

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍAS

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA



Líquidos iónicos como precursores de carbenos metálicos y su
uso como medios de reacción.

TESIS

que para obtener el título de

MAESTRA EN QUÍMICA

Presenta

Q. Mariana Carpio Granillo

Directores

Dra. Gloria Sánchez Cabrera

Dr. Francisco J. Zuno Cruz

2016



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Dirección
Dean

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
 DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
 P R E S E N T E

ICBI-AAQ/1095/2016

Por este conducto le comunico que el Comité Revisor asignado a la alumna, Q. Mariana Carpio Granillo.", con número de cuenta 170300, que presenta el manuscrito de tesis titulado "Líquidos iónicos como precursores de carbenos metálicos y su uso como medios de reacción", después de revisar el trabajo antes referido, ha decidido autorizar la impresión del mismo hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se registran las firmas de conformidad de los integrantes del Comité Revisor.

PRESIDENTE Dra. Verónica Salazar Pereda
 SECRETARIO Dra. Erika Martin Arrieta
 VOCAL Dra. Gloria Sánchez Cabrera
 SUPLENTE Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
 "Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hgo. a 23 de junio de 2016



Dr. Orlando A. La Pozos
 Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

.....

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 4 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la Dra. Gloria Sánchez Cabrera y el Dr. Francisco Javier Zuno Cruz, con apoyo financiero de los siguientes proyectos:

1. Proyecto CONACyT-Ciencia Básica CB2011/169067: Uso de líquidos iónicos en reacciones de síntesis de compuestos mono y polinucleares de Ti, Ru, Os, Co e Ir y su potencial aplicación en reacciones catalíticas de hidrodesulfuración.
2. PAI-UAEH-2015-3313. Estudio de líquidos iónicos y su influencia en procesos catalíticos empleando metales de transición.
3. PAI-UAEH-2015-3289. Estudio de compuestos macromoleculares derivados de polietilenos y poliamidas con metales anclados y su potencial aplicación catalítica.
4. Red Temática de Colaboración Académica (PRODEP-2015): “Química Organometálica y Catálisis”.

Y con apoyo de la beca de maestría otorgadas por CONACyT, con número de becario 305745.

Parte de este trabajo también se realizó en el laboratorio 217 del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de la Dra. Erika Martín Arrieta. Con una beca de movilidad nacional otorgada por CONACyT.

.....

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 4 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la Dra. Gloria Sánchez Cabrera y el Dr. Francisco Javier Zuno Cruz, con apoyo financiero de los siguientes proyectos:

1. Proyecto CONACyT-Ciencia Básica CB2011/169067: Uso de líquidos iónicos en reacciones de síntesis de compuestos mono y polinucleares de Ti, Ru, Os, Co e Ir y su potencial aplicación en reacciones catalíticas de hidrodesulfuración.
2. PAI-UAEH-2015-3313. Estudio de líquidos iónicos y su influencia en procesos catalíticos empleando metales de transición.
3. PAI-UAEH-2015-3289. Estudio de compuestos macromoleculares derivados de polietilenos y poliamidas con metales anclados y su potencial aplicación catalítica.
4. Red Temática de Colaboración Académica (PRODEP-2015): “Química Organometálica y Catálisis”.

Y con apoyo de la beca de maestría otorgadas por CONACyT, con número de becario 305745.

Parte de este trabajo también se realizó en el laboratorio 217 del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de la Dra. Erika Martín Arrieta. Con una beca de movilidad nacional otorgada por CONACyT.

.....

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en los siguientes eventos académicos de química:

“49° Congreso Mexicano de Química 2014” con el trabajo titulado: Síntesis de líquidos iónicos y sus complejos de Ag(I) como fuente de carbenos *N*-heterocíclicos. Mariana Carpio Granillo, Daniel Omar González Ábrego, Viridiana Juárez Martínez, Francisco Javier Zuno Cruz, José G. Alvarado Rodríguez, Gloria Sánchez Cabrera. Mérida, Yucatán, México. Del 17 al 21 de septiembre del 2014.

“7° Encuentro de Química Inorgánica 2015” con el trabajo titulado: Formación de carbenos metálicos *N*-heterocíclicos de rutenio a partir del líquido iónico [PMIM][Cl]. Mariana Carpio Granillo, José G. Alvarado Rodríguez, Francisco Javier Zuno Cruz, Gloria Sánchez Cabrera. Saltillo, Coahuila, México. Del 22 al 25 de septiembre del 2015.

Además de generar el siguiente artículo de investigación científica:

Ruthenacycles formation by transmetalation reaction from a Ag(I) unsaturated functionalized carbene and Ru₃(CO)₁₂: Experimental and theoretical study. Mariana Carpio-Granillo, Francisco J. Zuno-Cruz,* , Erika Martin, Julián Cruz-Borbolla, José G. Alvarado-Rodríguez, Noemí Andrade-López, María J. Rosales-Hoz, Marco A. Leyva, Vojtech Jancik, and Gloria Sánchez-Cabrera,* . J. Organomet. Chem. Enviado. 2016.

AGRADECIMIENTOS

A mi papá el señor Mariano Carpio, a mi mamá la señora Margarita Granillo a mis hermanas Mayra Carpio y Mayeli Carpio, les agradezco su apoyo y consejos, gracias porque a pesar de todo siempre estamos juntos.

A mis asesores la Dra. Gloria Sánchez y el Dr. Francisco J. Zuno gracias por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, por la oportunidad de seguir aprendiendo y aplicar mis conocimientos, gracias por todo el tiempo y esfuerzo que han invertido en mi.

A Fernando (chaparrito) por todo tu cariño, paciencia, compromiso, dedicación, apoyo y tiempo, gracias por siempre estar conmigo en cualquier momento.

A los chicos del laboratorio y amigos, Erik, Dani, Abril, Meli y Alfonso, gracias por todos esos momentos juntos, por todas las horas de comida que compartimos, por las vacaciones, por las aventuras en los congresos y sobre todo por su cariño, compañía y apoyo, gracias.

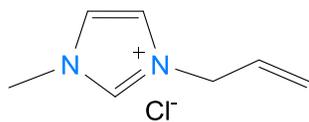
A mi comité tutorial: Dra. Verónica, Dra. Erika, Dra. Gloria y Dr. Francisco por su atención y pronta respuesta ante este proceso de titulación. Y adicionalmente agradezco a la Dra. Erika por haberme permitido realizar una estancia en su laboratorio y formar parte de su equipo de trabajo, por la atención y por permitirme aprender gracias.

A los chicos del lab 217: Alejandro, Antonio, Pepe y Alberto, que forman parte del equipo de trabajo de la Dra. Erika, por su paciencia y compañerismo.

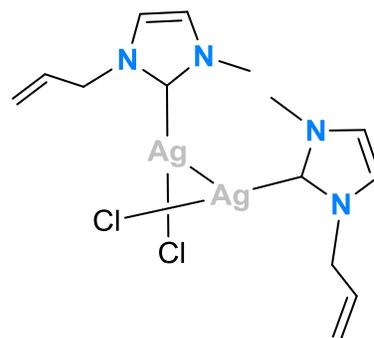
Índice de compuestos.....	V
Resumen.....	Vi
Símbolos y abreviaturas.....	Vii
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	4
2.1. Complejos con carbenos.....	4
2.2. Carbenos de rutenio.....	8
2.3. Catálisis.....	12
3. Objetivos.....	14
3.1. Objetivo general.....	14
3.2. Objetivos específicos.....	14
4. Parte experimental.....	15
4.1. Material y reactivos.....	15
4.2. Equipos.....	15
4.3. Preparación de los compuestos.....	16
4.3.1. Síntesis del líquido iónico [AMIM][Cl] (1).....	16
4.3.2. Síntesis del compuesto [AgCl](κ C-C ₇ N ₂ H ₁₀) ₂ (2).....	17
4.3.3. Síntesis del compuesto [Ru ₃ (η^2 -CH ₂ =CHCH ₂ - κ C-C ₄ N ₂ H ₅)(CO) ₁₀] (3).....	18
4.3.4. Síntesis de los compuestos [Ru(μ -Cl)(κ^2 C,C'-N ₂ C ₇ H ₁₁)(CO) ₂] ₂ (4a , 4b , 4c y 4d).....	20
4.4. Estudio teórico de estructura electrónica.....	22
4.5. Pruebas catalíticas de hidrodesulfuración.....	22
5. Resultados y discusión.....	23
5.1. Síntesis del líquido iónico cloruro de 3-alil-1-metil-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium (1).....	23
5.1.1. Caracterización espectroscópica de IR.....	23
5.1.2. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear.....	24
5.2. Compuesto bis{cloro(1-alil-3-metil-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -imidazol-2-iliden- κ C)plata(I)} (2).....	27
5.2.1. Caracterización espectroscópica de IR.....	28
5.2.2. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear.....	28
5.2.3. Estructura molecular de [AgCl(κ C-C ₇ N ₂ H ₁₀) ₂] (2).....	31

5.3. Síntesis del compuesto $[Ru_3(\eta^2-CH_2=CHCH_2-\kappa C-C_4N_2H_5)(CO)_{10}]$ (3).....	33
5.3.1. Caracterización espectroscópica de IR de 3	33
5.3.2. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear.....	34
5.4. Síntesis del compuesto $[Ru(\mu-Cl)(\kappa^2C,C'-N_2C_7H_{11})(CO)_2]_2$ (4a, 4b, 4c y 4d).....	40
5.4.1. Caracterización espectroscópica de IR.....	40
5.4.2. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear.....	42
5.4.3. Estructura molecular de $Ru(\mu-Cl)(\kappa^2C,C'-N_2C_7H_{11})(CO)_2]_2$ (4a).....	49
5.4.4. Estudio teórico de estructura electrónica.....	51
5.5. Evaluación catalítica de hidrodesulfuración.....	60
6. Conclusiones	62
7. Bibliografía	63
8. Anexos	68
9. Apéndice I	70
9.1. Síntesis de nanopartículas de Ir.....	70
9.1.1. Formación de NPsIr en líquido iónico.....	70
9.1.2. Formación de NPsIr en THF.....	71
9.2. Pruebas catalíticas.....	71
9.3. Bibliografía.....	73

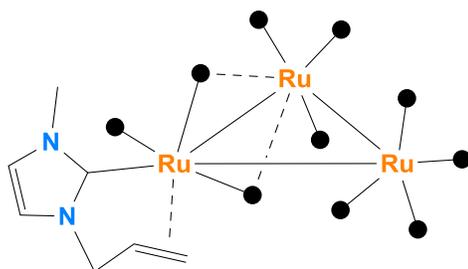
ÍNDICE DE COMPUESTOS



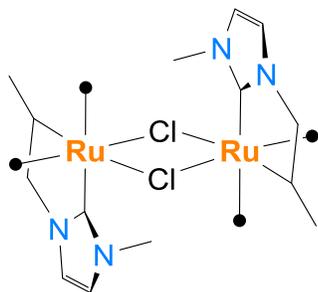
[AMIM][Cl] (1)



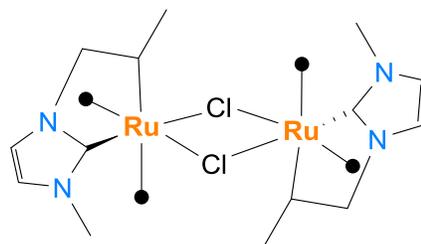
[AgCl(κC-C₇N₂H₁₀)]₂ (2)



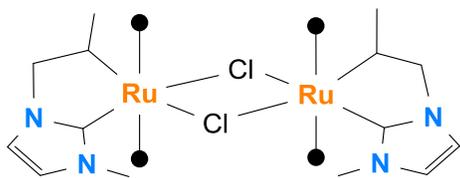
[Ru₃(η²-CH₂=CHCH₂-κC-C₄N₂H₅)(CO)₁₀] (3)



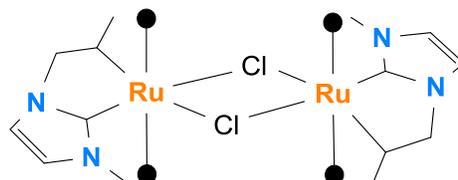
[Ru(μ-Cl)(κ²C,C'-N₂C₇H₁₁)(CO)₂]₂ (4a)



[Ru(μ-Cl)(κ²C,C'-N₂C₇H₁₁)(CO)₂]₂ (4b)



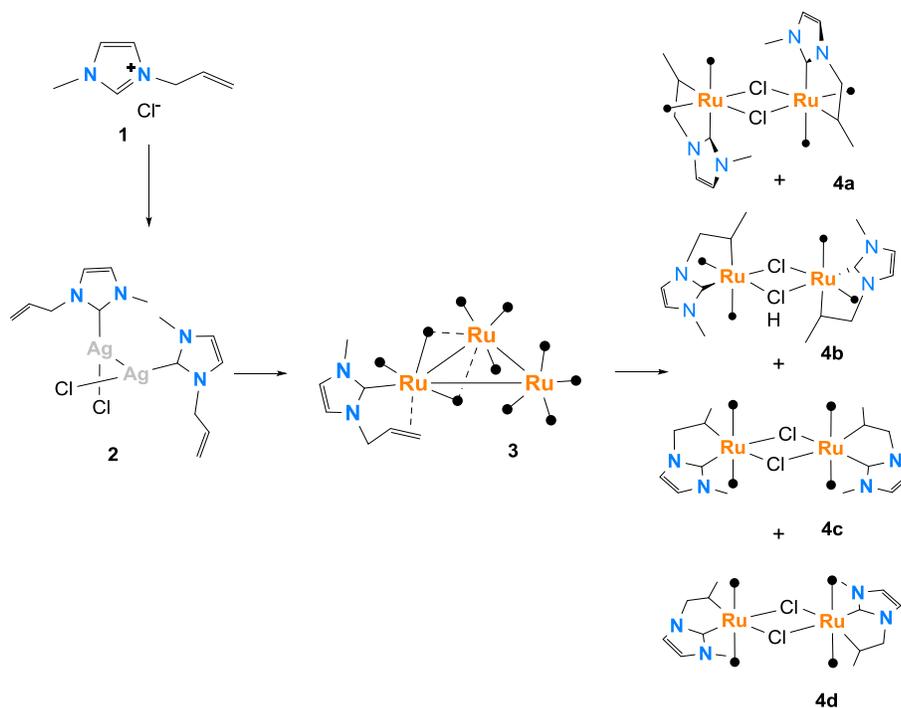
[Ru(μ-Cl)(κ²C,C'-N₂C₇H₁₁)(CO)₂]₂ (4c)



[Ru(μ-Cl)(κ²C,C'-N₂C₇H₁₁)(CO)₂]₂ (4d)

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis y caracterización estructural, mediante técnicas espectroscópicas, además de un estudio de estructura electrónica de los compuestos: cloruro de 3-alil-1-metil-1*H*-imidazol-3-ium [AMIM][Cl] (**1**), bis{cloro(1-alil-3metil-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-ilideno-κC)plata(I)} [AgCl(κC-C₇N₂H₁₀)]₂ (**2**), [Ru₃(η²-CH₂=CHCH₂-κC-C₄N₂H₅)(CO)₁₀] (**3**) y los isómeros de formula general [Ru(μ-Cl)(κ²C,C'-N₂C₇H₁₁)(CO)₂]₂ (**4a**, **4b**, **4c** y **4d**) (esquema 1).



Esquema1. Esquema general de reacción para la formación de los compuestos **2**, **3** y **4**.

Adicionalmente, se realizó un breve estudio del proceso catalítico de hidrodesulfuración de la molécula modelo de dibenzotiofeno empleando al cúmulo de Ru₃(CO)₁₂ como catalizador y utilizando los líquidos iónicos [AMIM][Cl] y [BMIM][BF₄] como disolvente.

Por otra parte se realizaron pruebas catalíticas de hidrogenación de acetofenona empleando como catalizador nanopartículas de iridio sintetizadas a partir de los precursores [Ir(μ-Cl)(COD)]₂ (**5**) y [Ir(μ-OMe)(COD)]₂ (**6**) dispersas en el líquido iónico [BMIM][BF₄]. Los resultados se presentan en el apéndice I.

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Å	Angstrom
°	Grados
°C	Grados Celsius
Δ	Calor
δ	Desplazamiento químico/ vibración de deformación (IR)
η	Muestra hapticidad en ligantes con enlaces π
κ	Muestra hapticidad en ligantes con enlaces σ
λ	Longitud de onda
μ	Puente entre dos átomos metálicos
ν	Frecuencia de IR
σ	Enlace sigma
atm	Atmosfera
CCF	Cromatografía de capa fina
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CNH	Carbeno <i>N</i> -Heterocíclico
COD	Ciclooctadieno
COSY	COrelated Spectroscopy
d	Señal doble (RMN)/ señal débil (IR)
da	Señal doble ancha (IR)
dc	Doble de cuádruples (RMN)
dd	Señal doble de dobles (RMN)
ddd	Señal doble de doble de dobles (RMN)
dddd	Señal doble de doble de doble de dobles (RMN)
ddt	Señal doble de doble de triples (RMN)
DFT	Density Functional Theory
DMF	Dimetilfurano
DMSO	Dimetilsulfoxido
dt	Señal doble de triples (RMN)
EM	Espectroscopía de masas
f	Señal fuerte (IR)
g	gramos
GTP	Group Transfer Polimerization
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
hrs	horas
HSQC	Heteronuclear Simple Quantum Coherence
Hz	Hertz
IR	Espectroscopia de infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
Li	Líquido iónico
Li(HMDS)	Bis(trimetilsilil)amida de litio
M	Metal

m	Señal mediana (IR)
mg	miligramos
mL	Mililitros
μL	Microlitros
mm	Milímetros
mmol	milimoles
MOFs	Metal Organic Frameworks
NPs	Nanopartículas
OAc	Acetato
Oet	Etoxilo
OLEDs	Organic Light Emitting Diodes
PCM	Polarizable Continuum Model
ppm	Partes por millón
RCM	Ring Closing Metathesis
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de carbono desacoplada de protón
RMN ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization
s	Señal simple (RMN)
st	Banda de estiramiento (IR)
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
ZPE	Zero Point Energy

INTRODUCCIÓN

Los carbenos son compuestos neutros que contienen en su estructura un átomo de carbono con seis electrones en su capa de valencia con una hibridación de tipo sp^2 ;¹ presentan una estructura estándar de metileno ($:CR_2$), este tipo de compuestos presentan isómeros de espín: los singlete ($\uparrow\downarrow$), conocidos como carbenos de Fischer, con un par de electrones apareados y los de espín triplete ($\uparrow\uparrow$), conocidos como carbenos de Schrock donde los electrones se encuentran desapareados. En la figura 1 se puede observar la distribución orbital de los electrones para cada caso.²

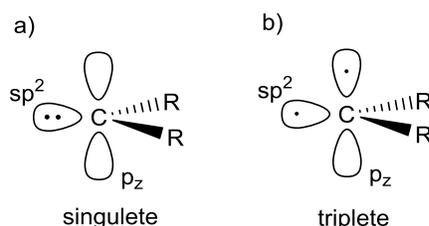


Figura1. Carbenos de espín singlete (a) y carbenos de espín triplete (b).

Por otro lado, los carbenos *N*-heterocíclicos (CNH) son otro tipo de carbenos y que en la actualidad han sido ampliamente estudiados, debido a sus propiedades electrónicas y estéricas, las cuales favorecen su coordinación a metales de transición. Dentro de los CNH uno de los sistemas más estudiados son aquellos que provienen de derivados del imidazolio. Una propiedad importante de los compuestos derivados de sales de imidazolio, es que los átomos de nitrógeno favorece la distribución de los electrones en el anillo imidazolico generando distintas formas resonantes (figura 2), confiriéndole estabilidad electrónica a estos sistemas; además de la versatilidad que presentan al llevar a cabo su síntesis, esto debido a la gran variedad de sustituyentes que pueden ser empleados, generando así, carbenos simétricos y asimétricos.³

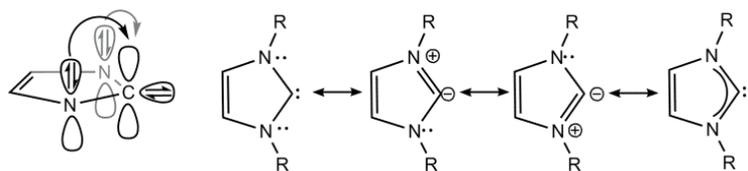


Figura 2. Estructuras resonantes de los carbenos *N*-heterocíclicos de 5 miembros.

De aquí que los carbenos *N*-heterocíclicos han sido ampliamente utilizados como ligantes en complejos metálicos, debido a sus propiedades como σ -donador de electrones, lo cual les

permiten la formación de interacciones fuertes con metales de transición.⁴ Este tipo de complejos presentan una gran variedad de aplicaciones industriales principalmente en la catálisis homogénea en reacciones orgánicas.⁵

Diversos estudios sobre este tipo de carbenos se han centrado en el desarrollo de múltiples metodologías para la síntesis de carbenos *N*-Heterocíclicos,⁶ entre las cuales se encuentran:

- **Método de Lappert:** este consiste en la inserción de un metal en un enlace C=C de compuesto bis(imidazolidin-2-iliden) de olefinas ricas en electrones, este tipo de reacciones se emplean para la síntesis de bis(carbenos) metálicos.
- **La abstracción de un protón:** se da mediante la generación del carbeno libre el cual es sintetizado a través de la desprotonación de un precursor imidazolico empleando una base fuerte (NaH, ^tBuOK, Bu_nLi), previo a llevar a cabo la metalación.
- **La transmetalación con plata:** se sintetiza el carbeno *N*-heterocíclico de plata, a partir del precursor imidazolico, que en presencia de óxido de plata es desprotonado para formar carbenos mono o bis sustituidos de Ag(I), posteriormente se llevaba a cabo la reacción de transmetalación con otro metal (figura 3), ya sea de forma directa o indirecta. Esta metodología presenta ventajas ya que estos carbenos *N*-heterocíclicos tienen enlaces Ag-C que son lábiles, además de que los subproductos formados (sales de plata) tienen baja solubilidad en el medio de reacción empleado permitiendo así su fácil eliminación.⁷

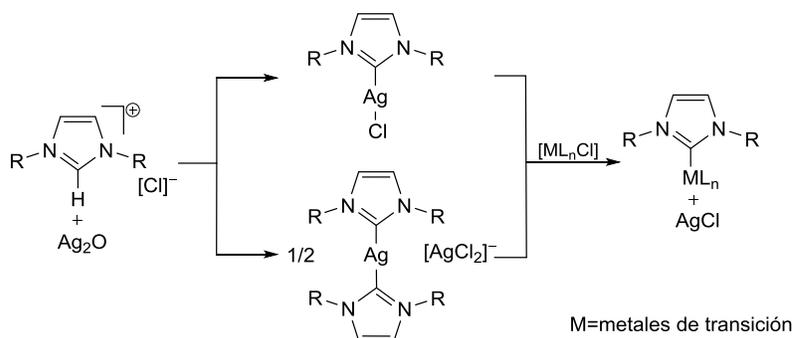


Figura 3. Síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos de plata y su uso como agentes de transmetalación.

- **Desprotonación in situ:** la formación de CNH se lleva a cabo *in situ* a través de la desprotonación de una sal de azolio, empleando una base fuerte o débil como KH, Li(HMDS), NEt₃, NaOAc, Cs₂CO₃.
- **Adición oxidativa:** de un catión imidazolico mediante la activación del enlace C2-X (X=Me, I,H) en metales de bajo estado de oxidación o de un precursor de hidruro metálico.

- **Metilación directa:** de una sal de imidazolio con un precursor metálico como Pd(OAc)₂ ó [Ir(COD)(Oet)]₂.
- **Eliminación térmica de H-X en la posición del C2:** se ha demostrado que el N,N-dialquilimidazol 2,2-funcionalizado, mejor descrito como un CNH-alcohol o aducto de cloroformo puede ser descrito como una forma “protegida” del ligante CNH, por ejemplo [H(CCl₃)C{NArCH₂}]₂ ó [H(C₆F₅)C{NArCH₂}]₂ pueden ser calentados para formar HCCl₃ ó HC₆F₅ y el carbeno C{NArCH₂}]₂.

De las metodologías descritas, aquella que involucra la formación de carbenos N-heterocíclicos de plata para la síntesis de otros complejos con metales de transición como: Au(I), Cu(I y II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(I y III), Ir(I y III) y Ru(II, III y IV)^{8,9} mediante reacciones de transmetalación, es la que más ha sido utilizada debido a la facilidad que tiene de síntesis, ya que puede ser desarrollada en condiciones suaves de reacción y la síntesis de los carbenos N-heterocíclicos se puede llevar a cabo en una amplia variedad de disolventes, por su alta solubilidad, como son: diclorometano, 1,2-dicloroetano, dimetilsulfoxido, acetona, metanol, acetonitrilo, dimetilformamida y agua.¹⁰

Los líquidos iónicos son sales formadas por un catión orgánico y un anión inorgánico (figura 4), su estructura iónica les confiere ciertas propiedades tales como: el ser líquidos a temperatura ambiente, poco volátiles a elevadas temperaturas, son capaces de solubilizar compuestos orgánicos e inorgánicos entre otras.¹¹

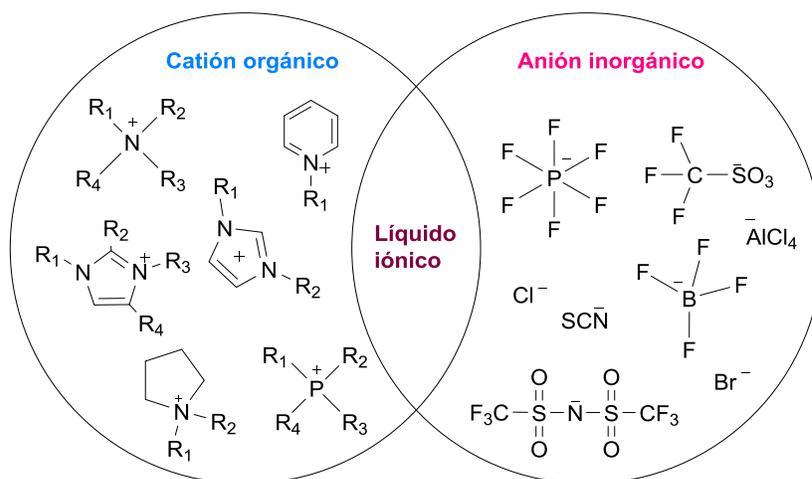


Figura 4. Cationes y aniones empleados en la síntesis de líquido iónicos.

Los líquidos iónicos además de ser empleados como precursores de carbenos N-heterocíclicos han sido utilizados como disolventes en reacciones de catálisis homogénea.¹²

ANTECEDENTES

2.1. Complejos con carbenos

Los complejos de carbenos *N*-heterocíclicos han sido ampliamente estudiado principalmente aquellos que contienen en su estructura metales de transición como Ru, Rh, Ir, Au, Ag, Cu, Os, Ni, Pd y Pt. Una de las razones es la estabilidad que presentan estos compuestos conferida por los carbenos al formar la interacción M-C en el complejo, además muchos de estos compuestos presentan el potencial de mejorar la capacidad catalítica en una gran variedad de reacciones orgánicas, por ejemplo, en la catálisis homogénea para la metátesis de alquenos, en reacciones de acoplamiento C-C y en algunos otros procesos catalíticos importantes, en la adición de halogenuros de hidrogeno en diversas moléculas para la ruptura de enlaces C-O en aldehídos, cetonas, ésteres, éteres y alcoholes, en la ruptura de enlaces C-C de alcanos y alquenos, etc.^{13,14,15}

Desde el punto de vista los carbenos *N*-Heterocíclicos se han utilizado a nivel industrial en procesos de catálisis homogénea de acoplamiento cruzado, un ejemplo de ello son los compuestos Cu–CNH los cuales han demostrado ser eficientes en la síntesis de anilinas mediante el acoplamiento de bromuros aromáticos y heteroaromáticos en presencia de amoniacó,¹⁶ en la metátesis de olefinas donde los compuestos de Ru con ligantes CNH en su estructura (figura 5) presentan aplicación potencial para la catálisis de cierre de anillo (RCM) del dietildialilmalonato o la apertura de anillo (ROMP) de ciclooctadieno la cual es utilizada en la síntesis de polímeros.^{17,18} En catálisis asimétrica compuestos de Ir–CNH son empleados como precursores quirales para llevar a cabo la transferencia de hidrógeno hacia cetonas como la acetofenona.¹⁹

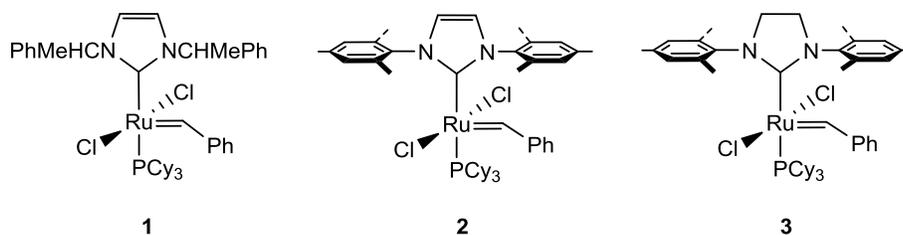


Figura 5. Estructuras de algunos compuestos utilizados en reacciones catalíticas de metátesis de olefinas.

Compuestos organometálicos de carbenos *N*-heterocíclicos con algunos metales de transición han sido empleados en el área de la medicina sobre todo en la metalofarmacéutica,²⁰ debido a su potencial aplicación biológica, algunos ejemplos de ellos son: los compuestos de Ag–CNH (figura 6) que han presentado actividad antimicrobiana y antitumoral; los compuestos con Cu y Pd^{21, 22} en presencia de CNH presentan propiedades antimitocondriales y antitumorales y los carbenos *N*-heterocíclicos de Ru, Rh y Pd también han presentado una eficiente actividad como agentes antitumorales.

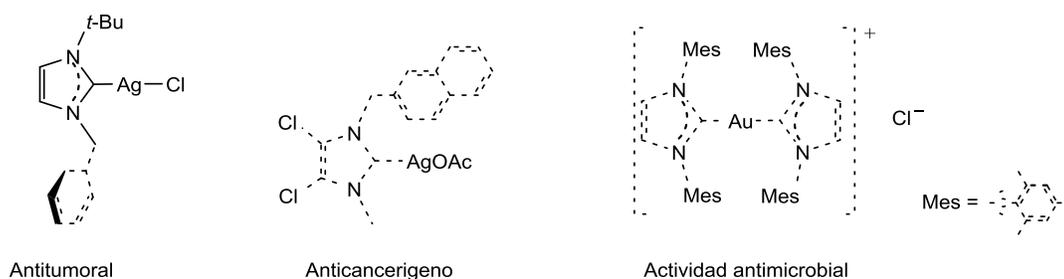


Figura 6. Estructuras de algunos de los compuestos empleados en el área de la medicina.

