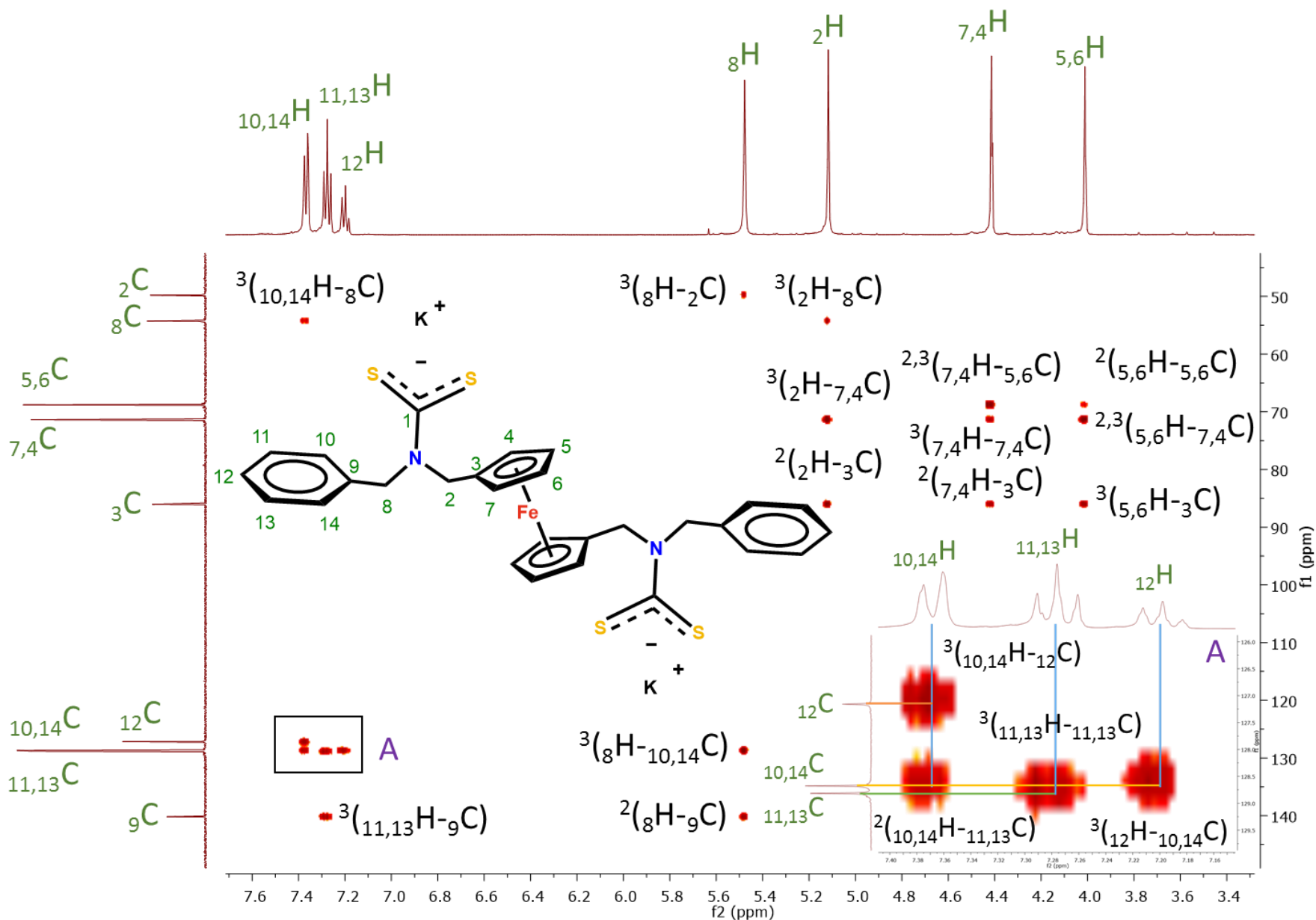
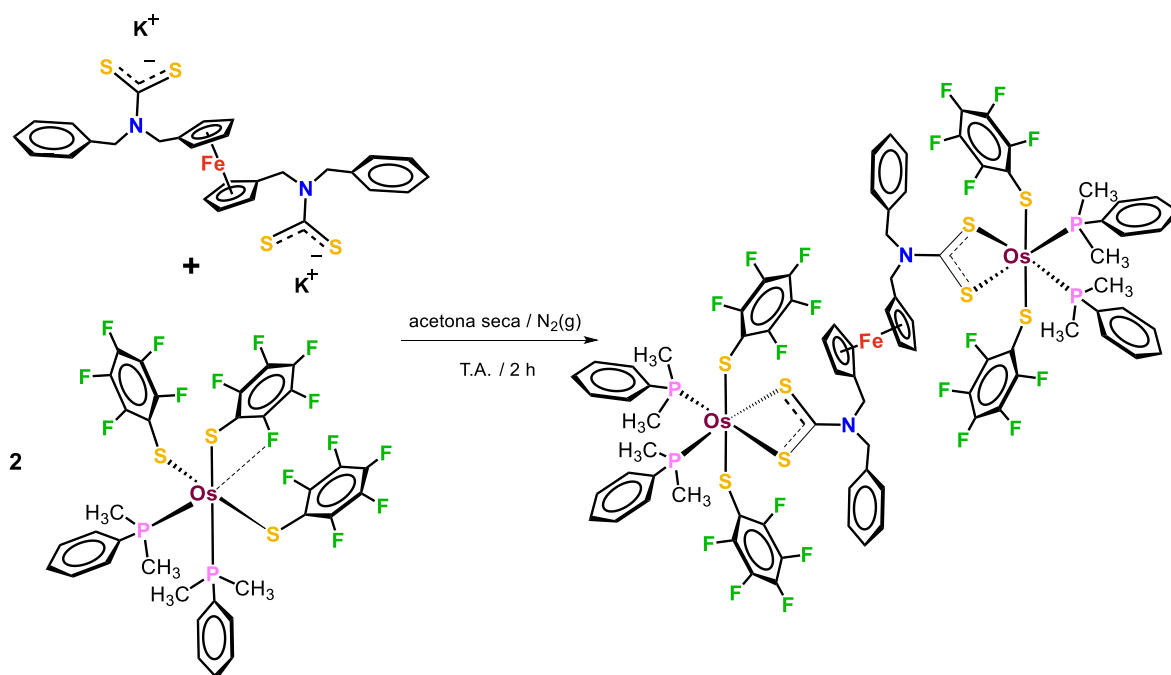


Figura 2.35. Espectro de RMN HMBC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) (( $\text{CD}_3$ ) $_2\text{CO}$ , TMS, T.A.) del compuesto  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}\}_2]$  (5).