Los carbenos *N*-heterocíclicos unidos a metales del bloque *d* han sido empleados en distintas áreas de la ciencia de los materiales debido a sus propiedades y potenciales aplicaciones, por ejemplo compuestos de carbenos con Ir(III), Re(I), Au(I), Ag(I), Ni(II), Pt(II), Pd(I)²³ y algunos compuestos de Ru(II) (figura 7)²⁴ con fragmentos polipiridinicos en su estructura presentan propiedades fotoluminecentes. En el caso de los carbenos de Ir(III)²⁵ y Pt(II)²⁶ se ha reportado que sirven para la fabricación de diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs).

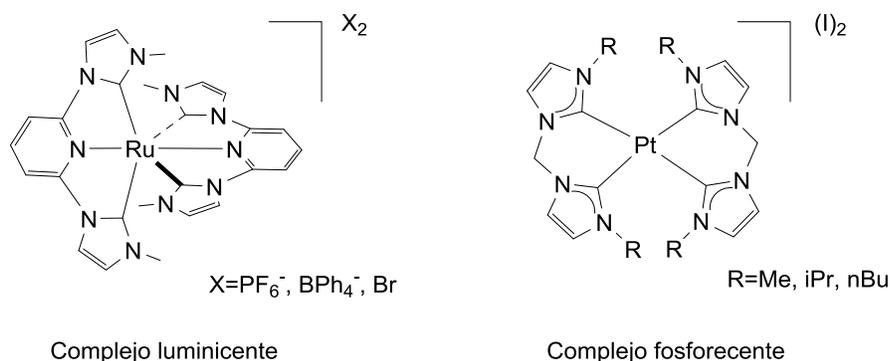


Figura 7. Estructuras de compuestos con propiedades fotolumincentes.

Otra propiedad importante analizada en la ciencia de los materiales para estos compuestos es el comportamiento como cristal líquido que presentan por ejemplo los carbenos *N*-heterocíclicos de Au²⁷ y Pd²⁸ (figura 8), los cuales son termodinámicamente estables en rangos de temperatura elevados (90-240°C). Compuestos carbénicos de Ag también presentan el comportamiento de cristal líquido al mezclarlos con sales de azolio principalmente en aquellas que tienen cadenas alquílicas largas como sustituyentes en los átomos de nitrógeno del anillo imidazólico.²⁹ Por otra parte los carbenos *N*-heterocíclicos unidos a Pd han sido empleados para el diseño de estructuras orgánico-metálicas (MOFs) los cuales son materiales innovadores debido a su doble comportamiento tanto orgánico como inorgánico.¹⁶

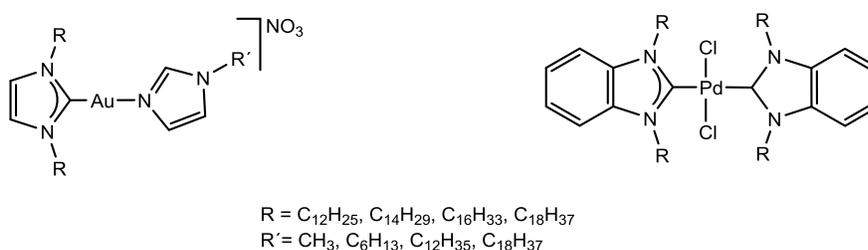


Figura 8. Estructuras de complejos con propiedades de cristales líquidos.

Otra área ampliamente estudiada de los carbenos, son los complejos que forman con elementos del grupo principal, por ejemplo cuando los CHN se unen a silicio además de la estabilidad que estos generan a los complejos formados se han reportado una gran variedad de aplicaciones en transformaciones orgánicas como la cianosilación de aldehídos (figura 9), cetonas e iminas, la trifluorometilsilación de aldehídos y cetonas, en la transferencia de grupos en polimerización (GTP) de acrilatos, en la polimerización de apertura de anillo siloxanos cíclicos (figura 9), en la reacción catalítica de deshidratación de oligómeros de disilanol y en la reducción organocatalítica de CO₂ mediante hidrosilanos.³¹

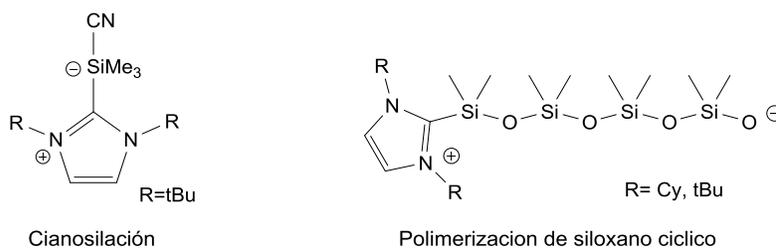


Figura 9. Estructuras carbenos *N*-heterocíclicos unidos a silicio.

Los complejos de boro³² que contienen en su estructura estos ligandos *N*-heterocíclicos también han sido estudiados debido a que presentan un gran potencial como reactivos y catalizadores, estos compuestos se han utilizado como reactivos para llevar a cabo la reducción vía radical de la cadena de xantatos (figura 10),³³ como reductores iónicos empleados en la reducción de haluros alifáticos, sulfonatos y cetonas,³⁴ como intermediarios o catalizadores en reacciones de adición conjugada.³⁵ En el área de los materiales los CNH de boro se han empleado en la fotopolimerización de tipo acrilato en iniciadores primarios como la benzofenona.^{36,37}

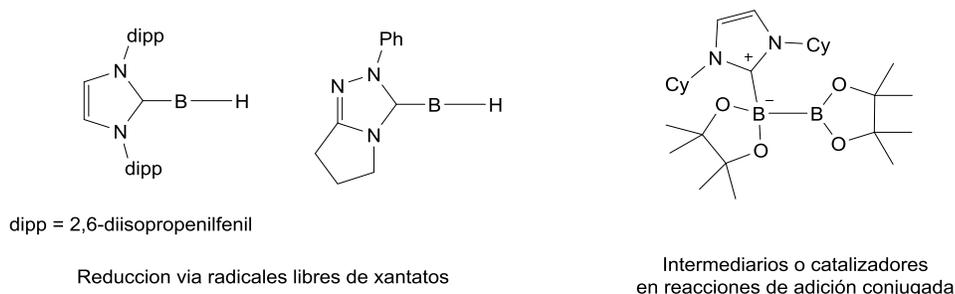


Figura 10. Estructuras carbenos *N*-heterocíclicos unidos a boro.

Los carbenos *N*-heterocíclicos también han sido empleados como moduladores de especies altamente reactivas a especies menos reactivas debido a que la presencia de las interacciones con dichos carbenos les confiere cierta estabilidad, por ejemplo en el caso de las moléculas de difosfuro, las cuales se comportan como bases de Lewis, se ha observado que al unirlos con carbenos *N*-heterocíclico los difosfuros (figura 11) adquieren un comportamiento de ácidos de Lewis al aceptar el par de electrones libre del carbeno, incrementando la basicidad del par libre sobre los átomos de fósforo..^{38,39} Este comportamiento también se ha observado en especies que contienen silicio⁴⁰ y átomos de carbono.^{41,42}



Figura 11. Estructuras de carbenos *N*-heterocíclicos unidos a fosforo, silicio y carbono.

Como se mencionó, en los últimos años se ha estudiado a los carbenos *N*-heterocíclicos como catalizadores para llevar a cabo reacciones de órgano polimerización mediante la activación de grupos funcionales como aldehídos, esterés, heterociclos y cetonas, esto debido a la facilidad que tienen de interaccionar en reacciones estereoselectivas y de generar intermediarios de reacción los cuales presentan una elevada estabilidad permitiendo que dichas especies puedan ser aisladas.⁴³ Un ejemplo de ello es la síntesis de ésteres mediante la transesterificación de aldehídos en la cual el paso determinante para la activación de la reacción se da por medio de un ataque nucleofílico del carbeno hacia el carbono carbonílico del aldehído, lo cual genera un intermediario de reacción conocido como “Breslow” (figura 12),⁴⁴ este tipo de intermediarios son de gran relevancia en este tipo de reacciones, debido a que son más reactivos que los compuestos de partida por a su elevado carácter nucleofílico. La generación de los intermediarios de tipo “Breslow” ha sido de gran relevancia a nivel industrial debido a que son empleados como precursores para la síntesis de polímeros libres de metales como poliéster y polieter alifáticos, poli(α -peptidos), polimetilacrilatos, poliuretanos y polisilanos.⁴⁵

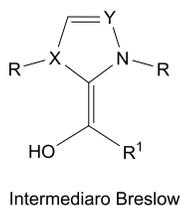


Figura 12. Intermediario de reacción de tipo Breslow.

2.2. Carbenos de rutenio

Existen diversos estudios en los cuales se han empleado compuestos tanto mono como polinucleares de rutenio con carbenos *N*-heterocíclicos *N*-sustituidos en una gran variedad de reacciones orgánicas, como en la catálisis homogénea para la metátesis de alquenos, donde los compuestos llevan a cabo reacciones intramoleculares para formar metalociclos mediante la activación de enlaces C-H, C-C y C-N.^{46,47} En el caso de compuestos mononucleares de rutenio se ha observado que al estar unido el carbeno al átomo metálico es posible generar la activación de enlaces C-H de los sustituyentes alcanos del carbeno, debido a una reacción de adición oxidativa hacia el metal dando lugar al desplazamiento de ligantes lábiles (PR_3 , CO, DMSO, COD, Cl, F), generando una gama de nuevas especies que contienen en su estructura metalociclos de cinco miembros (figura 13).⁴⁸

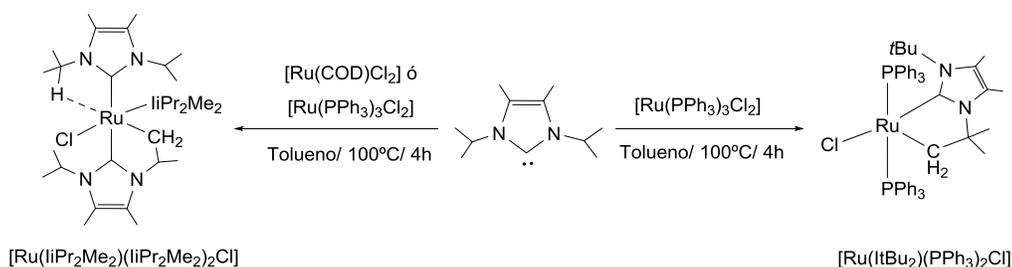


Figura 13. Formación de metalaciclos de cinco miembros en compuestos de Ru-CN_H.

Se ha identificado que algunos carbenos de Ru que llevan a cabo la activación de enlaces C-H y C-N se pueden formar por dos vías diferentes:

- 1) Mediante arreglos tautoméricos del carbeneo *N*-heterocíclico. Un ejemplo de ello se observa en la figura 14, el compuesto $Ru(iPr_2Me_2)(PPh_3)_2(CO)H$ presenta una reorganización del metalaciclo mediante la ruptura de éste y la formación de propeno el cual interacciona con el centro metálico a través del doble enlace.⁴⁹

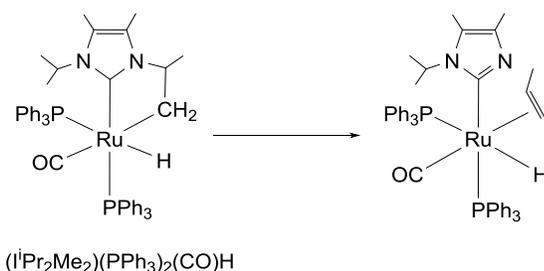


Figura 14. Arreglo tautomérico en complejos de Ru-CN_H.

- 2) Al ser tratados consecutivamente con medios ácidos y básicos es posible formar isómeros geométricos de los carbenos metálicos, como los que se observan en la figura 15.⁵⁰

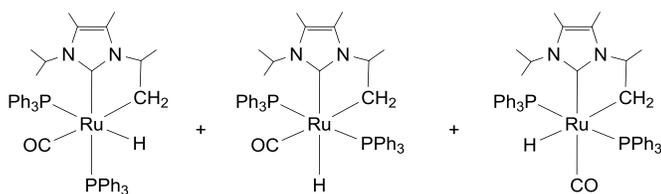


Figura 15. Estructuras isoméricas de complejos de rutenio con CN_H.

En cuanto a complejos de carbenos polinucleares de rutenio se ha observado que es posible llevar a cabo más de una activación de enlaces C-H de los grupos N-sustituídos mediante la adición oxidativa al metal generando una gama de nuevas especies, en las cuales el átomo de carbono activado puede interactuar con uno o más átomos de rutenio. Además, especies polinucleares que son sintetizados a partir del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ pueden ser utilizados para generar especies mononucleares con carbenos *N*-heterocíclicos por la ruptura de enlaces Ru-Ru al ser sometidos a elevadas temperaturas.^{51,52}

En estudios recientes se ha podido demostrar que el cúmulo de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ también puede llevar a cabo una activación fácil de enlaces C-H de carbenos en presencia de una base fuerte y empleando temperatura ambiente para obtener complejos monosustituídos con CNH como el que se observa en la figura 16.^{53,54}

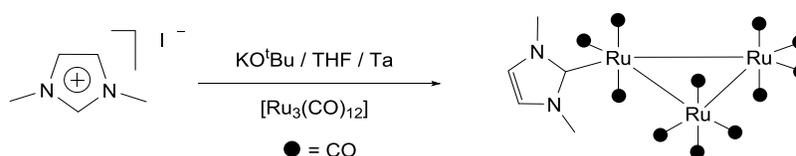


Figura 16. Estructura del primer carbeno de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ sintetizado a temperatura ambiente.

Una vez sintetizado el compuesto monosustituído $[\text{Ru}_3(\text{CNH})(\text{CO})_{12}]$ y debido al elevado carácter básico que presenta los carbenos *N*-heterocíclicos se puede llevar a cabo una doble activación de los enlaces C-H mediante una adición oxidativa al centro metálico empleado condiciones fuertes de reacción generando especies como la que se observa en la figura 17, cabe mencionar que este proceso puede ser reversible a temperatura ambiente.^{53,55,56}

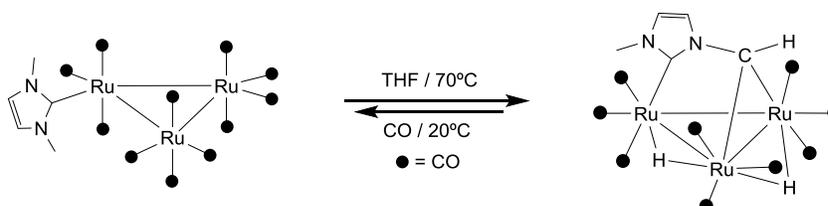


Figura 17. Reacción en la que se observa una doble activación de enlace C-H.

La reacción de ciclometilación consiste en la formación de un nuevo enlace σ C-M mediante la activación de enlaces C-R (H, C, N, O, Si, P) para formar un ciclo, este proceso consta de dos etapas: la

primera consiste en la coordinación de un ligante donador al centro metálico y la segunda involucra una reacción de adición oxidativa mediante la activación intramolecular de un enlace C–R a través del cual se genera el cierre del ciclo. Otra forma de generar una ciclometilación es a través de reacciones de eliminación por cicloadición o hidrometalación de enlace C=C, C≡C y C≡N.⁵⁷

Otro de los patrones que se ha observado que puede llevar a cabo en complejos de rutenio, es la fragmentación de cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia de un exceso del carbeno *N*-heterocíclico:

Empleando temperatura ambiente se han obtenido complejos mononucleares tricarbónílicos del tipo $[\text{Ru}(\text{CNH})_2(\text{CO})_3]$, en donde se pueden tener dos CNH coordinados en posición *cis* o *trans*, dependiendo de los sustituyentes del anillo imidazólico como se observa en la figura 18.⁵⁸

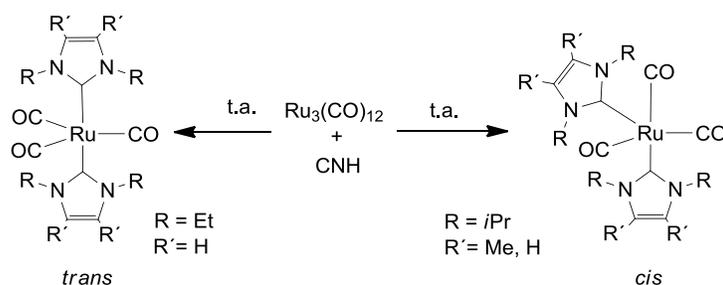


Figura 18. Isómeros *cis* y *trans* mononucleares tricarbónílicos del tipo $[\text{Ru}(\text{CNH})_2(\text{CO})_3]$.

Empleando condiciones fuertes de reacción se puede llevar a cabo la formación de compuestos diméricos de rutenio, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_4(\text{IMes})_2]$, en donde los átomos de rutenio se mantienen unidos a través de un enlace M–M y además se tiene la presencia de un par de átomos de cloro puente a dicho enlace metálico como se observa en la figura 19.⁵⁹

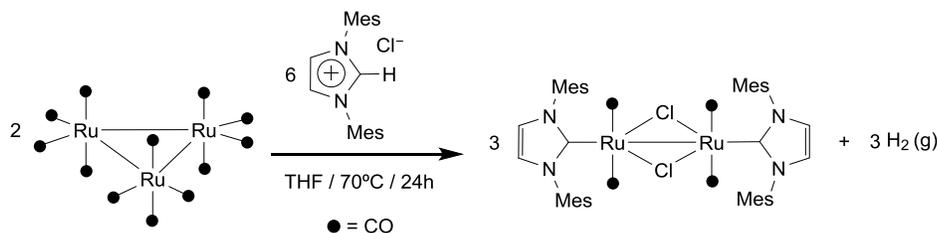


Figura 19. Formación de complejos diméricos de Ru–CNH.

2.3. Catálisis

En los últimos años el estudio de reacciones catalíticas de hidrodesulfuración (HDS) de moléculas como tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, tiantreno, entre otras ha sido objeto de análisis detallado debido a la necesidad de mejorar el proceso utilizado para la eliminación de azufre en moléculas orgánicas presentes en derivados del petróleo, con el propósito de obtener combustibles más limpios que no contaminen.⁶⁰

La HDS de compuesto azufrados se lleva a cabo en presencia de hidrógeno (H_2) y empleando catalizadores que permitan acelerar la velocidad de la reacción, con el objetivo de generar la activación del enlace C-S para obtener compuestos desulfurados (hidrocarburos), en donde la eliminación del azufre se lleva a cabo generando H_2S como subproducto de la reacción.⁶¹

El cúmulo de $Ru_3(CO)_{12}$ se ha empleado en el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, esta reacción se realizó a reflujo de heptano durante una semana y mediante lo cual fue posible observar la eliminación del átomo de azufre mediante la activación de enlaces M-C obteniendo como intermediario un compuesto dimérico de rutenio coordinado a una molécula de bifenilo (figura 20), posteriormente este complejo se colocó bajo atmosfera de hidrógeno ($25^\circ C$, 6 atm) para generar la ruptura de enlaces y favorecer la formación de bifenilo libre (90%).⁶⁰

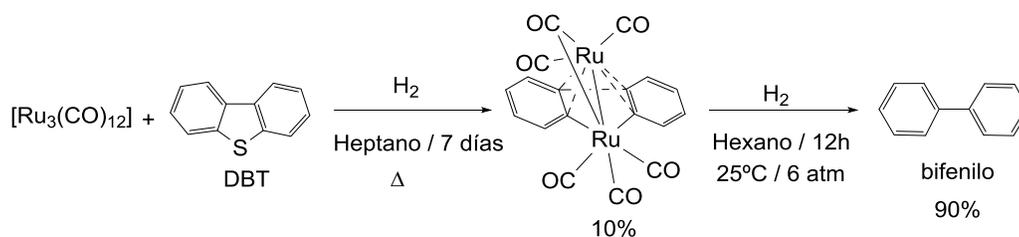


Figura 20. Reacción de DBT con $[Ru_3(CO)_{12}]$ para formar difenilo.

Complejos de rutenio como $\{(\eta^5-C_5Me_5)Ru\}_3(\mu-H)_3(\mu-H)_2$ también se han empleado en reacciones de catálisis homogénea para llevar a cabo la hidrogenación de moléculas como benzotiofeno (3 eq) y dibenzotiofeno, mediante procesos de HDS para la eliminación de azufre, en la que se observa la obtención de bifenilo con un rendimiento del 64%, las condiciones de reacción de observan en la figura 21.⁶²

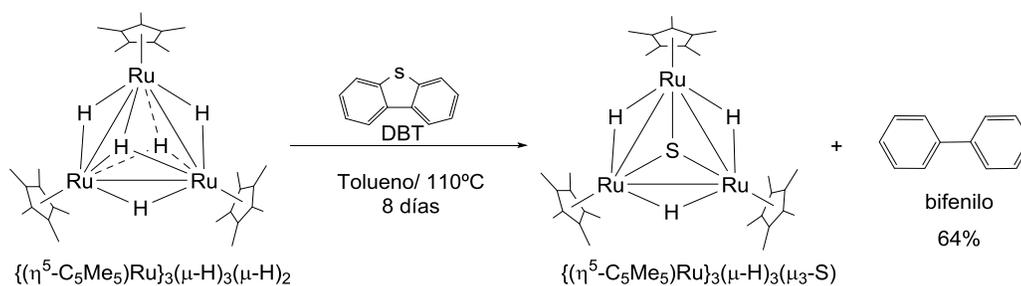


Figura 21. Reacción de hidrodesulfuración de DBT.

Otra alternativa utilizada para llevar a cabo reacciones de hidrogenación es el empleo de líquidos iónicos como disolventes, debido a la capacidad que presenta el H_2 para disolverse en estos compuestos, los beneficios de poder llevar a cabo una buena separación de los productos y la reutilización del catalizador.⁶³

Los líquidos iónicos se han empleado en las reacciones de hidrogenación catalítica de hexeno, ciclohexeno y butadieno empleando como catalizadores complejos de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ⁶⁴ y $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ⁶⁵ disueltos en tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, dando como resultado una moderada actividad y selectividad.

Por otro lado, la hidrogenación de benceno en ciclohexano utilizando como catalizador al cúmulo $[\text{H}_6\text{Ru}_4(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ en una solución acuosa, produjo ciclohexano con un rendimiento del 88%, mientras que si se usa el mismo catalizador metálico pero en presencia del líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ se obtiene un rendimiento del 92% de ciclohexano, con lo que es posible observar que el proceso catalítico se mejora en la presencia del disolvente iónico.⁶⁶

OBJETIVOS

3.1. Objetivo general.

Sintetizar compuestos organometálicos de rutenio con carbenos *N*-heterocíclicos coordinados, a partir de sales de imidazolio asimétricas funcionalizadas, para estudiar sus propiedades químicas y evaluar su capacidad catalítica en procesos modelo de hidrodesulfuración.

3.2. Objetivos específicos.

1. Sintetizar al líquido iónico cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio [AMIM][Cl] (**1**) a partir de 1-metilimidazol.
2. Sintetizar el carbeno *N*-heterocíclico de plata a partir de la reacción entre Ag_2O y el líquido iónico [AMIM][Cl] (**1**).
3. Evaluar las propiedades del carbenos de Ag(I) , como agente de transmetalación, en reacción con el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.
4. Caracterizar los complejos metálicos de plata y rutenio obtenidos mediante técnicas espectroscópicas de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X de monocristal para aquellos que sea posible.
5. Realizar estudios de estructura electrónica que permitan ampliar la información de los complejos metálicos de rutenio obtenidos.
6. Realizar pruebas catalíticas empleando al líquido iónico [AMIM][Cl] como disolvente para el proceso de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno.

PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Material y reactivos.

Todas las reacciones descritas se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte empleando la técnica de Schlenk, el material de vidrio y cánulas empleadas se utilizaron en condiciones anhidras; las cuales se llevaron a sequedad previamente en una estufa a una temperatura de 110°C durante al menos 12hrs. El disolvente de cada reacción se evaporó a presión reducida en una línea doble de vacío/nitrógeno.

Los disolventes empleados fueron: acetronitrilo, cloroformo, diclorometano, heptano, hexano y tetrahidrofurano, los cuales se secaron y destilaron previamente mediante las técnicas descritas por Perrin y Armarego.⁶⁷

Los reactivos empleados fueron grado reactivo los cuales se adquirieron de Sigma-Aldrich y se utilizaron sin previa purificación, con excepción del $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ el cual se purificó y secó como se describe a continuación: se disolvieron 4.9 g (0.065 mmol) de óxido de trimetilamina en 100 mL de DMF seca, la mezcla se destilo a presión reducida hasta tener aproximadamente 15-20 mL, posteriormente se deja en un baño de hielo para obtener la formación de un precipitado blanco, el cual se lava con DMF (3x10 mL), el disolvente se filtra y el sólido blanco es trasvasado a un Schlenk para llevar a sequedad en la línea de vacío y en un baño de aceite a 100°C.⁶⁸

La purificación de los compuestos se realizó mediante columna cromatográfica en alúmina o en cromatografía de capa fina de sílica gel (CCF). Todos los productos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas convencionales como espectroscopía infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), espectrometría de masas (EM) y difracción de rayos X de mono cristal para los compuestos **3** y **4** de los cuales fue posible la obtención de cristales adecuados.

4.2. Equipos.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system en película de yoduro de cesio (CsI). Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron en un equipo Varian 400 MHz el disolvente empleado fue CDCl_3 y los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. Los espectros de masas de alta resolución HR-MS (ESI-TOF) fueron determinados en un espectrómetro

HR-LC 1100/MSD TOF Agilent Technology equipment. El análisis de la estructura del compuesto **2** se realizó mediante difracción de rayos X de monocristal, los datos se colectaron a 25°C empleando un difractómetro Gem Oxford CCD con doble fuente de irradiación Cu y Mo, usando una radiación de Mo-K α ($\lambda=0.71073$ Å, con monocromador de grafito). La solución inicial fue resuelta con el programa ShelXS⁶⁹ utilizando el método de Patterson y refinada con el programa ShelXL⁷⁰ usando una minimización de mínimos cuadrados, dichos programas fueron usados a través del paquete modular OLEX2.⁷¹ El análisis de la estructura del compuesto **4a** se realizó mediante difracción de rayos X de monocristal, los datos se colectaron a baja temperatura (-173°C) empleando un difractómetro Bruker D8 Venture usando una radiación de Mo-K α . La solución inicial fue resuelta utilizando el software Bruker APEX3, aplicando un método de corrección de la absorción semi-empírico (SADABS) para todos los casos.⁷² La estructura se resolvió por métodos directos completados por diferencia subsecuente a la síntesis de Fourier y refinados utilizando procedimientos de mínimos cuadrados a través del programa SHELX-2014-7,⁶⁹ los programas fueron usados a través del paquete modular WINGX.⁷³ Se observó que la estructura de **4a** contiene una molécula de tolueno altamente desordenada, lo cual resulta difícil de modelar, ya que el disolvente no presenta ningún tipo de interacción con la molécula del compuesto **4a**, se aplicó el algoritmo SQUEEZE implementado en el programa PLATON⁷⁴ para mejorar su resolución.

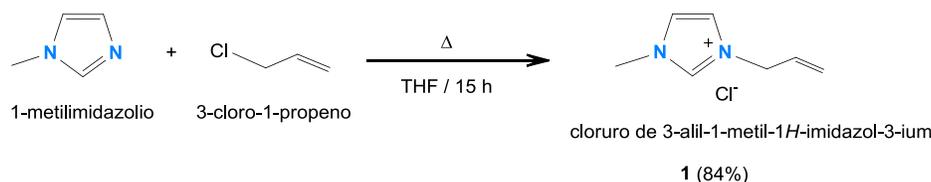
Las reacciones catalíticas se realizaron en un reactor de tipo Batch de la marca Parr, modelo 4848, la cuantificación de los productos obtenidos de la hidrodeshulfuración se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Clarus 580 de la marca Perkin Elmer utilizando una columna Elite-5 MS 3 m de longitud con un diámetro de 0.32 mm y un detector de ionización en llama (FID), teniendo como fase móvil nitrógeno. Método: 90°C (2')-20°/m-120°C (6')-30°/m-210°C(5'). Tiempos de retención: heptano 1.04 min, dodecano 4.49 min, biciclohexil 6.45 min, ciclohexilbenceno 6.72 min, bifenilo 8.13 min y dibenzotiofeno 13.32 min.

4.3. Preparación de los compuestos.

4.3.1. Síntesis del líquido iónico cloruro de 3-alil-1-metil-1H-imidazol-3-ium [AMIM][Cl] (**1**).^{75,76}

En un matraz bola provisto de un agitador magnético se colocaron 1.2 mL (0.015 mol) de 1-metilimidazol, se adicionaron 2.5 mL (0.031 mol) de 3-cloro-1-propeno en 10 mL de THF a reflujo

durante 15 hrs (esquema 2), una vez terminado el tiempo de reacción el líquido iónico se separa de la matriz de reacción, el disolvente se decanta y el compuesto resultante se lava con THF (3x5 mL) y se lleva a sequedad a presión reducida. Se obtuvo un líquido viscoso de color ámbar con un rendimiento del 84% (2.0 g).



Esquema 2. Síntesis del líquido iónico [AMIM][Cl] (**1**).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 10.78 (s,1H, H^2), 7.48 (dd,1H, H^4 , $^3\text{J}^1_{\text{H}-\text{H}}=2.0$, $^4\text{J}^1_{\text{H}-\text{H}}=1.6$ Hz), 7.33 (dd,1H, H^5 , $^4\text{J}^1_{\text{H}-\text{H}}=2.0$, $^3\text{J}^1_{\text{H}-\text{H}}=1.6$ Hz), 6.00 (ddt,1H, H^8 , $^3\text{J}^1_{\text{H}-\text{H}}=16.8$, $^3\text{J}^1_{\text{H}-\text{H}}=10.0$, $^3\text{J}^1_{\text{H}-\text{H}}=6.4$ Hz), 5.45 (ddt,1H, H^{9b} , $^3\text{J}^1_{\text{H}-\text{H}}=16.8$, $^4\text{J}^1_{\text{H}-\text{H}}=1.0$, $^2\text{J}^1_{\text{H}-\text{H}}=0.8$ Hz), 5.44 (ddt,1H, H^{9a} , $^3\text{J}^1_{\text{H}-\text{H}}=10.0$, $^4\text{J}^1_{\text{H}-\text{H}}=1.0$, $^2\text{J}^1_{\text{H}-\text{H}}=0.8$ Hz), 5.00 (dt,2H, H^7 , $^3\text{J}^1_{\text{H}-\text{H}}=6.4$, $^4\text{J}^1_{\text{H}-\text{H}}=1.0$ Hz), 4.11 (s,3H, H^6).