## 2.6 Reacción de $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$ (5) frente a $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

La reacción del compuesto  $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  frente a 1,1'-bis(metilbencilditiocarbamato- $\kappa^2\text{S}$ )ferroceno brinda la posibilidad de que dos moléculas del compuesto  $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  se enlacen a una molécula del ligante bis(ditiocarbamato) derivado del ferroceno disustituido para formar un compuesto trimetálico como el que se ilustra en el esquema 2.7



**Esquema. 2.7.** Producto trimetálico esperado de la reacción del compuesto **5** frente a  $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .

Por tanto, en este trabajo se exploró la reacción de  $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  frente al compuesto 1,1'-bis(metilbencilditiocarbamato de potasio)ferroceno (**5**). En un matraz Schlenk bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  se colocaron  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$  (**5**) y  $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  en una relación molar 1:2 y se disolvieron en acetona generando una disolución morada la cual se mantuvo bajo agitación constante a temperatura ambiente por 2 h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se torna de color a azul verdosa y se remueve el disolvente con vacío obteniéndose un sólido azul verdoso. Mediante

cromatografía en capa fina de alúmina se identificaron cuatro compuestos con  $R_f = 0.33$ , 0.42, 0.57 y 0.70 (en gel de sílice  $R_f = 0.2$ , 0.33, 0.35 y 0.47). El mejor sistema encontrado para eluir la mezcla de reacción fue el de hexano:diclorometano (7:3). Sin embargo, los productos observados descompusieron durante la cromatografía en columna o recién salieron de la columna, tanto en gel de sílice como en alúmina e incluso llevando a cabo la columna bajo atmósfera inerte. Posteriores intentos de separación por medio de solubilidades demostraron que la mezcla de los productos descompone en hexano y pentano, los intentos de cristalización en mezclas polares bajo atmósfera de nitrógeno generó sólidos vitrificados inadecuados para su estudio por difracción de rayos-X.

## **Capítulo 3**

# **RESUMEN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

Se obtuvieron las aminas: *N*-bencil-*N*-metilferrocenilamina (**1**) y 1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno (**4**), mediante las reacciones de reducción con borohidruro de sodio de las iminas respectivas, generadas a través de la condensación del aldehído correspondiente y bencilamina.

Mediante la obtención e interpretación de los espectros de RMN HSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) y HMBC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) se precisan las asignaciones realizadas previamente de las señales presentes en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto *N*-bencil-*N*-metilferrocenilamina (**1**).

El compuesto *N*-bencil-*N*-metilferrocenilamina (**1**) fue caracterizado por vez primera mediante estudios de difracción de rayos-X de monocristal, los cuales muestran un empaquetamiento de moléculas monoméricas discretas en un sistema monoclinico y un grupo espacial  $P2_1/c$ .

El compuesto *N*-bencil-*N*-metilferrocenilditiocarbamato de potasio (**2**) fue aislado y caracterizado por vez primera mediante estudios de RMN DE  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , estudios de RMN bidimensionales HSQC, COSY  $^1\text{H}$  - $^1\text{H}$  y HMBC, y difracción de rayos-X de monocristal. La estructura cristalina obtenida a una temperatura de 20 °C, muestra un empaquetamiento de moléculas monómeras discretas en un sistema ortorrómbico y un grupo espacial  $Pbca$ .

La adición de hidróxido de potasio y disulfuro de carbono a una disolución de la 1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno (**4**) en etanol a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno, genera una mezcla de 1,1'-bis(metilbencilditiocarbamato de potasio)ferroceno (**5**) y el compuesto *O*-etilditiocarbonato de potasio (**6**), en proporción 1:4, respectivamente, ambos productos presentan solubilidades similares que dificultan su separación y hace indispensable sustituir el etanol por una mezcla de tetrahidrofurano:acetonitrilo.

Utilizando como disolvente una mezcla THF:CH<sub>3</sub>CN fue posible aislar el ditiocarbamato **5** en forma pura y aumentar considerablemente su rendimiento, tras lo cual

se llevó a cabo su caracterización por medio de estudios de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , estudios de RMN bidimensionales HSQC, COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  y HMBC.

Los reportes de preparación previos *in situ* de los ditiocarbamatos *N*-bencil-*N*-metilferrocenilditiocarbamato de potasio (**2**) y 1,1'-bis(metilbencilditiocarbamato de potasio)ferroceno (**5**) no mencionan la reacción colateral de formación del xantato (**6**). Esta reacción colateral debe ser esperada en un medio de etanol y nosotros observamos que afecta dramáticamente el rendimiento del ditiocarbamato **5**, ya que empleando este disolvente se observó la obtención del xantato (**6**) en una relación 4:1 respecto al ditiocarbamato **5**.

Se obtuvo por primera ocasión el compuesto  $[\text{Os}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))\}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (**3**) mediante la sustitución de un ligante pentafluorotiofenolato monodentado en el compuesto  $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , por un ligante quelato *N*-bencil-*N*-metilferrocenilditiocarbamato. En esta reacción el estado de oxidación (III) del centro metálico de osmio se mantiene y el número de coordinación aumenta. La estructura cristalina del compuesto **3**, muestra un centro metálico hexacoordinado con el ligante ditiocarbamato quelato, *trans* a las fosfinas.

El ditiocarbamato **5** reacciona frente al compuesto  $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  generando cuatro productos sumamente inestables al aire y en disoluciones de hexano:diclorometano por lo que, a pesar de muchos intentos, no fue posible aislar en forma pura ningún producto.

# **Capítulo 4**

## **PARTE EXPERIMENTAL**

#### 4.1 Instrumentación y reactivos

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

Los espectros IR se obtuvieron en un espectrofotómetro DIGILAB Excalibur FTS3000MX en la región de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , en pastilla de KBr, en la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP. Las intensidades de las bandas se definen como: m = media, b = baja, d = débil y f = fuerte.

Los espectros de masas-EI y FAB<sup>+</sup> fueron realizados en un espectrómetro de masas Jeol JMS-SX102A, en el Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP. Para la obtención de estos espectros FAB<sup>+</sup> se utilizó alcohol *m*-nitrobencílico como matriz y los fragmentos seleccionados se calcularon empleando el programa Universal Mass Calculator, versión 3.7.0.0.

Los espectros de resonancia magnética nuclear se realizaron en un equipo Bruker Avance III 500: <sup>1</sup>H: 500 MHz y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: 126 MHz, en el Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP. Los disolventes deuterados utilizados para estos análisis fueron CDCl<sub>3</sub>, y acetona-*d*<sub>6</sub>, con TMS como referencia interna, de Aldrich Chemical Company.

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 Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). El programa utilizado para coleccionar y refinar la celda unitaria fue CrysAlisPRO. La solución y refinamiento de la estructura se llevó a cabo con los programas OLEX2<sup>[81]</sup> y SHELXL.<sup>[82]</sup>

El ferrocencarboxaldehído, 1,1'-bis(carboxaldehído)ferroceno, bencilamina, borohidruro de sodio, alúmina, gel de sílice y los disolventes utilizados fueron adquiridos de Aldrich Chemical Company, Merck, Fermont y J. T. Baker.

Los disolventes empleados fueron secados mediante destilación con el agente secante conveniente como se detalla en el anexo 1.<sup>[83]</sup> El compuesto [Os(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] se sintetizó siguiendo la metodología establecida previamente.<sup>[84-86]</sup>

Todas las manipulaciones se realizaron en línea doble de vacío/gas inerte, empleando nitrógeno seco de alta pureza como atmósfera inerte. Todo el material de vidrio empleado, las cánulas y las barras magnéticas fueron secados en la estufa a 100 °C durante 24 horas antes de su uso, los disolventes se utilizaron secos y des-gasificados. Las placas

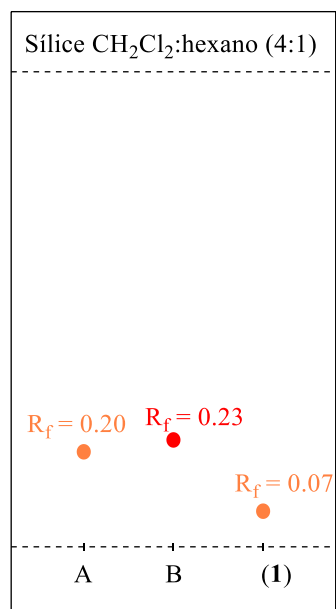
cromatográficas de gel de sílice o alúmina fueron reveladas empleando luz UV-254/366 nm.

#### 4.2 Síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ (1)

Bajo atmósfera de nitrógeno, en un matraz bola Schlenk de dos bocas de 100 mL se disolvieron el ferrocencarboxaldehído (2.0 g, 9.34 mmol) y la bencilamina (1.0 g, 1.0 mL, 9.34 mmol) en 50 mL de tolueno. En seguida se colocó una trampa de Dean-Stark de 12 mL sobre el matraz bola y un condensador sobre la trampa y se calentó la disolución a reflujo durante 5 h eliminándose así de manera continua el agua producida del medio de reacción. Posteriormente, se dejó alcanzar la temperatura ambiente, se retiraron el condensador y la trampa de Dean -Stark y se eliminó el tolueno por medio de vacío y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . El sólido naranja resultante, se redisolvió en 250 mL de metanol y se adicionaron (0.711 g, 18.68 mmol) de borohidruro de sodio con agitación constante. La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente por 2 h y se le removió el disolvente por medio de vacío obteniéndose un sólido café. El progreso de la reacción se monitoreó mediante cromatografía en capa fina empleando gel de sílice y alumina como fase estacionaria y diversas mezclas de disolventes como eluyente. El sólido café se extrajo con diclorometano (5 x 100 mL) formándose un precipitado blanco el cual se filtró bajo  $\text{N}_2(\text{g})$  por medio de un filtro de cánula y se determinó su masa (2.84 g). El diclorometano se removió por medio de vacío hasta tener 200 mL de la disolución naranja extraída. La disolución naranja extraída se filtró sobre Celita (5 g) en un sistema abierto al aire. Después la disolución resultante se dividió en 2 partes, cada parte se lavó con agua destilada en un embudo de separación (2 x 80 mL) en un sistema abierto al aire, la fase acuosa se desechó, la disolución naranja de las dos partes se juntó y se secó con sulfato de sodio (5.0 g) por contacto en agitación durante 30 minutos, posteriormente, se filtró y se removió el disolvente por medio de vacío, obteniéndose un aceite naranja el cual se redisolvió en hexano (100 mL), la disolución se filtró nuevamente empleando un filtro de cánula, trazas de un sólido negro fue desechado, finalmente a la disolución amarilla resultante se le removió el disolvente por medio de vacío y se formó un líquido viscoso amarillento. Después de 24 h se formaron cristales naranjas. La figura 4.1 muestra una comparación por

cromatografía en capa fina del ferrocencarboxaldehído, el sólido naranja obtenido antes de la adición del borohidruro de sodio y la *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina empleando gel de sílice como fase estacionaria y una mezcla de diclorometano:hexano (4:1) como eluyente. La tabla 4.1 muestra algunas solubilidades del compuesto **1** a T. A. Rendimiento = 65% (1.85 g), p. f. 37-40 °C. C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>FeN, P. M. (calc.) = 305.20 g/mol.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3312(m), 3080(m), 3024(m), 2911(m), 2858(m), 2820(m), 1493(f), 1439(f), 1329(m), 1233(m), 1101(f), 802(f), 484(f). RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 7.33 (m, 4H), 7.26 (m, 1H), 4.19 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H), 4.10 (m, 7H), 3.82 (s, 2H), 3.52 (s, 2H), 1.57 (s, 1H). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 140.34 (s), 128.40 (s), 128.08 (s), 126.90 (s), 86.87 (s), 68.37(s), 67.72 (s), 53.32 (s), 48.17 (s). MS-EI {*m/z* (%) [fragmento]}: 305 (100) [M]<sup>+</sup>, 212 (75) [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-2H]<sup>+</sup>, 200 (60) [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>, 121 (55) [M-C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>Fe+H]<sup>+</sup>.



**Figura 4.1.**

- (A) Ferrocencarboxaldehído,  $R_f = 0.2$ ;  
 (B) *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina,  $R_f = 0.23$ ;  
 (C) *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina,  $R_f = 0.07$  (**1**)

| Tabla 4.1. Solubilidades a T. A. de<br>$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$<br><b>(1)</b> |    |
|--|----|
| Acetona  | s  |
| Cloroformo   | s  |
| Diclorometano  | s  |
| Metanol  | s  |
| Etanol   | s  |
| Isopropanol  | s  |
| Tolueno  | s  |
| THF  | s  |
| Hexano   | s  |
| Pentano  | s  |
| Agua   | ps |
| s = soluble, ps = poco soluble   |    |

### 4.3 Síntesis de $C_6H_5CH_2N(CS_2K)CH_2(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$ , (2)

Bajo atmósfera de  $N_2$  se disolvió la *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (1.0 g, 3.28 mmol) en etanol seco (30 mL) y se adicionó hidróxido de potasio (0.40 g, 7.15 mmol), posteriormente a la disolución naranja resultante se le adicionó disulfuro de carbono gota a gota (0.56 g, 0.44 mL, 7.33 mmol), la mezcla paulatinamente se tornó café y se mantuvo con agitación constante por 2 h a temperatura ambiente. Después de este tiempo se removió el disolvente por medio de vacío y se obtuvo una goma café. El progreso de la reacción se monitoreó mediante cromatografía en capa fina empleando gel de sílice y alúmina como fase estacionaria y diversas mezclas de disolventes como eluyente, sin embargo, la mezcla de reacción se mantenía retenida en el punto de aplicación o se generaban muchos productos probablemente de descomposición.