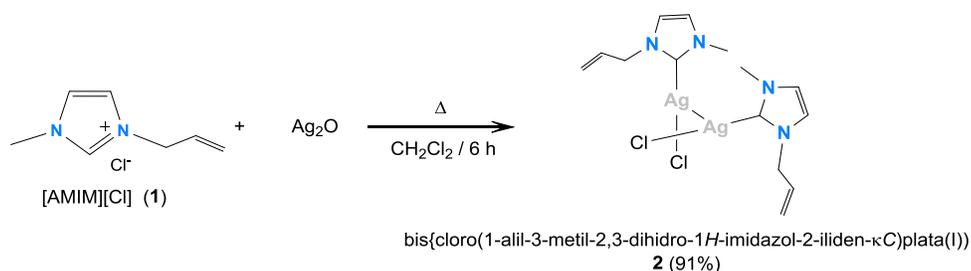
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm)= 139.1 (s,C2), 130.5 (s,C9), 124.3 (s,C4), 123.3 (s,C5), 122.2 (s,C8), 52.4 (s,C7), 36.9 (s,C6).

IR (Csl): ν (cm^{-1}): 3144 (f, =C-H, st), 3086 (f, =C-H, st), 2856 (d, -CH {CH₃, CH₂-N}, st), 2060 (da, N⁺=C, st), 1913 (sobretono, =CH₂), 1645-1620 (m, C=C {-C=C-N}, st), 1574 (f, C=N, st), 1449 (m, -CH₂ {-CH₂-C=C}, δ) 1423 (m, -CH₂ {-CH₂-C=C}, δ), 1166 (f, C-N, st), 995 (m, =C-H, δ), 951 (m, =C-H, δ).

HR-MS (ESI-TOF): $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ C₇H₁₁N₂, peso calculado 123.0917 uma, peso experimental 123.0914 uma, error -1.8431 ppm.

4.3.2. Síntesis del compuesto bis{cloro(1-alil-3-metil-2,3-dihidro-1H-imidazol-2-iliden- κC)plata(I)} [AgCl($\kappa\text{C}-\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_{10}$)]₂ (**2**).

En un Schlenk provisto de un agitador magnético se colocaron 50.0 mg (0.315 mmol) del líquido iónico [AMIM][Cl] (**1**), se adicionaron 36.5 mg (0.158 mmol) de óxido de plata en 15 mL de CH₂Cl₂ y se mantuvo en agitación a reflujo durante 6 hrs (esquema 3), terminado el tiempo de reacción se removió el disolvente a presión reducida. Se obtuvo un sólido blanco con rendimiento del 91% (0.1 g).



Esquema 3. Síntesis del carbeno de plata $[AgCl(\kappa C-C_7N_2H_{10})]_2$ (**2**).

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm) = 7.02 (d,1H, H^4 , $^3J_{H-1H}^1=1.6$ Hz), 6.96 (d,1H, H^5 , $^3J_{H-1H}^1=1.6$ Hz), 5.89 (ddt,1H, H^8 , $^3J_{H-1H}^1=17.2$, $^3J_{H-1H}^1=10.4$, $^3J_{H-1H}^1=6.0$ Hz), 5.27 (ddt,1H, H^{9a} , $^3J_{H-1H}^1=10.4$, $^4J_{H-1H}^1=1.6$, $^2J_{H-1H}^1=0.8$ Hz), 5.19 (ddt,1H, H^{9b} , $^3J_{H-1H}^1=17.2$, $^4J_{H-1H}^1=1.6$, $^2J_{H-1H}^1=0.8$ Hz), 4.67 (dt,2H, H^7 , $^3J_{H-1H}^1=6.0$, $^4J_{H-1H}^1=1.6$ Hz), 3.80(s,3H, H^6).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm)=180.4 (s,C2), 132.5 (s,C8), 122.4 (s,C4), 121.1 (s,C5), 119.7 (s,C9), 54.3 (s,C7), 38.9 (s,C6).

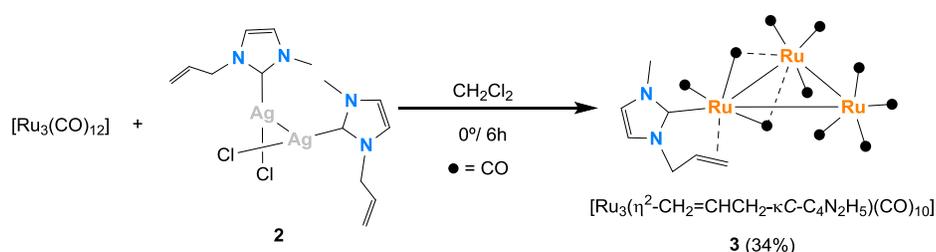
IR (Csl): ν (cm^{-1}): 3153 (f, =C-H, st), 3120 (f, =C-H, st), 3095 (f, =C-H, st), 3012 (m, =C-H, st), 2983 (m, -C-H {CH₃, CH₂-N}, st), 2942 (f, -CH {CH₃, CH₂-N }, st), 1877 (sobretono, =CH₂), 1644 (m, C=C {-C=C-N}, st), 1568 (m, C=N, st), 1458-1405 (f, -CH₂ {-CH₂-C=C}, δ), 1237(f, C-N, st), 1201 (f, C-N, st) 992 (f, =C-H, δ), 933 (f, =C-H, δ).

HR-MS (ESI-TOF): No fue posible obtener datos de masas debido a que la muestra se descompone.

4.3.3. Síntesis del compuesto $[Ru_3(\eta^2-CH_2=CHCH_2-\kappa C-C_4N_2H_5)(CO)_{10}]$ (**3**).

En un Schlenk provisto de un agitador magnético se colocaron 50.0 mg (0.078 mmol) del cúmulo de $[Ru_3(CO)_{12}]$ en 15 mL de CH_2Cl_2 , a continuación se adicionaron 80.0 mg (0.159 mmol) del compuesto **2** disuelto en 5 mL de CH_2Cl_2 , la mezcla se mantuvo en agitación a una temperatura de $-75^\circ C$ hasta observar un color amarillo, posteriormente con ayuda de un embudo se adicionaron lentamente 5.9 mg (0.078 mmol) de óxido de trimetilamina $(CH_3)_3NO$ disueltos en 5 mL de CH_2Cl_2 , la mezcla se mantuvo nuevamente en agitación a $0^\circ C$ por 6 hrs (esquema 4). Terminado el tiempo de reacción, la

solución se filtró por medio de una columna cromatográfica de alúmina bajo atmosfera inerte utilizando como disolvente diclorometano obteniendo una única banda de color anaranjado (ya que el resto de la mezcla se queda en el punto de inyección), posteriormente se removió el disolvente a presión reducida. Se obtuvo el compuesto $[\text{Ru}_3(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-}\kappa\text{C-C}_4\text{N}_2\text{H}_5)(\text{CO})_{10}]$ (**3**) como un sólido anaranjado con rendimiento del 34% (20.0 mg).



Esquema 4. Síntesis del carbeno de rutenio $[\text{Ru}_3(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-}\kappa\text{C-C}_4\text{N}_2\text{H}_5)(\text{CO})_{10}]$ (**3**).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 6.88 (d,1H, H^4 , $^3J_{\text{H-H}}^1=2.0$ Hz), 6.74 (d,1H, H^5 , $^3J_{\text{H-H}}^1=2.0$ Hz), 4.33 (ddd,1H, H^{7a} , $^2J_{\text{H-H}}^1=12.0$, $^4J_{\text{H-H}}^1=1.0$, $^3J_{\text{H-H}}^1=0.8$ Hz), 4.05 (dd,1H, H^{7b} , $^2J_{\text{H-H}}^1=12.0$, $^3J_{\text{H-H}}^1=4.8$ Hz), 3.67 (s,3H, H^6), 3.34 (dddd,1H, H^8 , $^3J_{\text{H-H}}^1=9.6$, $^3J_{\text{H-H}}^1=8.0$, $^3J_{\text{H-H}}^1=4.8$, $^3J_{\text{H-H}}^1=0.8$ Hz), 1.73 (ddd,1H, H^{9a} , $^3J_{\text{H-H}}^1=8.0$, $^2J_{\text{H-H}}^1=2.4$, $^4J_{\text{H-H}}^1=1.0$ Hz), 1.00(dd,1H, H^{9b} , $^3J_{\text{H-H}}^1=9.6$, $^2J_{\text{H-H}}^1=2.4$ Hz).

RMN ^1H (C_6D_6 , 400 MHz): δ (ppm) = 5.82 (d,1H, H^4 , $^3J_{\text{H-H}}^1=1.9$ Hz), 5.57 (d,1H, H^5 , $^3J_{\text{H-H}}^1=1.9$ Hz), 3.71 (ddd,1H, H^{7a} , $^2J_{\text{H-H}}^1=12.1$, $^4J_{\text{H-H}}^1=0.9$, $^3J_{\text{H-H}}^1=0.8$ Hz), 3.51 (dd,1H, H^{7b} , $^2J_{\text{H-H}}^1=12.1$, $^3J_{\text{H-H}}^1=4.6$ Hz), 3.31 (dddd,1H, H^8 , $^3J_{\text{H-H}}^1=9.5$, $^3J_{\text{H-H}}^1=8.2$, $^3J_{\text{H-H}}^1=4.6$, $^3J_{\text{H-H}}^1=0.8$ Hz), 2.85(s,3H, H^6), 1.98 (ddd,1H, H^{9a} , $^3J_{\text{H-H}}^1=8.2$, $^2J_{\text{H-H}}^1=2.4$, $^4J_{\text{H-H}}^1=0.9$ Hz), 1.11 (dd,1H, H^{9b} , $^3J_{\text{H-H}}^1=9.5$, $^3J_{\text{H-H}}^1=2.4$ Hz).

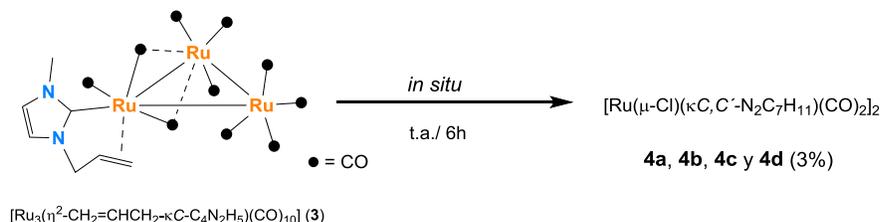
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm)= 205.2, 203.9, 202.0 y 199.1 (s,CO), 184.0 (s,C2), 122.2 (s,C5), 118.8 (s,C4), 54.7 (s,C7), 38.6 (s,C6), 37.8 (s,C8), 22.8 (s,C9).

IR (Csl): ν (cm^{-1}): 3169 (d, =C-H, st), 3144 (d, =C-H, st), 2951 (d, -C-H {CH₃, CH₂-N}, st), 2938 (d, -CH {CH₃, CH₂-N }, st), 2917 (d, -CH {CH₃, CH₂-N }, st), 2851 (d, -CH {CH₃, CH₂-N }, st), 2057 (f, CO), 2031 (f, CO), 2000 (f, CO), 1988 (f, CO), 1954 (f, CO), 1928 (f, CO), 1603 (d, C=C {-C=C-N}, st), 1569 (d, C=N, st), 1469-1400 (d, -CH₂ {-CH₂-C=C}, δ), 1198 (d, C-N, st), 1013 (d, =C-H, δ).

HR-MS (ESI-TOF): No fue posible obtener datos de masas debido a que la muestra se descompone.

4.3.4. Síntesis de los compuestos $[Ru(\mu-Cl)(\kappa^2C,C'-N_2C_7H_{11})(CO)_2]_2$ (**4a**, **4b**, **4c** y **4d**).

En un Schlenk provisto de un agitador magnético se colocaron 50 mg (0.078 mmol) del cúmulo de $[Ru_3(CO)_{12}]$ en 15 mL de CH_2Cl_2 , a continuación se adicionaron 80 mg (0.151 mmol) del compuesto **2** disuelto en 5 mL de CH_2Cl_2 , la mezcla se mantuvo en agitación a una temperatura de $-75^\circ C$ hasta observa un color amarillo, posteriormente con ayuda de un embudo se adicionaron lentamente 5.4 mg (0.072 mmol) de óxido de trimetilamina $(CH_3)_3NO$ disueltos en 5 mL de CH_2Cl_2 , la mezcla se mantuvo en agitación a $0^\circ C$ por 6 hrs. Después de este tiempo la solución se dejó en agitación a temperatura ambiente ($25^\circ C$) por 6 hrs (esquema 5), terminado el tiempo la solución se filtró con cánula para eliminar sólidos y el disolvente se reduce a presión reducida. Posteriormente la mezcla se purificó mediante cromatografía de capa fina (CCF) utilizando una mezcla de disolventes hexano/diclorometano (70:30 v/v). Después de tres barridos de placa se obtuvieron tres fracciones, en la tercer fracción se obtuvo una mezcla de cuatro compuestos isoméricos de fórmula general $[Ru(\mu-Cl)(\kappa^2C,C'-N_2C_7H_{11})(CO)_2]_2$ (**4a**, **4b**, **4c** y **4d**) como sólidos blancos con rendimiento del 3% (5.0 mg). Las demás fracciones no fueron identificadas y no se continuó su estudio al no observar mediante RMN de 1H señales correspondientes a derivados del ligante **1**.



Esquema 5. Síntesis de los compuestos de rutenio $[Ru(\mu-Cl)(\kappa^2C,C'-N_2C_7H_{11})(CO)_2]_2$ (**4a**, **4b**, **4c** y **4d**).

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm): **4a**= 7.08 (d,1H, H^4 , $^3J_{H-1H}^1=2.0$ Hz), 6.88 (d,1H, H^5 , $^3J_{H-1H}^1=2.0$ Hz), 4.10 (d,1H, H^{7b} , $^2J_{H-1H}^1=7.2$ Hz), 4.02 (dd,1H, H^{7a} , $^3J_{H-1H}^1=11.2$, $^2J_{H-1H}^1=7.2$ Hz), 3.82 (s,3H, H^6), 3.01 (dc,1H, H^8 , $^3J_{H-1H}^1=11.2$, $^3J_{H-1H}^1=7.2$ Hz), 1.70 (d,3H, H^9 , $^3J_{H-1H}^1=7.2$ Hz).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm): **4a**=193.4 y 187.8 (s,CO), 177.0 (s,C2), 122.6 (s,C5), 118.8 (s,C4), 59.3 (s,C7), 38.2 (s,C6), 26.4 (s,C8), 22.6 (s,C9).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm): **4b**= 7.07 (d,1H, H^4 , $^3\text{J}_{\text{H}^4-\text{H}^5}=2.0$ Hz), 6.91 (d,1H, H^5 , $^3\text{J}_{\text{H}^5-\text{H}^4}=2.0$ Hz), 4.14 (s,3H, H^6), 3.90 (d,1H, H^{7b} , $^2\text{J}_{\text{H}^7b-\text{H}^7a}=7.2$ Hz), 3.66 (dd,1H, H^{7a} , $^3\text{J}_{\text{H}^7a-\text{H}^8}=11.2$, $^2\text{J}_{\text{H}^7a-\text{H}^7b}=7.2$ Hz), 2.82 (dc,1H, H^8 , $^3\text{J}_{\text{H}^8-\text{H}^9}=11.2$, $^3\text{J}_{\text{H}^8-\text{H}^7a}=7.2$ Hz), 1.41 (d,3H, H^9 , $^3\text{J}_{\text{H}^9-\text{H}^8}=7.2$ Hz).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm): **4b**=193.4 y 190.1 (s,CO), 182.8 (s,C2), 122.3 (s,C5), 118.8 (s,C4), 59.2 (s,C7), 37.1 (s,C6), 24.4 (s,C9), 22.0 (s,C8).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm): **4c**= 7.06 (d,1H, H^4 , $^3\text{J}_{\text{H}^4-\text{H}^5}=2.0$ Hz), 6.76 (d,1H, H^5 , $^3\text{J}_{\text{H}^5-\text{H}^4}=2.0$ Hz), 3.88 (d,1H, H^{7b} , $^2\text{J}_{\text{H}^7b-\text{H}^7a}=6.8$ Hz), 3.65 (dd,1H, H^{7a} , $^3\text{J}_{\text{H}^7a-\text{H}^8}=11.2$, $^2\text{J}_{\text{H}^7a-\text{H}^7b}=6.8$ Hz), 3.38 (s,3H, H^6), 2.77 (dc,1H, H^8 , $^3\text{J}_{\text{H}^8-\text{H}^9}=11.2$, $^3\text{J}_{\text{H}^8-\text{H}^7a}=7.2$ Hz), 1.27 (d,3H, H^9 , $^3\text{J}_{\text{H}^9-\text{H}^8}=7.2$ Hz).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm): **4c**= 187.9 (s,CO), 183.8 (s,C2), 121.8 (s,C5), 118.6 (s,C4), 59.4 (s,C7), 35.6 (s,C6), 24.3 (s,C9), 21.8 (s,C8).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400M Hz): δ (ppm): **4d**= 7.11 (d,1H, H^4 , $^3\text{J}_{\text{H}^4-\text{H}^5}=1.6$ Hz), 6.89 (d,1H, H^5 , $^3\text{J}_{\text{H}^5-\text{H}^4}=1.6$ Hz), 4.42 (dd,1H, H^{7a} , $^2\text{J}_{\text{H}^7a-\text{H}^7b}=12.1$, $^3\text{J}_{\text{H}^7a-\text{H}^8}=6.8$ Hz), 3.87 (s, 3H, H^6), 3.74 (d,1H, H^{7b} , $^2\text{J}_{\text{H}^7b-\text{H}^7a}=6.8$ Hz), 3.05 (dc,1H, H^8 , $^3\text{J}_{\text{H}^8-\text{H}^9}=12.1$, $^3\text{J}_{\text{H}^8-\text{H}^7a}=7.2$ Hz), 1.76 (d,3H, H^9 , $^3\text{J}_{\text{H}^9-\text{H}^8}=7.2$ Hz).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 400M Hz): δ (ppm): **4d**= 187.8 (s,CO), 177.7 (s,C2), 123.2 (s,C5), 118.8 (s,C4), 61.9 (s,C7), 38.2 (s,C6), 36.6 (s,C8), 26.0 (s,C9).

IR de la mezcla de isómeros (Csl): ν (cm^{-1}): 3133-3118 (d, =C-H, st), 2924 (f, -C-H { CH_3 , $\text{CH}_2\text{-N}$ }, st), 2854 (f, -CH { CH_3 , $\text{CH}_2\text{-N}$ }, st), 2091 (f, CO), 2026 (f, CO), 1992 (f, CO), 1939 (f, CO), 1576 (h, C=N, st), 1463 (m, - CH_2 {- $\text{CH}_2\text{-C=C}$ }, δ), 1456 (m, - CH_2 {- $\text{CH}_2\text{-C=C}$ }, δ), 1209 (d, C-N, st).

IR del compuesto 4a (Csl): ν (cm^{-1}): 2939 (d, -C-H { CH_3 , $\text{CH}_2\text{-N}$ }, st), 2844 (d, -CH { CH_3 , $\text{CH}_2\text{-N}$ }, st), 2017 (f, CO), 1936 (f, CO), 1634 (m, C=C, st), 1558 (h, C=N, st), 1473 (d, - CH_2 {- $\text{CH}_2\text{-C=C}$ }, δ), 1451 (m, - CH_2 {- $\text{CH}_2\text{-C=C}$ }, δ), 1209 (m, C-N, st).

HR-MS (ESI-TOF): $[\text{M}+\text{NC}(\text{CH}_3)]^+$ $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ru}$, peso calculado 322.0124 uma, peso experimental 322.0127 uma, error 1.0131 ppm.

4.4. Estudios teóricos.

Para complementar el análisis de los compuestos isoméricos **4a-d**, se realizaron cálculos DFT usando un funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP⁷⁷, con la base orbital DGDZVP⁷⁸ para todos los átomos. Las estructuras de los compuestos **2** y **4a** fueron obtenidas por difracción de rayos X, y estas coordenadas sirvieron para generar las estructuras iniciales y realizar la optimización geometría de los compuestos estudiados. Todos los cálculos se realizaron sin restricciones y se realizó el cálculo de la segunda deriva de la energía, para probar que todas las frecuencias fueran positivas, lo que asegura la obtención de las estructuras de mínima energía local sobre la superficie de energía potencial. Los cálculos fueron realizados en fase solvente (CH₂Cl₂) utilizando el método continuo PCM⁷⁹ y los datos termodinámicos fueron corregidos con la energía de punto cero (ZPE). Para los perfiles relativos de energías se consideró el balance de masa de todas las especies involucradas en reactivos y productos. Todos los cálculos se llevaron a cabo usando el programa Gaussian-09⁸⁰ utilizando como herramienta de visualización Gauss View.⁸¹

4.5. Pruebas catalíticas de hidrodesulfuración.

Las pruebas de catálisis utilizando la molécula modelo de dibenzotiofeno se realizaron empleando la siguiente metodología: en un reactor Parr se colocaron 4.36 mg (0.006 mmol) del cúmulo de [Ru₃(CO)₁₂] y 500 ppm de dibenzotiofeno (115 mg, 0.624 mmol) en relación 100/1 (sustrato/catalizador) en 40 mL de heptano o empleando los líquidos iónicos [AMIM][Cl] o [BMIM][BF₄] (5% v/v de la solución heptano/LI) bajo atmósfera de H₂ (40 bar), con una agitación de 300 rpm y temperatura variable de 60-100°C con incrementos de 20°C cada dos horas. Se tomaron muestras por intervalos de 30 min de los cuales se tomó una alícuota de 1 µL para ser analizada mediante cromatografía de gases, utilizando como patrón interno dodecano (0.12 mL 0.675 mmol).

5.1.2. Caracterización espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de **1**.

Una vez obtenido el compuesto **1** se realizó su evaluación mediante RMN de ^1H , pero debido a que las señales para los hidrógenos H^4 y H^5 se traslapaban con la señal del disolvente (CDCl_3), no era posible observar los desplazamientos adecuados de las señales ni la determinación adecuada de la multiplicidad, por lo que se llevaron a cabo espectros de RMN de ^1H a diferentes concentraciones, 0.025, 0.05, 0.1 y 0.2 M (figura 23) con el fin de obtener el espectro en el que se pudiera observar adecuadamente la multiplicidad y el desplazamiento químico de todas las señales. Tomando como parámetro las señales de los hidrógenos H^4 y H^5 se observó que conforme la concentración se incrementa las señales de H^4 y H^5 se desplazan a frecuencias altas, mientras que la concentración de H^2 se desplaza a frecuencias bajas, por otra parte se observó que las señales de los hidrógenos H^9 se traslapan entre ellas y es en el espectro obtenido a una concentración de 0.05M donde es posible observar la multiplicidad esperada para todos los hidrógenos y no hay traslape de las señales con la señal del disolvente.

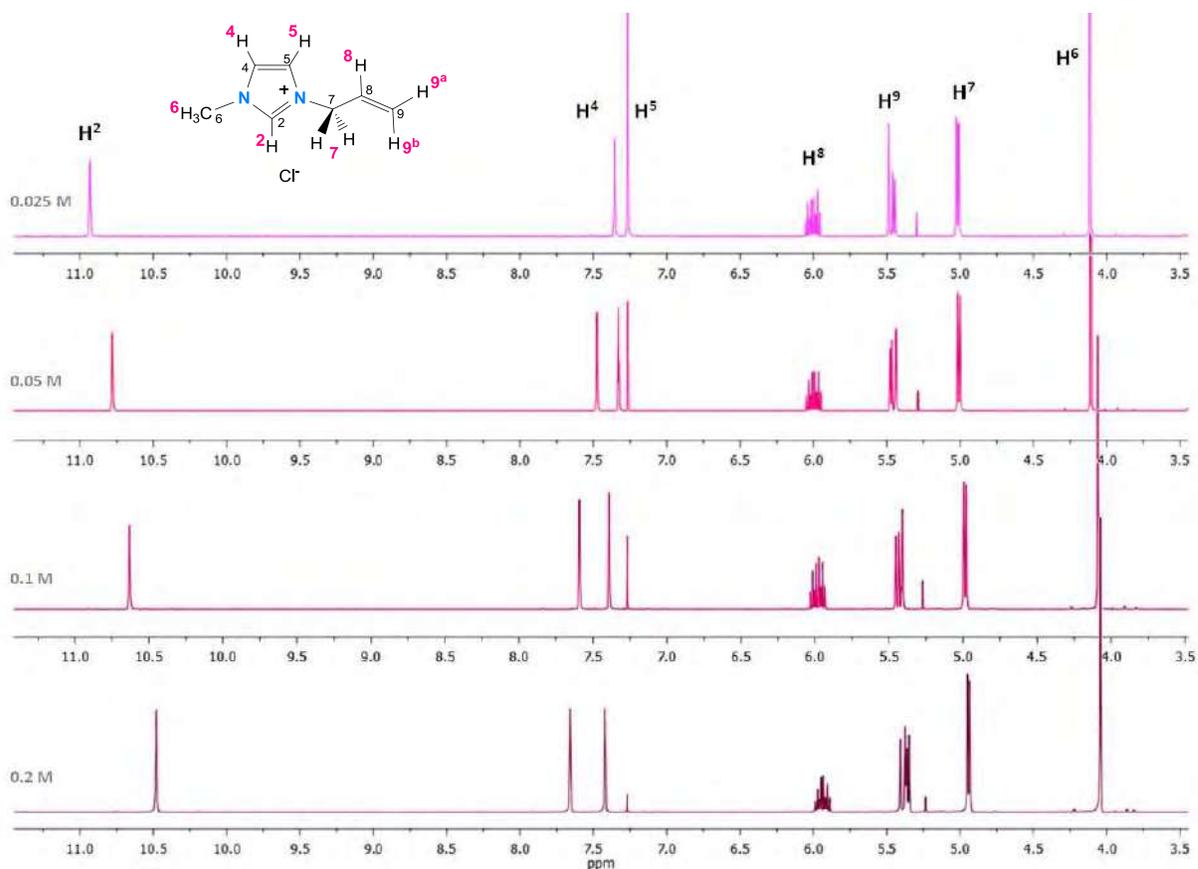


Figura 23. Espectros de RMN de ^1H del **1** a diferentes concentraciones.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **1** (con una concentración de 0.05 M) presenta 8 señales (figura 24), a frecuencias altas se observan tres señales con un patrón de tipo ABC, dando origen a una señal ancha para H^2 en 10.78 ppm, una señal doble de dobles para H^4 en 7.48 ppm y una señal doble de dobles para H^5 en 7.33 ppm con una $^3J_{\text{H}^4-\text{H}^5}=2.0$ Hz entre H^4 y H^5 , el desplazamiento de estas señales a frecuencias altas se debe al efecto de protección paramagnética que se genera por el anillo imidazólico. A frecuencias bajas se observa una señal con un patrón ABCD_2 con una multiplicidad doble de doble de triples la cual se asigna para H^8 en 6.00 ppm y presenta constantes de $^3J_{\text{H}^8-\text{H}^9}=16.8$, $^3J_{\text{H}^8-\text{H}^7}=10.0$ y $^3J_{\text{H}^8-\text{H}^6}=6.4$ Hz, en 5.45 ppm se observan dos conjuntos de señales traslapadas las cuales se asignan para los hidrógenos H^9 , una señal doble de doble de triples con constantes de $^3J_{\text{H}^9-\text{H}^8}=16.6$, $^3J_{\text{H}^9-\text{H}^7}=1.0$ y $^2J_{\text{H}^9-\text{H}^9^b}=0.8$ Hz se asigna al hidrógeno H^{9^b} ya que es el que se encuentra en posición *trans* al hidrogeno H^8 ; en 5.44 ppm se observa una señal doble de doble de triples con constantes de $^3J_{\text{H}^9-\text{H}^8}=10.0$, $^3J_{\text{H}^9-\text{H}^7}=1.0$ y $^2J_{\text{H}^9-\text{H}^9^a}=0.8$ Hz, la cual se asigna al hidrógeno H^{9^a} el cual se encuentra en posición *cis* al hidrogeno H^8 , en 5.0 ppm se observa una señal doble de triples con constantes de $^3J_{\text{H}^7-\text{H}^8}=6.4$ y $^4J_{\text{H}^7-\text{H}^9}=1.0$ Hz, dichas contantes son debidas al acoplamiento con H^8 y el acoplamiento alílico con H^{9^a} y H^{9^b} respectivamente, por lo que esta señal se asigna a H^7 . En 4.11 ppm se encuentra una señal simple la cual corresponde para los hidrógenos del metilo del anillo de imidazol.

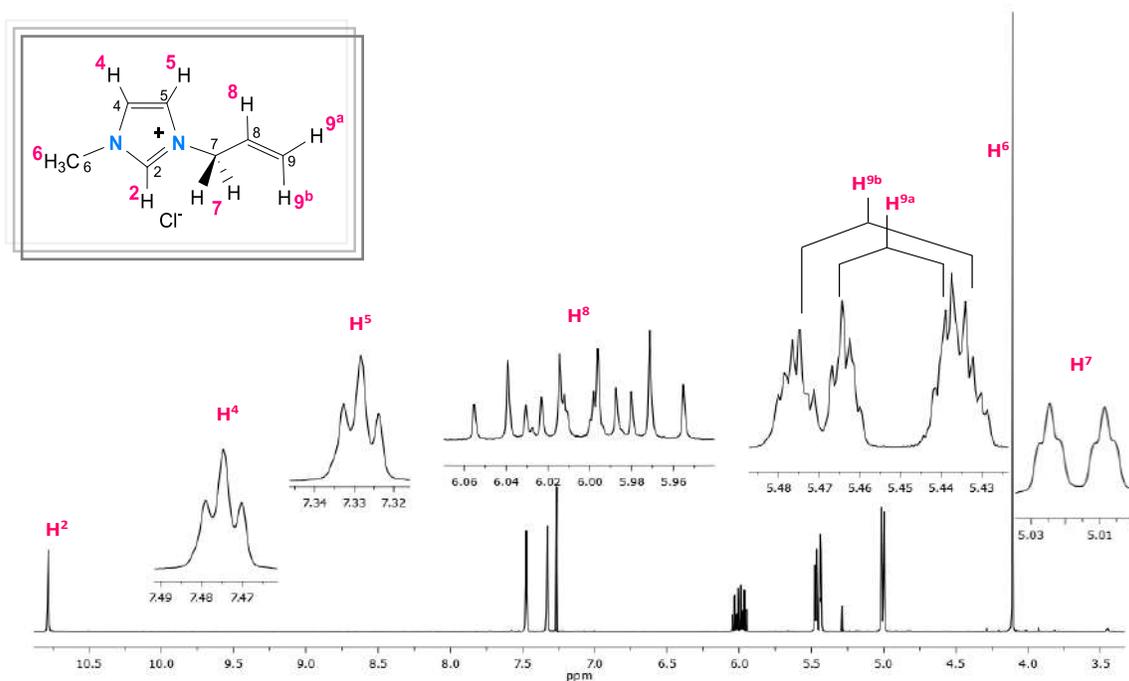


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H de **1** a una concentración de 0.05 M.