Bajo atmósfera de  $N_2$ , a la goma café resultante se le adicionó éter dietílico desgasificado (100 mL), resultando una suspensión que fue filtrada bajo nitrógeno, separándose así un sólido negro y una disolución naranja, la cual se filtró sobre Celita (5 g) en un sistema abierto al aire y se secó por contacto con sulfato de sodio (2.5 g) en agitación durante 30 minutos. Posteriormente, la disolución etérea filtrada se llevó a sequedad a través de vacío obteniéndose un sólido amarillo pálido, el cual se lavó con hexano (200 mL), y después con cloroformo (25 mL). Se obtiene así un sólido amarillo canario. Mediante evaporación lenta a temperatura ambiente de una disolución del sólido amarillo canario en una mezcla de acetato de etilo y cloroformo, sin secar ni desgasificar, al cabo de tres días, se obtienen cristales amarillos. Rendimiento = 60%, (0.82 g), p. f. 163-165 °C (con descomposición).  $C_{19}H_{18}FeKNS_2$ , P. M. (calc.) = 419.42 g/mol.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3586(m), 3341(m), 3090(m), 3053(b), 2984(b), 2918(b), 2858(b), 1628(b), 1493(m), 1452(m), 1234(f), 1184(f), 1148(f), 989(f), 818(m), 735(m), 482(f). RMN de  $^1H$  (500 MHz, acetona- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 7.38 (m, 2H), 7.31 (m, 2H), 7.23 (m, 1H), 5.50 (s, 2H), 5.12 (s, 2H), 4.47 (t,  $J = 1.8$  Hz, 2H), 4.10 (s, 5H), 4.06 (t,  $J = 1.8$  Hz, 2H). RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  (126 MHz, acetona- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 216.89 (s), 140.01 (s), 128.86 (s), 128.54 (s), 127.22 (s), 85.79 (s), 70.84 (s), 69.09 (s), 68.08 (s), 54.22 (s), 49.74 (s).

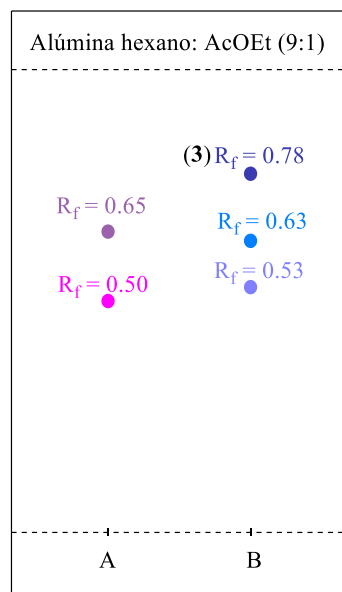
| Tabla 4.2. Solubilidades a T. A. de<br>K(S <sub>2</sub> CN(Bz)(CH <sub>2</sub> Fc)) (2) |       |
|---|-------|
| Acetona   | s, d  |
| Cloroformo  | i     |
| Diclorometano   | i     |
| Metanol   | d     |
| Etanol  | d     |
| Isopropanol   | d     |
| Tolueno   | s     |
| THF   | s     |
| Hexano  | d     |
| Pentano   | ps, d |
| Agua  | s, d  |
| s = soluble, ps = poco soluble,<br>i = insoluble, d = descompone                        |       |

#### 4.4 Síntesis de [Os{S<sub>2</sub>CN(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>C(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>))}(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] (3)

En un matraz Schlenk bajo atmósfera de N<sub>2</sub> se colocaron el compuesto amarillo *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio (2) (0.092 g, 0.220 mmol) y el compuesto morado [Os(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] (0.1064 g, 0.1 mmol) y se disolvieron en acetona (10 mL), generando una mezcla morada, la cual se mantiene con agitación constante a temperatura ambiente por 2 h. En el transcurso de este tiempo la mezcla de reacción se torna a color azul. El progreso de la reacción se monitorea mediante cromatografía en capa fina empleando alúmina como soporte y hexano:acetato de etilo (9:1) como eluyente (Fig. 4.2). Finalmente, a la mezcla de reacción se le remueve el disolvente por medio de vacío, se soporta en alúmina y se separa mediante cromatografía en columna (1.27 cm x 40 cm) empleando alúmina como soporte y hexano:acetato de etilo (9:1) como eluyente. Tres fracciones de color azul fueron colectadas bajo atmósfera inerte. A la fracción 1, con un R<sub>f</sub> = 0.78, se le removió el disolvente con vacío inmediatamente después de salir de la columna y así se aísla un sólido azul que corresponde al compuesto [Os{S<sub>2</sub>CN(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>C(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>))}(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] (3) en 41 % de rendimiento (0.05 g). Sin embargo, las fracciones 2 y 3 con R<sub>f</sub> = 0.63 y 0.53, respectivamente, se descompusieron en disolución después de ser colectadas bajo atmósfera de nitrógeno gas.

La evaporación lenta de una disolución del sólido azul (**3**) en éter dietílico por flujo lento de N<sub>2</sub> gas durante 24 horas produce cristales azules. Rendimiento = 41% (0.05 g), p. f. 70-73 °C (con descomposición). C<sub>47</sub>H<sub>40</sub>F<sub>10</sub>FeNOsP<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, P. M. (calc.) = 1245.09 g/mol.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3080(d); 2957(d), 2916(d), 2851(d), 1504(f), 1475(f), 1433(m), 1416(m), 1076(m), 970(m), 847(m). FAB<sup>+</sup> {m/z (%) [fragmento]}: 1246 (3) [M]<sup>+</sup>, 1106 (18) [M-PM<sub>2</sub>Ph-2H]<sup>+</sup>, 1047 (16) [M-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 699 (5) [M-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-S<sub>2</sub>CNBz(CH<sub>2</sub>Fc)]<sup>+</sup>.



**Figura 4.2.**  
(A) [Os(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(PM<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>],  
(B) Mezcla de reacción.

|               |      |
|---------------|------|
| Acetona       | s, d |
| Cloroformo    | s    |
| Diclorometano | s    |
| Metanol       | d    |
| Etanol        | d    |
| Isopropanol   | s    |
| Tolueno       | s    |
| THF           | s    |
| Hexano        | d    |
| Pentano       | d    |
| Agua          | i    |

s = soluble, i = insoluble, d = descompone

#### 4.5 Síntesis de [Fe{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)NHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)}<sub>2</sub>] (**4**)

Bajo atmósfera de nitrógeno, en un matraz bola Schlenk de dos bocas de 100 mL se disolvieron 1,1'-bis(carboxaldehído)ferroceno (0.5 g, 2.06 mmol) y bencilamina (0.4 g, 0.45 mL, 4.13 mmol) en 30 mL de tolueno. En seguida se colocó una trampa de Dean-Stark de 12 mL sobre el matraz bola y un condensador sobre la trampa y se calentó la disolución a reflujo durante 5 h, eliminándose así de manera continua el agua producida del medio de reacción. Posteriormente, se dejó alcanzar la temperatura ambiente, se retiraron el condensador y la trampa de Dean-Stark y se evaporó el disolvente por aplicación de vacío obteniéndose un sólido café, el cual bajo atmósfera de nitrógeno se redisolvió en metanol (55 mL). A esta disolución se le agregó borohidruro de sodio (0.312 g, 8.24 mmol) y la

mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 2 h. Finalmente, a esta mezcla de color café se le removió el disolvente a través de vacío y se obtuvo una goma café.

Bajo atmósfera de nitrógeno, a la goma café obtenida se le adicionó diclorometano (200 mL), la disolución resultante fue de color naranja y además precipitó un sólido blanco. El sólido blanco se filtró bajo atmósfera de N<sub>2</sub> y se determinó su masa (1.45 g). La disolución naranja se filtró sobre Celita (5.0 g) en un sistema abierto al aire. En seguida, esta disolución naranja se lavó con agua destilada (3 x 50 mL) en un sistema abierto al aire, la fase acuosa se desechó, la disolución naranja se filtró sobre sulfato de sodio (5.0 g) y el disolvente se removió con vacío obteniéndose un aceite anaranjado. Este aceite se redissuelve en hexano (100 mL) y se filtra con cánula, finalmente se removió el disolvente por medio de vacío y el residuo fue un aceite amarillento que al cabo de 24 h bajo atmósfera de N<sub>2</sub> y en refrigeración formó un sólido naranja. Rendimiento = 98 % (0.85 g), p. f. 42-44 °C. C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>FeN<sub>2</sub>, P. M. (calc.) = 424.37 g/mol.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3314(b), 3082(b), 2926(f), 2855(m), 2797(m), 2722(b), 1493(m), 1452(f), 1103(f), 1024(m), 826(m), 739(f), 698(f), 486(m). RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 7.38 (m, 2H), 7.30(m, 2H), 7.22(m, 1H), 4.14 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H), 4.03 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H), 3.76 (s, 2H), 3.46 (s, 2H), 2.37 (s, 1H). } RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H (126 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 142.02 (s), 128.95 (s), 128.82 (s), 127.35 (s), 88.58 (s), 69.31(s), 68.58 (s), 53.85 (s), 48.50 (s). EI {*m/z* (%) [fragmento]}: 424(10) [M]<sup>+</sup>, 318(25) [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH]<sup>+</sup>, 317(100) [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 238(12) Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CHN)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 213(14) Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NH)<sup>+</sup>, 212(14) Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>N)<sup>+</sup>.

| Tabla 4.4. Solubilidades a T. A. de<br>[Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> )NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ] (4) |       |
|---|-------|
| Acetona   | s     |
| Cloroformo  | s     |
| Diclorometano   | s     |
| Metanol   | d     |
| Etanol  | d     |
| Isopropanol   | s     |
| Tolueno   | s     |
| THF   | s     |
| Hexano  | ps    |
| Pentano   | ps    |
| Agua  | ps, d |
| s = soluble, ps = poco soluble, d = descompone  |       |

#### 4.6 Síntesis de $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$ (**5**)

En un matraz Schlenk bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  se disolvió 1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno (**4**) (0.35 g, 0.825 mmol) e hidróxido de potasio (0.2 g, 3.56 mmol) en una mezcla de tetrahidrofurano:acetonitrilo (1:1) (30 mL). A la disolución naranja resultante se le adicionó gota a gota disulfuro de carbono (0.25 g, 0.2 mL, 3.30 mmol) a temperatura ambiente, la mezcla se torna café inmediatamente y se deja en agitación por 3 h. Después de este tiempo se removió el disolvente a través de vacío y se obtuvo una goma café opaco la cual se redisolvió con éter dietílico (100 mL), se filtró y se removió el disolvente por medio de vacío obteniéndose una pasta café, la cual nuevamente se redisolvió en diclorometano (100 mL), se filtró con cánula y se removió el disolvente con vacío obteniéndose un sólido naranja. El sólido naranja se redisolvió en acetato de etilo (50 mL) y se filtró, luego se removió el disolvente con vacío y se obtuvo un sólido amarillo oscuro. Este sólido se extrajo con isopropanol (2 x 25 mL) filtrando cada vez, y al remover el disolvente de estas extracciones se obtuvo un sólido amarillo, el cual se lavó con cloroformo (50 mL) dejando un sólido amarillo pálido que corresponde al compuesto  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$  (**5**). A la disolución café-amarillenta del lavado con cloroformo, se le removió el disolvente dejando un sólido café que aún contiene trazas de (**5**). El compuesto  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}]_2$  (**5**) se obtuvo en un rendimiento del 24 % (0.129 g) y funde con descomposición entre 110-114 °C.  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{FeK}_2\text{N}_2\text{S}_4$ , P. M. (calc.) = 652.81 g/mol.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3372(m), 2982(b), 2913(b), 1628(m), 1452(m), 1233(m), 1184(f), 1150(m), 991(m), 735(m), 478(m). RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz, acetona- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 7.37 (m, 2H), 7.28(m, 2H), 7.20(m, 1H), 5.48 (s, 2H), 5.12(s, 2H), 4.41 (t,  $J = 1.8$  Hz, 2H), 4.01 (t,  $J = 1.8$  Hz, 2H). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 216.95(s), 140.16 (s), 128.82 (s), 128.67 (s), 127.17 (s), 86.00 (s), 71.37(s), 68.80(s), 54.28 (s), 49.79 (s).

| Tabla 4.5. Solubilidades a T. A. de<br>[Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> )NCS <sub>2</sub> K} <sub>2</sub> ] (5) |      |
|---|------|
| Acetona   | s, d |
| Cloroformo  | i    |
| Diclorometano   | i    |
| Metanol   | d    |
| Etanol  | d    |
| Isopropanol   | s, d |
| Tolueno   | s    |
| THF   | s    |
| Hexano  | d    |
| Pentano   | d    |
| Agua  | s, d |
| s = soluble, i = insoluble, d = descompone  |      |

#### 4.7 Síntesis de los compuestos [Fe{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)NCS<sub>2</sub>K}<sub>2</sub>] (5) y KS<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (6)

En un matraz Schlenk bajo atmósfera de N<sub>2</sub> se disolvió 1,1'-bis(bencilaminometil)ferroceno (**4**) (0.29 g, 0.70 mmol) e hidróxido de potasio (0.2 g, 3.56 mmol) en etanol (10 mL) formando una disolución de color naranja. A la disolución naranja, se le adicionó gota a gota disulfuro de carbono (0.25 g, 0.2 mL, 3.30 mmol) a temperatura ambiente observándose un cambio inmediato de color a café, la mezcla se agitó a temperatura ambiente por un total de 3 h. Después de este tiempo se removió el disolvente mediante vacío y se obtuvo un sólido café opaco. El progreso de la reacción se monitoreo mediante cromatografía en capa fina empleando gel de sílice y alúmina como fase estacionaria y diversas mezclas de disolventes como eluyente, sin embargo, la mezcla de reacción se mantenía retenida en el punto de aplicación o se generaban muchos productos probablemente resultantes de descomposición, dificultando su separación mediante técnicas cromatográficas. Posteriormente, el sólido café opaco se redisolvió en éter dietílico (100 mL), se filtró y se obtuvo una disolución café y en el filtro trazas de un producto negro. A la disolución café se le removió el disolvente con vacío y se obtuvo una pasta café, la cual se redisolvió en diclorometano (100 mL), se filtró y se obtuvo una disolución naranja y en el filtro trazas de un producto negro. A la disolución naranja se le removió el disolvente con vacío y se obtuvo un sólido naranja.