Se llevó a cabo un espectro de RMN de 2D gCOSY para corroborar la asignación inequívoca de los protones del compuesto **1** (figura 25) en donde se observa que los hidrógenos H⁴ y H⁵ presentan correlación con H² a cuatro enlaces, y a su vez H² tiene correlación con H⁷, también es posible observar la correlación de los hidrógenos del metilo *N*-sustituido con H² y H⁴ a cuatro enlaces, y las correlaciones entre los protones H⁷, H⁸ y H⁹ de la cadena alquímica.

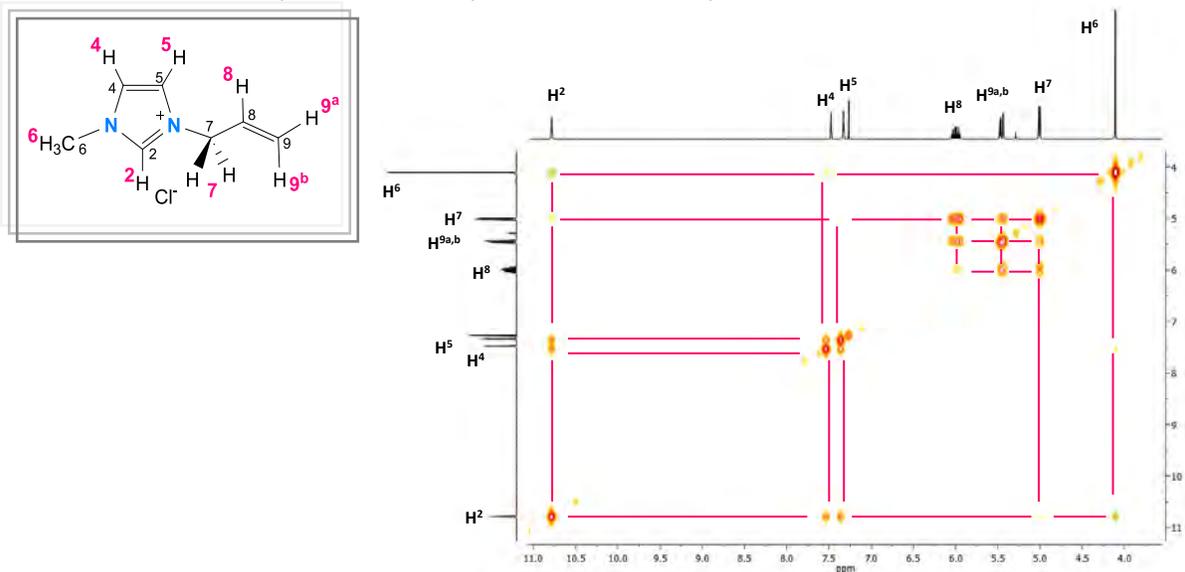


Figura 25. Espectro gCOSY de **1**.

El espectro de RMN de ¹³C{¹H} del compuesto **1** (figura 26), presenta 7 señales, que de acuerdo a su desplazamiento químico y a lo observado en la literatura se asignaron a C2 en 139.1 ppm, C4 en 124.3 ppm y C5 en 123.3 ppm para los carbonos del anillo de imidazolio y a C9 en 130.5 ppm, C8 en 122.2 ppm y C7 en 52.4 ppm para los carbonos de la cadena alifática, a frecuencias bajas se encuentra la señal de C6 en 36.9 ppm la cual corresponde al metileno imidazólico.

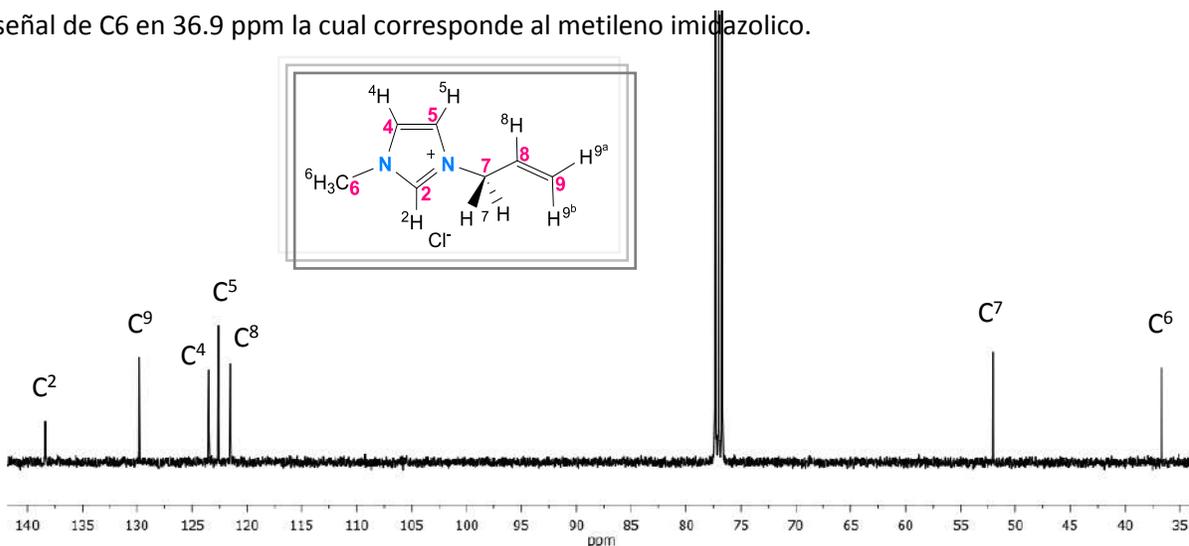


Figura 26. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} de **1**.

Se llevó a cabo un espectro de RMN de 2D gHSQC para llevar a cabo la asignación correcta de los carbonos con sus respectivos hidrógenos en el compuesto **1** (figura 27).

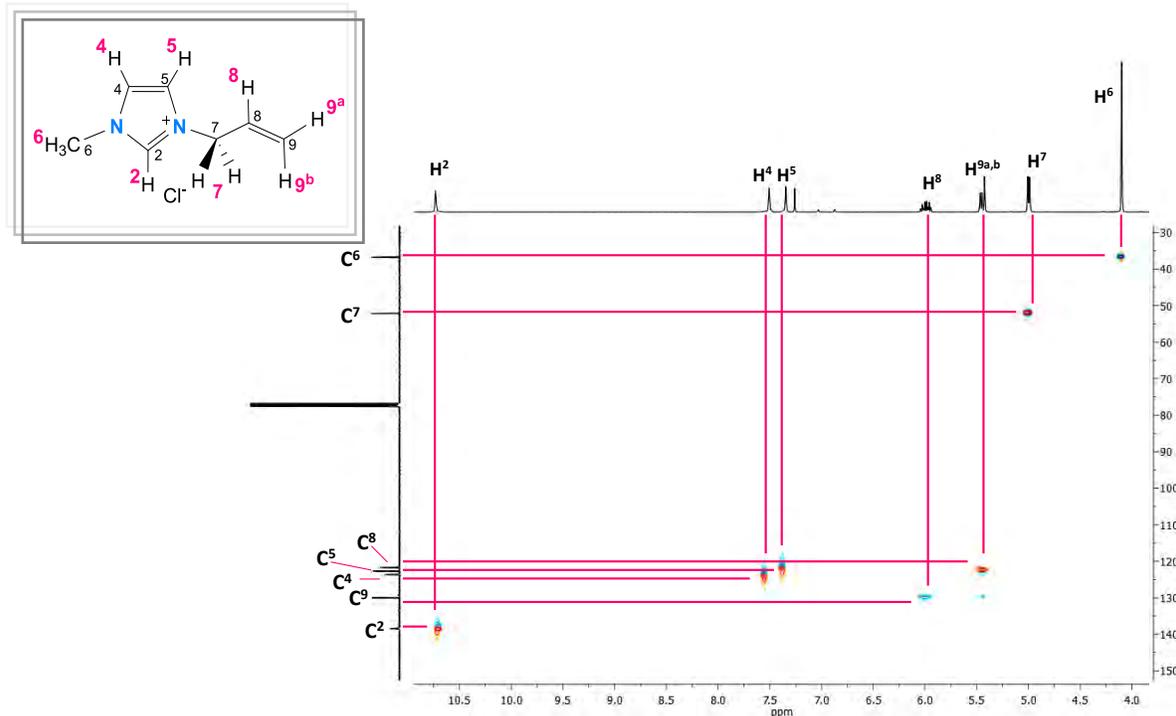
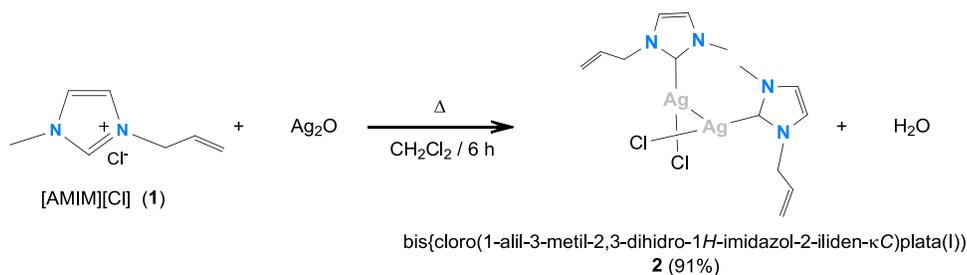


Figura 27. Espectro gHSQC de **1**.

5.2. Síntesis de Bis{cloro(1-alil-3-metil-2,3-dihidro-1H-imidazol-2-iliden-κC)plata(I)} (**2**).

La formación del compuesto de plata se lleva a cabo bajo las condiciones de reacción mostradas en el esquema 7, generando el carbeno metálico mediante la desprotonación del carbono C2 del anillo imidazolico del líquido iónico, el compuesto $[\text{AgCl}(\kappa\text{C-C}_7\text{N}_2\text{H}_{10})]_2$ (**2**) se obtiene en un 91% de rendimiento teniendo agua en el medio.



Esquema 7. Síntesis del carbeno de plata $[\text{AgCl}(\kappa\text{C-C}_7\text{N}_2\text{H}_{10})]_2$ (**2**).

5.2.1 Caracterización espectroscópica de IR de 2.

El espectro de IR del compuesto **2** que se muestra en la figura 28, presenta dos bandas de vibración característica para el enlace C-H de grupos unidos a nitrógeno (N-CH₃, N-CH₂) en 2983 y 2942 cm⁻¹, la banda para el grupo C=N se observa en 1568 cm⁻¹, el grupo C-N presenta dos bandas las cuales se observa en 1237 y 1201 cm⁻¹, estas bandas son características de las interacciones presentes en el anillo imidazólico, para este compuesto no se observa la banda característica para el grupo N⁺=C ya que los electrones del carbeno no se encuentran deslocalizados sobre el anillo imidazólico debido a que se encuentran formando un enlace de coordinación con el átomo de plata también se observan dos bandas para el grupo =C-H en 992 y 933 cm⁻¹ las cuales son características para el grupo funcional alqueno, lo que corrobora la presencia del sustituyente alílico; todas las bandas se encuentran a frecuencias similares con las descritas para el compuesto **1**.

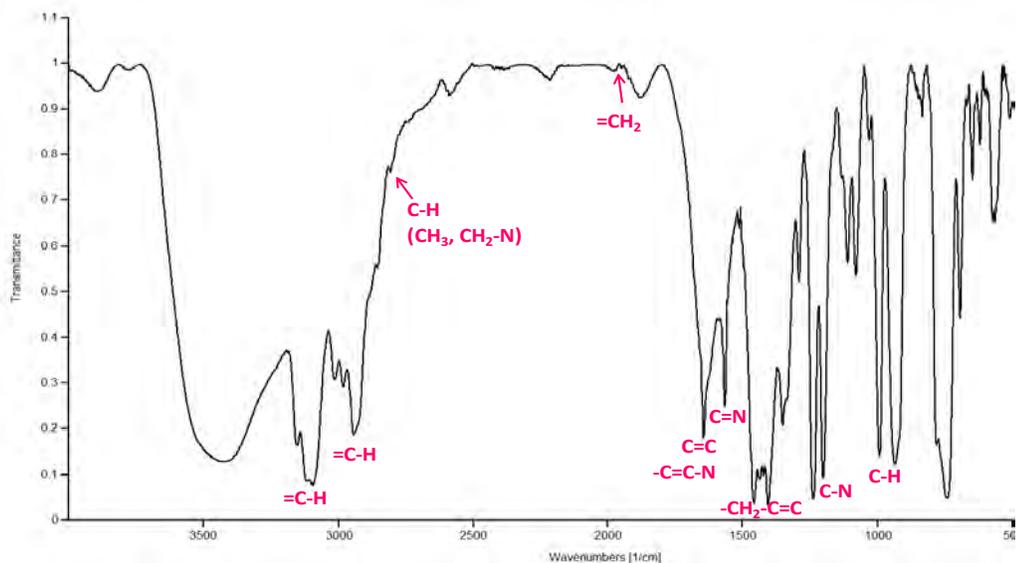


Figura 28. Espectro de IR del compuesto $[AgCl(\kappa C-C_7N_2H_{10})]_2(\mathbf{2})$.

2.2. Caracterización espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de 2.

El espectro de RMN de ¹H del carbeno *N*-heterocíclico de plata (**2**) (figura 29) presenta 7 señales, a frecuencias altas se observan dos señales con un patrón de tipo AB dando origen a una señal doble en 7.02 ppm para H⁴ y una señal doble en 6.96 ppm para H⁵ con una constante ³J_{H-¹H}=1.6 Hz, en comparación con el compuesto de partida (**2**) se observa un patrón de acoplamiento es distinto para estos dos hidrógenos debido a la desprotonación del carbono C2, con base en esto se determinó que

el carbono C2 se encuentra coordinado al átomo de plata. Se observa una señal con un patrón ABCD₂ y una multiplicidad doble de doble de triples para H⁸ en 5.89 ppm la cual presenta constantes de $^3J_{H-H}^1=17.2$, $^3J_{H-H}^1=10.4$ y $^3J_{H-H}^1=6.0$ Hz debidas a su acoplamiento con H⁷ H^{9a} y H^{9b}. A frecuencias bajas se observan las señales para los hidrógenos H⁹, en 5.27 ppm para H^{9a} se asigna una señal doble de dobles con contantes de $^3J_{H-H}^1=10.4$, $^4J_{H-H}^1=1.6$ y $^2J_{H-H}^1=0.8$ Hz, debido a que se encuentra en posición *cis* al hidrógeno H⁸; en 5.19 ppm se observa una señal doble de doble de triples con constantes de $^3J_{H-H}^1=17.2$, $^4J_{H-H}^1=1.6$ y $^2J_{H-H}^1=0.8$ Hz la cual se asigna al hidrógeno H^{9b} debido a que se encuentra en posición *trans* al átomo de hidrógeno H⁸; en 4.67 ppm se observa un señal con una multiplicidad doble de triples con constantes de $^3J_{H-H}^1=6.0$ y $^4J_{H-H}^1=1.6$ Hz debidas al acoplamiento con H⁸, H^{9a} y H^{9b}, la cual es asignada para H⁷. En 3.80 ppm se encuentra una señal simple la cual corresponde para los hidrógenos del metilo del anillo de imidazol.

Al comparar los valores de desplazamiento químico con los obtenidos del compuesto **1** es posible observar que para el compuesto **2** los desplazamientos se encuentran a campos más altos, debido a que la coordinación del carbeno *N*-heterocíclico con el centro metálico genera la pérdida del efecto resonante en el anillo imidazólico disminuyendo así la desprotección paramagnética.

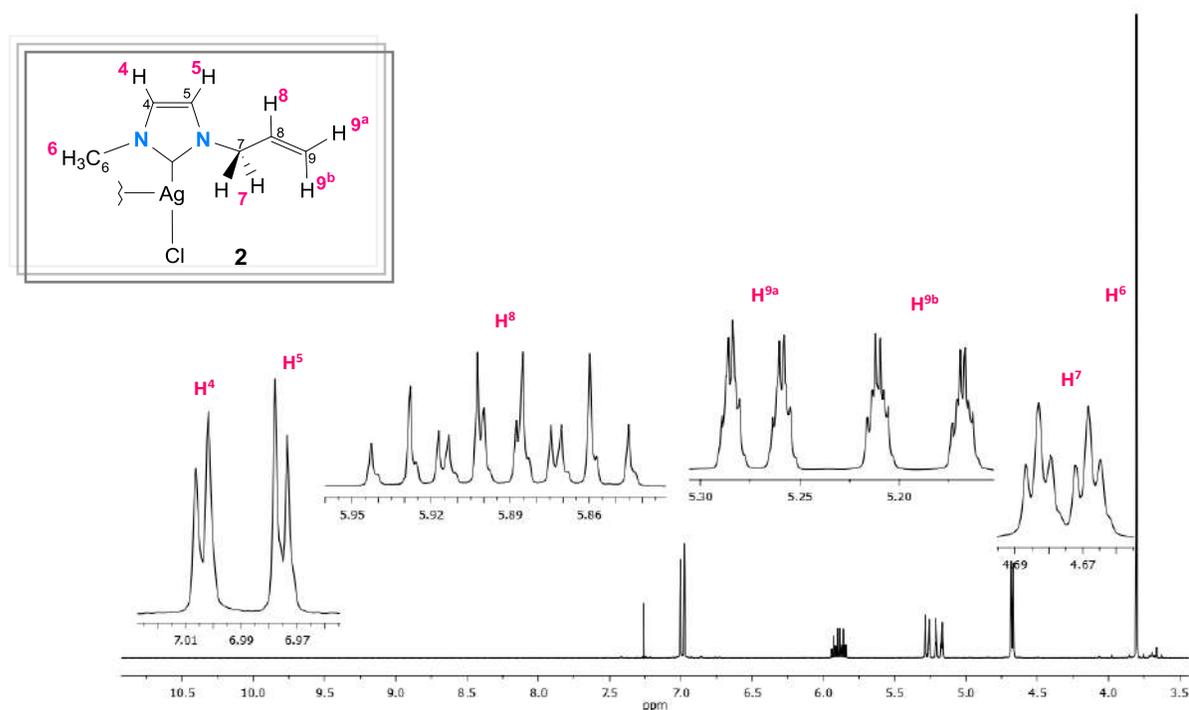


Figura 29. Espectro de RMN de ¹H de **2**.

Se llevó a cabo un espectro de RMN de 2D gCOSY para corroborar la asignación inequívoca de los protones del compuesto **2** (figura 30) en donde se observa la correlación de H⁴ con H⁵, y de H⁴ con H⁶. No se observan las correlaciones que corresponderían a los acoplamientos con H² debido a la desprotonación de éste, al formarse el carbeno *N*-heterocíclico de plata.

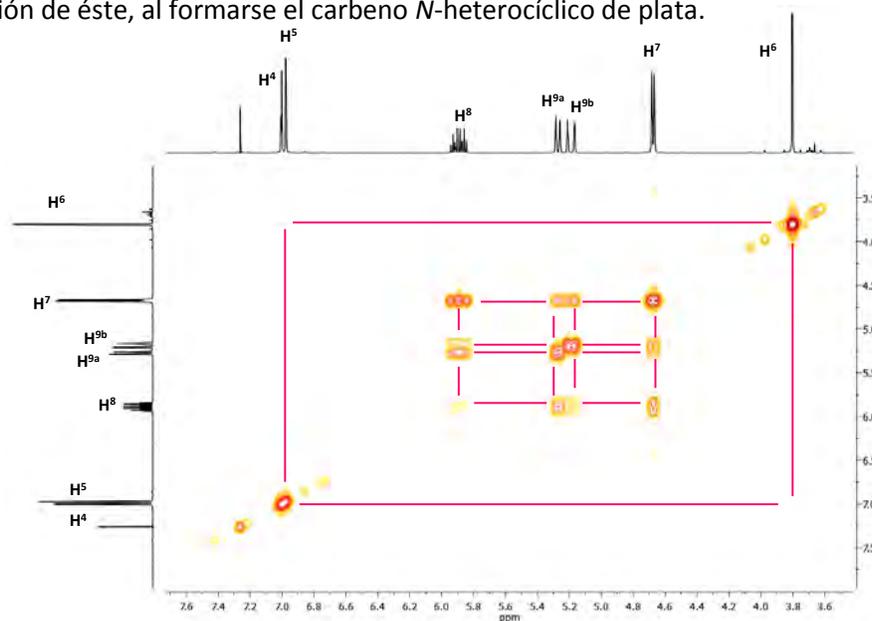


Figura 30. Espectro gCOSY de **2**.

El espectro de RMN de ¹³C{¹H} del compuesto **2** presenta 7 señales (figura 31), a frecuencias altas se observan cinco señales asignadas para C2 en 180.4 ppm, C8 en 132.5 ppm, C4 en 122.4 ppm, C5 en 121.1 ppm y C9 en 119.7 ppm, a frecuencias bajas se observan dos señales las cuales corresponden a los carbonos C7 en 54.3 ppm y C6 en 38.9 ppm. Las 7 señales del compuesto **2** presentan desplazamientos análogos con las señales del compuesto **1**, observándose solamente un cambio significativo en el desplazamiento del carbono C2, debido a la formación del carbeno *N*-heterocíclico.

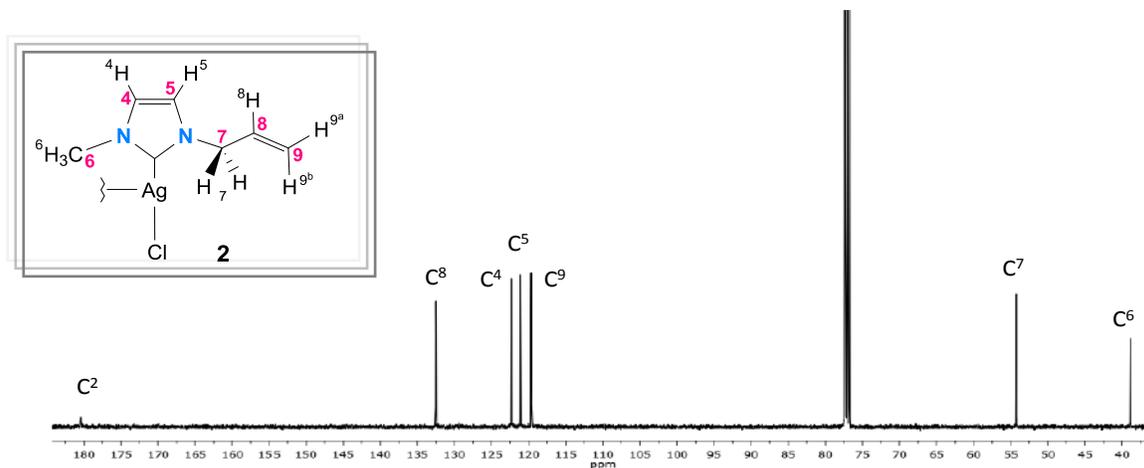


Figura 31. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} de **2**.

Se llevó a cabo un espectro de RMN de 2D gHSQC para llevar a cabo la asignación correcta de los carbonos con sus respectivos hidrógenos en el compuesto **2** (figura 32).

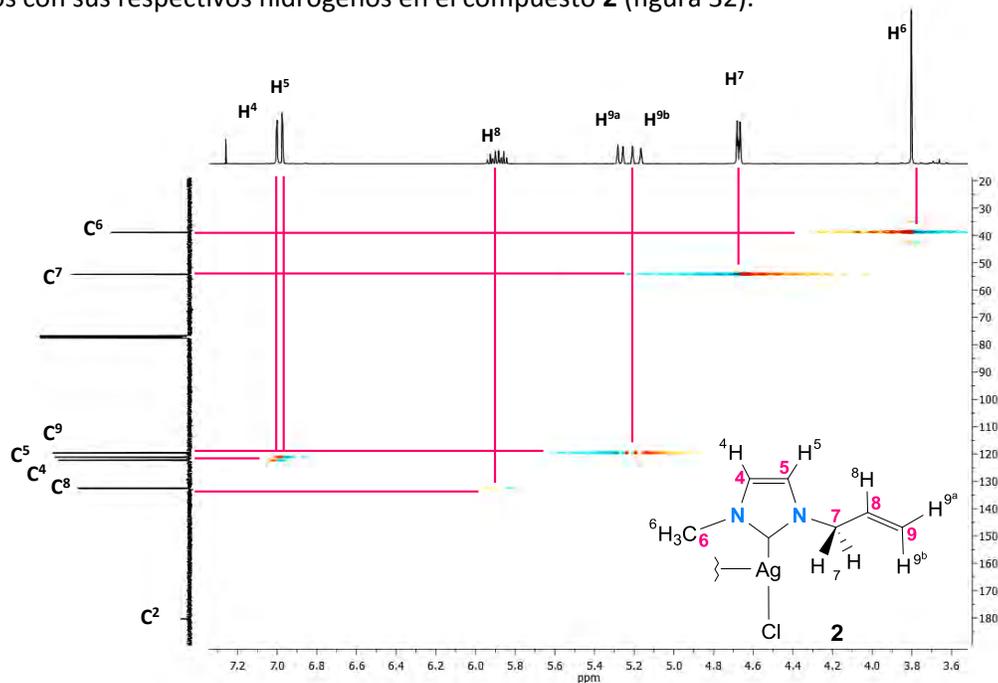


Figura 32. Espectro gHSQC de **2**.

5.2.3. Estructura molecular de $[\text{AgCl}(\kappa\text{C-C}_7\text{N}_2\text{H}_{10})]_2$ (**2**).

El compuesto **2** cristalizó a temperatura ambiente en una solución de THF en el sistema cristalino ortorrómbico, presentando un grupo espacial $Pbcn$, en la figura 33 se muestra la estructura molecular para dicho compuesto, y en la tabla 1 se muestran las distancias y ángulos de enlace más importantes seleccionados del compuesto.

Tabla 1. Distancias y ángulos de enlace de la estructura de rayos X del compuesto **2**.

	Distancia (Å)		Angulo (°)
Ag(1)–Ag(2)	2.9791 (9)	Cl(1)–Ag(1)–Ag(2)	92.03 (5)
Ag(1)–Cl(1)	2.330 (2)	C(1)–Ag(1)–Ag(2)	91.2 (2)
Ag(1)–C(1)	2.078 (7)	C(1)–N(2)–C(3)	110.6 (7)
C(1)–N(1)	1.33 (1)	C(1)–N(1)–C(2)	110.5 (8)
C(1)–N(2)	1.35 (1)	N(1)–C(2)–C(3)	118.0 (1)
N(1)–C(2)	1.37 (1)	N(2)–C(3)–C(2)	106.5 (9)
N(2)–C(3)	1.38 (1)	N(1)–C(1)–N(2)	104.4 (7)
C(2)–C(3)	1.31 (1)	Cl(1)–Ag(1)–C(1)	174.7 (2)

Del análisis de distancias y ángulos de enlace (tabla 1) se determinó que los átomos en torno al centro metálico presentan distancias por debajo de la suma de sus radios covalentes por lo que se propone la formación de un enlace Ag–Ag con una distancia de 2.98 Å siendo una interacción fuerte (la cual se encuentra dentro de las distancias reportadas para enlaces Ag–Ag de estructuras diméricas),^{85,86,87} debido a que el estado de oxidación para el átomo de plata es de +1 el cual se encuentra compensado con el átomo de cloro se puede determinar que el carbeno *N*-heterocíclico se une al átomo de plata mediante un enlace de coordinación además de presentar una distancia de enlace Ag–C de 2.078 Å.

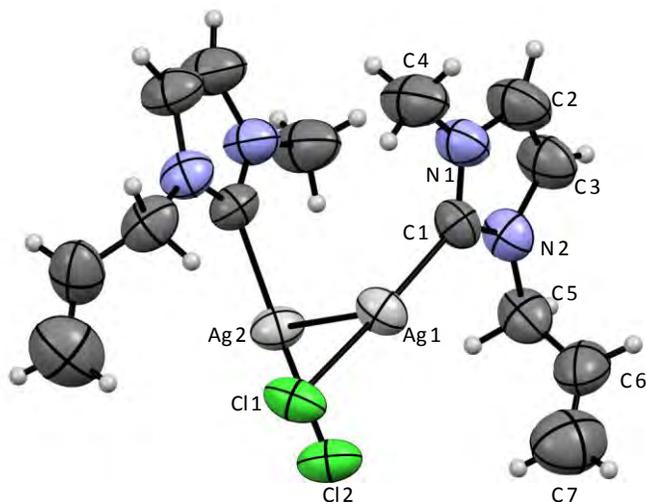


Figura 33. Estructura molecular del compuesto **2**.

Con base en los datos obtenidos se observa que los ángulos de enlace entre C(1)-Ag(1)-Cl(1) es de 174.7°, C(1)-Ag(1)-Ag(2) es de 91.2° y Cl(1)-Ag(1)-Ag(2) es de 92.0°, los cuales describen una geometría en forma de “T” alrededor de los centros metálicos.

Se puede destacar con base en lo reportado en la literatura que aquellos compuestos que presentan uniones de un carbeno de base imidazol con sustituyentes de cadena corta como *N,N*-Me₂ o *N,N*-Et₂ en presencia de halogenuros principalmente Cl o Br al unirse con átomos de plata tienden a adoptar una geometría en forma de “T”, este tipo de compuestos suelen presentar una gran variedad de arreglos geométricos, un ejemplo de estos se observan en la figura 34.⁸⁸ Comparando la estructura del compuesto **2** obtenida mediante difracción de rayos X su geometría es análoga a la estructura V, en la que se observa que el carbeno y el átomo de Cl se encuentran unidos al átomo de plata en posición *trans* además de que forma una estructura dimérica mediante la formación de un enlace Ag–Ag.

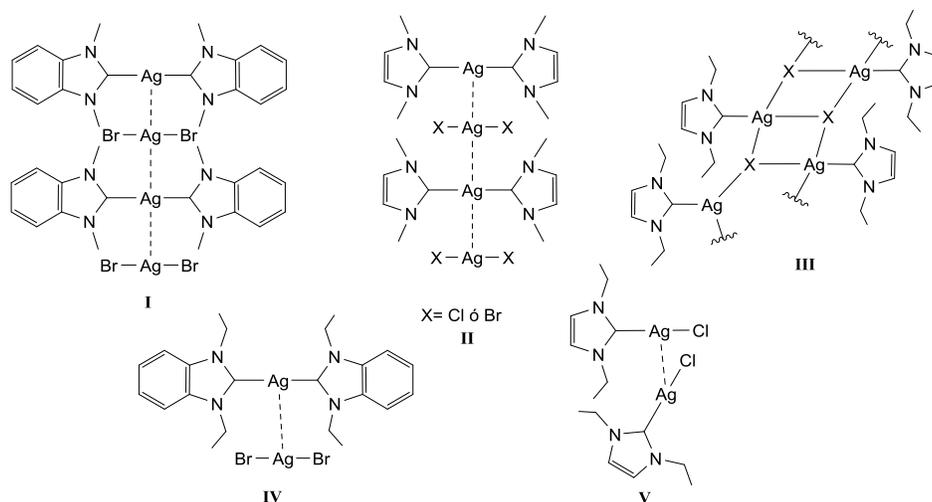
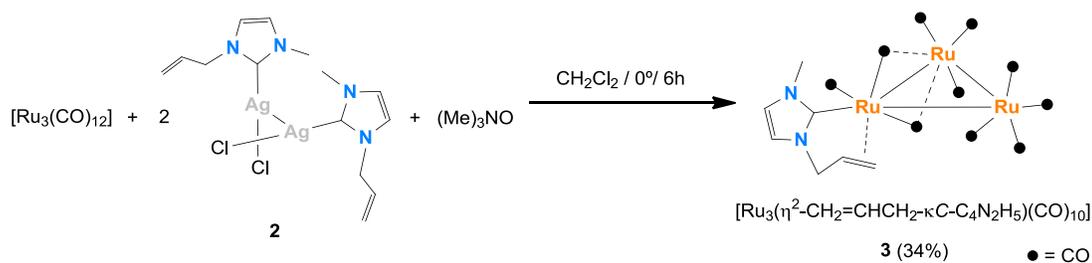


Figura 34. Estructuras comunes de CNH de plata.