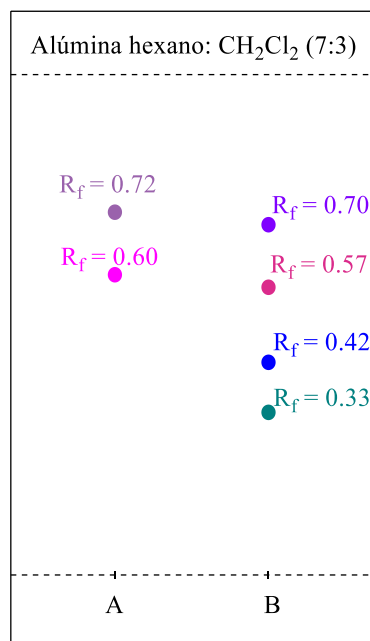
El sólido naranja se redisolvió en isopropanol (60 mL), se filtró y se obtuvo una disolución amarilla, a la disolución amarilla se le removió el disolvente por medio de vacío y se obtuvo un sólido amarillo. El sólido amarillo se analizó mediante RMN resultando ser una mezcla 1:4 de los compuestos  $[\text{Fe}\{\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}\}_2]$  (5) y *O*-etilditiocarbonato de potasio  $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$  (6).

| Tabla 4.6. Solubilidades a T. A. de la mezcla de $[\text{Fe}\{\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}\}_2]$ (5) y $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ (6) |      |
|---|------|
| Acetona   | s, d |
| Cloroformo  | i    |
| Diclorometano   | i    |
| Metanol   | s, d |
| Etanol  | s, d |
| Isopropanol   | s, d |
| Tolueno   | s    |
| THF   | s    |
| Hexano  | d    |
| Pentano   | d    |
| Agua  | s, d |
| s = soluble, i = insoluble, d = descompone  |      |

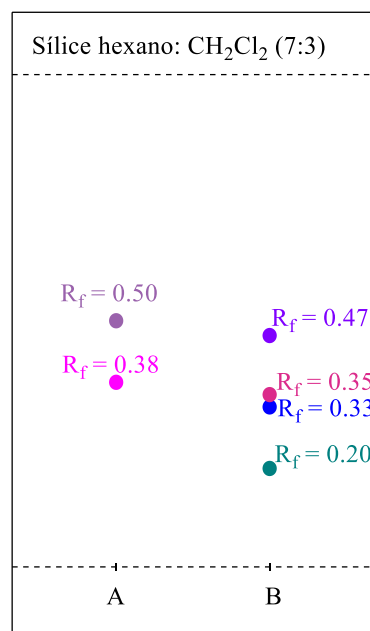
#### 4.8 Reacción de $[\text{Fe}\{\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}\}_2]$ (5) frente a $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

En un matraz Schlenk bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  se colocan  $[\text{Fe}\{\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NCS}_2\text{K}\}_2]$  (5) (0.034 g, 0.051 mmol) y  $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (0.1 g, 0.093 mmol) y se disuelven en acetona (5 mL) generando una disolución morada la cual se mantiene bajo agitación constante a temperatura ambiente por 2 h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se torna de color a azul verdosa y se remueve el disolvente con vacío obteniéndose un sólido azul verdoso. Mediante cromatografía en capa fina de alúmina se identifican cuatro compuestos nuevos con  $R_f = 0.33, 0.42, 0.57$  y  $0.70$  (en gel de sílice  $R_f = 0.2, 0.33, 0.35$  y  $0.47$ ) (Figuras 4.3, 4.4, respectivamente). El mejor sistema encontrado para eluir la mezcla de reacción fue el de hexano:diclorometano (7:3). Sin embargo, los productos identificados descomponen

durante la cromatografía en columna en gel de sílice al intentar la separación aire, mientras que cuando se emplea alúmina como soporte, y la separación es en condiciones abiertas a la atmósfera, los compuestos con  $R_f = 0.7$  y  $0.57$ , descomponen en la columna, los otros dos compuestos con  $R_f = 0.42$  y  $0.33$  eluyen juntos y descomponen en la disolución inmediatamente después de salir de la columna. En columna de alúmina eluida bajo atmósfera de  $N_2$ , sin soportar la mezcla de reacción y sin emplear sulfato de sodio, los compuestos con  $R_f = 0.7$  y  $0.57$  nuevamente descomponen en la columna, los otros dos compuestos con  $R_f = 0.42$  y  $0.33$ , recibidos bajo atmósfera de  $N_2$  y evaporando el disolvente inmediatamente, eluyeron como una sola banda junto con impurezas incoloras, por lo tanto ya no fueron analizadas.



**Figura 4.3.**  
**(A)**  $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$ ,  
**(B)** Mezcla de reacción.



**Figura 4.4.**  
**(A)**  $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$ ,  
**(B)** Mezcla de reacción.

# **ANEXO**

## Anexo 1. Procedimiento para el secado de los disolventes utilizados.

La destilación de los disolventes se realizó mediante el siguiente procedimiento: un matraz bola de 1 L de dos bocas, provisto de una barra magnética y recién secado en la estufa, se coloca en una parrilla con agitación magnética, en una boca del matraz se coloca un tapón de hule reversible en el cual se le inserta una aguja con un flujo de nitrógeno. Posteriormente, el colector se monta sobre la segunda boca del matraz de bola protegiendo la junta con cinta teflón, y parafilm, después se monta el refrigerante al colector, protegiendo la junta con cinta teflón, a continuación, se conecta en el refrigerante un adaptador de pipa unido a una manguera de hule protegiendo la junta con cinta teflón y parafilm. A la manguera de hule se le inserta un conector “Y” de vidrio 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 destilación. A continuación, se abre la válvula de nitrógeno de la línea doble vacío nitrógeno, se quita el flujo de N<sub>2</sub> de la boca lateral del matraz bola y se coloca un tapón de hule reversible, el cual es removido cuando es necesario adicionar el disolvente y los reactivos desecantes en contraflujo de gas nitrógeno (Fig. A1). Los disolventes empleados y el agente secante para cada uno de ellos se enlistan en la tabla A1 anexo 1.1.