5.3. Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-}\kappa\text{C-C}_4\text{N}_2\text{H}_5)(\text{CO})_{10}]$ (**3**).

Las condiciones de reacción para la síntesis del compuesto **3** se muestran en el esquema 8, la formación del carbeno de rutenio se lleva a cabo mediante la transmetalación del compuesto de plata (**2**) con el cúmulo trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, generando como subproductos AgCl y CO_2 .



Esquema 8. Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-}\kappa\text{C-C}_4\text{N}_2\text{H}_5)(\text{CO})_{10}]$ (**3**).

5.3.1. Caracterización espectroscópica de IR de **3**.

El espectro de IR del compuesto **3** se muestra en la figura 35, el cual presenta la banda de vibración característica para el enlace C-H de grupos unidos a nitrógeno (N-CH_3 , N-CH_2) en un rango de $2951\text{-}2851\text{ cm}^{-1}$, el grupo C=N se observa en 1569 cm^{-1} y el grupo C-N se observa en 1198 cm^{-1} , estas bandas son características debidas a las interacciones presentes en el anillo imidazólico, se observan una banda correspondiente al grupo $=\text{C-H}$ en 1006 cm^{-1} , características para un grupo funcional

alqueno, esto puede confirmar la presencia del sustituyente alilo. Por otra parte, se observan las bandas características de los grupos CO las cuales se pueden agrupar en dos conjuntos: en el primero las bandas que aparecen en 2057, 2031, 2000 y 1988 cm^{-1} , corresponden a vibraciones de carbonilos metálicos terminales y en el segundo grupo de carbonilos, los que aparecen en 1954 y 1928 cm^{-1} , que al estar desplazadas a menor frecuencia puede ser característico para grupos CO semi-puentes en el compuesto, debido a que al tener interacción con más átomos metálicos existe una menor naturaleza de enlace triple entre el carbono y el oxígeno del CO, que con respecto a los carbonilos terminales unidos a un solo centro metálico,⁸⁹ lo anterior permite proponer los diferentes grupos CO del compuesto.

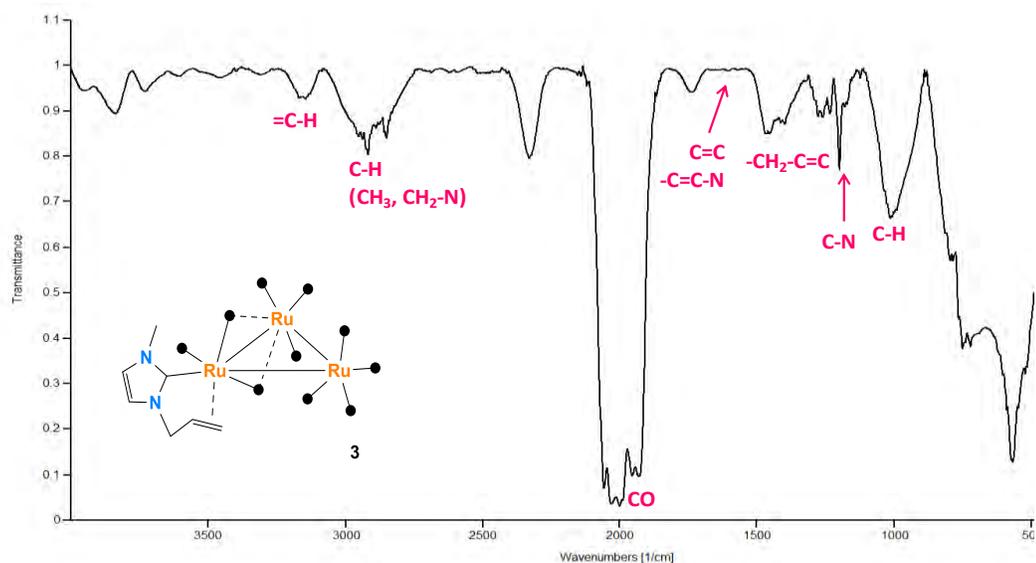


Figura 35. Espectro de IR del compuesto $[\text{Ru}_3(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-}\kappa\text{C-C}_4\text{N}_2\text{H}_5)(\text{CO})_{10}]$ (**3**).

5.3.2. Caracterización espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de **3**.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **3** (figura 36) presenta 8 señales, a frecuencias altas se observan dos señales con un patrón de tipo AB dando origen a una señal doble en 6.88 ppm para H^4 y una señal doble en 6.47 ppm para H^5 con una constante de acoplamiento de $^3J_{\text{H}^4\text{-H}^5} = 2.0$ Hz, el patrón de acoplamiento es análogo al que presenta el compuesto **2**. En 3.34 ppm se observa una señal con un patrón ABCDE y una multiplicidad doble de doble de doble de dobles la cual se asignó para H^8 , presentando constantes de $^3J_{\text{H}^8\text{-H}^7\text{a}} = 9.6$, $^3J_{\text{H}^8\text{-H}^7\text{b}} = 8.0$, $^3J_{\text{H}^8\text{-H}^9\text{a}} = 4.8$ y $^3J_{\text{H}^8\text{-H}^9\text{b}} = 0.8$ Hz debidas a su acoplamiento con $\text{H}^{7\text{a}}$, $\text{H}^{7\text{b}}$, $\text{H}^{9\text{a}}$ y $\text{H}^{9\text{b}}$. En 1.73 ppm se observa una señal doble de doble de dobles por

acoplamiento con H^{9b} , H^8 y H^{7a} , con constantes de acoplamiento de ${}^3J_{H^9b-H^8}^1=8.0$, ${}^2J_{H^9b-H^8}^1=2.4$ y ${}^4J_{H^9b-H^7a}^1=1.0$ Hz respectivamente y se asigna al H^{9a} que se encuentra en posición *cis* con H^8 . En 1.00 ppm se observa una señal doble de dobles con constantes de ${}^3J_{H^9a-H^8}^1=9.6$ y ${}^2J_{H^9a-H^8}^1=2.4$ Hz por su acoplamiento con H^{9a} y H^8 respectivamente, y debido a que presenta una $J=9.6$ Hz con H^8 esta señal se asigna para H^{9b} que se encuentra en posición *trans* con H^8 . Se observan además dos señales diferentes para los dos hidrógenos H^7 diastereotópicos, en 4.33 ppm se encuentra la señal para H^{7a} como una señal doble de doble de dobles con constantes de ${}^2J_{H^7a-H^8}^1=12.0$, ${}^4J_{H^7a-H^8}^1=1.0$ y ${}^3J_{H^7a-H^9a}^1=0.8$ Hz por su acoplamiento con H^{7b} , H^8 y H^{9a} respectivamente y se encuentra en posición *synclinal* respecto de H^8 y en 4.05 ppm se encuentra la señal para H^{7b} como una señal doble de dobles con constantes de ${}^2J_{H^7b-H^8}^1=12.0$ y ${}^3J_{H^7b-H^9a}^1=4.8$ Hz por acoplamiento con H^{7b} y H^8 respectivamente, y se encuentran en posición *anticlinal* respecto de H^8 . En 3.67 ppm se encuentra una señal simple la cual corresponde para los hidrógenos del metilo del anillo de imidazol.

En este compuesto se tienen desplazamientos a frecuencias bajas para los hidrógenos H^9 , por lo que se propone la coordinación del doble enlace al centro metálico, lo que genera una protección debida a su cercanía con el átomo de rutenio ocasionando una interacción de tipo η^2 con el alqueno,⁹⁰ está interacción impide el libre movimiento del sustituyente $-\text{CH}=\text{CH}_2$ lo que genera rigidez en el sistema y ocasiona un comportamiento diastereotópico para los hidrógenos H^7 , por lo que la multiplicidad del hidrógeno H^8 se ve modificada en comparación con lo observado con el compuesto **2**.

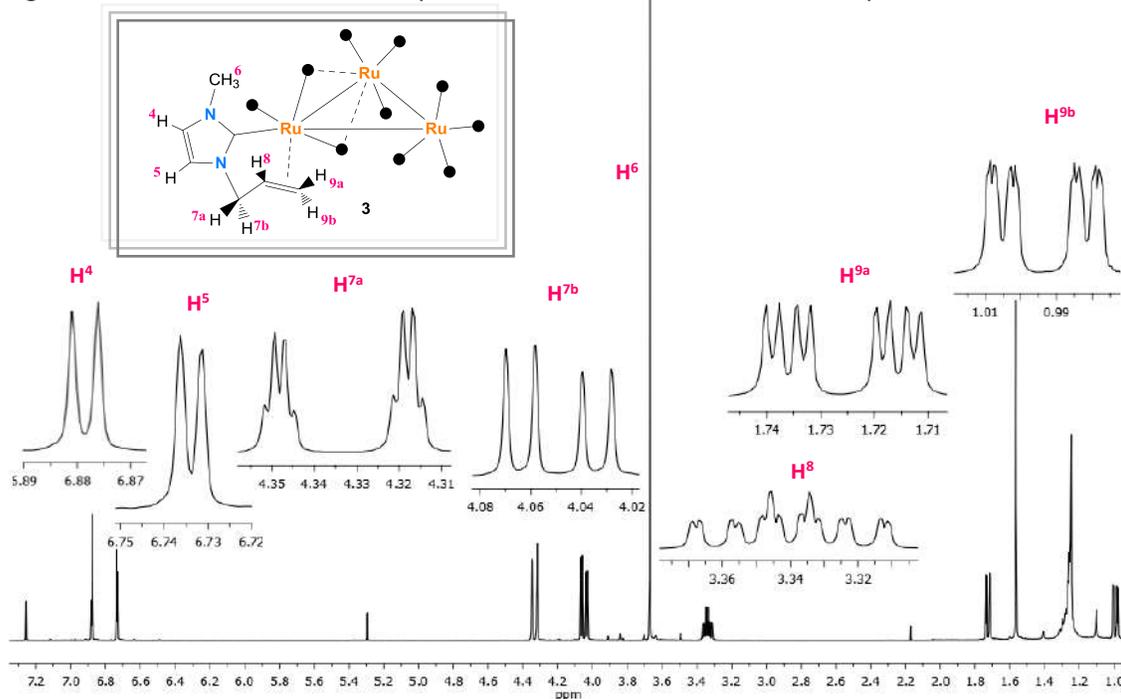


Figura 36. Espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ de **3**.

Se llevó a cabo un espectro de RMN de 2D gCOSY para corroborar la asignación inequívoca de los protones del compuesto **3** (figura 37) en donde se observa la correlación de H⁴ con H⁵, y de H⁷ con H⁸ y H⁹.

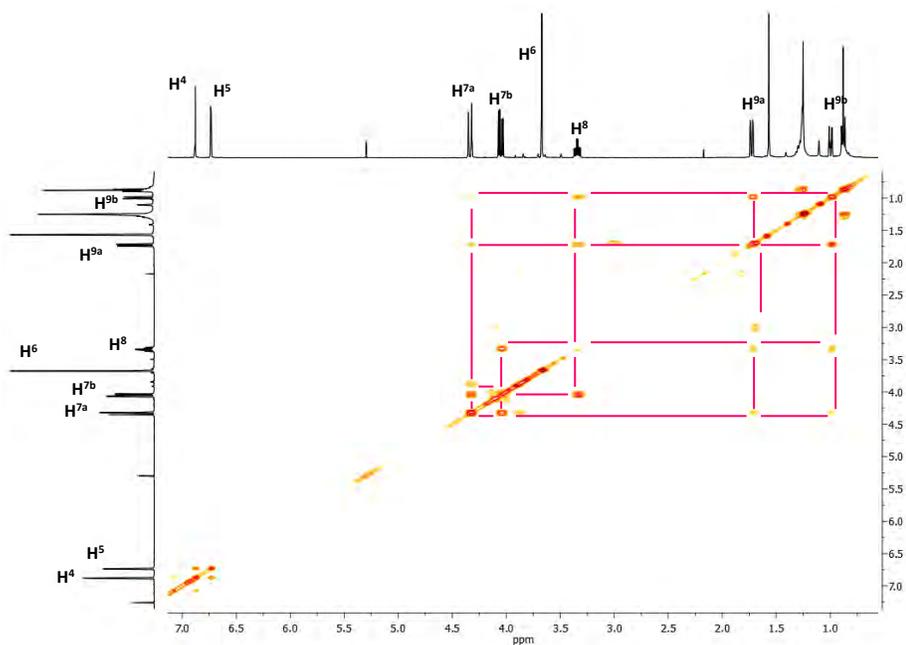


Figura 37. Espectro gCOSY de **3**.

El espectro de RMN de ¹³C{¹H} del compuesto **3** (figura 38) presenta 11 señales, a frecuencias altas se observan cuatro señales asignadas para CO en 205.2 (2C), 204.0 (2C), 202.0 (2C) y 199.1 (4C) ppm, C2 en 184.0 ppm, C5 en 122.2 ppm y C4 en 118.8 ppm, a frecuencias bajas se observan cuatro señales las cuales corresponden a los carbonos C7 en 54.7 ppm, C6 en 38.6 ppm, C8 en 37.8 ppm y C9 en 22.8 ppm. Las señales del compuesto **3** presentan desplazamientos análogos a los observados en el compuesto **2**, observándose solamente un cambio significativo en el desplazamiento del C8 y C9 debido a la interacción del doble enlace con el centro metálico.

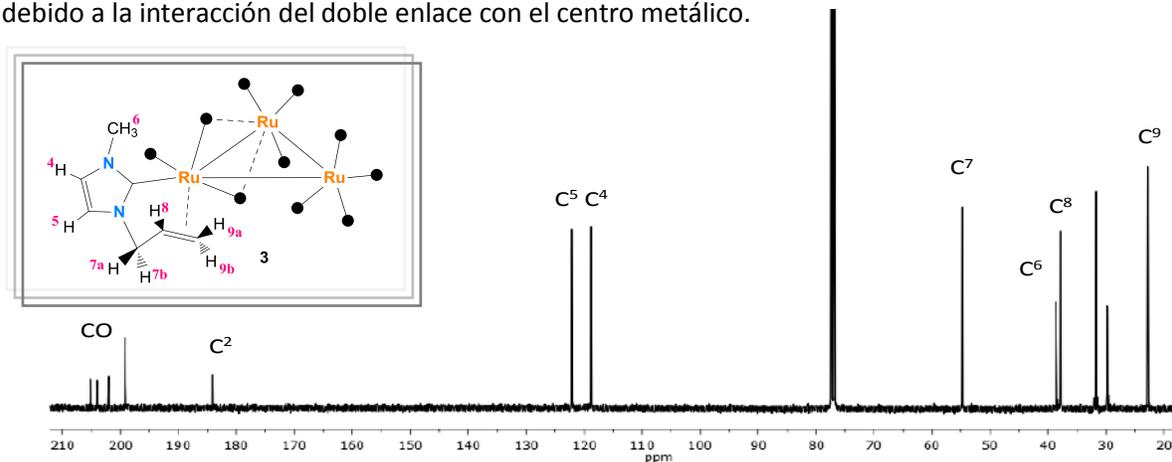


Figura 38. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} de **3**.

Se llevó a cabo un espectro de RMN de 2D gHSQC para llevar a cabo la asignación correcta de los carbonos con sus respectivos hidrógenos en el compuesto **3** (figura 39).

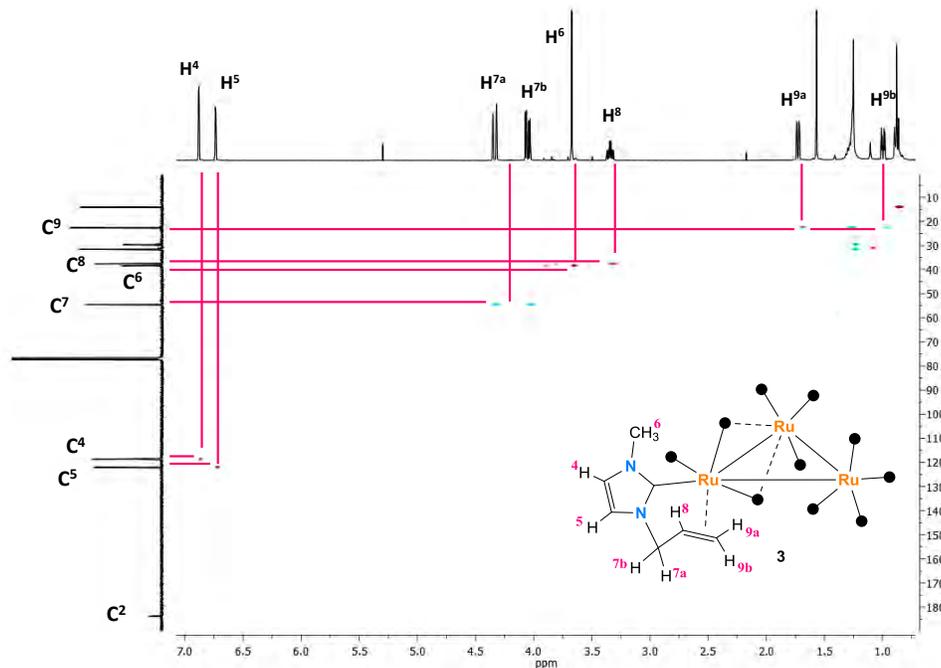


Figura 39. Espectro gHSQC de **3**.

Por otro lado, se observó durante la caracterización del compuesto **3**, que éste se transforma conforme el tiempo transcurre, en solución de CDCl_3 . El análisis espectroscópico por RMN de esta solución permitió identificar la formación de una serie de cuatro compuestos que etiquetamos como **4a-4d**. Cabe mencionar que la estructura del compuesto **4a** se estableció mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal (el cual se discutirá más adelante), lo que permitió determinar su estructura molecular como una especie dimérica de rutenio (II) formado por dos unidades de $\{\text{Ru}(\text{Cl})(\text{N}_2\text{C}_7\text{H}_{10})(\text{CO})_2\}$, en la que los átomos de rutenio se encuentran unidos por dos átomos de cloro puentes, cada átomo de rutenio tiene dos ligandos CO terminales coordinados en una posición *cis* y mantiene al ligante NHC unido a través átomo de carbono carbénico, pero lo más importante es que el doble enlace del fragmento *N*-alilo se hidrogenó, lo que llevó a la formación un grupo metilo y un metalacido de 5 miembros, a través de la formación de un enlace entre el carbono C8 y el centro metálico, lo que genera que el C8 se vuelva un átomo quiral.

El análisis de coordinación de los grupos que rodean al centro metálico se propuso la estructura de los compuestos **4b-4d**, los cuales son estereoisómeros, debido a la posición relativa *cis* o *trans* de los diferentes ligandos, como se muestra en la figura 40. Esta propuesta estructural está en concordancia

con lo observado en RMN de ^1H , lo que permitió llevar a cabo su caracterización espectroscópica en solución. Para la estructura del compuesto **4b**, se propuso que el átomo de carbono C2 (NCN) se encuentra en posición *trans* a un átomo de cloro y el carbono C8 se encuentra en posición *trans* a un grupo carbonilo, teniendo los grupos CO en posición *cis* en ambos fragmentos de la estructura, los dos fragmentos monoméricos se encuentran relacionados por un centro de inversión. Para la estructura del compuesto **4c**, se propone que los átomos de carbono C2 y C8 se encuentran orientados en posición *trans* a los átomos de cloro y por lo tanto los dos grupos carbonilo se encuentra en posición *trans* en ambos fragmentos de la estructura, y se encuentran relacionados por un plano de simetría que se encuentra sobre los átomos de cloro. Para la estructura del compuesto **4d**, se propone que los átomos de carbono C2 y C8 se encuentran orientados en posición *trans* a los átomos de cloro generando que los carbonilos se encuentra en posición *trans* en ambos fragmentos de la estructura pero a diferencia de **4c** los dos fragmentos se encuentran relacionados por un centro de inversión.

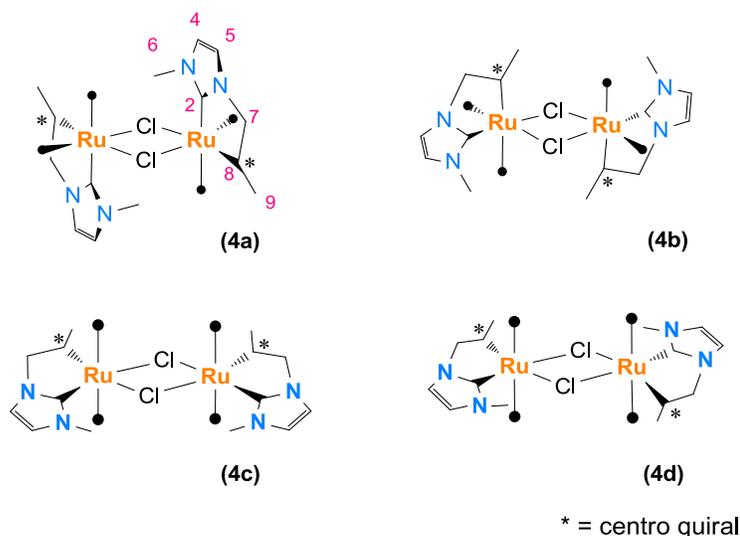


Figura 40. Estructuras de los dímeros isoméricos **4a-4d**.

Se determinó que los compuestos **4a-4d** en solución se rearrreglan generando la conversión de una especie a otra, esto se planteó con base en lo observado en un seguimiento mediante RMN de ^1H , en la figura 41 se muestran los espectros de RMN de ^1H en la zona de los hidrógenos H^4 y H^5 de los compuestos **4a-4d** obtenidos a distintos tiempos de reacción. El espectro (a) se obtuvo después de mantener al compuesto **3** en agitación a temperatura ambiente por 3 hrs, es importante mencionar

que la mezcla se purificó y se obtuvo el espectro de la fracción que contenía a los isómeros. En el espectro (a) de la figura 41, se puede observar que el compuesto **4b** es la especie mayoritaria, pero también están presentes **4c** y **4a**, en la siguiente proporción relativa: **4a:4b:4c**/16:60:24, en base a la integración de las señales del H⁵ en el espectro de protón.

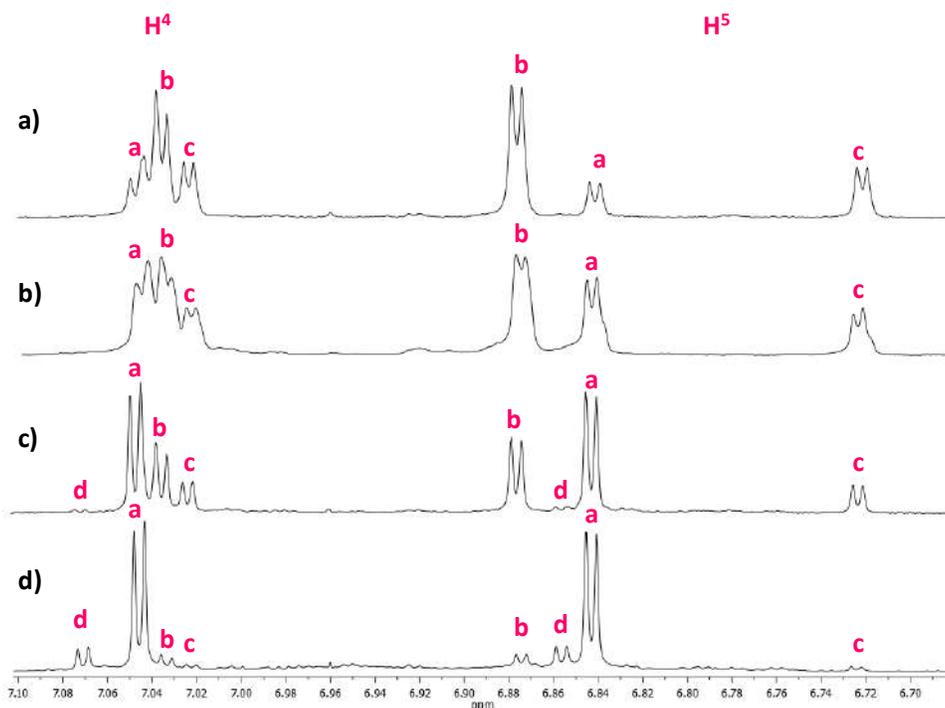


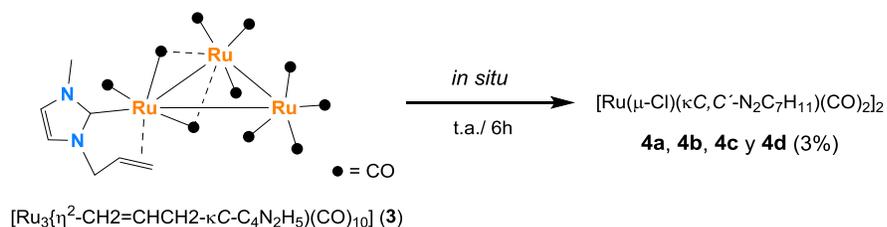
Figura 41. Espectros de RMN de ¹H obtenidos a: a) 3hrs de reacción, b) 6 hrs de reacción, c) 2 días d) 7 días de **4a-4d**.

Alternativamente, se llevó a cabo otra reacción bajo condiciones de reacción similares a las anteriormente mencionadas, pero con la variación del tiempo de reacción de 6 hrs y se analizó el espectro de RMN de ¹H de la fracción purificada que contenía a los isómeros (espectro b). En donde se puede observar que la intensidad de las señales han cambiado y tiene una intensidad relativa de: **4a:4b:4c**/34:46:20. El tubo de RMN fue nuevamente analizado a los 2 días (espectro c de la figura 38), encontrando que el compuesto **4a** es ahora la especie mayoritaria, y las señales de **4a** y **4c** han disminuido, además se observa la presencia de un nuevo conjunto de señales correspondientes al isómero **4d**, la intensidad relativa de las especies es: **4a:4b:4c:4d**/46:34:14:6. Transcurridos 7 días se realizó nuevamente un espectro de ¹H, encontrando que la especie mayoritaria es **4a** y la especie **4d**

ha incrementado su proporción con respecto a los otros isómeros, quedando con una intensidad relativa de: **4a:4b:4c:4d**/68:12:4:16.

5.4. Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\kappa^2\text{C},\text{C}'\text{-N}_2\text{C}_7\text{H}_{11})(\text{CO})_2]_2$ (**4a**, **4b**, **4c** y **4d**).

Se estableció que la ruta de síntesis más adecuada para la obtención de los compuestos $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\kappa^2\text{C},\text{C}'\text{-N}_2\text{C}_7\text{H}_{11})(\text{CO})_2]_2$ (**4a-4d**) a partir de **3** es la que se muestra en el esquema 9, en donde la presencia de medio clorados como CH_2Cl_2 o CHCl_3 es importante para su formación. También cabe mencionar que los dímeros tienen el mismo RF, por lo cual no fue posible separarlos ni purificarlos y su caracterización espectroscópica se hizo en mezcla.



Esquema 9. Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\kappa^2\text{C},\text{C}'\text{-N}_2\text{C}_7\text{H}_{11})(\text{CO})_2]_2$ (**4a**, **4b**, **4c** y **4d**).

5.4.1. Caracterización espectroscópica de IR de **4a-4d**.

El espectro de IR de la mezcla de los compuestos $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\kappa^2\text{C},\text{C}'\text{-N}_2\text{C}_7\text{H}_{11})(\text{CO})_2]_2$ (**4a**, **4b**, **4c** y **4d**) se muestra en la figura 42, el cual presenta dos bandas de vibración características para el enlace C-H de grupos unidos a nitrógeno (N-CH_3 , N-CH_2) en un rango de 2924 y 2854 cm^{-1} , el grupo C=N se observa en 1576 cm^{-1} y el grupo C-N se observa en 1209 cm^{-1} estas bandas son características de las interacciones presentes en el anillo imidazólico; y ya no se observan las banda correspondientes al grupo =C-H alrededor de $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ características de un grupo alqueno terminal, lo que está de acuerdo con la formación de un metalacido de cinco miembros mediante la pérdida de la insaturación C=C . También se observan cuatro bandas características de grupos CO en 2091 , 2022 , 1992 y 1939 cm^{-1} , el número de bandas presentes en este compuesto es menor en comparación con las que presenta el compuesto **3**, lo que concuerda con la disminución de la nuclearidad de los complejos metálicos, debida a la fragmentación del cúmulo de partida.

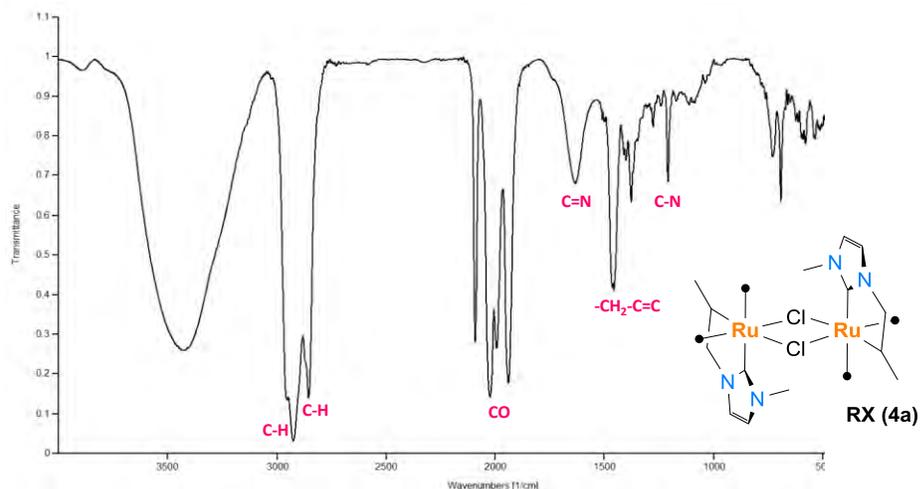


Figura 42. Espectro de IR de los compuestos $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\kappa^2\text{C},\text{C}'\text{-N}_2\text{C}_7\text{H}_{11})(\text{CO})_2]_2$ (**4a**, **4b**, **4c** y **4d**).

Una vez obtenida la estructura del compuesto $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\kappa\text{C},\text{C}'\text{-N}_2\text{C}_7\text{H}_{10})(\text{CO})_2]_2$ (**4a**) por difracción de rayos X de monocristal, se obtuvo el espectro de IR de los cristales (figura 43), el cual presenta dos bandas de vibración características para el enlace C-H de grupos unidos a nitrógeno (N-CH₃, N-CH₂) en 2939 y 2844 cm⁻¹, el grupo C=N se observa en 1558 cm⁻¹ y el grupo C-N se observa en 1209 cm⁻¹ estas bandas son características de las interacciones presentes en el anillo imidazólico, para el grupos CO se observan dos señales en 2017 y 1936 cm⁻¹, a diferencia del espectro de la mezcla, en donde se encuentran presentes los cuatro isómeros, para 4a se observan claramente 2 señales una para cada tipo de CO presente en la estructura.

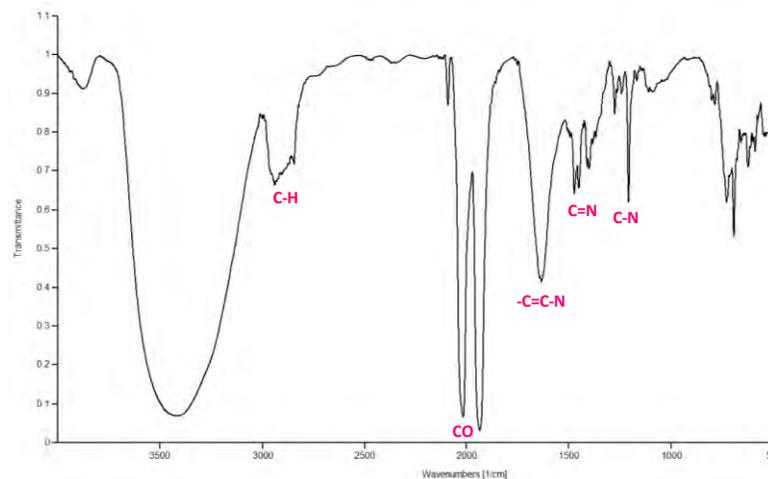


Figura 43. Espectro de IR del compuesto $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\kappa^2\text{C},\text{C}'\text{-N}_2\text{C}_7\text{H}_{11})(\text{CO})_2]_2$ (**4a**).

Por otra parte se realizó un seguimiento por IR (figura 44), de manera similar al seguimiento realizado por RMN de ¹H. Se puede observar que la intensidad de las bandas para los ligandos CO van cambiando conforme transcurre el tiempo. El espectro de color rojo (---) se obtuvo transcurridas 6 hrs

de reacción y se encuentran presentes los isómeros **4a-4c**. El espectro de color verde (---) se obtuvo transcurridos 2 días de reacción y se puede observar una disminución en la intensidad de algunas de las bandas, por último el espectro en color negro (—) se obtuvo de los cristales obtenidos 7 días después de haber realizado la reacción y se pueden observar dos bandas intensas en 2017 y 1936 cm^{-1} que corresponden a los dos grupo CO en posición *cis* del compuesto **4a**, las otras bandas remanentes corresponden a los isómeros **4c-4d**.

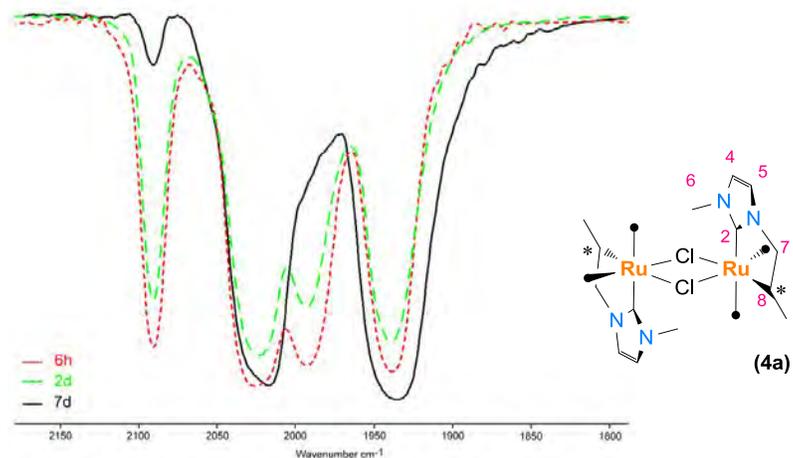


Figura 44. Espectro de IR del seguimiento de reacción de los compuestos **4a-4d**.

5.4.2. Caracterización espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de **4a-4d**.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** obtenido después de 6 hrs de reacción presenta 3 juegos de señales que fueron agrupados según la intensidad relativa que presentan las señales en el espectro, con base en los resultados obtenidos se determinó la existencia de tres compuestos con la misma fórmula molecular los cuales se etiquetaron como **4a**, **4b** y **4c** (figura 45). El compuesto **4a** presenta a frecuencias altas dos señales con un patrón de acoplamiento de tipo AB dando origen a una señal doble en 7.08 ppm para H^4 y en 6.88 ppm para H^5 con una constante de $^3J_{\text{H}^4-\text{H}^5}=2.0\text{Hz}$, dicho patrón de acoplamiento es similar al que presenta el compuesto **3**. Se observan dos señales para los hidrógenos H^7 , en 4.10 ppm para H^{7b} como una señal doble con constante de $^2J_{\text{H}^7a-\text{H}^7b}=7.2\text{ Hz}$ por su acoplamiento con H^{7a} y en 4.02 ppm para H^{7a} como una señal doble de dobles con constantes de $^3J_{\text{H}^7a-\text{H}^8}=11.2$, $^2J_{\text{H}^7a-\text{H}^7b}=7.2\text{ Hz}$ por su acoplamiento con H^{7b} y H^8 . En 3.01 ppm para H^8 se observa una señal con un patrón AB_3C con una multiplicidad doble de cuádruples con constantes de $^4J_{\text{H}^8-\text{H}^9}=7.2$, $^3J_{\text{H}^8-\text{H}^7a}=11.2\text{ Hz}$ por su acoplamiento con H^9 y H^{7a} respectivamente. En 1.70 ppm se encuentra una señal

doble para H⁹ con una constante de $^3J_{H-^1H}=7.2$ Hz por su acoplamiento con H⁸. En 3.82 ppm se encuentra una señal simple la cual corresponde para los hidrógenos del metilo del anillo de imidazol. Con base en el cambio de la multiplicidad de los hidrógenos H⁹ se propone la coordinación del carbono C8 con el centro metálico generando la formación de un metalaciclo de cinco miembros por lo cual hay mayor rigidez en el sistema ocasionando el comportamiento diastereotópico en los hidrógenos H⁷, y debido a la cercanía con el átomo de Ru el desplazamiento de los hidrógenos H⁷, H⁸ y H⁹ se vea desplazado a campos altos por la protección generada por la densidad electrónica del centro metálico.

Los compuestos **4b** y **4c** presentan el mismo comportamiento que el compuesto anterior, con la diferencia de que sus señales se encuentran ligeramente desplazadas a campos más altos. El compuesto **4b** presenta a frecuencias altas dos señales en 7.07 ppm para H⁴ y en 6.91 ppm para H⁵ con una constante de acoplamiento de $^3J_{H-^1H}=2.0$ Hz. Las señales de los hidrógenos siete se observan en 3.90 ppm para H^{7b} como una señal doble y en 3.66ppm para H^{7a} como doble de dobles con una constante de $^3J_{H-^1H}=7.2$ Hz, en 2.82ppm se observa la señal doble de cuádruples para H⁸ el cual presenta constantes de acoplamiento $^3J_{H-^1H}=11.2$, $^3J_{H-^1H}=7.2$ Hz por su acoplamiento con H^{7a} y H⁹. En 1.41 ppm se observa una señal doble para H⁹ con constante de $^3J_{H-^1H}=7.2$ Hz por su acoplamiento con H⁸, la señal para los hidrógenos del metilo (H6) del anillo imidazólico se observan en 4.14 ppm como una señal simple.

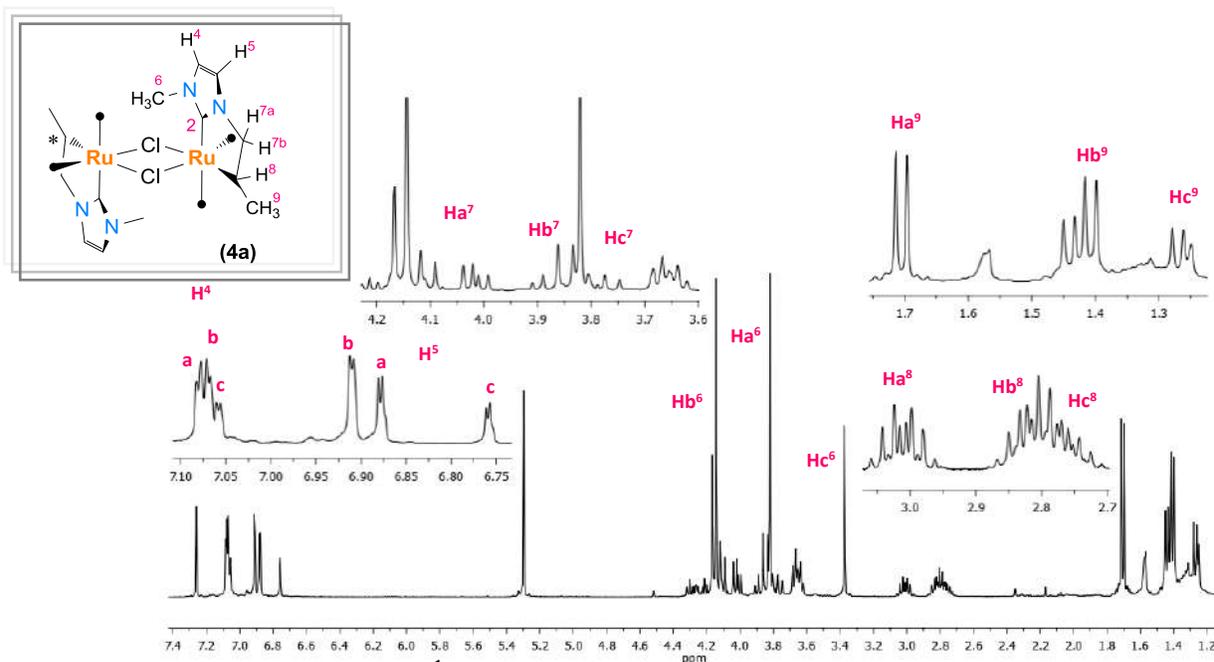


Figura 45. Espectro de RMN de ¹H de los compuestos **4a**, **4b** y **4c**, después de 6 hrs de reacción.

El compuesto **4c** presenta a frecuencias altas dos señales en 7.06 ppm para H⁴ y en 6.76 ppm para H⁵ con una constante de $^3J_{H^4-H^5}^1=2.0$ Hz. Las señales de los hidrógenos siete se observan en 3.88 ppm para H^{7b} como una señal doble y en 3.65 ppm para H^{7a} como doble de dobles con una constante $^2J_{H^7a-H^7b}^1=7.2$ Hz, en 2.77 ppm se observa la señal doble de cuádruples para H⁸ el cual presenta una constante $^3J_{H^8}^1=11.2$ y $^3J_{H^8-H^9}^1=7.2$ Hz por su acoplamiento con H^{7a} y H⁹. En 1.27 ppm se observa una señal doble para H⁹ con constante de $^3J_{H^8-H^9}^1=7.2$ Hz por su acoplamiento con H⁸, la señal para los hidrógenos del metilo (H6) del anillo de imidazol se observan en 3.83 ppm como una señal simple.

El espectro de RMN de ¹H del análisis de la reacción se monitoreo después de dos días, el cual revelo la presencia de dos compuestos **4a** un cuarto compuesto etiquetado como **4d**, en la figura 46 se muestra el espectro, donde el compuesto **4d** presenta a frecuencias altas dos señales en 7.11 ppm para H⁴ y en 6.89 ppm para H⁵ con una constante $^3J_{H^4-H^5}^1=1.6$ Hz. Las señales de los hidrógenos siete se observan en 3.42 ppm para H^{7a} como una señal doble de dobles y en 3.74 ppm para H^{7b} como señal doble con una constante de $^3J_{H^7a-H^7b}^1=6.8$ Hz, en 3.05 ppm se observa la señal doble de cuádruples para H⁸ el cual presenta constantes de acoplamiento $^3J_{H^8}^1=12.1$ y $^3J_{H^8-H^9}^1=7.2$ Hz por su acoplamiento con H^{7a} y H⁹. En 1.76 ppm se observa una señal doble para H⁹ con constante de $^3J_{H^8-H^9}^1=7.2$ Hz por su acoplamiento con H⁸, la señal para los hidrógenos del metilo (H6) del anillo de imidazol se observa en 3.87 ppm como una señal simple. En comparación con los otros compuestos **4d** es el que se encuentra ligeramente desplazado hacia frecuencias altas.

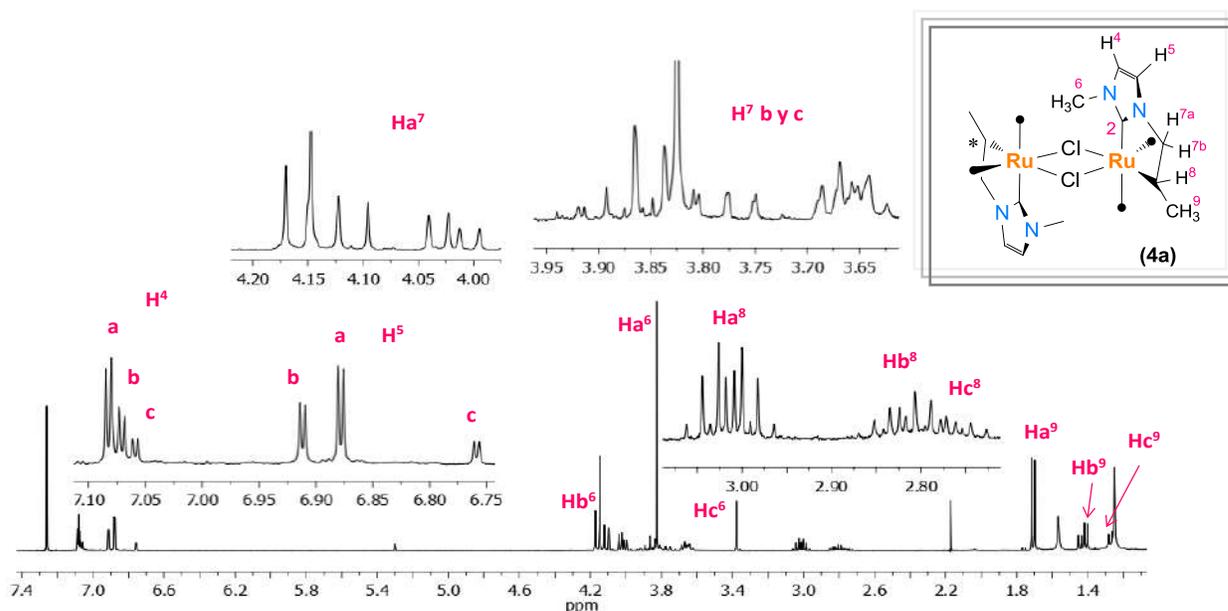


Figura 46. Espectro de RMN de ¹H de los compuestos **4a**, **4b** y **4c**, después de dos días.

Se obtuvo un espectro de RMN de ^1H (figura 47) obtenido de esta misma reacción 7 días después en donde se muestran las señales del compuesto **4a** con una intensidad relativa 7 veces mayor a la de **4b**, y la señal para los compuestos **4c** y **4d** presentan una intensidad menor a la de **4b**, observando así una disminución significativa en la intensidad de las señales para **4b**, las cuales al inicio de la reacción eran de mayor intensidad.

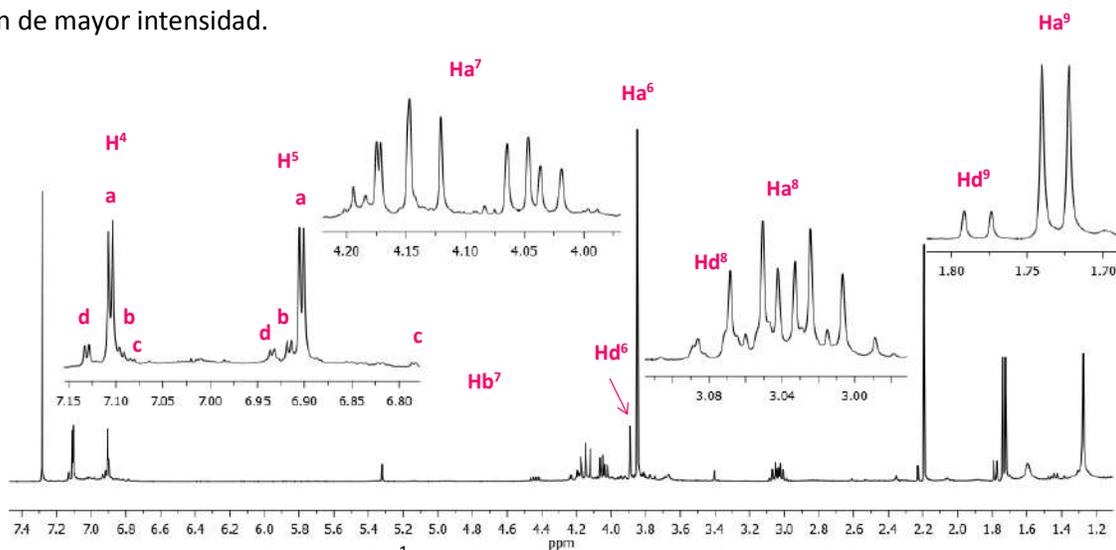


Figura 47. Espectro de RMN de ^1H de los compuestos **4a**, **4b**, **4c** y **4d** después de siete días.

Se llevó a cabo un espectro de RMN de 2D gCOSY para corroborar la asignación inequívoca de los protones de los compuestos **4a-4d** (figura 48) en donde se observa la correlación de H^4 con H^5 , y de H^7 con H^8 y H^9 .

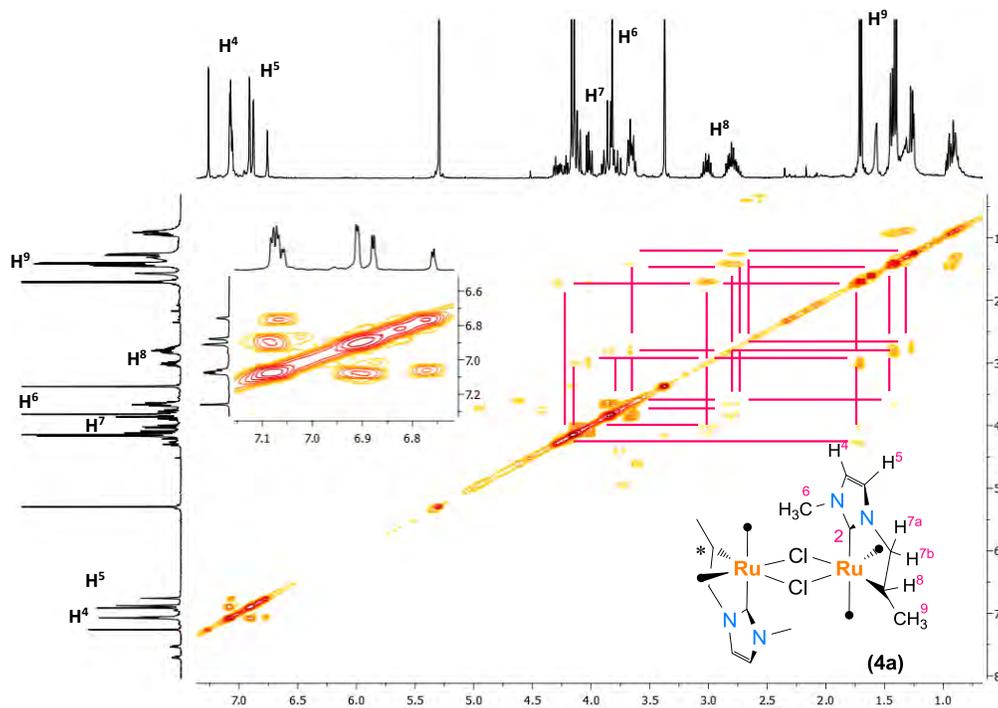


Figura 48. Espectro de RMN gCOSY de los compuestos (**4a**, **4b** y **4c**).

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuesto **4** muestra las señales correspondientes para las tres especies **4a**, **4b** y **4c** (figura 49). El compuesto **4a** presenta 9 señales a frecuencias altas se observan cinco señales asignadas para CO en 193.4 y 187.8 ppm, C2 en 177.0 ppm, C5 en 122.6 ppm, C4 en 118.8 ppm, a frecuencias bajas se observan cuatro señales las cuales se asignan para C7 en 59.3 ppm, C6 en 38.2 ppm, C8 en 26.4 ppm y C9 en 22.6 ppm.

El compuesto **4b** presenta 9 señales a frecuencias altas se observan cinco señales asignadas para CO en 193.4 y 190.1 ppm, C2 en 182.8 ppm, C5 en 122.3 ppm, C4 en 118.7 ppm, a frecuencias bajas se observan cuatro señales las cuales se asignan para C7 en 59.2 ppm, C6 en 37.1 ppm, C8 en 22.0 ppm y C9 en 24.1 ppm.

El compuesto **4c** presenta 8 señales a frecuencias altas se observan cinco señales asignadas para CO en 187.9 ppm, C2 en 183.8 ppm, C5 en 121.8 ppm, C4 en 118.6 ppm, a frecuencias bajas se observan cuatro señales las cuales se asignaron para C7 en 59.4 ppm, C6 en 35.6 ppm, C8 en 21.9 ppm y C9 en 24.1 ppm. Las señales de los compuestos **4a**, **4b** y **4c** presentan desplazamientos análogos con las señales del compuesto **3**, observándose solamente un cambio significativo en el desplazamiento del C2.

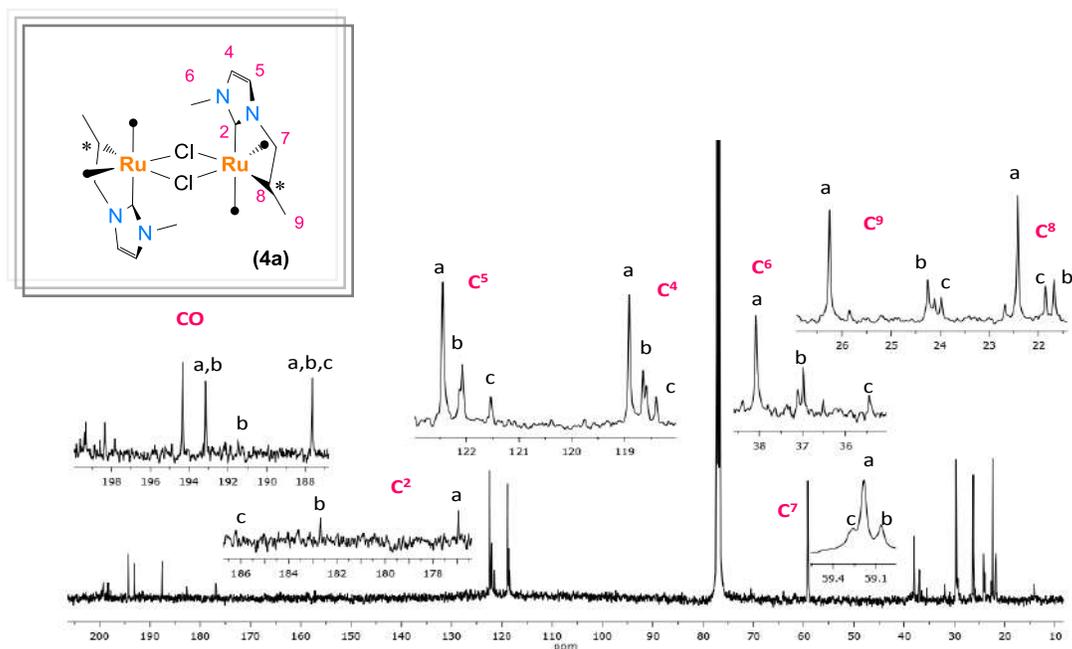


Figura 49. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos (**4a**, **4b** y **4c**).

Se llevó a cabo un espectro de RMN de 2D gHSQC para llevar a cabo la asignación correcta de los carbonos con sus respectivos hidrógenos en el compuesto **4a**, **4b** y **4c** (figura 50).

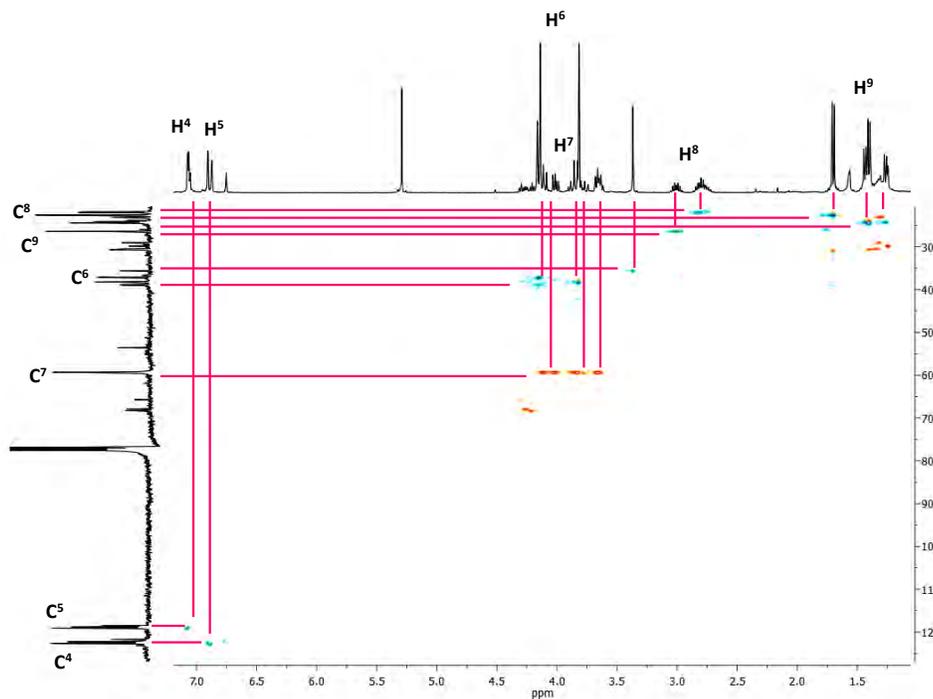


Figura 50. Espectro gHSQC de los compuestos (**4a**, **4b** y **4c**).

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de compuestos tomado siete días después de haber realizado la reacción presenta mayoritariamente las señales correspondientes para los compuestos **4a** y **4d**, y por comparación con el espectro de ^{13}C en donde se observan los demás isómeros, fue posible llevar a cabo la correcta asignación de las señales del compuesto **4d**. El compuesto **4d** presenta 8 señales (figura 51), a frecuencias altas se observan cuatro señales, para CO una sola señal en 187.9 ppm, C2 en 177.7 ppm, C5 en 123.16 ppm, C4 en 118.7 ppm, a frecuencias bajas se observan cuatro señales las cuales corresponden para C7 en 61.9 ppm, C6 en 38.24 ppm, C8 en 36.6 ppm y C9 en 26.0 ppm. Las señales del compuesto **4c** presentan desplazamientos ligeramente desplazados a frecuencias altas comparados con los compuestos (**4a**, **4b** y **4c**).

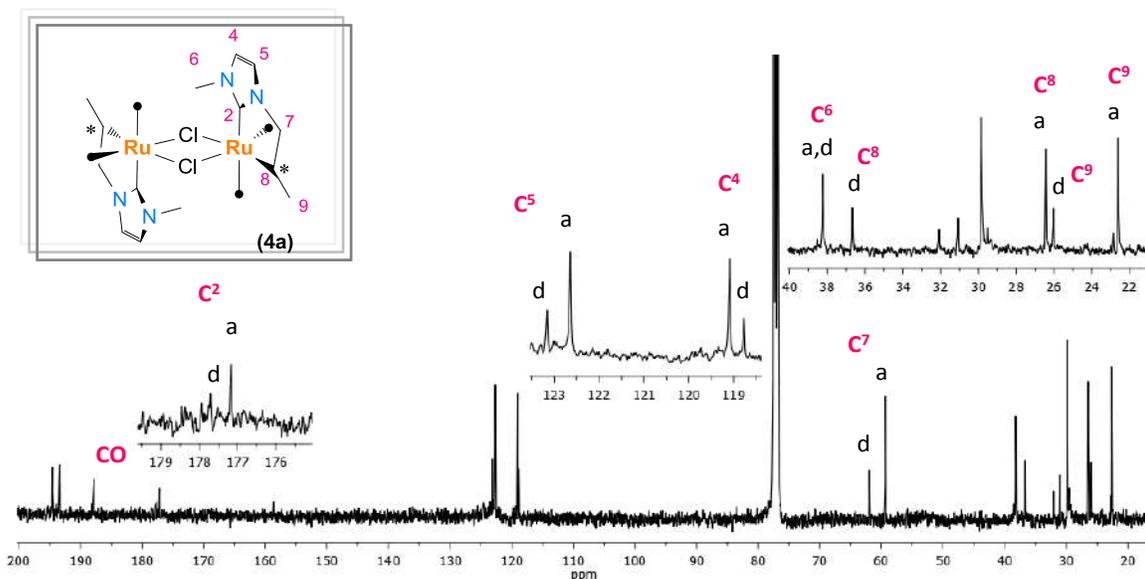


Figura 51. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\kappa^2\text{C},\text{C}'\text{-N}_2\text{C}_7\text{H}_{11})(\text{CO})_2]_2$ (**4a** y **4c**).

Por otra parte, se observó que la transformación del compuesto **3** a los compuestos **4a-4d** no ocurre en disolventes no clorados como benceno, por lo que se hizo un espectro de RMN de ^1H en C_6D_6 , para confirmar que el compuesto **3** es estable en esas condiciones. El espectro de RMN de ^1H (C_6D_6) presenta 8 señales, con el mismo comportamiento que el espectro obtenido en CDCl_3 aunque las señales se desplazan ligeramente a frecuencias bajas. La solución del compuesto **3** en benceno- d_6 se monitoreo por siete días para comprobar la estabilidad del compuesto, mostrando que después de dicho tiempo no hubo cambios.

Para corroborar lo anterior a la solución de benceno del compuesto **3** se le adicionó ácido clorhídrico con una concentración de 0.01M ($\text{HCl}/\text{C}_6\text{D}_6$), observando efectivamente el proceso de transformación de **3** a los compuestos etiquetados como **4a-4b** (figura 52). El espectro a) muestra las señales en la zona de los hidrógenos H^4 y H^5 del compuesto **3** puro; el espectro b) se obtuvo 30 min después de adicionar el ácido a la solución, y se puede observar la transformación total del compuesto **3** a las especies **4a** y **4b**, dichos compuestos presentan la misma intensidad en las señales y el espectro c) se obtuvo 24 hrs después de adicionar el HCl , en este espectro se observa disminución de las señales asignadas al compuesto **4b**, además de la formación del tercer compuesto **4c**. De esta manera se corroboró la formación de los compuestos diméricos a partir del compuesto **3** en presencia de cloro, que pueden provenir de disolventes clorados o en este caso del medio ácido clorhídrico.