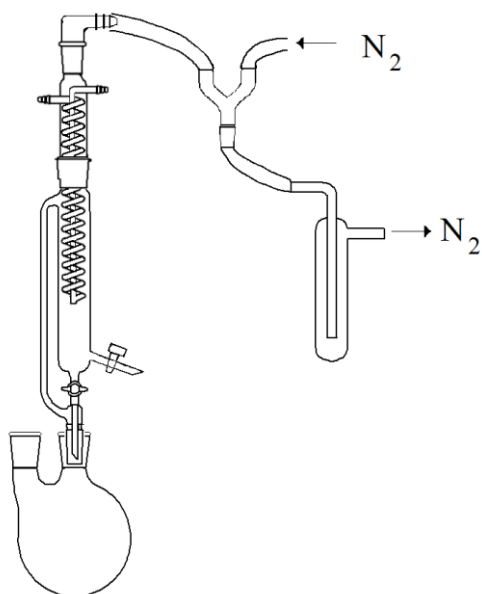


Figura A1. Dispositivo para el secado de disolventes.

|                     |                                    |
|---------------------|------------------------------------|
| Acetato de etilo    | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>     |
| Acetona             | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>     |
| Acetonitrilo        | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      |
| Cloroformo          | CaSO <sub>4</sub>                  |
| Cloruro de metileno | CaH <sub>2</sub>                   |
| Etanol              | Mg y I <sub>2</sub>                |
| Hexano              | CaH <sub>2</sub>                   |
| Metanol             | Mg y I <sub>2</sub>                |
| Tetrahidrofurano    | Na <sub>(s)</sub> ,<br>benzofenona |
| Tolueno             | Na <sub>(s)</sub> ,<br>benzofenona |

# **REFERENCIAS**

## Referencias

- [1]. Nami, S. A. A.; Husai, A.; Ullah, I. *Spectrochim. Acta, Part A*. **2014**, *118*, 380-388.
- [2]. Cookson, J.; Beer, P. D. *Dalton Trans.* **2007**, *15*, 1459-1472.
- [3]. Len, C.; Boulogne-Merlot, A. S.; Postel, D.; Ronco, G.; Villa, P. *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 2856-2858.
- [4]. Imamura, H.; Ohtake, N.; Jona, H.; Shimizu, A.; Moriya, M.; Sato, H.; Sugimoto, Y.; Ikeura, C.; Kiyonaga, H.; Nakano, M.; Nagano, R.; Abe, S.; Yamada, K.; Hashizume, T.; Morishima, H. *Bioorg. Med. Chem.* **2001**, *9*, 1571-1578.
- [5]. McKenna, R.; Supuran, C. T. *Subcell. Biochem.* **2014**, *75*, 291-323.
- [6]. Lai, S.-W.; Drew, M. G. B.; Beer, P. D. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 89-93.
- [7]. Kumar, A.; Chauhan, R.; Molloy, K. C.; Kociok-Köhn, G.; Bahadur, L.; Singh, N. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4307-4314.
- [8]. Anzaldo, B. Tesis de Maestría, **2013**, Centro de Química del Instituto de Ciencias, BUAP.
- [9]. Siddiqi, K. S.; Nishat, N. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **2000**, *30*, 1505-1518.
- [10]. Granell, J.; Green, M. L. H.; Lowe, V. J.; Marder, S. R.; Mountford, P.; Saunders, G. C.; Walker, N. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 605-614.
- [11]. Jones, M. M.; Burka, L. T.; Hunter, M. E.; Basinger, M.; Campo, G.; Weaver, A. D. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 775-778.
- [12]. Vella, P.; Zubieta, J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 477-487.
- [13]. Kupchick, E. J.; Calabretta, P. *J. Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 973-978.
- [14]. Bereman, R. D. ; Nalewajek, D. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1085-1087.
- [15]. Tavlaridis, A.; Neeb, R. Z. *Z. Fresenius Z. Anal. Chem.* **1978**, *292*, 199-202.
- [16]. Tavlaridis, A.; Neeb, R. Z. *Z. Anal. Chem.* **1978**, *292*, 135-140.
- [17]. Cavell, K. J.; Magee, R. J.; Hill, J. O. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 1281-1284.
- [18]. Hrouzek, J.; Krupcik, J.; Skacani, I. *Chem. Papers* **1998**, *52*, 662-666.
- [19]. Laintz, K. E.; Yu, J. J.; Wai, C. M. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 311-315.
- [20]. Kristsotakis, K.; Tobschall, H. J. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1985**, *320*, 152-155.

- [21]. Aggarwal, S. K.; Kinter, M.; Wills, M. R.; Savory, J.; Herold, D. A. *Anal. Chem.* **1990**, *61*, 1099-1103.
- [22]. Ashraf-Khorassani, M.; Combs, M. T.; Taylor, L. T. *Talanta* **1997**, *44*, 755-763.
- [23]. Foy, G. P.; Pacey, G. E. *Talanta* **2000**, *51*, 339-347.
- [24]. Hadjikostas, C. C.; Katsoulos, G. A.; Shakhathreh, S. K. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *133*, 129-132.
- [25]. Graeme, H. Transition metal dithiocarbamates: 1978-2003, General Review, *Prog. Inorg. Chem.*, **2005**, *53*, 71-561.
- [26]. George, M.; Weiss, R. G. *Langmuir* **2003**, *19*, 8168-8176.
- [27]. George, M.; Weiss, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10393-10394.
- [28]. George, M.; Weiss, R. G. *Langmuir* **2003**, *19*, 1017-1025.
- [29]. Humeres, E.; Debacher, N. A.; Franco, J. D.; Lee, B. S.; Martendal, A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3662.
- [30]. Kaul, B. B.; Pandeya, K. B. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1035-1039.
- [31]. Losanitsch, S. M. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 2970-2977.
- [32]. Ottenbrite, R. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1972**, *1*, 88-90.
- [33]. Kaul, B. B.; Pandeya, K. B. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 229-233.
- [34]. Granell, J.; Green, M. L. H.; Lowe, V. J.; Marder, S. R.; Mountford, P.; Saunders, G. C.; Walker, N. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 605-614.
- [35]. Torres-Huerta, A.; Rodríguez-Molina, B.; Höpfl, H.; Garcia-Garibay, M. A. *Organometallics* **2014**, *33*, 354-362.
- [36]. Delépine, M. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1907**, *144*, 1125-1127.
- [37]. Coucouvanis, D. *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, *11*, 233-371. b) Cras, J. A.; Willemse, J. W. *Comprehensive Coordination Chemistry* **1987**, *2*, 579-633. c) Burns, R. P.; McCollough, F. P.; McAuliffe, C. A. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1980**, *23*, 211-269.
- [38]. Stary, J. *The Solvent Extraction of Metal Chelates*, Pergamon Press, Oxford, **1964**, pp. 155-168.
- [39]. Kaul, K. N.; Malik, A. K.; Lark, B. S.; Rao, A. L. J. *Rev. Roum. Chim.* **2000**, *45*, 221.
- [40]. Uden, P. C.; Bigley, I. E. *Anal. Chim. Acta* **1977**, *94*, 29-34.
- [41]. Schwedt, G. *Chromatographica* **1978**, *11*, 145-148.