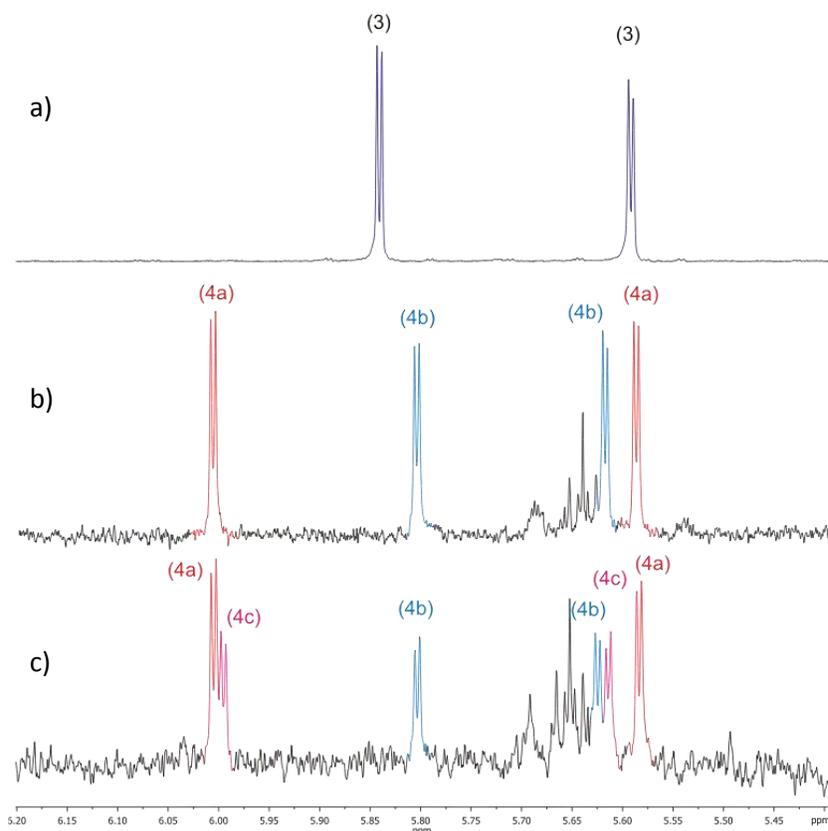


Figura 52. Espectros de ^1H del compuesto **3** en una solución de .01M (HCl/ C_6D_6).

5.4.3. Estructura molecular de $\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\kappa^2\text{C},\text{C}'\text{-N}_2\text{C}_7\text{H}_{11})(\text{CO})_2]_2$ (**4a**).

De la mezcla de compuestos **4a**, **4b**, **4c** y **4d** fue posible obtener cristales adecuados para llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X, así fue posible determinar la estructura del compuesto **4a**, y concuerdan con los estudios de RMN de ^1H realizados en solución. El compuesto cristalizó a baja temperatura ($-5\text{ }^\circ\text{C}$) en tolueno en un sistema cristalino monoclinico y con un grupo espacial C2/c , los cristales se colectaron a 100K. En la figura 53 se muestra la estructura molecular del compuesto, en donde se puede observar una estructura con dos centros metálicos sin interacción directa M-M. Del análisis de las distancias de enlace (tabla 2) se determinó para todos los átomos que se encuentran alrededor del centro metálico muestran valores cercanos a la suma de sus radios covalentes por lo cual se propone una interacción fuerte de los ligantes con el centro metálico.

La estructura del compuesto **4a** puede describirse como formada por dos unidades monoméricas de rutenio $[\text{Ru}(\kappa^2\text{C},\text{C}'\text{-N}_2\text{C}_7\text{H}_{11})(\text{CO})_2]$ las cuales se encuentran unidas por dos átomos de cloro que sirven

como puente entre los centros metálicos con distancias de enlace Ru(1)-Cl(1) de 2.489Å y Ru(1)-Cl(2) de 2.5558Å las cuales se encuentran cercanos a las distancias reportadas en la literatura (2.461,⁹¹ 2.494Å⁹²). Cabe mencionar que la distancia reportada para un enlace Ru-Ru esta en el rango de 2.85-2.86 Å y para el compuesto **4a** la distancia entre los átomos de rutenio es 3.77 Å, dicha distancia es mayor a la suma de los radios covalentes y los datos reportados por lo que se descarta la posibilidad de un enlace entre los centros metálicos.

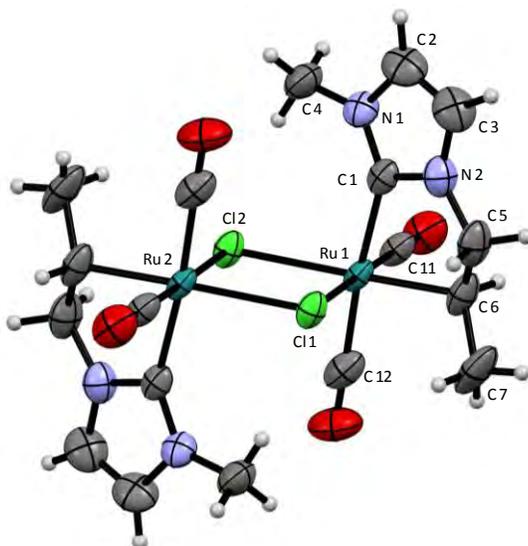


Figura 53. Estructura molecular de rayos X del compuesto **4a**.

Tabla 2. Distancias de enlace de la estructura de rayos X del compuesto **4a**.

Distancia (Å)		Distancia (Å)	
Ru(1)–Cl(1)	2.4890 (6)	C(1)–N(1)	1.346 (3)
Ru(1)–Cl(2)	2.5558(6)	C(1)–N(2)	1.350 (3)
Ru(1)–C(1)	2.086(2)	N(1)–C(2)	1.405 (3)
Ru(1)–C(6)	2.138(2)	N(2)–C(3)	1.377 (3)
Ru(1)–C(11)	1.821 (2)	C(2)–C(3)	1.349 (4)
Ru(1)–C(12)	1.925(2)	Ru(1)–Ru(2)	3.766

Los átomos Cl(1), Cl(2), C6 y C(11) se encuentran formando un plano ecuatorial y los átomos C(1) y C(12) se encuentran en un plano axial de acuerdo al análisis de sus ángulos de enlace (tabla 3). Se determinó además que todos los átomos en posición ecuatorial están relacionados con los átomos adyacentes por ángulos próximos a 90° y que los átomos en posición axial están relacionados por un ángulo de 174.24°, por lo que se puede considerar que cada átomo de Ru presenta una geometría

octaédrica ligeramente distorsionada, esto debido a la tensión generada por la formación del rutenaciclo de cinco miembros. Además el núcleo formado por los átomos Ru₂Cl₂ se encuentran en el mismo plano con una ángulo diedro Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)-Ru(2) de 0°.

Tabla 3. Ángulos de enlace de la estructura de rayos X del compuesto **4**.

	Ángulos (°)		Ángulos (°)
Cl(1)–Ru(1)–Cl(2)	83.41 (2)	C(1)–Ru(1)–C(11)	90.30 (9)
Cl(1)–Ru(1)–C(1)	88.00 (6)	C(1)–Ru(1)–Cl(2)	96.71 (6)
Cl(1)–Ru(1)–C(6)	88.34 (6)	C(11)–Ru(1)–C(6)	88.73 (9)
Cl(1)–Ru(1)–C(12)	90.54 (9)	Cl(1)–Ru(1)–C(11)	176.85 (7)
Ru(1)–Cl(1)–Ru(2)	96.59 (2)	Cl(2)–Ru(1)–C(6)	170.78 (6)
C(1)–Ru(1)–C(6)	78.83 (8)	C(1)–Ru(1)–C(12)	174.24 (9)

5.4.4. Estudio de estructura electrónica.

Para tener más información que permita entender la formación de los compuestos isoméricos **4a-4d** a partir del compuesto **3**, se realizaron cálculos de estructura electrónica DFT empleando al funcional B3LYP⁷⁷ con la base DGDZVP⁷⁸ en fase solvente (CH₂Cl₂) para analizar los parámetros estructurales y electrónicos de los compuestos [AMIM][Cl] (**1**), [AgCl(κC-C₇N₂H₁₀)]₂ (**2**), [Ru₃(η²-CH₂=CHCH₂-κC-C₄N₂H₅)(CO)₁₀] (**3**) y [Ru(μ-Cl)(κC,C'-N₂C₇H₁₁)(CO)₂]₂ (**4a**, **4b**, **4c** y **4d**); del cálculo de optimización estructural, se obtuvieron los mínimos locales sobre la superficie de energía potencial; todos los cálculos se realizaron sin restricción de geometría y se efectuó el cálculo de la segunda deriva de la energía, para probar que todas las frecuencias fueran positivas. Las estructuras de rayos X de los compuestos **2** y **4a** se tomaron de base para generar las estructuras que se usaron para la optimización de geometría de todos los compuestos.

Como se mencionó anteriormente de los estudios por RMN de ¹H se propuso la formación de cuatro estereoisómeros **4a**, **4b**, **4c** y **4d** y debido a que cada uno de estos compuestos presenta dos centros quirales (C8) en su estructura, se proponen cuatro isómeros para cada especie, que comprenden las configuraciones (*R,S*), (*S,R*), (*R,R*) y (*S,S*) dando un total de 16 isómeros. En las figuras 54, 55, 56 y 57 se muestran los diastereoisómeros para cada uno de los complejos **4a**, **4b**, **4c** y **4d** respectivamente, obtenidos mediante el cálculo teórico.

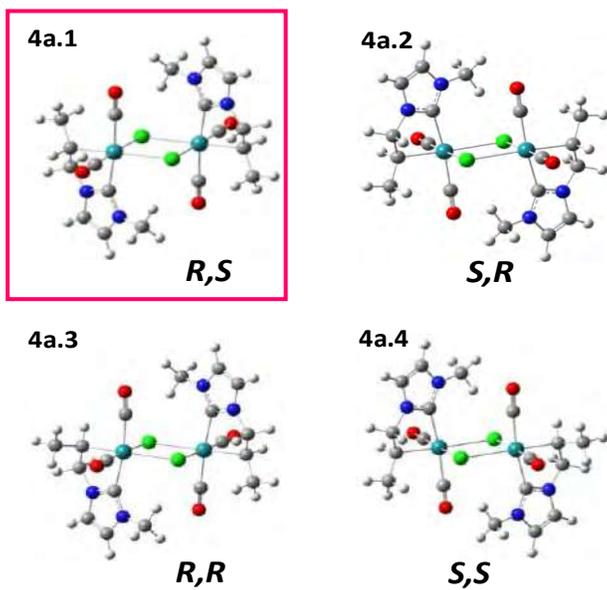


Figura 54. Estructuras de los compuestos 4a.1, 4a.2, 4a.3 y 4a.4.

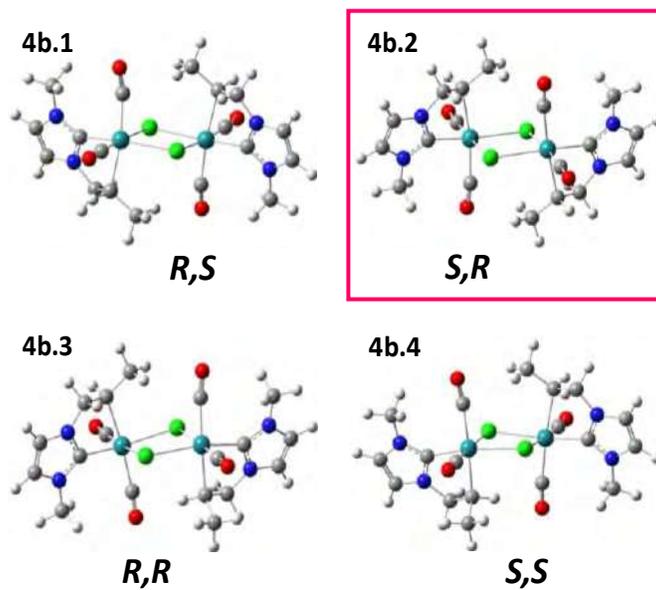


Figura 55. Estructuras de los compuestos 4b.1, 4b.2, 4b.3 y 4b.4.

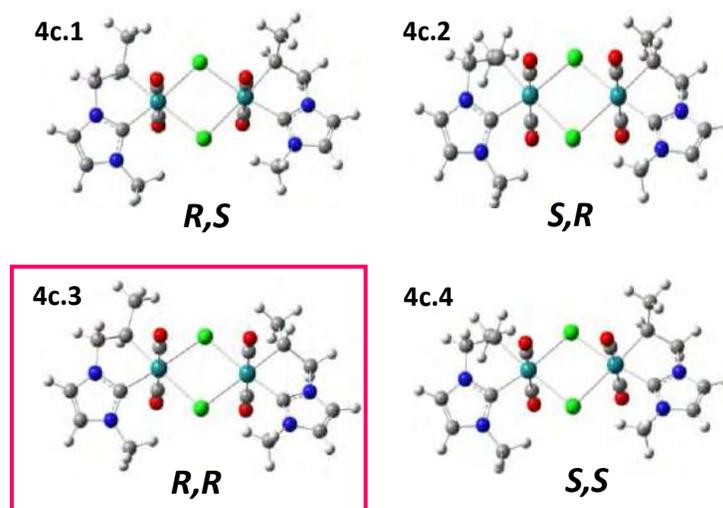


Figura 56. Estructuras de los compuestos **4c.1**, **4c.2**, **4c.3** y **4c.4**.

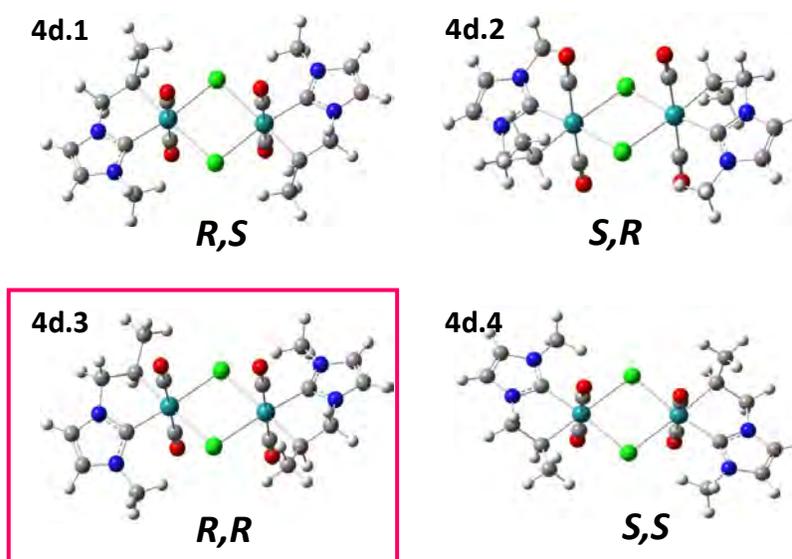


Figura 57. Estructuras de los compuestos **4d.1**, **4d.2**, **4d.3** y **4d.4**.

Del análisis de los valores de energía de formación se determinó que los isómeros más estables son el **4a.1** (S,R), **4b.3** (R,R), **4c.3** (R,R) y **4d.3** (R,R) (tabla 4) los cuales presentan energías relativas de 0.0, 10.0, 12.4 y 12.4 Kcal/mol siendo el compuesto más estable el **4a.1** que corresponde a la estructura

obtenida en estado sólido, de acuerdo con los datos de difracción de rayos X. Los isómeros **4a.1** con **4a.2** y **4b.3** son enantiómeros y presentan la misma energía entre ellos. Los isómeros **4a.2** y **4b.4** no se consideraron debido a que al ser enantiómeros de **4a.1** y **4b.3** respectivamente, tiene la misma conectividad y en RMN generan el mismo patrón de señales con el mismo desplazamiento químico, por lo que no pueden ser diferenciados en solución, por lo que solamente se consideró una sola especie como la más estable.

Con base en los datos de energía de formación obtenida de las estructuras calculadas y de acuerdo a la estabilidad mostrada por los isómeros **4a-4d** y su interconversión vista en RMN de ^1H , se determinó que la estructura de **4a.1** de misma energía correspondería al isómero **4a**, la estructura de **4b.3** correspondería al isómero **4b**, la estructura de **4c.3** correspondería al isómero **4c** y finalmente la estructura optimizada **4d.3** correspondería al isómero **4c**.

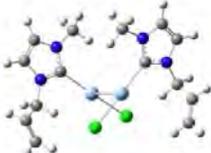
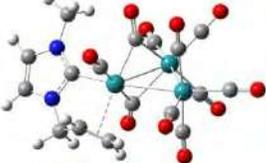
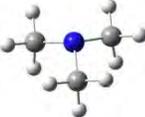
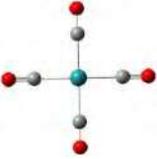
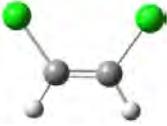
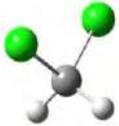
Tabla 4. Valores de energía relativa de los 16 esteroisómeros de **4a – 4d**.

Isómeros	Estereoquímica	ΔE^a	Isómeros	Estereoquímica	ΔE
4a.1	<i>R,S</i>	0.0	4c.1	<i>R,S</i>	12.9
4a.2	<i>S,R</i>	0.0	4c.2	<i>S,R</i>	12.9
4a.3	<i>R,R</i>	0.3	4c.3	<i>R,R</i>	12.4
4a.4	<i>S,S</i>	0.3	4c.4	<i>S,S</i>	13.3
4b.1	<i>R,S</i>	14.6	4d.1	<i>R,S</i>	13.3
4b.2	<i>S,R</i>	14.6	4d.2	<i>S,R</i>	13.3
4b.3	<i>R,R</i>	10.0	4d.3	<i>R,R</i>	12.4
4b.4	<i>S,S</i>	10.0	4d.4	<i>S,S</i>	12.9

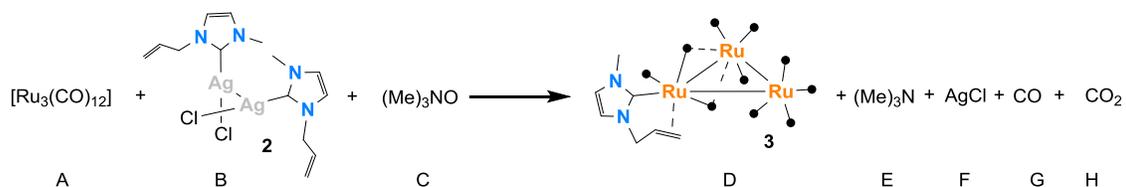
^a ΔE está en Kcal/mol

Con los valores de energía de formación (tabla 5) de los compuestos de interés, se propuso una serie de ecuaciones químicas (Eq. 1, 2, 3, 4 y 5) que permitieron llevar a cabo la propuesta de un perfil energético (figura 54) para las posibles transformaciones de los compuestos **1 a 4**. Cabe mencionar que no fue posible llevar a cabo un estudio de los posibles estados de transición ya que no se tuvo información acerca de los probables intermediarios de reacción que puedan participar en estos procesos de transformación, por lo cual solo se hizo un análisis de energías de formación relativas empleando la ley de Hess para cada reacción propuesta.

Tabla 5. Energía de formación de los compuestos estudiados teóricamente.

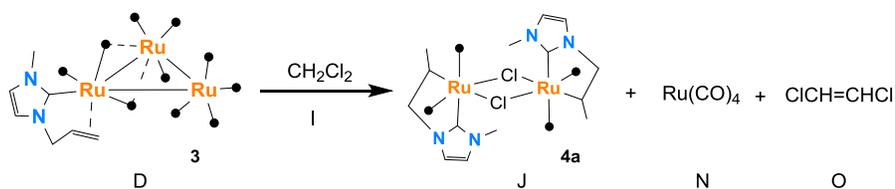
Compuestos	ΔE (Kcal/mol)	Compuestos	ΔE (Kcal/mol)
	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -9217340.02		CNH-Ag -7582620.62
	Oxido de trimetilamina -156589.47		CNH-Ru -9314861.97
	Isómero 1 S,R -6918279.55		Isómero 2 R,R -6918269.51
	Isómero 3 R,R -6918267.00		Isómero 4 R,R -6918267.00
	TMA -109419.54		$\text{Ru}(\text{CO})_4$ -3072430.77
	AgCl -3551530.89		CO_2 -118350.89
	CO -83660.26		Dicloroetano -626057.94
	CH_2Cl_2 -602158.60		

Para obtener la primera energía de formación se planteó la ecuación 1, a partir del cúmulo de rutenio el cual se activó con óxido de trimetilamina y en presencia del compuesto de plata mediante una reacción de transmetalación es posible obtener el carbeno de rutenio, este proceso necesita una energía de formación de -34.2Kcal/mol, por lo que dicho compuesto se ve favorecido al tener un valor negativo de ΔE lo cual es indicativo de ser producto de una reacción endotérmica y espontánea.

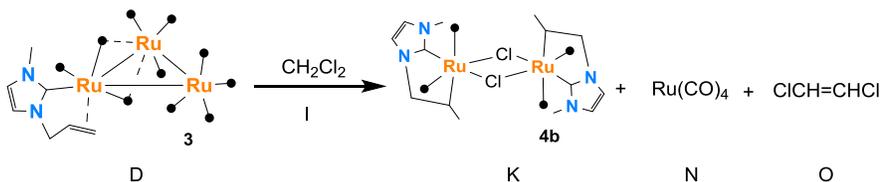


$$\text{Productos} - \text{Reactivos} = (D + E + F + G + H) - (A + 1/2B + C) = \Delta E = -34.2 \text{Kcal/mol} \quad \text{Eq (1)}$$

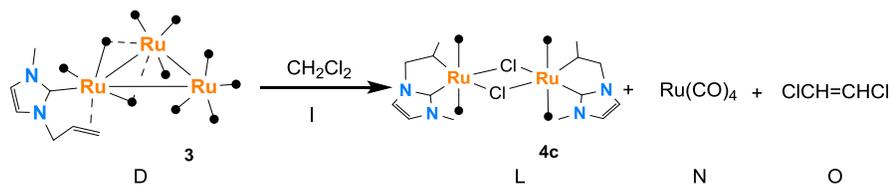
Para obtener la energía de formación de los compuestos isoméricos **4a-4d** se plantearon las ecuaciones 2, 3, 4 y 5, tomando como materia prima de partida el carbeno de rutenio (compuesto **3**) y en presencia de diclorometano es posible obtener los carbenos de rutenio (**4a**, **4b**, **4c** y **4d**) los cuales fueron asignados en función de su energía de formación, con base en la literatura se propone la formación de $\text{Ru}(\text{CO})_4$ ⁹³ como subproducto; estos procesos presenta valores de energía de formación de -8.78 Kcal/mol para **4a**, 1.22 Kcal/mol para **4b**, 3.65 Kcal/mol para **4c** y 3.65 Kcal/mol para **4d**.



$$\text{Productos} - \text{Reactivos} = (J + 4N + O) - (2D + 2I) = \Delta E = -8.7 \text{Kcal/mol} \quad \text{Eq (2)}$$



$$\text{Productos} - \text{Reactivos} = (K + 4N + O) - (2D + 2I) = \Delta E = 1.2 \text{Kcal/mol} \quad \text{Eq (3)}$$



$$\text{Productos} - \text{Reactivos} = (L + 4N + O) - (2D + 2I) = \Delta E = 3.6 \text{Kcal/mol} \quad \text{Eq (4)}$$

Una vez formado el compuesto **3** se forma el compuesto **4b** con una reacción endotérmica y con energía de +1.2 kcal/mol respecto de **3**. Además el compuesto **4a** se puede formar a partir del compuesto **3** en una reacción exotérmica con una energía de -8.8 kcal/mol. El compuesto **4c** se forma a partir del compuesto **4b** con una energía de +2.4 kcal/mol. El compuesto **4d** se forma a partir del compuesto **4c** con una energía de 0.0 Kcal/mol. Además el compuesto **4a** se puede formar a partir de **4b** con una energía de -10.0 Kcal/mol y a partir de los compuestos **4c** y **4d** con una energía de -12.4 Kcal/mol. De tal manera que el compuesto **4a** es el compuesto termodinámicamente más estable y se forma a partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ liberando una energía de 43.0 kcal. Este perfil energético se estableció en concordancia con lo observado experimentalmente mediante los estudios de RMN de ^1H descritos anteriormente.

Para validar los resultados obtenidos de los cálculos teóricos el cálculo, se compararon los parámetros geométricos, distancias (tabla 6 y 7) y ángulos (tabla 8 y 9) de enlace selectos, de las estructuras optimizadas y de los datos experimentales de los compuestos $[\text{AgCl}(\kappa\text{C}-\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_{10})]_2$ (**2**) y $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\kappa\text{C},\text{C}'\text{-N}_2\text{C}_7\text{H}_{11})(\text{CO})_2]_2$ (**4a**) las estructuras calculadas presentan orientaciones espaciales semejantes a las observadas en las estructuras obtenidas por difracción de rayos X por lo cual se determinó que los cálculos reproducen de manera adecuada los datos experimentales permitiendo así la validación del modelo teórico.

Tabla 6. Distancias de enlace del compuesto **2**.

	Distancia (Å)	
	<i>Experimental</i>	<i>Teórico</i>
Ag(1)–Ag(2)	2.9791 (9)	3.3346
Ag(1)–Cl(1)	2.330 (2)	2.4836
Ag(1)–C(1)	2.078 (7)	2.2034
C(1)–N(1)	1.33 (1)	1.3614
C(1)–N(2)	1.35 (1)	1.3620

Tabla 7. Distancias de enlace del compuesto **4a**.

	Distancia (Å)	
	<i>Experimental</i>	<i>Teórico</i>
Ru(1)–Cl(1)	2.4890 (6)	2.5870
Ru(1)–Cl(2)	2.5558(6)	2.7077
Ru(1)–C(1)	2.086(2)	2.1340
Ru(1)–C(6)	2.138(2)	2.1774
Ru(1)–C(11)	1.821 (2)	1.8705

Tabla 8. Ángulos de enlace del compuesto **2**.

	Ángulos (°)	
	<i>Experimental</i>	<i>Teórico</i>
Cl(1)–Ag(1)–Ag(2)	92.03 (5)	89.649
C(1)–Ag(1)–Ag(2)	91.2 (2)	95.427
Cl(1)–Ag(1)–C(1)	174.7 (2)	174.242
N(1)–C(1)–Ag(1)	127.3 (6)	127.527
N(1)–C(1)–N(2)	104.4 (7)	104.257

Tabla 9. Ángulos de enlace del compuesto **4a**.

	Ángulos (°)	
	<i>Experimental</i>	<i>Teórico</i>
Cl(1)–Ru(1)–Cl(2)	83.41 (2)	82.5367
Cl(1)–Ru(1)–C(1)	88.00 (6)	88.2814
Cl(1)–Ru(1)–C(6)	88.34 (6)	90.9260
C(1)–Ru(1)–C(6)	78.83 (8)	77.9778
Cl(2)–Ru(1)–C(6)	170.78 (6)	172.2995
Ru(1)–Cl(1)–Ru(2)	96.59 (2)	97.4633

5.5. Evaluación catalítica de hidrodesulfuración.

La reacción de hidrodesulfuración de DBT se ha descrito que se puede llevar a cabo a través de dos diferentes mecanismos (figura 59), en la primera ruta (**A**) se observa la hidrogenación parcial en un segmento aromático de la molécula, seguida de la eliminación de azufre y la hidrogenación total en la molécula, en la segunda ruta (**B**) se observa primero la ruptura del enlace C-S para posteriormente llevar a cabo la hidrogenación de toda la molécula, teniendo en ambos casos como producto final biciclohexilo.⁹⁴

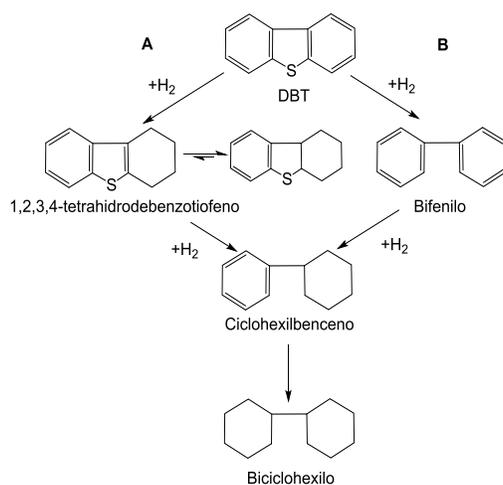


Figura 59. Proceso de HDS de dibenzotiofeno.

Con base en la metodología descrita en la parte experimental,^{95,96} se realizaron seis pruebas catalíticas de hidrodesulfuración de DBT modificando la temperatura y el tiempo, con intervalos de muestreo de 30min entre cada alícuota las cuales se analizaron mediante cromatografía de gases. Para la primera prueba se utilizó el cúmulo de $[Ru_3(CO)_{12}]$ como catalizador en relación 100/1 sustrato-catalizador, con una temperatura inicial de 60°C con un incremento de 10°C cada dos horas hasta llegar a 80°C; para la segunda prueba solo se modificó la temperatura iniciando en 80°C con un incremento de 10°C cada dos horas hasta llegar a 100°C.

En la tercer prueba se utilizó el cúmulo de $[Ru_3(CO)_{12}]$ como catalizador en relación 1/100 catalizador-sustrato, con una temperatura inicial de 60°C con un incremento de 10°C cada dos horas hasta llegar a 80°C; para la cuarta prueba solo se modificó la temperatura iniciando en 80°C con un incremento de 10°C cada dos horas hasta llegar a 100°C. En ambos casos se adiciono 5% del líquido iónico $[PMIM][Cl]$ con respecto al disolvente.

En la quinta prueba se utilizó el cúmulo de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ como catalizador en relación 1/100 catalizador-sustrato, con una temperatura inicial de 60°C con un incremento de 10°C cada dos horas hasta llegar a 80°C; para la cuarta prueba solo se modificó la temperatura iniciando en 80°C con un incremento de 10°C cada dos horas hasta llegar a 100°C. En ambos casos se adicióno 5% del líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ con respecto al disolvente. Los resultados obtenidos de las evaluaciones realizadas previamente descritas se condensa en la tabla 10.

Tabla 10. Resultados de las pruebas realizadas para la evaluación catalítica de HDS de DBT.

Prueba	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	$[\text{PMIM}][\text{Cl}]^a$	$[\text{BMIM}][\text{BF}_4]^a$	Temperatura	% Conversión ^b
1	0.006mmol			60-80°C	<1%
2	0.006mmol			80-100°C	<1%
3	0.006mmol	5 %		60-80°C	<1%
4	0.006mmol	5 %		80-100°C	<1%
5	0.006mmol		5 %	60-80°C	<1%
6	0.006mmol		5 %	80-100°C	<1%

^a 5% v/v con respecto al disolvente. ^b El % de conversión esta dado en función de la conversión de dibenzotiofeno a bifenilo. El tiempo de reacción para todos los experimentos fue de 6 hrs.

Con base en los resultados obtenidos de todas las pruebas realizadas se determinó que en ninguno de los ensayos el cúmulo de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ presenta actividad catalítica en dichas condiciones, ni al emplear los líquidos iónicos $[\text{AMIM}][\text{Cl}]$ (**1**) y $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$. Los cuales según reportes de la literatura⁶⁶ pueden servir como medios para la retención de hidrógeno en reacciones de hidrogenación catalítica, por lo que en las pruebas realizadas se sugiere que los líquidos iónicos aun cuando pueden retener el hidrógeno no promueven el incremento de actividad catalítica en la hidrodesulfuración de DBT en presencia del cúmulo de rutenio.

CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la síntesis del carbeno *N*-heterocíclico (bis{cloro(1-alil-3-metil-2,3-dihidro-1H-imidazol-2-iliden- κ C)plata(I)} (**2**) a partir del líquido iónico cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio (**1**), la cual procede mediante la desprotonación del carbono en posición dos del anillo imidazólico en presencia de óxido de plata con rendimientos elevados.

La síntesis del carbeno *N*-heterocíclico de rutenio [Ru₃(η ²-CH₂=CHCH₂- κ C-C₄N₂H₅)(CO)₁₀] (**3**) se llevó a cabo mediante la reacción de transmetalación de **2** y el cúmulo [Ru₃(CO)₁₂] a bajas temperaturas con rendimiento moderado. De acuerdo a su caracterización espectroscópica por RMN de ¹H se propone la formación de una especie carbénica de rutenio M-C² con el anillo imidazólico, además de la formación de un enlace de tipo π - η ² del alqueno del sustituyente *N*-alílico hacia un átomo de rutenio.

A temperatura ambiente el compuesto **3** da lugar a la formación de cuatro compuestos diméricos de fórmula general [Ru(μ -Cl)(κ^2 C,C'-N₂C₇H₁₁)(CO)₂]₂ (**4a**, **4b**, **4c** y **4d**), en rendimientos muy bajos. Estos se forman por la ruptura de enlaces Ru-Ru del cúmulo de partida y la adición de un hidrógeno al carbono terminal del enlace doble del alqueno para formar un grupo metilo, además se forma un nuevo enlace M-C con el segundo carbono del enlace doble lo que genera un metalaciclo de cinco miembros, perdiendo el NHC la funcionalidad C=C.

La estructura molecular del compuesto **4a** fue establecida mediante un estudio por difracción de rayos X de monocristal y mediante el estudio en solución de RMN fue posible establecer la conectividad en los isómeros y las transformaciones que se lleva a cabo entre las cuatro especies **4a**, **4b**, **4c** y **4d**.

Los cálculos de estructura electrónica DFT realizados con la base DGDZVP y el funcional B3LYP permitieron establecer la asignación estructural de los compuestos isoméricos **4a** – **4d** y determinar la estabilidad relativa de las especies, confirmando **4a** es la especie termodinámica.

La actividad catalítica tanto del cúmulo de [Ru₃CO₁₂] en presencia de los líquidos iónicos cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio [AMIM][Cl] (**1**), tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄] y en ausencia de ellos muestran actividades menores al 1% en el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bourissou D., Guerret O., Gabbaí F. P., Bertrand G., *Chem. Rev.*, (2000), 100, 39.
2. Crabtree R. H., *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Hoboken New Jersey, USA, 2009, fifth edition, 269.
3. Nemcsok D., Wichmann K., Frenking G., *Organometallics*, (2004), 23, 3640.
4. Kascatan-Nebioglu A., Panzner M. J., Tessier C. A., Cannon C. L., Youngs W. J., *Coord. Chem. Rev.*, (2007), 251, 884.
5. Hopkinson M. N., Richter C., Schedler M., Glorius F., *NATURE*, (2014), 510, 485.
6. Viciano M., Mas-Marzá E., Poyatos M., Sanaú M., Crabtree R.H., Peris E., *Angew. Chem. Int.*, (2005), 44, 444.
7. Peris E., *Organomet. Chem.*, (2007), 21, 83.
8. Arnold P. L., *Heteroat. Chem.*, (2002), 13, 534.
9. Kishore R., Das S., *J. Mol. Struct*, (2013), 1053, 38.
10. Garrison J. C., Youngs W. J., *Chem. Rev.*, (2005), 105, 3978.
11. Handy S., *Ionic Liquids-Classes and Properties*, INTECH, (2011), 344.
12. Dupont J., Souza R. F., Suarez P. A. Z., *Chem. Rev.*, (2002), 102, 3667.
13. Cazin C. S. J., *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*, Ed. Springer-Verlag: Heidelberg, Germany, 2011, Cap. 1.
14. Nolan S. P., *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2006, 2,6,9.
15. Glorius F. A., *Top. Organomet. Chem.*, (2007), 21, 1.
16. Díez-González S., Marion N., Nolan S. P., *Chem. Rev.*, (2009), 109, 3612.
17. Samojlowicz C., Bieniek M., K. Grela, *Chem. Rev.*, (2009), 109, 3708.
18. Trnka T. M., Morgan J. P., Sanford M. S., Wilhelm T. E., Scholl M., Choi T. L., Ding S., Day M. W., Grubbs R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), 125, 2546.
19. Yoshida K., Kamimura T., Kuwabara H., Yanagisawa A., *Chem. Commun.*, (2015), 51, 15442.
20. Hindi K. M., Panzner M. J., Tessier C. A., Cannon C. L., Youngs W. J., *Chem. Rev.*, (2009), 109, 3859.
21. Teyssot M. L., Jarrousse A. S., Manin M., Chevy A., Roche S., Norre F., Beaudoin C., Morel L., Boyer D., Mahiou R., Gautier A., *Dalton Trans.*, (2009), 6894.
22. Barnard P. J., Berners-Price S. J., *Coord. Chem. Rev.*, (2007), 251, 1889.
23. Mercks L., Albrecht M., *Chem. Soc. Rev.*, (2010), 39, 1903.

24. Son S. U., Park K. H., Lee Y.S., Kim B. Y., Choi C. H., Lah M. S., Jang Y. H., Jang D.J., Chung Y. K., *Inorg. Chem.*, (2004), 43, 6896.
25. Sajoto T., Djurovich P. I., Tamayo A., Yousufuddin M., Bau R., M. Thompson E., Holmes and R. J., Forrest S. R., *Inorg. Chem.*, (2005), 44, 7992.
26. Unger Y., Zeller A., Ahrens S., Strassner T., *Chem. Commun.*, (2008), 3263.
27. Lee K. M., Lee C. K., Lin I. J. B., *Angew. Chem. Int.*, (1997), 36, 1850.
28. Lee C. K., Chen J. C. C., Lee K. M., Liu C. W., Lin I. J. B., *Chem. Mater.*, (1999), 11, 1237.
29. Lee C. K., Vasam C. S., Huang T. W., Wang H. M. J., Yang R. Y., Lee C. S., Lin I. J. B., *Organometallics*, (2006), 25, 3768.
30. Oisaki K., Li Q., Furukawa H., Czaja A. U., Yaghi O. M., *J. Am. Chem. Soc.* (2010), 132, 9262.
31. Fuchter M. J., *Chem. Eur. J.*, (2010), 16, 12286.
32. Gardner S., Kawamoto T., Curran D. P., *J. Org. Chem.*, (2015), 80, 9794.
33. Ueng S.H., Makhlof M., Derat B., Fensterbank L., Lacte E., Malacria M., Curran D. P., *J. Am. Chem. Soc.*, (2008), 130, 10082.
34. Chu Q., Brahmi M. M., Solovyev A., Ueng S. H., Curran D., Malacria M., Fensterbank L., Lacte E., *Chem. Eur. J.*, (2009), 15, 12937.
35. Lee K. S., Zhugralin A. R., Hoveyda A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, (2009), 131, 7253.
36. Tehfe M. A., Monot J., Brahmi M. M., Bonin-Dubarle H., Curran D. P., Malacria M., Fensterbank L., Lacote E., Lalevee J., Fouassiera J. P., *Polym. Chem.*, (2011), 2, 625.
37. Tehfe M. A., Brahmi M. M., Fouassier J. P., Curran D. P., Malacria M., Fensterbank L., Lacote E., Lalevee J., *Macromolecules*, (2010), Vol. 43 No.5, 2261.
38. Masuda J. D., Schoeller W. W., Donnadiou B., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 14180.
39. Wang Y., Xie Y., Wei P., King R. B., Schaefer H. F., Schleyer P. R., Robinson G. H., *J. Am. Chem. Soc.* (2008), 130, 14970.
40. Wang Y., Xie Y., Wei P., King R. B., Schaefer H. F., Schleyer P. v. R., Robinson G. H., *Science*, (2008), 321, 1069.
41. Tonner R., Frenking G., *Angew. Chem.*, (2007), 46, 8695.
42. Tonner R., Frenking G., *Pure Appl. Chem.*, (2009), 81, 597.
43. Cazin C. S. J., *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*, vol 32, Springer Science Business Media B.V., 2011.
44. Berkessel A., Elfert S., Yatham V. R., Neudrfl J. M., Schlrer N. E., Teles J. H., *Angew. Chem. Int. Ed*, (2012), 51, 12370.

45. Fevre M., Pinaud J., Gnanou Y., Vignolle J., Taton D., *Chem. Soc. Rev.*, (2013), 42, 2142.
46. Jonas L., Haller L., Page M. J., Erhardt S., Macgregor S. A., Mahon M. F., Naser M. A., Velez A., Whittlesey M. K., *J. Am. Chem. Soc.*, (2010), 132, 18408.
47. Cabeza J. A., Pérez-Carreño E., *Organometallics*, (2008), 27, 46697.
48. Bramanathan N., Mas-Marzá E., Fernández F. E., Ellul C. E., Mahon M. F., Whittlesey M. K., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2012), 2213.
49. Haller L. J. L., Page M. J., Erhardt S., Macgregor S. A., Mahon M. F., Naser M. A., Velez A., Whittlesey M. K., *J. Am. Chem. Soc.*, (2010), 132, 18408.
50. Burling S., Mahon M. F., Powell R. E., Whittlesey M. K., Williams J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, (2006), 128, 13702.
51. Lappert M. F., Pye P. L., *Dalton Trans.*, 1977, 2172.
52. Cabeza J. A., Van der Maelen J. F., García-Granda S., *Organometallics*, (2009), 28, 3666.
53. Cabeza J. A., Del Río I., Miguel D., Sánchez-Vega M. G., *Chem. Commun.*, (2005), 3956.
54. Cabeza J. A., Del Río I., Miguel D., Pérez-Carreño E., Sánchez-Vega M. G., *Organometallics*, (2008), 27, 211.
55. Cabeza J. A., da Silva I., del Rio I., Martínez-Méndez L., Miguel D., Riera V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2004), 43, 3464.
56. Cabeza J.A., Damonte M., García-Álvarez P., Hernández-Cruz M.G., A.R. Kennedy, *Organometallics*, (2012), 31, 327.
57. Albrecht, M., *Chem. Rev.*, (2010), 110, 576.
58. Ellul C.E., Saker O., Mahon M.F., Apperley D.C., Whittlesey M. K., *Organometallics*, (2008), 27, 100.
59. Bruce M. I., Cole M. L., Fung R. S. C., Forsyth C. M., Hilder M., Junk P. C., Konstas K., *Dalton Trans.*, (2008), 4118.
60. Chehata A., Oviedo A., Arévalo A., Bernés S., García J. J., *Organometallics*, (2003), 22, 1585.
61. Girgis M. J., Gates B. C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1991),30, 2021.
62. Matsubara K., Okamura R., Tanaka M., Suzuki H., *J. Am. Chem. Soc.*, (1998), 120, 1108.
63. Dyson P. J., Laurency G., Ohlin C. A., Vallance J., Welton T., *Chem. Commun.*, (2003), 2418.
64. Favre F., Olivier-Bourbigou H., Commereuc D., Saussine L., *Chem. Commun.*, (2001), 1360.
65. Suarez P. A.Z., Dullius J. E.L., Einloft S., Souza R. F., Dupont J., *Inorg. Chem. Act.*, (1997), 255 207.
66. Parvulescu V. I., Hardacre C., *Chem. Rev.*, (2007), 107, 2615.
67. Perrin D. D., Armarengo W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3 Ed., Pergamon, 1988.

68. Sánchez-Cabrera G., Tesis Doctoral, "Síntesis, caracterización y reactividad de cúmulos metálicos de rutenio y osmio con fosfinas polidentadas", 2001, Química, CINVESTAV-IPN, México, 268.
69. SHELXS, Sheldrick G. M., *Acta Cryst.*, (2008), A64, 112.
70. SHELXS, Sheldrick G. M., *Acta Cryst.*, (2015). C71, 3.
71. Dolomanov O.V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H., *J. Appl. Cryst.*, (2009), 42, 339.
72. Bruker (2015), APEX3 (Version 2016.1), SAINT (version 8.27B), SADABS (version 2012/1), BrukerAXS Inc, Madison, Wisconsin, USA.
73. Farrugia L.J., *J. Appl. Cryst.*, (1999), 32, 837.
74. Spek A. L., *Acta Cryst.*, (2015). C71, 9.
75. González-Abrego D. O., Tesis de licenciatura, "Reactividad de líquidos iónicos de tipo carbénico N-heterocíclicos hacia cúmulos trinucleares de rutenio", 2014, Química, UAEH, Hidalgo, 24.
76. Paulose T. A. P., Olson J. A., Quail J. W., *J. Organomet. Chem.*, (2008), 693, 3405.
77. a) Becke A. D., *J. Chem. Phys.*, (1993), 98 5648. b) Lee C., Yang W., Parr R. G., *Phys. Rev.*, B, (1988), 37, 785.
78. Godbout N., Salahub D. R., Andzelm J., Wimmer E., Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation, *Can. J. Chem.*, (1992), 70, 560.
79. Tomasi J., Mennucci B., Cancès E., "The IEF version of the PCM solvation method: An overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, (1999), 464, 211.
80. Frisch M. J.; Trucks G. W.; Schlegel H. B.; Scuseria G. E.; Robb M. A.; Cheeseman J. R.; Scalmani G.; Barone V.; Mennucci B.; Petersson G. A.; Nakatsuji H.; Caricato M.; Li X.; Hratchian H. P.; Izmaylov A. F.; Bloino J.; Zheng G.; Sonnenberg J. L.; Hada M.; Ehara M.; Toyota K.; Fukuda R.; Hasegawa J.; Ishida M.; Nakajima T.; Honda Y.; Kitao O.; Nakai H.; Vreven T.; Montgomery J. A. Jr.; Peralta J. E.; Ogliaro F.; Bearpark M.; Heyd J. J.; Brothers E.; Kudin K. N.; Staroverov V. N.; Kobayashi R.; Normand J.; Raghavachari K.; Rendell A.; Burant J. C.; Iyengar S. S.; Tomasi J.; Cossi M.; Rega N.; Millam M. J.; Klene M.; Knox J. E.; Cross J. B.; Bakken V.; Adamo C.; Jaramillo J.; Gomperts R.; Stratmann R. E.; Yazyev O.; Austin A. J.; Cammi R.; Pomelli C.; Ochterski J. W.; Martin R. L.; Morokuma K.; Zakrzewski V. G.; Voth G. A.; Salvador P.; Dannenberg J. J.; Dapprich S.; Daniels A. D.; Farkas Ö.; Foresman J. B.; Ortiz J. V.; Cioslowski J.; Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2011).

81. Roy D., Todd K., John M., GaussView Version 5, *Semichem Inc.*, Shawnee Mission, KS, 2009.
82. Laus G., Bentivoglio G., Schottenberger H., Kahlenberg V., Kopacka H., Röder T., Sixta H., *Lenzinger Berichte*, (2005), 84, 71.
83. Ren Q., Wu J., Zhang J., He J., Guo M., *Acta Polym. Sin.*, (2003), 1, 448.
84. Wu J., Zhang J., Zhang H., He J., Ren Q., Guo M., *Biomacromolecules*, (2004), 5, 266.
85. Frémont P., Scott N. M., Stevens E. D., Ramnial T., Lightbody O. C., Macdonald C. L. B., Clyburne J. A. C., Abernethy C. D., Nolan S. P., *Organometallics*, (2005), 24, 6301.
86. Harrison M. J. Wang and Ivan J. B. Lin, *Organometallics* 1998, 17, 972-975.
87. Lee K. M., Wang H. M. J., Lin I. J. B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002), 14, 2852.
88. Lin I. J.B., Vasam C. S., *Coordin. Chem. Rev.*, (2007), 251, 642.
89. Dyson P. J., McIndoe J. S., *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*, University of Cambridge, UK, 2000, 19-20.
90. Zuno-Cruz F. J., Tesis Doctorado, "Derivados de acetilenos funcionalizados con cúmulos metálicos de rutenio y osmio. Síntesis, caracterización y reactividad." Departamento de química, CINVESTAV-IPN, México, 2002.
91. Bonnet J. J., Lavigne G., Papageorgiou F., *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, (1986), vol. 16, No.4, 475.
92. Härkönen A. U., Ahlgrén M., Pakkanen T. A., Pursiainen J., *J. Organomet. Chem.*, (1999), 573, 225.
93. M. I. Bruce, M. L. Cole, R. S. C. Fung, C. M. Forsyth, M. Hilder, P. C. Junk, K. Konstas, *Dalton Trans.*, (2008), 4118.
94. Babich V., Moulijin J. A., *Fuel*, (2003), 82, 607.
95. Juárez-Martínez V. Tesis Licenciatura, "Síntesis y actividad catalítica de compuestos organometálicos de rutenio con ligantes acetiluro y fosfinas en presencia de sales de imidazolio", 2015, Química, UAEH, Hidalgo, 86.
96. Trejo-Maldonado M., Tesis Licenciatura, "Síntesis, caracterización estructural y evaluación catalítica de líquidos iónicos derivados de metilimidazolio", 2015, Química, UAEH, Hidalgo, 86.

ANEXOS

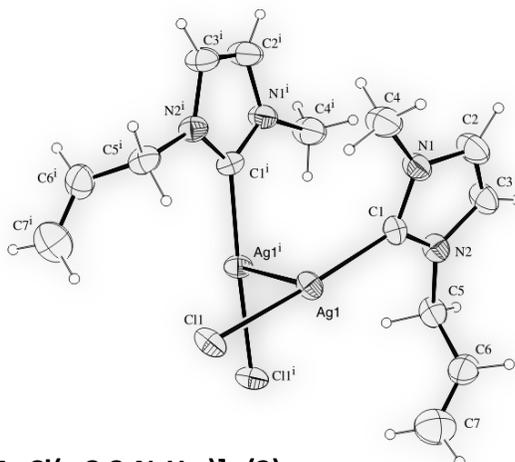
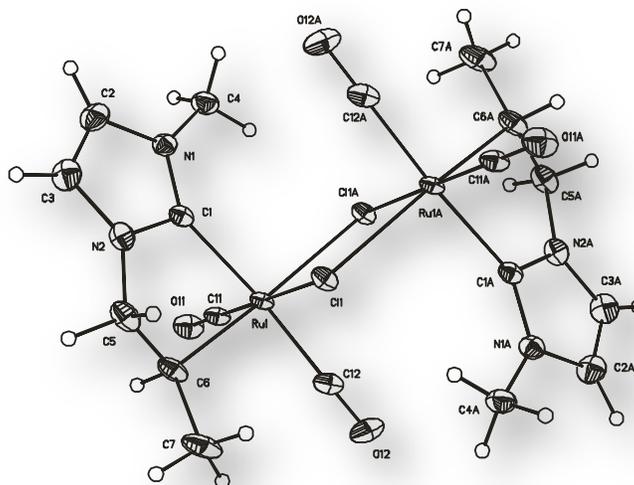
Estructura molecular de $[\text{AgCl}(\kappa\text{C-C}_7\text{N}_2\text{H}_{10})]_2$ (2).

Tabla 11. Datos y parámetros de colección del cristal.

Formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Ag}_2\text{Cl}_2$
Peso molecular	530.98
Temperatura/K	295
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbcn
a/Å	8.2609(4)
b/Å	16.5511(5)
c/Å	14.4974(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ Å ³	1982.20(12)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{Mg/m}^3$	1.779
μ/mm^{-1}	18.332
F(000)	1040.0
Tamaño del cristal/ mm^3	0.4x0.3x0.02
Radiación	CuK α ($\lambda = 1.54184$)
2 θ rango para los datos de colección/ $^\circ$	10.69 a 148.892
Intervalo de índices	$-10 \leq h \leq 9, -20 \leq k \leq 20, -18 \leq l \leq 18$
Reflexiones colectadas	10997
Reflexiones independientes	2034, [R _{int} = 0.0750, R _{sigma} = 0.0411]
Datos/restricciones/parámetros	2034/0/101
GOO en F ²	1.045
Índice R final [$ I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0610, wR ₂ = 0.1625
Índice R final [todos los datos]	R ₁ = 0.0797, wR ₂ = 0.1910
Pico residual más largo/e Å ⁻³	2.07/-1.05



Estructura molecular de $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\kappa^2\text{C,C}'\text{-N}_2\text{C}_7\text{H}_{11})(\text{CO})_2]_2$ (4a).

Tabla 12. Datos y parámetros de colección del cristal.

Formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Ru}_2$
Peso molecular	631.43
Temperatura/K	100(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
$a/\text{Å}$	17.0227(7)
$b/\text{Å}$	10.4219(4)
$c/\text{Å}$	15.6816(9)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90.688(2)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ Å^3	2781.9(2)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{Mg/m}^3$	1.508
Coefficiente de absorción/ mm^{-1}	1.303
F(000)	1248
Tamaño del cristal/ mm^3	0.210x0.120x0.010
2θ rango para los datos de colección/ $^\circ$	2.291 a 33.243
Intervalo de índices	$-26 \leq h \leq 17, -16 \leq k \leq 16, -24 \leq l \leq 23$
Reflexiones colectadas	29698
Reflexiones independientes	5320, $[\text{R}_{\text{int}} = 0.0254]$
Datos/restricciones/parámetros	5320/0/139
GOO en F^2	1.257
Índice R final [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$\text{R}_1 = 0.0356, \text{wR}_2 = 0.0709$
Índice R final [todos los datos]	$\text{R}_1 = 0.0407, \text{wR}_2 = 0.0742$
Pico residual más largo/e Å^{-3}	2.270/-0.890

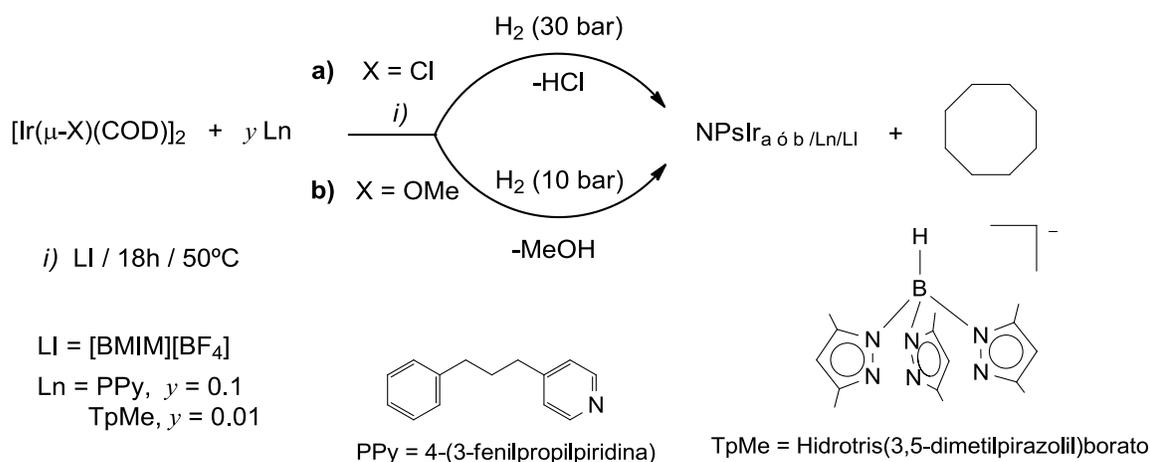
APÉNDICE I

En este apéndice se describe la síntesis de nanopartículas de iridio a partir de los precursores organometálicos $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2^1$ (**5**) y $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2^2$ (**6**) empleando como disolvente el líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ o THF, las cuales se sintetizaron con el fin de evaluar su actividad como catalizadores en procesos de hidrogenación de acetofenona.

9. Síntesis de nanopartículas de Ir:

9.1. Formación de NPs en líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$

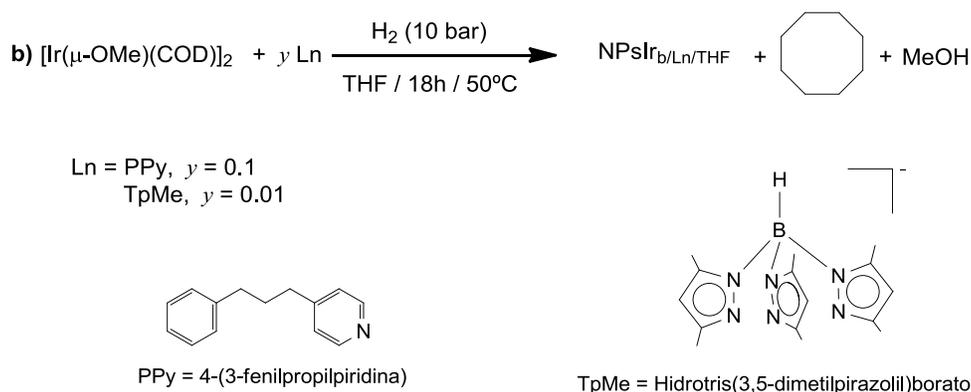
En un multirreactor Parr se colocaron 0.05 mmol del precursor organometálico $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ (**5**, 16.80 mg) o $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ (**6**, 16.56 mg) empleando una concentración 1% (1mmol/1mL de LI), la cantidad de estabilizante (0.1eq, 1 μL de fenilpropilpiridina ó 0.01 eq, 1.50 mg de hidrotris(3,5-dimetilpirazolil)borato) y 5 mL del líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ el cual ha sido previamente secado durante 18 hrs al vacío a 60°C. La solución se presuriza con H_2 a 30 bar (para el precursor **5**) o 10 bar (para el precursor **6**) y se mantiene en agitación durante 18 hrs a 50°C (esquema 10). Finalizado este tiempo de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente, se despresuriza y se coloca a vacío para eliminar los compuestos orgánicos formados derivados de la hidrogenación. Se obtiene una suspensión color negro. Esta misma metodología se utiliza para la síntesis de nanopartículas empleando una concentración de 2% (2mmol/1mL de LI) y para este caso no se utilizan agentes estabilizantes.



Esquema 10. Síntesis de NPsIr en $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$.

9.2. Formación de NPs en THF

En un Fischer porter se colocaron 0.05 mmol del precursor organometálico $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]$ (16.56 mg), la cantidad de estabilizante (0.1eq, $1\mu\text{L}$ de fenilpropilpiridina ó 0.01 eq, 1.50 mg de hidrottris(3,5-dimetilpirazolil)borato), se purga con la bomba de vacío y utilizando una cánula se adicionan 10 mL de THF anhidro y degasado. La solución se presuriza con H_2 a 10 bar y se mantiene en agitación durante 18 hrs a 50°C (esquema 11). Finalizado este tiempo de reacción se observa una solución negra, se deja enfriar a temperatura ambiente y bajo atmosfera inerte se trasvasa a un matraz Schlenck para evaporar el THF obteniendo un sólido color negro que se lava con pentano seco y degasado (2×5 mL). El sólido es secado con la línea doble de vacío/nitrógeno durante 18 hrs. El sólido negro es dispersado en el líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ (1mmol/1mL de LI) el cual ha sido previamente secado durante 18 hrs al vacío a 60°C .



Esquema 11. Síntesis de NPsIr en THF.

9.2. Pruebas catalíticas.

Las nanopartículas sintetizadas anteriormente fueron evaluadas en el proceso de hidrogenación catalítica de la molécula de acetofenona, las reacciones de catálisis se realizaron empleando diferentes condiciones de reacción, las cuales se describen en la tabla 13. Cabe mencionar que, la reacción de hidrogenación de acetofenona puede generar 5 productos los cuales se muestran en el esquema 12.

Las pruebas catalíticas se realizaron en un multirreactor Parr donde se colocó 1 mL de la solución NPs/LI y $118\mu\text{L}$ de acetona en relación 100/1 (sustrato/catalizador). La solución se presuriza con H_2 a 50 bar de presión y se mantiene en agitación durante 24hrs a 80°C . Finalizado el tiempo de reacción

Con base en los resultados obtenidos se determinó que las nanopartículas sintetizadas a partir del precursor $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ (**5**) con una concentración del 2% de metal en LI, llevan a cabo la reacción catalítica con un 97% de conversión, por lo cual se eligió para analizar su efectividad en procesos consecutivos de hidrogenación evaluados mediante el reciclaje. En un multirreactor Parr se colocó 1 mL de la solución NPs/LI y 118 μL de acetona en relación 100/1 (sustrato/catalizador), la solución se presuriza con H_2 a 50 bar de presión y se mantiene en agitación durante 24hrs a 80°C . Finalizado el tiempo de reacción la solución se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente y los productos obtenidos del proceso de hidrogenación se extraen con éter anhidro (3x5 mL), se toma 1 μL y se analiza mediante cromatografía de gases. La solución de NPs en líquido iónico se coloca a vacío por 1 hora para evaporar el disolvente orgánico. Transcurrido este tiempo se adiciona 1 mL de acetofenona y se repite el mismo procedimiento, este procedimiento se realizó por 10 ciclos y se observó que el sistema catalítico mantiene su porcentaje de conversión, los resultados se observan en la tabla 14.

Tabla 14. Resultados de la actividad catalítica de las $\text{NPs}_{\text{r}/\text{LI}}^{\text{a}}$ en reciclaje.

Ciclo	%Conversión	Selectividad				
		A	B	C	D	E
1	93	97	-	<5	<5	<5
2	93	97	-	<5	<5	<5
3	93	97	-	6	<5	<5
4	93	97	-	9	<5	<5
5	97	97	-	<5	<5	<5
6	97	97	-	<5	<5	<5
7	97	97	-	<5	<5	<5
8	97	97	-	<5	<5	<5
9	97	97	-	<5	<5	<5
10	97	97	-	<5	<5	<5

3. Bibliografía

1. Herde J. L., Lambert J. C., Senoff C. V., *Inorg. Synth.*, (1974), 15, 18.
2. Uson R., Oro L. A., Cabeza J. A., Bryndza H. E., Stepro, *Inorg. Synth.*, (2007), 23, 128.