- [42]. O'Laughlin, J. W.; O'Brien, T. P. *Anal. Lett. A* **1978**, *11*, 829-844.
- [43]. Liska, O.; Lehotay, J.; Brandsterova, E.; Guichon, G.; Colin, H. *J. Chromatogr.* **1979**, *172*, 384-387.
- [44]. Lehotay, J.; Liska, O.; Brandsterova, E.; Guichon, G. *J. Chromatogr.* **1979**, *172*, 379-383.
- [45]. Liska, O.; Guichon, G.; Colin, H. *J. Chromatogr.* **1979**, *171*, 145-151.
- [46]. Riekkola, M.-L. *Mikrochim. Acta* **1982**, *1*, 327-334.
- [47]. World Health Organization Environ, *Health Criter.* **1988**, *78*, 1-95.
- [48]. Racke, K. D.; Coats, J. R. *J. Agric. Food Chem.*, **1988**, *36* (5), 1067-1072.
- [49]. Mohameda, G. G.; Ibrahim, N. A.; Attiab, H. A. E. *Spectrochim. Acta, Part A*, **2009**, *72*, 610-615.
- [50]. Wang, Z. Q.; Lu, S.-W.; Guo, H.-F.; Hu, N.-H. *Polyhedron* **1992**, *11*, 1131-1135.
- [51]. Ghosh, P.; Ghosh, S.; D'Cruz, O. J.; Uckun, F. M. *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *72*, 89-98.
- [52]. Kotchevar, A. T.; Ghosh, P.; Uckun, F. M. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10925-10930.
- [53]. D'Cruz, O. J.; Ghosh, P.; Uckun, F. M. *Mol. Hum. Reprod.* **1998**, *4*, 683-693.
- [54]. D'Cruz, O. J.; Waurzyniak, B.; Uckun, F.A. *Contraception* **2001**, *64*, 177-185.
- [55]. Pratt, M. D.; Beer, P. D. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11227-11238.
- [56]. Carta, F.; Aggarwal, M.; Maresca, A.; Scozzafava, A.; McKenna, R.; Masini, E.; Supuran, C. T. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 1721-1730.
- [57]. Reyes-Martínez, R.; García y García, P.; López-Cardoso, M.; Höpfl, H.; Tlahuext H., *Dalton Trans.* **2008**, 6624-6627.
- [58]. Ouchi, M.; Terashima, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963-5050.
- [59]. Qin, D.-Q.; Qin, S.-H.; Qiu, K.-Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3464-3473.
- [60]. Chen, X.-P.; Qiu, K.-Y. *Chem. Commun.* **2000**, 233-234.
- [61]. Chen, X.-P.; Qiu, K.-Y. *Chem. Commun.* **2000**, 1403-1404.
- [62]. Kwak, Y.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6627-6635.
- [63]. Schulz Lang, E.; Manzoni de Oliveira, G.; Back, D. F.; Reckziegel, P. *Polyhedron* **2013**, *50*, 467-472.

- [64]. Baril-Robert, F.; Radtke, M. A.; Reber, C. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *116*, 2192-2197.
- [65]. Rajput, G.; Singh, V.; Singh, S. K.; Prasad, L. B.; Drew, M. G. B.; Singh, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3885-3891.
- [66]. Mohr, F.; Niesel, J.; Schatzschneider, U.; Lehmann, C. W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 543-546.
- [67]. Hasegawa, Y.; Maeda, M.; Nakanishi, T.; Doi, Y.; Hinatsu, Y.; Fujita, K.; Tanaka, K.; Koizumi, H.; Fushimi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2659-2666.
- [68]. Verma, S. K.; Singh, V. K. *Polyhedron* **2014**, *76*, 1-9.
- [69]. Li, Zhili. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 586-590.
- [70]. Sung, S.; Holmes, H.; Wainwright, L.; Toscani, A.; Stasiuk, G. J.; White, A. J. P.; Bell, J. D.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1989-2005.
- [71]. Wong, W. W. H.; Curiel, D.; Lai, S.-W.; Drew, M. G. B.; Beer, P. D. *Dalton Trans.* **2005**, 774-781.
- [72]. Yu, S.-Y.; Sun, Q.-F.; Lee, T. K.-M.; Cheng, E. C.-C.; Li, Y.-Z.; Yam, V. W.-W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4551-4554.
- [73]. N. Singh; A. Kumar; R. Prasad; K. C. Molloy; M. F. Mahon. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 2667-2675.
- [74]. Singh, S. K.; Kumar, V.; Drew, M. G. B.; Singh, N. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *37*, 151-154.
- [75]. Singh, V.; Chauhan, R.; Gupta, A. N.; Kumar, V.; Drew, M. G. B.; Bahadur, L.; Singh, N. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 4752-4761.
- [76]. Chauhan, R.; Trivedi, M.; Yadav, R.; Kumar, A.; Amalnerkar, D. P.; Gosavi, S. W. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *150*, 652-656.
- [77]. Verma, S. K.; Singh, V. K. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *791*, 214-224.
- [78]. Arroyo, M.; Bernès, S.; Melendez, L.; Richards, R. L.; Torrens, H. *Transition Met. Chem.* **2001**, *26*, 608-612.
- [79]. Al-Najjar, I. M.; Abdulrahman, A. M.; Al-Refai, J. K.; Al-Shabanah, L. A.; Al-Mutabagani, L. A. *Spectrochim. Acta, A*. **2003**, *59A*, 1265-1275.
- [80]. Wang, H.-X.; Wu, H.-F.; Zhou, H.-C.; Geng, F.-Y.; Gao, R.-Q.; Yang, X.-L.; Wan, L.; Zhang, W.-Q.; Jin, R. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 4114-4120.

- [81]. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J, Howard, J. A. K. & Puschmann, H. *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339-341.
- [82]. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3-8.
- [83]. Armarego, W. L. F.; Chai, C. *Purification of Laboratory Chemicals 6<sup>th</sup>*, **2009**, Elsevier/Butterworth-Heinemann, 1-752.
- [84]. Catalá, R. M.; Cruz-Garritz, D.; Richards, R. L.; Torrens, H. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 123-130.
- [85]. Catalá, R. M.; Cruz-Garritz, D.; Sosa, P.; Terreros, P.; Hills, A.; Hughes, D. L.; Richards, R. L.; Torrens, H. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, 219-232.
- [86]. Arroyo, M.; Mendoza, C.; Bernès, S.; Torrens, H.; Morales-Rojas, H. *Polyhedron.* **2009**, *28*, 2624-2634.